

Breitbandige dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der molekularen Dynamik von Nanometer-dünnen Polymerschichten

Von der Fakultät für Physik und Geowissenschaften
der Universität Leipzig
genehmigte

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades

Doctor rerum naturalium

Dr. rer. nat.,

vorgelegt

von Dipl.-Phys. Martin Treß

geboren am 18.12.1983 in Meiningen

Gutachter: Prof. Dr. Friedrich Kremer

Prof. Dr. Michael Wübbenhorst

Tag der Verleihung 15.12.2014

Bibliographische Beschreibung:

Martin Treß

Breitbandige dielektrische Spektroskopie zur Untersuchung der molekularen Dynamik von Nanometer-dünnen Polymerschichten

Universität Leipzig, Dissertation

209 S., 298 Lit., 53 Abb., 14 Tab.

Referat

Mit dieser Arbeit ist weltweit zum ersten Mal die molekulare Dynamik von vereinzelt, d.h. einander nicht berührenden Polymerketten experimentell bestimmt worden. Die Grundlagen dafür sind einerseits die breitbandige dielektrische Spektroskopie mit ihrer außerordentlich hohen experimentellen Empfindlichkeit und andererseits die Weiterentwicklung einer speziellen Probenanordnung, bei der hochleitfähige Silizium-Elektroden durch elektrisch isolierende Siliziumdioxid-Nanostrukturen in einem vordefinierten Abstand gehalten werden und so den Probenkondensator bilden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Höhe der Nanostrukturen (und damit des Elektrodenabstands) auf nur 35 nm reduziert. Damit gelang der Nachweis, dass selbst vereinzelt kondensierte Polymer-Knäuel - im Rahmen der Messgenauigkeit - dieselbe Segmentdynamik (bzw. denselben dynamischen Glasübergang), gemessen in ihrer mittleren Relaxationsrate, wie die makroskopische Schmelze („bulk“) aufweisen. Nur ca. 20 % der Segmente zeigen eine langsamere Dynamik, was auf attraktive Wechselwirkungen mit dem Substrat zurückzuführen ist. Zudem bieten diese Experimente die Möglichkeit, nach der dielektrischen Messung die mit Nanostrukturen versehene obere Elektrode zu entfernen und die Verteilung der vereinzelt Polymerketten, deren Oberflächenprofile und Volumen mit dem Rasterkraftmikroskop zu bestimmen. Erst der Vergleich mit dem Volumen, das man aus dem Molekulargewicht und der Annahme der makroskopischen Dichte für eine einzelne Polymerkette berechnen kann, liefert den Schluss, dass die Polymer-Knäuel im Mittel aus einer einzelnen Kette bestehen. Aus der Form lässt sich zudem abschätzen, dass ca. 30 % der Segmente eines einzelnen Knäuels in unmittelbarem Kontakt mit dem Substrat stehen. Da dieser Anteil größer ist als die Fraktion von Segmenten, die eine verlangsamte Dynamik an den Tag legen, sind offenbar nicht alle diese substratnahen Segmente gleichermaßen durch attraktive Wechselwirkungen beeinflusst. Tatsächlich bilden lediglich ca. 50 % dieser Segmente Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Substrat aus, wie komplementäre Untersuchungen mittels Infrarot-Spektroskopie zeigen. Die Kombination dreier unabhängiger Messmethoden liefert ein schlüssiges und detailliertes Bild, gekennzeichnet dadurch, dass attraktive Oberflächenwechselwirkungen die Glasdynamik nur über ca. 0,5 nm direkt beeinflussen.

In einem zweiten Teil trägt die Arbeit mit der Untersuchung dünner Polymerschichten im Nanometer-Bereich zu einer international geführten, kontroversen Diskussion um die Frage, ob sich im Falle solcher räumlichen Begrenzungen der dynamische und kalorimetrische Glasübergang ändern, bei. Dabei zeigt mit den präsentierten dielektrischen und ellipsometrischen Messungen eine Kombination aus einer Methode, die im Gleichgewichtszustand misst und einer, die den Übergang in den Nichtgleichgewichtszustand bestimmt, dass sich sowohl Polystyrol-Schichten verschiedener Molekulargewichte bis zu einer Dicke von nur 5 nm als auch Polymethylmethacrylat-Schichten auf unterschiedlichen (hydrophilen und hydrophoben) Substraten bis zu einer Dicke von 10 nm weder in ihrem dynamischen noch ihrem kalorimetrischen Glasübergang von der makroskopischen Schmelze unterscheiden.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	III
Tabellenverzeichnis	V
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen	5
2.1 Glasübergang und Glasdynamik	5
2.1.1 Kristallisation	5
2.1.2 Der kalorimetrische Glasübergang	7
2.1.3 Der dynamische Glasübergang	7
2.1.4 Theoretische Modelle	9
2.2 Polymere	11
2.2.1 Molekulare Struktur	12
2.2.2 Molekulare Dynamik	16
2.2.3 „Confinement effects“ - der Einfluss räumlicher Begrenzung	19
2.3 Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit Materie	22
2.3.1 Polarisierung	22
2.3.2 Elektrostatik	24
2.3.3 Dielektrische Relaxation und Retardation	26
3 Material und Methoden	39
3.1 Experimentelle Methoden	39
3.1.1 Dielektrische Spektroskopie	39
3.1.2 Rasterkraftmikroskopie	43
3.1.3 Ergänzende Methoden	46
3.2 Datenauswertung	52
3.2.1 Analyse der dielektrischen Messungen	52
3.2.2 Analyse der Rasterkraftmikroskopieaufnahmen	61
3.2.3 Verfahren zur Auswertung der ergänzenden Methoden	74
3.3 Probenmaterial	82
3.4 Probenpräparation	83
3.4.1 Präparation dünner Polymerfilme und vereinzelter Polymerknäuel	84
3.4.2 Probenkondensatoren mit nanostrukturierten Elektroden	89
3.4.3 Aufdampfen von Elektroden	94
3.4.4 Tempern	94
3.4.5 Besonderheiten der Präparation für die ergänzenden Methoden	95
3.5 Reproduzierbarkeit	97
3.5.1 Unerwünschte Veränderungen der Probe und Gegenmaßnahmen	97
3.5.2 Prüfung der Probenstabilität	99
3.5.3 Partikelkontamination	101

4	Ergebnisse und Diskussion	103
4.1	Modellierung der dielektrischen Spektren	103
4.1.1	Probenaufbau und Ersatzschaltbilder	104
4.1.2	Vergleich modellierter und gemessener Spektren	109
4.1.3	Modell eines Polymer-Knäuels im Plattenkondensator	117
4.1.4	Schlussfolgerungen	125
4.2	Dünne Polymerschichten	125
4.2.1	Polystyrol-Schichten verschiedener Molekulargewichte	126
4.2.2	Polymethylmethacrylat-Schichten auf unterschiedlichen Substraten .	133
4.2.3	Literaturdiskussion	136
4.2.4	Die präsentierten Ergebnisse im Kontext der Literatur	153
4.3	Vereinzelte Polymer-Knäuel	156
4.3.1	Charakterisierung der Oberfläche	156
4.3.2	Molekulare Dynamik	164
4.3.3	Wechselwirkungen mit der Oberfläche	168
4.3.4	Interpretation - das molekulare Bild	171
5	Zusammenfassung	175
A	Übersicht der Messungen und Experimentatoren	179
	Literaturverzeichnis	180
	Publikationsliste	203
	Danksagung	207
	Selbstständigkeitserklärung	209

Abbildungsverzeichnis

2.1	Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität und des Volumens beim Glasübergang	6
2.2	Schematische Darstellung der molekularen Dynamik eines Glasbildners	8
2.3	Typische fluktuierende Einheiten einer Polymerkette	16
2.4	Kategorien von Polymeren entsprechend der Position und Ausrichtung der Dipolmomente	19
2.5	Schematische Darstellung des dynamischen Glasübergangs in räumlicher Begrenzung	21
2.6	Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Debye-Relaxation	31
2.7	Real- und Imaginärteil der Havriliak-Negami-Funktion	33
2.8	Signatur einer elektrischen Leitfähigkeit in der komplexen dielektrischen Funktion und der komplexen elektrischen Leitfähigkeit	35
2.9	Signatur eines elektrisch gut leitfähigen und eines isolierenden Materials sowie deren Kombination als Schichtsystem in der komplexen dielektrischen Funktion und der komplexen elektrischen Leitfähigkeit	37
3.1	Beispielhafte Analyse eines dielektrischen Spektrums	54
3.2	Analyse der Verbreiterung dielektrischer Spektren	57
3.3	Beispielhafte Analyse der Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeit	58
3.4	Beispielhafte Analyse des dielektrischen Verlustes in der Temperaturdarstellung	60
3.5	Beispiel zur Dickenbestimmung einer dünnen Polymerschicht	64
3.6	Rasterkraftmikroskopaufnahme eines Kratzers in einer Silizium-Elektrode	66
3.7	Volumenbestimmung vereinzelter Knäuel mit uniformer Untergrundschwelle	69
3.8	Volumenbestimmung vereinzelter Knäuel durch Rotationskörper der Profile	71
3.9	Volumenbestimmung vereinzelter Knäuel durch Approximation als Kugelsegmente	73
3.10	Analyse der ellipsometrischen Daten	76
3.11	Anpassung von Infrarot-Absorptionsbanden mit Gauß-Funktionen	78
3.12	Beispielhafte Datenanalyse der AC-Kalorimetrie	81
3.13	Rasterkraftmikroskopaufnahme der Oberfläche einer Silizium-Elektrode	85
3.14	Rasterkraftmikroskopaufnahme einer Nanostruktur	91
3.15	Skizze der Elektrodenanordnung	93
3.16	Dielektrischer Verlust einer Poly(2-Vinylpyridin)-Probe aus zwei Messzyklen	100
4.1	Querschnitt eines Probenkondensators und vier denkbare Ersatzschaltbilder	105
4.2	Gemessene und nach verschiedenen Ersatzschaltbildern modellierte dielektrische Spektren eines Leerkondensators mit nanostrukturierten Elektroden	111
4.3	Gemessene und nach verschiedenen Ersatzschaltbildern angepasste dielektrische Spektren einer dünnen Polymerschicht	114
4.4	Modell eines einzelnen Polymertröpfchens in einem Plattenkondensator	118
4.5	Verschiedene Höhenverteilungen eines einzelnen Polymertröpfchens in einem Plattenkondensator	122

4.6	Modellierte Spektren eines einzelnen Polymertröpfchens in einem Plattenkondensator	124
4.7	Dielektrischer Verlust dünner Polystyrol-Schichten verschiedener Molekulargewichte	127
4.8	Temperaturabhängigkeit der ellipsometrisch bestimmten Dicke dünner Polystyrol-Schichten	128
4.9	Dickenabhängigkeit der kalorimetrischen und dynamischen Glasübergangstemperatur dünner Polystyrol-Schichten	130
4.10	Molekulargewichtsabhängigkeit der kalorimetrischen und dynamischen Glasübergangstemperatur dünner Polystyrol-Schichten gemessen mittels dielektrischer Spektroskopie bzw. Ellipsometrie	131
4.11	Aktivierungsplot der Segmentdynamik von dünnen Polystyrol-Schichten verschiedener Dicke und unterschiedlicher Molekulargewichte gemessen mit mehreren Messmethoden	132
4.12	Dielektrischer Verlust dünner Polymethylmethacrylat-Schichten auf verschiedenen Substraten	134
4.13	Temperaturabhängigkeit der ellipsometrisch bestimmten Dicke dünner Polymethylmethacrylat-Schichten	135
4.14	Dickenabhängigkeit der dynamischen und kalorimetrischen Glasübergangstemperatur dünner Polymethylmethacrylat-Schichten auf unterschiedlichen Substraten	137
4.15	Publikationsanzahl in Abhängigkeit von der berichteten Verschiebung des Glasübergangs	139
4.16	Segmentrelaxation und kalorimetrische Glasübergangstemperaturen von Polystyrol aus der Literatur	144
4.17	Dielektrischer Verlust einer Polystyrol-Schicht mit und ohne mobile Oberflächenlage	154
4.18	Konformation einzelner Polymerketten auf Oberflächen	157
4.19	Volumenverteilung vereinzelter Polymer-Ketten im Vergleich mit der Molekulargewichtsverteilung des Polymers	159
4.20	Höhenprofile semi-vereinzelter und vereinzelter Ketten	161
4.21	Höhenprofile und Krümmungsradien von semi-vereinzelter und vereinzelter Ketten	162
4.22	Dielektrischer Verlust von vereinzelter Poly(2-Vinylpyridin)-Knäueln	165
4.23	Aktivierungsplot von Poly(2-Vinylpyridin) im „bulk“, in semi-vereinzelter und in vereinzelter Ketten	166
4.24	Normierte Verlustspektren der α -Relaxation von Poly(2-Vinylpyridin) im „bulk“-Material, semi-vereinzelter und vereinzelter Ketten	167
4.25	Infrarot-Absorptionsbanden des Poly(2-Vinylpyridin)	169
4.26	Infrarot-Absorptionsbanden des Pyridin-Rings in verschiedenen Umgebungen	170
4.27	Infrarot-Absorptionsbande der ungebundenen Hydroxyl-Gruppen der Siliziumdioxid-Membran	171
4.28	Schema einer einzelnen kondensierten Polymerkette auf einem Substrat	172

Tabellenverzeichnis

3.1	Dickenwerte einer dünnen Polystyrol-Schicht	67
3.2	Vergleich verschiedener Methoden zur Volumenbestimmung vereinzelter Knäuel	74
3.3	Liste der untersuchten Polymere und ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften	83
3.4	Spezifikationen der verwendeten Silizium-Elektroden	86
3.5	Chemische Struktur der verwendeten Substrate und ihre Kontaktwinkel mit Wasser	88
3.6	Verfügbare Abstände zwischen den Nanostrukturen und die entsprechende Oberflächenbedeckung	91
3.7	Höhenwerte der verfügbaren Nanostrukturen	92
4.1	Anpassungsparameter der α -Relaxation einer dünnen Poly(2-Vinylpyridin)-Schicht	116
4.2	Spezielle Parameter der α -Relaxation und der Leitfähigkeit einer dünnen Poly(2-Vinylpyridin)-Schicht	116
4.3	Abmessungen der Komponenten des Probenkondensators mit der dünnen Poly(2-Vinylpyridin)-Schicht	117
4.4	Gemessene und berechnete Volumina vereinzelter kondensierter Poly(2-Vinylpyridin)-Knäuel	159
4.5	Volumenanteil der ersten Segmentlage in vereinzelt Polymer-Knäueln	160
A.1	Liste der ausschließlich vom Autor oder gemeinsam mit Emmanuel U. Mapesa durchgeführten Messungen	179
A.2	Liste der ohne Mitwirkung des Autors durchgeführten Messungen	180

1 Einleitung

Das Wissen um den grundlegenden chemischen Aufbau von Polymeren ist seit dem frühen 20. Jahrhundert bekannt. Zu jener Zeit wurden von Hermann Staudinger erstmals kettenförmige Moleküle vorhergesagt, die sich jeweils aus einer Vielzahl gleichartiger Wiederholeinheiten zusammensetzen [1]. Trotz dieser geschichtlich recht jungen Erkenntnis spielt die Verwendung und Verarbeitung polymerer Materialien schon seit Anbeginn der Menschheitsentwicklung eine wichtige Rolle. So zählen etwa viele biologische Stoffe, beispielsweise Wolle, Holz aber auch Stärke zur Klasse der Polymere. Aber nicht nur die reine Verwendung, sondern auch deren chemische Bearbeitung, wie etwa das Gerben von Leder, fällt bereits in die Frühzeit des Menschen.

Es dauerte jedoch bis zum 19. Jahrhundert, ehe es gelang, synthetische Polymere herzustellen und schließlich kam erst mit Staudinger die Erkenntnis über deren chemische Struktur. Diese Entdeckung begründete die Makromolekulare Chemie und führte, in Kombination mit der bereits fortgeschrittenen Industrialisierung, zu einem rasanten Aufstieg der synthetischen Polymere in der Produktion. War zuvor aus Bäumen gewonnener Kautschuk bzw. dessen vulkanisierte Form das wirtschaftlich wichtigste polymere Material, das vor allem als wasserabweisende Überzugsschicht und Dichtmittel verwendet wurde, so führte die Entwicklung synthetischer Polymere zu einer Vielzahl von unterschiedlichen Stoffen, die sich bald relativ günstig herstellen ließen, leicht zu verarbeiten waren, oft ein geringeres Gewicht als die herkömmlichen Materialien hatten und zudem aufgrund ihrer Vielfalt ein breites Spektrum an Eigenschaften und Anforderungen bedienen konnten. So hielten sie nach und nach Einzug in die Herstellung von Produkten sämtlicher Lebensbereiche und sind heute in nahezu allen Alltagsgegenständen wiederzufinden.

Dabei ist wie bei allen technologischen Entwicklungen eine zunehmende Miniaturisierung zu beobachten. Diese stößt seit einigen Jahren in den sogenannten „Nano“-Bereich

vor, d.h. dass zumindest einzelne Komponenten (in wenigstens einer Raumdimension) eine Ausdehnung von nur wenigen Nanometern haben. Nun ist es keinesfalls selbstverständlich, dass ein Stoff auf dieser Längenskala bereits seine uns wohlbekannten „bulk“-Eigenschaften¹ zeigt. Bei einer geringen Anzahl von Molekülen kann das Material nämlich unter Umständen nicht mehr adäquat durch einen Kontinuumsansatz beschrieben werden, so dass Abweichungen seiner Eigenschaften aufgrund der Quantisierung oder auch Effekte der endlichen Systemgröße („finite size effects“) zu erwarten sind. Daher wird zukünftig die Kenntnis um derartige Abweichungen nicht mehr nur akademisches Interesse in der Grundlagenforschung hervorrufen, sondern auch für technologische Anwendungen von immenser Bedeutung sein [2, 3].

Eine zentrale Kenngröße bei der Anwendung und Verarbeitung von Polymeren ist die Glasübergangstemperatur. Sie markiert den Übergang vom flüssigen zum glasartigen Zustand, einem charakteristischen Phänomen bei amorphen Substanzen. In welcher Art und Weise der Glasübergang von Polymeren durch räumliche Begrenzung verändert wird, steht im Blickpunkt intensiver Forschung, seit vor ca. 20 Jahren erste Studien über eine Reduktion der Glasübergangstemperatur in dünnen Polymerschichten (d.h. unterhalb von ca. 50 nm Dicke) berichteten [4, 5]. In der Folge gab es eine Vielzahl weiterer Untersuchungen mit oft widersprüchlichen Resultaten [6]. Obwohl in der jüngeren Vergangenheit mehrere Ansätze zur Lösung dieser Kontroverse erarbeitet wurden, steht eine umfassende Erklärung dieser Ergebnisse bis heute aus.

Die vorliegende Arbeit befasst sich in diesem Zusammenhang mit zwei Schwerpunkten. Den ersten bildet, als Beitrag zur erwähnten Diskussion, eine Untersuchung der Glasdynamik dünner Polymerschichten. Dabei wird an zwei Polymeren der Einfluss des Molekulargewichts bzw. der Wechselwirkungen mit dem Substrat untersucht. In beiden Fällen ist keine Änderung der Glasdynamik zu beobachten. Diese Ergebnisse [7, 8] werden anschließend im Kontext der bestehenden Literatur diskutiert.

Der zweite Teil stößt dann in bisher unerforschtes Gebiet vor, indem die Reduktion der Materialmenge zum absoluten Limit gebracht wird. Für Polymere bedeutet dies, einzelne Moleküle, d.h. einander nicht berührende Ketten zu untersuchen. Die vorgestellten Ar-

¹Das Wort „bulk“ (englisch: Masse, Menge, Großteil, Hauptteil) bezeichnet in diesem Kontext die makroskopische Schmelze eines Stoffs. Weil dafür interessanterweise kein adäquater deutscher Begriff existiert, wird in der vorliegenden Arbeit das Wort „bulk“ verwendet.

beiten demonstrieren damit erstmalig die experimentelle Bestimmung der molekularen Dynamik von vereinzelt, auf einem Substrat abgelegten Polymer-Ketten [9]. Durch die Anwendung unterschiedlicher Messmethoden ergeben sich detaillierte Einblicke in den Einfluss der Oberflächenwechselwirkungen auf die Struktur der Ketten und auf deren Dynamik.

2 Theoretische Grundlagen

Das folgende Kapitel bietet einen grundlegenden Einstieg in die Themenbereiche, die von der vorliegenden Arbeit hauptsächlich behandelt werden. Dies umfasst eine einführende Beschreibung des Glasübergangs und dessen Betrachtung als dynamisches Phänomen. Daran schließt sich eine Charakterisierung der molekularen Struktur und Dynamik von Polymeren an. Außerdem wird abschließend das theoretische Fundament der dielektrischen Spektroskopie hergeleitet.

2.1 Glasübergang und Glasdynamik

Der Übergang vom flüssigen in den festen Aggregatzustand ist in der Alltagserfahrung, d.h. auf makroskopischer Skala, durch eine extreme Zunahme der Viskosität von ca. $10^{-2} - 10^{-1}$ Pas bei Flüssigkeiten bis zu über 10^{13} Pas bei Festkörpern gekennzeichnet. Auf mikroskopischer Ebene können diesem Phänomen, je nach Substanz und Umgebungsbedingungen, zwei komplett unterschiedliche Mechanismen zugrunde liegen, nämlich einerseits Kristallisation und andererseits der sogenannte Glasübergang. Beginnend mit diesen Unterschieden wird letzterer im Folgenden näher beleuchtet.

2.1.1 Kristallisation

Bei der Kristallisation, einem auch theoretisch gut verstandenen Prozess, erfolgt beim Abkühlen einer Flüssigkeit die abrupte Umwandlung in einen Festkörper. Auf molekularer Ebene ist dies mit dem Übergang von einer ungeordneten Struktur in der Flüssigkeit zu einer hochgradigen Fernordnung im Kristall verbunden und stellt einen Phasenübergang erster Ordnung dar. Triebkraft ist dabei die Minimierung der freien Enthalpie, welche im Kristall bei niedrigen Temperaturen geringer ist als in der Flüssigkeit, während bei hohen

Temperaturen die Flüssigkeit die kleinere freie Enthalpie besitzt. Der Phasenübergang tritt daher genau bei der Temperatur auf, bei der sowohl Kristall als auch Flüssigkeit dieselbe freie Enthalpie aufweisen. Da diese Eigenschaften von der chemischen Beschaffenheit der Grundbausteine abhängen, ist die Phasenübergangstemperatur spezifisch für die betrachtete Substanz.

Die Ausbildung einer neuen Qualität der molekularen Ordnung, die dabei stattfindet, entspricht einer abrupten Änderung der Entropie. Dies ist mit einer bestimmten Energie verknüpft, nämlich der latenten Wärme, die das System beim Abkühlen freisetzt bzw. beim Erwärmen aufnimmt. In Messungen der spezifischen Wärmekapazität ist das mit einem Minimum bzw. Maximum assoziiert, dessen Fläche ein Maß für die latente Wärme ist. Außerdem ändert die strukturelle Neuordnung auch das Volumen, so dass das spezifische Volumen bei der Übergangstemperatur eine entsprechende Diskontinuität aufweist (Abbildung 2.1a).

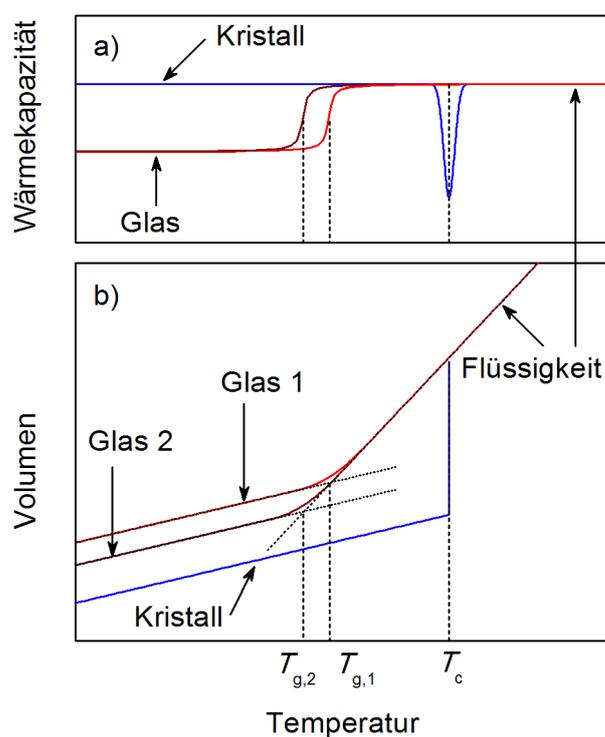


Abbildung 2.1: Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität a) und des Volumens b) einer Flüssigkeit, die während des Abkühlens unterschiedliche Phasenübergänge durchlaufen kann, um einen Festkörper zu bilden. Dies sind die Kristallisation (blaue Linie) und der Glasübergang (rote und braune Linie). Dabei werden die beiden dargestellten Glaszustände durch verschiedene Kühlraten realisiert. Die niedrigere Glasübergangstemperatur $T_{g,2}$ kann durch eine geringere Kühlrate (braune Linie) erreicht werden. Modifiziert nach [10] a), bzw. [11] b).

2.1.2 Der kalorimetrische Glasübergang

Auch wenn man eine Kristallisation verhindert, etwa durch extrem schnelles Abkühlen oder durch die Wahl einer nichtkristallisationsfähigen Substanz, wird der Stoff bei ausreichend niedriger Temperatur aufgrund der reduzierten Teilchenbewegung auf makroskopischer Skala fest. Allerdings bildet sich dabei auf molekularer Ebene keine Fernordnung aus, stattdessen behält das Material seine ungeordnete Struktur und man spricht von einem amorphen Festkörper bzw. einem Glas. Da keine strukturelle Umordnung stattfindet, gibt es bei diesem Prozess keine latente Wärme. Es handelt sich also nicht um einen Phasenübergang erster Ordnung. Der Prozess findet auch nicht bei einer klar definierten Temperatur statt, sondern in einem gewissen Temperaturbereich, in dem die spezifische Wärmekapazität lediglich eine graduelle Erhöhung vom Wert des Festkörpers zu dem der Flüssigkeit vollführt (Abbildung 2.1b). Damit sind auch die Merkmale eines Phasenübergangs höherer Ordnung nicht erfüllt. Um den Prozess dennoch zu charakterisieren, nennt man den Mittelpunkt des Übergangsbereichs die kalorimetrische Glasübergangstemperatur. Sie kann außerdem aus der Temperaturabhängigkeit des (spezifischen) Volumens ermittelt werden, nämlich als Schnittpunkt der zwei linearen Bereiche mit verschiedenen Anstiegen, entsprechend den thermischen Ausdehnungskoeffizienten in Flüssigkeit und Festkörper (Abbildung 2.1a). Damit können für die Messung neben der dynamischen Differenzkalorimetrie (spezifische Wärmekapazität) auch solche Methoden verwendet werden, die das Volumen (bzw. damit assoziierte Größen wie die thermische Ausdehnung) bestimmen, also beispielsweise Ellipsometrie (Abschnitt 3.1.3.1), Röntgen-Reflektometrie [8, 12–18] oder kapazitive Dilatometrie [19–23].

2.1.3 Der dynamische Glasübergang

Die im vorangegangenen Abschnitt angeführten Methoden zur Messung der Glasübergangstemperatur erfordern eine temperaturabhängige Aufnahme einer bestimmten Messgröße (etwa der spezifischen Wärmekapazität oder des Volumens). Bei derartigen Experimenten, in denen das System vom flüssigen in den glasartigen Zustand überführt wird, kann als Parameter die Kühlrate q variiert werden. Dabei zeigt sich, dass der Wert der Glasübergangstemperatur auch von der Kühlrate abhängt. Es ist also von maßgeblichem

Einfluss, auf welcher Zeitskala die Temperaturänderung (d.h. die äußere Störung) stattfindet. Das zeigt, dass der Glasübergang ein dynamisches Phänomen ist.

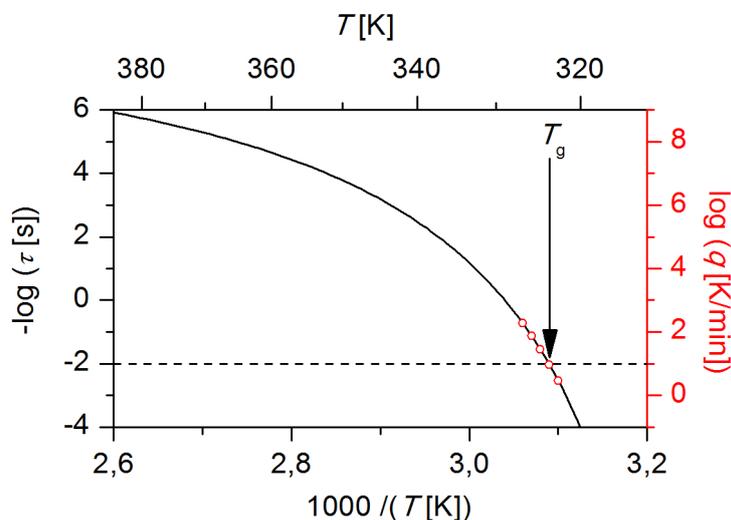


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der strukturellen Relaxationszeit τ eines Glasbildners nach einer Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung [24–26] (Gleichung 2.1) mit den Parametern $A = 10^9$, $D = 2$ und $T_0 = 300$ (schwarze Linie). Diese molekulare Eigenschaft entspricht näherungsweise auch dem Verlauf der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur bei unterschiedlichen Kühlraten q (rote Kreise). Dabei wird konventionell eine mittlere Relaxationszeit von 100 s mit einer Kühlrate von $10 \frac{K}{min}$ gleichgesetzt.

In der Flüssigkeit finden die molekularen Relaxationen (zufällige Bewegungen der Moleküle, die thermisch aktiviert sind und über die sich das System in den Gleichgewichtszustand überführt) deutlich schneller statt als die äußere Störung, so dass das System auf letztere reagieren und einen thermodynamischen Gleichgewichtszustand einnehmen kann. Während des Abkühlens werden diese Relaxationen langsamer, bis sie schließlich länger dauern als die äußere Störung. Ab diesem Punkt kann das System (auf der Zeitskala der äußeren Störung) nicht equilibrieren, so dass es nicht mehr flüssig, sondern fest erscheint. Man kann die Glasübergangstemperatur also als die Temperatur definieren, bei der die Zeitskala der äußeren Störung mit der molekularen Relaxationsrate übereinstimmt. Da letztere stark von der Temperatur abhängt, kann sich auch die Glasübergangstemperatur entsprechend ändern, je nachdem auf welcher Zeitskala die verwendete Bestimmungsmethode arbeitet (Abbildung 2.2). Der Glasübergang ist also eine Folge der molekularen Dynamik in Systemen, die auch bei niedrigen Temperaturen keine strukturelle Fernordnung ausbilden können. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit $\tau(T)$

solcher Systeme wird durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung [24–26] beschrieben

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{D}{T - T_0}\right) \quad (2.1)$$

wobei D und τ_0 Konstanten sind, ebenso wie die sogenannte Vogel-Temperatur T_0 . Diese Gleichung gilt jedoch nur in einem begrenzten Temperaturbereich [27] und ist lediglich empirischer Natur. Als Verknüpfung des dynamischen Glasübergangs mit der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur dient eine Konvention, die dem System bei der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur, aufgenommen bei einer Kühlrate von $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$, eine strukturelle Relaxationszeit von ca. 100s zuordnet [28].

2.1.4 Theoretische Modelle

Die Unzulänglichkeiten der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung, sowohl bei der Beschreibung der Daten [27] als auch einiger theoretischer Schlussfolgerungen (divergierende Relaxationszeit bei der Temperatur $T_0 > 0\text{K}$), deuten den Bedarf eines schlüssigen Konzepts zur theoretischen Erklärung des Glasübergangs an. In der Vergangenheit wurde bereits eine Vielzahl von Modellen entwickelt [11, 29–42], von denen allerdings keines in der Lage ist, alle Facetten des Phänomens ausreichend zu beschreiben. Der folgende Abschnitt soll daher lediglich zwei mögliche Ansätze zum Verständnis des Glasübergangs vorstellen. Eine ausführliche Betrachtung des Themas findet sich in der Literatur [10, 11, 39].

2.1.4.1 Freies Volumen

Die Theorie des freien Volumens [29–37] basiert auf einem Modell, das eine Flüssigkeit bestehend aus harten Kugeln beschreibt. Daraus übernommen ist die Vorstellung, dass auch bei optimaler Packung ein gewisses Volumen zwischen den Kugeln leer ist. In äquivalenter Weise okkupieren die Moleküle einer Flüssigkeit insgesamt ein Volumen V_{ok} , das kleiner ist als das makroskopische Flüssigkeitsvolumen V . Das sogenannte freie Volumen V_f , die Differenz zwischen makroskopischem und molekularem Volumen, erlaubt dann Diffusionsbewegungen der Moleküle. Man erwartet nun, dass diese beiden Komponenten des Flüssigkeitsvolumens mit sinkender Temperatur schrumpfen. Wenn das freie Volumen dabei einen kritischen Wert unterschreitet, ist eine strukturelle Reorganisation der Mole-

küle und damit eine Reaktion des Systems auf äußere Störungen nicht mehr möglich. Das Material ist somit nicht mehr flüssig, sondern ein Glas und erscheint daher makroskopisch fest.

Die empirische Doolittle-Gleichung [43–45] setzt das freie Volumen und die Viskosität η in einen exponentiellen Zusammenhang

$$\eta = A \exp\left(\frac{BV_{ok}}{V_f}\right) \quad (2.2)$$

wobei A und B Konstanten sind. Nun kann man für das freie Volumen eine lineare Temperaturabhängigkeit annehmen

$$V_f = V_{f,g} + V_g \Delta\alpha(T - T_g) \quad (2.3)$$

mit dem freien Volumen im Glas $V_{f,g}$, dem Gesamtvolumen des Glases bei der Glasübergangstemperatur $V_g = V(T_g)$ sowie der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Flüssigkeit und Glas $\Delta\alpha = \alpha_l - \alpha_g$. Durch Einsetzen in Gleichung 2.2 erhält man die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Gleichung 2.1) als Temperaturabhängigkeit der Viskosität.

2.1.4.2 Kooperativität

Die Einbeziehung entropischer Überlegungen ist die Grundlage kooperativer Konzepte [38]. Dabei geht man davon aus, dass sich in einer Flüssigkeit die Konfiguration aufgrund kollektiver Bewegungen, d.h. den gemeinsamen Bewegungen von Molekülansammlungen, ändert. Als kooperative Umlagerungsbereiche (englisch, „cooperatively rearranging regions“) bezeichnet man die kleinsten Regionen, die ihre Konfiguration unabhängig von ihrer molekularen Umgebung ändern (können). Deren Ausdehnung stellt eine charakteristische Größe des dynamischen Glasübergangs dar, die mit sinkender Temperatur aufgrund der zunehmenden Nähe benachbarter Moleküle (und damit ihrer Wechselwirkungen) wächst. Die gesamte Konfigurationsentropie S_K bestimmt dabei die Wahrscheinlichkeit P einer kooperativen Umlagerung

$$P(T) \sim \exp - \frac{C}{TS_K(T)} \quad (2.4)$$

Während C eine Konstante ist, kann man S_K aus dem Sprung der kalorimetrischen Wärmekapazität bei der Glasübergangstemperatur ermitteln

$$S_K(T) = \int_{T_0}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (2.5)$$

wobei ΔC_p die freigesetzte Wärmekapazität symbolisiert. Die Annahme einer hyperbolischen Form für $\Delta C_p = \frac{D}{T}$ mit einer Konstanten D liefert dann für die Konfigurationsentropie [46]

$$S_K = D \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T} \right) \quad (2.6)$$

mit der Vogel-Temperatur T_0 . Die Kombination der Gleichungen 2.4 und 2.6 führt wiederum zu einer Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Gleichung 2.1) der Viskosität [47].

Darauf aufbauend wurde eine Temperaturabhängigkeit der charakteristischen Größe der kooperativen Umlagerungsbereiche ζ_{KR} hergeleitet [11, 39]

$$\zeta_{KR}(T) \sim \frac{1}{(T - T_0)^{\frac{2}{3}}} \quad (2.7)$$

Basierend auf kalorimetrischen Messungen konnte als Größenordnung für die charakteristische Längenskala der kooperativen Umlagerungsbereiche nahe der Glasübergangstemperatur etwa 1 bis 3 nm abgeschätzt werden [48, 49].

2.2 Polymere

Der vorhergehende Abschnitt führt den makroskopisch beobachtbaren Glasübergang eines Materials auf die Dynamik bzw. die Relaxation von dessen grundlegenden Struktureinheiten zurück, ohne diese näher zu charakterisieren. Um die Bedeutung der Glasübergangstemperatur als Messgröße bzw. allgemeiner der Glasdynamik zu verstehen, und insbesondere, um Experimente mit räumlich extrem reduzierter Probengröße interpretieren zu können, ist die genaue Kenntnis der zugrundeliegenden Strukturen unerlässlich. Im

Folgendes wird deshalb zunächst der prinzipielle Aufbau von Polymeren, dem Untersuchungsgegenstand dieser Arbeit, erläutert, um anschließend deren Dynamik auf molekularer Ebene näher zu beleuchten.

2.2.1 Molekulare Struktur

Polymere sind eine Stoffklasse, deren Moleküle sich aus vielen (griechisch, „poly“: viel) gleichartigen oder ähnlichen Untereinheiten, den Monomeren (griechisch, „monos“: einer, einzig; „meros“: Teil), zusammensetzen. Die Anordnung der Monomere bzw. Segmente¹ in einem solchen Makromolekül kann dabei vielfältig sein und reicht von einer linearen Kette bis hin zu sternartig verzweigten und netzartigen Strukturen. Trotz dieser hohen Variabilität ist vielen Polymeren gemein, dass geringfügige Unterschiede der Segmentanzahl in den Molekülen ihre makroskopisch messbaren Eigenschaften kaum verändern, wie die Begriffsdefinition der *IUPAC* (englisch, „International Union of Pure and Applied Chemistry“) hervorhebt:

„A substance composed of molecules characterized by the multiple repetition of one or more species of atoms or groups of atoms (constitutional Units [...]) linked to each other in amounts sufficient to provide a set of properties that do not vary markedly with the addition or removal of one or a few of the constitutional units.“² [50]

Im Folgenden sind einige Eigenschaften, aufgrund derer Polymere charakterisiert werden, beschrieben, sofern sie für diese Arbeit von Bedeutung sind. Für eine umfassendere Betrachtung sei auf die Literatur verwiesen [51, 52].

2.2.1.1 Polymerisationsgrad, Molekulargewicht und Polydispersität

Entgegen der genannten Begriffsdefinition der *IUPAC* sind die makroskopischen Eigenschaften eines Polymers nicht gänzlich unabhängig von der Segmentanzahl der Moleküle,

¹Der Begriff Monomer bezieht sich dabei auf den chemischen Ausgangsstoff, also ein stabiles Molekül, während die entsprechende Struktureinheit im Polymermolekül mit Segment bezeichnet wird, welches isoliert nicht chemisch stabil ist (jedenfalls nicht exakt in der Form, in der es im Polymermolekül vorliegt).

²Zu deutsch etwa: „Eine Substanz, die aus Molekülen besteht, welche wiederum durch die vielfache Wiederholung von einer oder mehreren Sorten von Atomen oder Atomgruppen (konstitutionelle Einheiten) charakterisiert sind, die in solcher Menge miteinander verbunden sind, dass sich die daraus resultierenden Eigenschaften durch Hinzufügen oder Wegnehmen einer oder weniger konstitutioneller Einheiten nicht merklich verändern.“ (Übersetzung vom Autor)

so dass sie durchaus eine wichtige Kenngröße des Materials darstellt. Sie wird als Polymerisationsgrad N bezeichnet und gibt die Anzahl der in einem Molekül enthaltenen, also der durch kovalente Bindungen miteinander verknüpften Segmente an. In der Praxis wird stattdessen jedoch häufig das Molekulargewicht M angegeben, da es dem Polymerisationsgrad direkt proportional ist ($M = N \cdot M_{Seg}$, wobei M_{Seg} die Molmasse eines Segmentes ist) und die experimentell direkt zugängliche Größe darstellt.

Aufgrund der Synthese von Polymeren, die in der Regel nach statistischen Mustern abläuft, besteht eine makroskopische Menge immer aus Molekülen mit unterschiedlichen Polymerisationsgraden³. Diese Verteilung der Polymerisationsgrade in einer Probe nennt man molekulare Uneinheitlichkeit bzw. Polydispersität und man beziffert sie mit dem Polydispersitätsindex PDI . Er wird über den Quotienten von unterschiedlich gemittelten Molekulargewichten, nämlich dem massengemittelten $\langle M_w \rangle$ und dem anzahlgemittelten $\langle M_n \rangle$, festgelegt

$$PDI = \frac{\langle M_w \rangle}{\langle M_n \rangle} \quad (2.8)$$

wobei diese Mittelwerte der molaren Masse folgendermaßen definiert sind

$$\langle M_w \rangle = \frac{\sum_i m_i M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i} \quad (2.9)$$

und

$$\langle M_n \rangle = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i} \quad (2.10)$$

Enthält eine Polymerprobe lediglich Moleküle mit derselben Segmentanzahl, so sind beide Mittelwerte identisch und es gilt $PDI = 1$. Je breiter allerdings die Verteilung der Molekulargewichte in einer Probe ist, um so stärker unterscheiden sich $\langle M_n \rangle$ und $\langle M_w \rangle$. Dabei ist das massengemittelte Molekulargewicht immer größer als das anzahlgemittelte, so dass der PDI um so größer wird, je molekular uneinheitlicher das Polymer ist.

Darüber hinaus ist auch der Wert des Molekulargewichts an sich von Bedeutung. Bei

³Ausgenommen sind hierbei die sogenannten Biopolymere, wie Proteine und biologische Nukleinsäuren, deren Synthese hochgradig organisiert abläuft, wodurch eine monodisperse Produktion ermöglicht wird.

hinreichender Kettenlänge entstehen nämlich gegenseitige Verschlaufungen mit benachbarten Ketten. Die dafür notwendige minimale Länge hängt stark von der (materialspezifischen) Flexibilität der Ketten ab und wird typischerweise angegeben als das kritische Molekulargewicht für Verschlaufung M_c (englisch, „critical molecular weight for entanglement“).

2.2.1.2 Molekülarchitektur und Taktizität

Das Muster, in dem die Segmente eines Polymermoleküls angeordnet sind, bezeichnet man auch als Molekülarchitektur. Diese kann sehr vielfältig sein und reicht von einer einfachen Kette, in der die Segmente linear angeordnet sind, über kamm- und sternförmige Anordnungen bis hin zu netzartigen Strukturen. Welche Architektur letztendlich ausgebildet wird, hängt vor allem davon ab, mit wie vielen Nachbarn ein Segment verbunden sein kann. Bei zwei potentiellen Bindungen (der minimalen Anzahl, um ein Polymer zu bilden) sind lediglich lineare Ketten möglich, während ab drei Bindungen komplexere Strukturen ausgebildet werden.

Da die vorliegende Arbeit ausschließlich lineare Polymere behandelt, beschränken sich die folgenden Abschnitte auf deren Merkmale. Bei diesen ist zwar der grundlegende Bauplan einer einfachen Kette vorgegeben, allerdings gibt es noch eine gewisse Freiheit bei der Einbindung der Segmente. Besitzen letztere nämlich eine asymmetrische Struktur, so sind sie durch eine ausgezeichnete Richtung charakterisiert. So kann eine Seitengruppe eines Segments aufgrund der Tetraederstruktur der Kohlenstoffbindungen zwei unterschiedliche Orientierungen einnehmen. Betrachtet man nun zwei aufeinander folgende Segmente (eine Diade), so können die jeweiligen Seitengruppen von der Hauptkette aus gesehen entweder beide in die selbe Richtung oder in entgegengesetzte Richtungen zeigen. Die Orientierung aller Seitengruppen in einem Molekül bezeichnet man als Taktizität. Sind sie alle identisch ausgerichtet, so heißt das Molekül isotaktisch, während die Anordnung, in der bei allen Diaden die Ausrichtung entgegengesetzt ist, syndiotaktisch genannt wird. Meist wechselt die Orientierung jedoch zufällig entlang der Kette, was man als ataktisch bezeichnet. Die Taktizität hat einen maßgeblichen Einfluss auf die Eigenschaften des Polymers, insbesondere auf dessen Kristallisationsfähigkeit und damit die Schmelztemperatur, aber auch auf seinen dynamischen Glasübergang.

2.2.1.3 Konfiguration und Entropie

Betrafen die bisher genannten Gesichtspunkte den strukturellen Aufbau der Moleküle, also eher chemische Aspekte, so rücken im Folgenden die physikalischen Charakteristika, beginnend mit der Topologie, in den Fokus. Aufgrund der freien Drehbarkeit der einfachen Kohlenstoffbindung, die in vielen Polymeren zu einem wesentlichen Anteil in der Hauptkette enthalten ist, sind diese Moleküle sehr flexibel und ermöglichen damit eine Vielzahl verschiedener Anordnungen, auch Konfigurationen genannt. Da eine Vielzahl von Mikrozuständen (nämlich alle Orientierungen jeweils benachbarter Segmente zueinander) die Konfiguration einer einzelnen Polymerkette charakterisiert, ist die Entropie, die mit der Anzahl der Mikrozustände eines Systems wächst, in solchen Makromolekülen nicht vernachlässigbar. Nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik bleibt die Entropie in abgeschlossenen Systemen konstant oder sie nimmt zu, es werden also diejenigen makroskopischen Konfigurationen verwirklicht, die eine möglichst hohe Anzahl an verschiedenen mikroskopischen Zuständen bieten. Im Falle von Polymerketten erzeugt eine überwiegende Mehrheit der möglichen Konfigurationen eine knäuelartige Struktur, während nur wenige Zustände ein (fast) ausgestrecktes Molekül zur Folge haben. Dementsprechend gibt es eine starke entropische Kraft, die kettenförmige Makromoleküle in eine Knäuelform zwingt.

Die Ausprägung dieser generellen Tendenz zur Knäuelbildung ist jedoch von weiteren Parametern abhängig, so spielen in gemischten Systemen die Wechselwirkungen der verschiedenen Komponenten eine entscheidende Rolle. Zum Beispiel in der Gegenwart von Lösungsmitteln (oder Grenzflächen) kann dies entweder eine großräumige Ausdehnung der Kette (favorisierte Wechselwirkung der Kettensegmente mit den Lösungsmittelmolekülen) oder eine starke Knäuelbildung (favorisierte Wechselwirkung der Kettensegmente untereinander) hervorrufen.

Ein weiterer Einflussfaktor ist die Temperatur, da durch die thermische Energie Übergänge zwischen verschiedenen Konfigurationen ermöglicht werden. Insbesondere ist das Zusammenspiel dieser Größen entscheidend für die Geschwindigkeit, mit der Konfigurationsänderungen ablaufen, was man als molekulare Dynamik bezeichnet.

2.2.2 Molekulare Dynamik

Eine Polymerkette hat aufgrund ihres chemischen Aufbaus in der Regel eine Vielzahl von Möglichkeiten, die eigene Konfiguration zu ändern. Dies beinhaltet auch, dass Änderungen auf verschiedenen Größenskalen stattfinden, weil unterschiedliche (vor allem unterschiedlich große) strukturelle Einheiten des Makromoleküls beteiligt sind. Deren Größenunterschiede gehen mit verschiedenen Reorientierungszeiten bzw. Relaxationszeiten einher, man spricht auch von unterschiedlichen Moden. Diese Moden spiegeln demnach das Relaxationsverhalten (also die Dynamik) spezifischer Teile der Polymerkette wider. Typische Relaxationen, die in vielen Materialien vorkommen, sind lokale Bewegungen der Seitengruppe(n) der Segmente, die Fluktuationen der Segmente selbst (die typischerweise noch mit den nächsten Nachbarn korreliert sind), sowie die Dynamik der gesamten Kette (Abbildung 2.3).

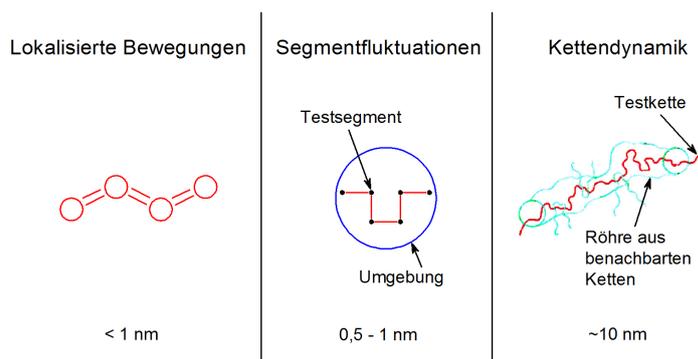


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung typischer fluktuierender Einheiten einer Polymerkette. Entnommen aus [53].

2.2.2.1 Lokale Fluktuationen

Fluktuationen der Seitengruppe(n) sind auf eine Längenskala von typischerweise unter 1 nm beschränkt. Es handelt sich dabei meist um Librationsbewegungen von eher kleinen Atomgruppen des einzelnen Segments, die seitlich an die Hauptkette gebunden sind und sich flexibel bewegen können. Die Segmente mancher Polymere weisen mehrere verschie-

dene Seitengruppen auf, bzw. bei manchen Seitengruppen treten unterschiedliche Arten von Fluktuationen auf, so dass diese Prozesse unterschiedliche mittlere Relaxationsraten besitzen. Ein kennzeichnendes Merkmal ist in jedem Fall, dass die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationsrate $\frac{1}{\tau(T)}$ durch die Arrhenius-Gleichung beschrieben wird [54]

$$\frac{1}{\tau(T)} = \frac{1}{\tau_\infty} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.11)$$

wobei E_A die Aktivierungsenergie, k_B die Boltzmann-Konstante und τ_∞ den Grenzwert der charakteristischen Relaxationszeit bei hohen Temperaturen darstellt.

2.2.2.2 Segmentdynamik

Als Segmentdynamik bezeichnet man Fluktuationen der Hauptkette, die meist zwei bis drei Segmente umfassen [55] und damit auf einer Längenskala von typischerweise 0,5 – 1 nm stattfinden. Diese strukturelle Relaxation wird mit dem dynamischen Glasübergang assoziiert, der bereits in Abschnitt 2.1.3 näher beleuchtet wurde. Aus diesem Abschnitt ist auch die empirische Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Gleichung 2.1) bekannt, die demzufolge die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationsrate der Segmente charakterisiert. Die vorliegende Arbeit konzentriert sich besonders auf die Segmentdynamik, die noch mit einigen weiteren Messmethoden, beispielsweise direkt mit (temperaturmodulierter) Kalorimetrie (Abschnitt 3.1.3.3) und indirekt (da eigentlich ein kalorimetrischer Glasübergang gemessen wird) mit Ellipsometrie (Abschnitt 3.1.3.1) untersucht werden kann.

2.2.2.3 Kettendynamik

Die Dynamik der gesamten Polymerkette findet auf wesentlich größerer Skala statt, je nach Kettenlänge bis zu 10 nm und mehr. Dabei spielen auch die in Abschnitt 2.2.1.1 erwähnten Verschlaufungen eine Rolle, weil sie das Material im mesoskopischen und makroskopischen Bereich stabilisieren, was auch die viskoelastischen Eigenschaften beeinflusst [56, 57]. Detektierbar ist die Kettendynamik beispielsweise über die Fluktuationen des End-zu-End-Abstandes in dielektrischen Messungen [58]. Die Temperaturabhängigkeit

der mittleren Relaxationsrate ist auch in diesem Fall durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Gleichung 2.1) gegeben. Infolge der wesentlich größeren relaxierenden Strukturen im Vergleich zur Segmentdynamik sind allerdings einerseits die Zeitskalen deutlich größer sowie andererseits die Verteilung der Relaxationszeiten sehr viel breiter [58].

2.2.2.4 Dielektrische Zuordnung der Relaxationen

Obwohl die Grundlagen der dielektrischen Spektroskopie erst in Abschnitt 2.3 beschrieben werden, erfolgt an dieser Stelle kurz eine Einführung in die Zuordnung der vorgenannten Relaxationen. In der Regel sind diese als mehr oder weniger separierte Maxima im dielektrischen Spektrum zu beobachten (Abschnitt 2.3.3), die mit griechischen Buchstaben bezeichnet werden. So heißt der Relaxationsprozess, welchem die Segmentdynamik zugrunde liegt, α -Relaxation. Konventionell bezeichnet man alle schnelleren Prozesse in der Reihenfolge ihres Auftauchens im dielektrischen Spektrum (beim Abkühlen) fortlaufend mit griechischen Buchstaben. Die dielektrische Manifestation der Seitenkettenfluktuation heißt in der Regel also β -Relaxation, aber es ist auch nicht ungewöhnlich weitere lokale Fluktuationen zu finden, die dann entsprechend γ - bzw. δ -Relaxation usw. genannt werden. Eine Ausnahme bildet hier die Kettendynamik, die man im dielektrischen Sprachgebrauch als Normal-Mode bezeichnet.

Prinzipiell gibt es in jedem Polymer eine Segment- sowie Kettendynamik und, sofern flexible Seitengruppen vorhanden sind, auch deren lokale Fluktuationen. Die entsprechenden dielektrischen Relaxationsprozesse kann man jedoch nur dann beobachten, wenn die jeweilige strukturelle Einheit ein Dipolmoment trägt, also eine (permanente) Verschiebung elektrischer Ladungen. Um die Positionierung der vorhandenen Dipolmomente zu kategorisieren, werden in der Literatur Polymere in drei Gruppen eingeteilt [59–61]. Bei Typ A verlaufen die Dipolmomente der Segmente parallel zur Hauptkette und zeigen entlang der Kontur immer in dieselbe Richtung. In diesem Fall summieren sich die Dipolmomente der Segmente entlang jeder Kette auf und bilden ein großes Dipolmoment, das dem End-zu-End-Abstand entspricht, so dass dessen Fluktuation als Normal-Mode mittels dielektrischer Spektroskopie messbar ist. Als Typ B bezeichnet man Polymere, deren Segmente Dipolmomente tragen, die senkrecht zur Hauptkette orientiert sind. Diese folgen dann der Libration bzw. Fluktuation einzelner Segmente und ermöglichen so die Detektion von

deren Dynamik in Form der α -Relaxation. Typ C vereint schließlich solche Polymere, bei denen die Dipolmomente an relativ flexiblen Seitengruppen der Segmente lokalisiert und somit von der Segmentdynamik entkoppelt sind. Im dielektrischen Spektrum sind deren Fluktuationen dann als β -Prozess und ggf. höhere Relaxation(en) sichtbar [60]. Diese drei Kategorien sind jedoch nicht exklusiv. So besitzen beispielsweise die Segmente einiger Polymere Dipolmomente, die weder ausschließlich parallel noch senkrecht zur Hauptkette ausgerichtet sind [59] und folglich Komponenten in beiden Orientierungen aufweisen. Ein solches Polymer ist dann dem Typ A zugeordnet, obwohl neben der Normal-Mode auch eine α -Relaxation zu finden ist.

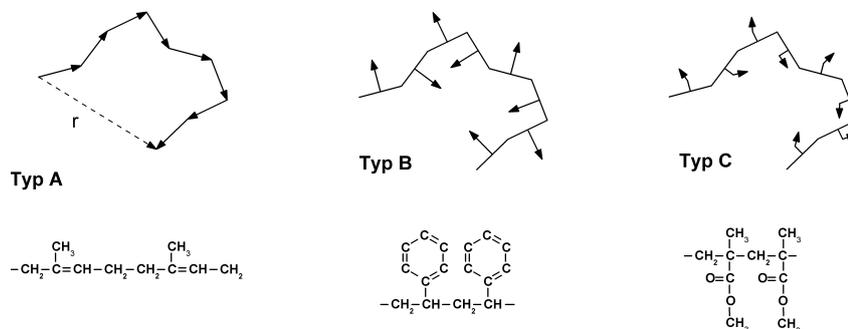


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Kategorien von Polymeren entsprechend der Position und Ausrichtung der Dipolmomente ihrer Segmente mit jeweils einem Beispiel. Typ A: parallel zur Hauptkette in identischer Ausrichtung, Poly(cis-1,4-Isopren); Typ B: senkrecht zur Hauptkette, Polystyrol; Typ C: frei beweglich relativ zur Hauptkette, Polymethylmethacrylat. Modifiziert nach [53, 54].

2.2.3 „Confinement effects“ - der Einfluss räumlicher Begrenzung

Die molekulardynamischen Prozesse in Polymeren sind verknüpft mit einem gewissen Volumen, das für die entsprechenden strukturellen Bewegungen zur Verfügung steht. Dies wird besonders deutlich bei der Segmentdynamik, die mit dem Glasübergang identifiziert wird, weil letzterer entscheidend durch das freie Volumen bestimmt ist [29–37] (Abschnitt 2.1.4.2). Daher liegt die Vermutung nahe, dass eine Modifikation des lokalen Volumens eine Änderung der Dynamik und damit z. B. auch des Glasübergangs zur Folge hat. Solche Modifikationen treten etwa in der Gegenwart von begrenzenden harten Oberflächen auf, in deren direkter Umgebung die Dichte aufgrund unterschiedlicher molekularer Packung vom „bulk“-Wert abweichen kann. Ob dies im Experiment messbar ist, hängt dann einerseits davon ab, wie groß das Verhältnis von den vorhandenen Grenzflächen zum Volu-

men ist und andererseits, wie weit sich Änderungen der Dynamik in das Material fortpflanzen. Außerdem ist von Bedeutung, ob es sich um eine oberflächensensitive Messmethode handelt oder ob das Messsignal in gleichmäßiger Wichtung über das gesamte Probenvolumen gemittelt wird. Die meisten Methoden entsprechen eher dem zweiten Prinzip, so dass Einflüsse der Oberfläche(n) in der Regel vernachlässigbar klein sind. Allerdings gibt es Systeme, in denen dennoch solche Effekte beobachtet werden können bzw. die speziell darauf ausgelegt sind, sie zu studieren. Die Grundlage bildet dabei immer ein sehr großes Verhältnis von Grenzfläche zu Volumen, wie etwa bei Nano-Kompositen [62–66], nanoporösen Materialien [67–70], dünnen Schichten [6, 8, 71–73] aber auch Nano-Tröpfchen [9]. In derartigen Proben kann man nun untersuchen, ob die Dynamik dadurch eine Änderung erfährt und über welche Strecken diese ggf. in das Material hineinreicht. Dabei sind durchaus unterschiedliche Reichweiten für die verschiedenen strukturellen Einheiten zu erwarten, so dass diese im Folgenden separat betrachtet werden.

2.2.3.1 Einfluss auf die Segmentdynamik

Da die fluktuierenden Strukturen der Segmentdynamik typischerweise eine Ausdehnung von ca. 0,5 – 1 nm besitzen, sind Änderungen aufgrund räumlicher Begrenzungen auch erst bei Einschränkungen auf dieser Längenskala zu vermuten. Grundsätzlich wurden dabei zwei konkurrierende Effekte postuliert [54] und auch experimentell bestätigt. Einerseits führt eine räumliche Begrenzung auf Nanometerskala bei Molekülen, bzw. im Falle von Polymeren den Segmenten, dazu, dass die Packungsfrustrationen an den Grenzflächen einen erheblichen Anteil der Probe betreffen [70]. Die Folge ist ein vergrößertes freies Volumen und damit eine schnellere Dynamik [70]. Außerdem beschränkt eine solche Umgebung die Ausdehnung von kooperativen Fluktuationen. Im „bulk“-Material assoziiert man mit solchen kooperativen Prozessen die wachsende Zunahme der Relaxationszeit mit sinkender Temperatur. Die Einschränkung auf eine bestimmte Größe unterbindet aber diese Charakteristik und die Dynamik zeigt dann bei sinkenden Temperaturen eine Arrhenius-Abhängigkeit (Abbildung 2.5). Andererseits stehen diesem Effekt attraktive Wechselwirkungen der Grenzfläche mit den Segmenten bzw. Molekülen gegenüber, die in ihrer Mobilität eingeschränkt sind und eine langsamere Dynamik zeigen (Abbildung 2.5). Messungen von niedermolekularen organischen Flüssigkeiten in nano-porösen Systemen

zeigen eine reduzierte Dynamik, falls attraktive Oberflächenwechselwirkungen (etwa von polaren Molekülen mit Siliziumoxid-Wänden) dominieren und eine beschleunigte Dynamik mit einem Übergang zur Arrhenius-Abhängigkeit, wenn diese Wechselwirkungen (z. B. durch Methylierung der Grenzfläche) unterbunden sind [70]. Im Falle hochmolekularer Polymere, insbesondere wenn sie in dünnen Schichten vorliegen, herrscht jedoch eine kontroverse Diskussion darüber, auf welcher Größenskala und wie ausgeprägt derartige Effekte auftreten. Das ist vor allem den widersprüchlichen Ergebnissen geschuldet, die in den vergangenen 20 Jahren zu diesem Thema publiziert wurden, wie die ausführliche Diskussion in Abschnitt 4.2.3 zeigt.

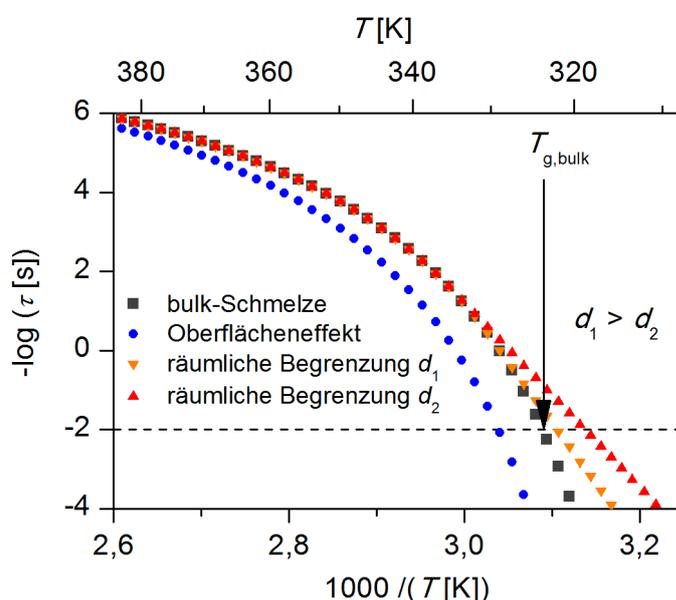


Abbildung 2.5: Schematischer Aktivierungsplot (negativer Logarithmus der Relaxationszeit τ über der inversen Temperatur T) des dynamischen Glasübergangs in der „bulk“-Schmelze, in einem von Oberflächenwechselwirkungen dominierten System und in zwei auf unterschiedlichen Längenskalen d_1 und d_2 räumlich begrenzten Systemen. Modifiziert nach [54, 74].

2.2.3.2 Einfluss auf die Kettendynamik

Im Gegensatz zu den Segmentfluktuationen findet die Dynamik der gesamten Kette auf einer deutlich größeren Längenskala statt. Damit sind natürlich auch potentielle Effekte räumlicher Begrenzung schon auf entsprechend größeren Skalen zu erwarten. Mehrere Studien bestätigen diese Vermutung sowohl durch Simulationen [75, 76] als auch experimentell [58, 77, 78]. So zeigen Kernspinresonanz-Messungen an Polymeren in

uni-direktionalen Nano-Poren, dass die Kettendynamik bei einem Porendurchmesser von 60 nm verlangsamt ist [78, 79]. Im Falle von Polyisopren sind dielektrische Untersuchungen sensitiv für die Fluktuationen des End-zu-End-Vektors und lassen damit Rückschlüsse auf die Dynamik der gesamten Kette zu. Entsprechende Versuche an dünnen Schichten bestätigen, dass die Kettendynamik bereits von räumlichen Begrenzungen in der Größenordnung von mehreren 10 nm beeinflusst wird [58, 77]. Dies wird auch durch Resultate von Computersimulationen gestützt [75, 76]. Insbesondere ändert sich dabei die Konfiguration der Kette, was jedoch keinerlei Einfluss auf die Segmentdynamik hat.

2.3 Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit Materie

Der folgende Abschnitt setzt mit grundlegenden Betrachtungen zur Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit Materie das physikalische Fundament zum Verständnis der dielektrischen Spektroskopie und führt schließlich zu prinzipiellen Ansätzen der Datenanalyse. Als Quelle⁴ dienen die Kapitel 1 und 3 des Standardwerkes von Kremer und Schönhals [54].

2.3.1 Polarisation

Die Grundlage für die Beschreibung der Wechselwirkung von elektromagnetischen Feldern mit Materie bilden die Maxwell'schen Gleichungen

$$\operatorname{rot} \vec{E} = - \frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.12a)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.12b)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho_e \quad (2.12c)$$

$$\operatorname{div} \vec{B} = 0 \quad (2.12d)$$

wobei \vec{E} und \vec{H} das elektrische bzw. magnetische Feld repräsentieren, während \vec{D} die dielektrische Verschiebung, \vec{B} die magnetische Induktion, \vec{j} die Stromdichte und ρ_e die

⁴Der folgende Abschnitt ist in ähnlicher Form vom Autor bereits in [80] verwendet worden.

Ladungsdichte symbolisiert. Außerdem sind mehrere Differentialoperatoren enthalten, so stellt $\frac{\partial}{\partial t}f(t)$ das partielle Differential der Funktion $f(t)$ bezüglich der Zeit t als unabhängige Variable dar, und die Rotation sowie Divergenz eines Vektorfeldes $\vec{F}(x,y,z)$ sind mit $\text{rot}\vec{F}(x,y,z)$ bzw. $\text{div}\vec{F}(x,y,z)$ bezeichnet

$$\text{rot}\vec{F}(x,y,z) = \left(\frac{\partial}{\partial y}F_z - \frac{\partial}{\partial z}F_y\right)\vec{e}_x + \left(\frac{\partial}{\partial z}F_x - \frac{\partial}{\partial x}F_z\right)\vec{e}_y + \left(\frac{\partial}{\partial x}F_y - \frac{\partial}{\partial y}F_x\right)\vec{e}_z \quad (2.13a)$$

$$\text{div}\vec{F}(x,y,z) = \frac{\partial}{\partial x}F_x(x,y,z) + \frac{\partial}{\partial y}F_y(x,y,z) + \frac{\partial}{\partial z}F_z(x,y,z) \quad (2.13b)$$

und das Vektorfeld ausgedrückt werden kann als

$$\vec{F}(x,y,z) = F_x(x,y,z)\vec{e}_x + F_y(x,y,z)\vec{e}_y + F_z(x,y,z)\vec{e}_z \quad (2.13c)$$

wobei (x,y,z) kartesische Koordinaten mit den Basisvektoren \vec{e}_x , \vec{e}_y und \vec{e}_z sind. In einem homogenen anisotropen Medium gilt für niedrige elektrische Feldstärken der lineare Zusammenhang

$$\vec{D} = \varepsilon^* \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.14)$$

mit der dielektrischen Permittivität des Vakuums ε_0 und der entsprechenden komplexen dielektrischen Funktion ε^* . Falls in dem Material zeitlich veränderliche Polarisationsprozesse stattfinden, ist letztere zudem zeit- bzw. frequenzabhängig. Das führt im Allgemeinen auch zu einer Änderung der Zeitabhängigkeit vom äußeren elektrischen Feld $\vec{E}(t)$ sowie der resultierenden dielektrischen Verschiebung $\vec{D}(t)$. Im Falle periodischer elektrischer Felder der Gestalt $\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ (mit der Amplitude des elektrischen Feldes \vec{E}_0 und der Kreisfrequenz ω) definiert man die komplexe dielektrische Funktion üblicherweise in der Form

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (2.15)$$

wobei ε' und ε'' den Real- sowie Imaginärteil darstellen und $i = \sqrt{-1}$ die komplexe Einheit symbolisiert.

Als Polarisation \vec{P} bezeichnet man den Teil der dielektrischen Verschiebung, der ausschließlich auf die Reaktion des Materials auf ein äußeres Feld zurückzuführen ist

$$\vec{P} = \vec{D} - \vec{D}_0 = (\epsilon^* - 1)\epsilon_0\vec{E} = \chi^*\epsilon_0\vec{E} \quad (2.16)$$

wobei $\chi^* = (\epsilon^* - 1)$ die sogenannte dielektrische Suszeptibilität ist. Bei höheren elektrischen Feldstärken treten nicht-lineare Effekte auf, die im Sinne einer Reihenentwicklung durch Beiträge höherer Ordnung beschrieben werden können (Gleichung 2.16 entspricht einer solchen Entwicklung, die nach dem linearen Glied abgebrochen wurde).

2.3.2 Elektrostatik

Allgemein lässt sich die makroskopische Polarisation \vec{P} auf viele mikroskopische Dipolmomente \vec{p}_i im Volumen V zurückführen

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{p}_i \quad (2.17)$$

wobei die Summation über alle Dipolmomente des Systems geschieht.

Dabei sind die mikroskopischen Dipolmomente entweder von permanentem Charakter oder durch ein lokales Feld \vec{E}_{Loc} induziert, welches die neutrale Ladungsverteilung stört. Bei kleinen Feldstärken gilt der lineare Zusammenhang $\vec{p} = \alpha\vec{E}_{Loc}$, wobei α die Polarisierbarkeit bezeichnet. Polarisierungseffekte, die auf sehr kurzen Zeitskalen auftreten, typischerweise elektronische und atomare Polarisierungen, werden als induzierte Polarisation \vec{P}_∞ zusammengefasst. Darüber hinaus tragen viele Moleküle ein permanentes Dipolmoment $\vec{\mu}$. Befindet sich in einem System nur eine Sorte von N permanenten Dipolen mit dem mittleren Dipolmoment $\langle\vec{\mu}\rangle$, so kann man Gleichung 2.17 umformen zu

$$\vec{P} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i + \vec{P}_\infty = \frac{N}{V} \langle\vec{\mu}\rangle + \vec{P}_\infty \quad (2.18)$$

Die vereinfachende Annahme von Dipolen, die nicht miteinander wechselwirken und einem lokalen Feld \vec{E}_{Loc} , das dem äußeren Feld entspricht, führt dann zu einem gesamten Dipolmoment, welches nur durch die Wechselwirkungsenergie der einzelnen Dipole mit dem äußeren elektrischen Feld und ihrer thermischen Energie bestimmt ist. Die tem-

peraturabhängige Wahrscheinlichkeit der Orientierung der Dipolmomente lässt sich aus der Boltzmann-Statistik ableiten [81, 82]. Da die Polarisation nur von der parallel zum äußeren Feld ausgerichteten Komponente des Dipolmomentes abhängt, folgt für den Fall niedriger Wechselwirkungsenergien zwischen Dipol und elektrischem Feld [54]

$$\langle \vec{\mu} \rangle = \frac{\mu^2}{3k_B T} \vec{E} \quad (2.19)$$

wobei μ der Betrag des Dipolmoments $\vec{\mu}$ ist. Durch Einsetzen in Gleichung 2.18 erhält man

$$\vec{P} - \vec{P}_\infty = \frac{\mu^2}{3k_B T} \frac{N}{V} \vec{E} \quad (2.20)$$

was zusammen mit Gleichung 2.16 den Beitrag der Orientierungspolarisation zur dielektrischen Funktion liefert

$$\epsilon_S - \epsilon_\infty = \frac{1}{3\epsilon_0} \frac{\mu^2}{k_B T} \frac{N}{V} \quad (2.21)$$

mit den Permittivitäten des vollständig relaxierten und des unrelaxierten Mediums ϵ_S bzw. ϵ_∞

$$\epsilon_S = \lim_{\omega \rightarrow 0} \epsilon'(\omega) \quad (2.22a)$$

$$\epsilon_\infty = \lim_{\omega \rightarrow \infty} \epsilon'(\omega) \quad (2.22b)$$

Dabei enthält ϵ_∞ bereits alle Beiträge der elektronischen und atomaren Polarisation \vec{P}_∞ aus dem optischen Frequenzbereich. Sind die getroffenen Annahmen gültig (nicht miteinander wechselwirkende Dipole sowie die Äquivalenz von lokalem und äußerem Feld), so kann man mithilfe von Gleichung 2.21 das mittlere Dipolmoment $\langle \mu^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ aus den dielektrischen Spektren bestimmen.

Da jedoch ein Molekül mit permanentem Dipolmoment in der Regel auch seine Umgebung polarisiert, entweder entsprechend deren Polarisierbarkeit oder indem es eine Ausrichtung deren permanenter Dipolmomente bewirkt, beeinflusst es das lokale Feld.

Zur formalen Beschreibung solcher Effekte wurden verschiedene Erweiterungen von Gleichung 2.21 entwickelt [83–85]. Mit der Einführung des sogenannten Onsager-Faktors lässt sich beispielsweise die Polarisierung der Umgebung eines Dipolmoments [81, 86] berücksichtigen, was im Falle nicht-assoziiierter organischer Flüssigkeiten Ergebnisse liefert, die durch experimentelle Resultate bestätigt wurden [81].

Nicht enthalten sind in diesem Ansatz jedoch statische Orientierungskorrelationen. Diese werden beispielsweise durch Wasserstoffbrückenbindungen oder sterische Wechselwirkungen verursacht, in deren Folge die Moleküle assoziieren. Auch in diesem Fall ist lediglich eine formale Beschreibung durch die Einführung des sogenannten Kirkwood-Fröhlich-Faktors [87–90] in die dielektrische Funktion möglich. Dieser Faktor basiert auf der statischen Korrelationsfunktion der Polarisationsfluktuationen, die theoretisch die Berechnung des Einflusses der Orientierungspolarisation im Sinne der statistischen Mechanik [81, 91] erlaubt. Dafür wäre es jedoch notwendig, über alle im System enthaltenen Dipole zu summieren. Da das praktisch nicht umsetzbar ist, betrachtet man lediglich die Moleküle in einer bestimmten Umgebung explizit, während die übrigen Moleküle als Kontinuum aufgefasst werden. Die Genauigkeit dieses Verfahrens wächst offensichtlich mit der Größe der explizit behandelten Umgebung. Für Polymere ist dieser Ansatz jedoch ungeeignet, weil bereits ein einzelnes Molekül aus sehr vielen Segmenten mit jeweils einem Dipolmoment (oder sogar mehreren) besteht.

2.3.3 Dielektrische Relaxation und Retardation

Der vorangegangene Abschnitt stützt die Theorie der dielektrischen Relaxation an einigen Stellen auf die Annahme niedriger elektrischer Feldstärken. In diesem Fall kann die Theorie der linearen Antwort herangezogen werden, um die Wechselwirkung zwischen dem äußeren elektrischen Feld und der Polarisierung des Systems zu beschreiben.

2.3.3.1 Theorie der linearen Antwort

Nach der Theorie der linearen Antwort [92] erfüllt in einem isotropen System die Antwort auf eine Störung eine lineare Gleichung. Bei der dielektrischen Spektroskopie entspricht das äußere elektrische Feld $\vec{E}(t)$ der Störung und die Polarisierung $\vec{P}(t)$ ist die Antwort des Systems, für diese erhält man dann [93]

$$\vec{P}(t) = \vec{P}_\infty + \varepsilon_0 \int_{-\infty}^t \varepsilon(t-t') \frac{d\vec{E}(t')}{dt'} dt' \quad (2.23)$$

mit der zeitabhängigen dielektrischen Funktion $\varepsilon(t)$ und dem Beitrag der induzierten Polarisation \vec{P}_∞ . Unter dem Einfluss einer stationären periodischen Störung $\vec{E}(t, \omega) = \vec{E}_0 \exp(-i\omega t)$ mit der Kreisfrequenz ω ändert sich Gleichung 2.23 zu

$$\vec{P}(t, \omega) = \varepsilon_0(\varepsilon^*(\omega) - 1)\vec{E}(t, \omega) \quad (2.24a)$$

mit der frequenzabhängigen komplexen dielektrischen Funktion

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.24b)$$

Dabei sind Real- und Imaginärteil ε' bzw. ε'' jeweils proportional zur Energie, die reversibel im System gespeichert bzw. pro Periode im System dissipiert wird. Die Beziehung zwischen der frequenzabhängigen und der zeitabhängigen Darstellung der dielektrischen Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ und $\varepsilon(t)$ ist durch eine einseitige Fouriertransformation gegeben

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty - \int_0^\infty \frac{d\varepsilon(t)}{dt} \exp(-i\omega t) dt \quad (2.25)$$

Die Exponentialfunktion von x ist mit $\exp(x)$ bezeichnet. Wie bei allen einseitigen Fouriertransformationen von einer kausalen Funktion sind die Real- und Imaginärteile von $\varepsilon^*(\omega)$ über die Kramers-Kronig-Beziehungen [92, 93] miteinander verknüpft

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = H[\varepsilon''(\omega)] = \frac{1}{\pi} \oint \frac{\varepsilon''(\xi)}{\xi - \omega} d\xi \quad (2.26a)$$

$$\varepsilon''(\omega) = -H[\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty] = -\frac{1}{\pi} \oint \frac{\varepsilon'(\xi) - \varepsilon_\infty}{\xi - \omega} d\xi \quad (2.26b)$$

wobei das Funktional $H[f(\omega)]$ die Hilbert-Transformation von $f(\omega)$ symbolisiert. Aus den Gleichungen 2.26 geht hervor, dass ε' und ε'' dieselbe Information enthalten, wenn sie über den kompletten Frequenzbereich bekannt sind. Da letzterer im Experiment jedoch

immer begrenzt ist, lässt sich lediglich ein Zusammenhang zwischen der dielektrischen Stärke und dem Integral des Imaginärteils herstellen. Mit Gleichung 2.25 erhält man zunächst

$$\varepsilon^*(-\omega) = \hat{\varepsilon}^*(\omega) \quad (2.27a)$$

wobei $\hat{\varepsilon}^*(\omega)$ die komplex-konjugierte Funktion von $\varepsilon^*(\omega)$ ist. Die Separation in Real- und Imaginärteil liefert

$$\varepsilon'(-\omega) = \varepsilon'(\omega) \quad (2.27b)$$

$$\varepsilon''(-\omega) = -\varepsilon''(\omega) \quad (2.27c)$$

Eine Umformung von Gleichung 2.26a, unter anderem mithilfe der Gleichungen 2.27c und 2.22a, führt schließlich zur Relation zwischen der Differenz der Grenzwerte des Realteils $\varepsilon_S - \varepsilon_\infty$, der sogenannten dielektrischen Stärke $\Delta\varepsilon$, und der Fläche unter der Kurve des Imaginärteils der dielektrischen Funktion [90, 93]

$$\Delta\varepsilon = \varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \varepsilon''(\omega) d \ln \omega \quad (2.28)$$

wobei $\ln(x)$ den natürlichen Logarithmus von x symbolisiert.

2.3.3.2 Theoretische Betrachtungen (Modelle)

Im Folgenden werden einige wichtige Gleichungen zur Beschreibung verschiedener Signaturen in der dielektrischen Funktion eingeführt und die Bedeutung der zugrunde liegenden Modellparameter erläutert. Den Einstieg bildet die Debye-Relaxation als fundamentales und auch theoretisch gut verstandenes Modell einer dielektrischen Relaxation. Daran schließt mit der Havriliak-Negami-Funktion deren rein empirisch begründete Erweiterung an, die für die Datenanalyse sowohl allgemein als auch für die vorliegende Arbeit bedeutsam ist. Außerdem folgt ein Modell zur Beschreibung des Ladungstransports und eine Betrachtung von Polarisationsseffekten an Grenzflächen.

Debye-Relaxation

Um die zeitabhängige dielektrische Funktion herzuleiten, kann man als einfachsten Fall annehmen, dass die Änderung der Polarisation $\frac{d\vec{P}(t)}{dt}$ proportional zu ihrem aktuellen Wert $\vec{P}(t)$ ist [82, 90, 93]

$$\frac{d\vec{P}(t)}{dt} = -\frac{1}{\tau_D}\vec{P}(t) \quad (2.29)$$

wobei τ_D die charakteristische Relaxationszeit darstellt. Die zugehörige Korrelationsfunktion $\Phi(t)$ fällt dann exponentiell mit der Zeit ab

$$\Phi(t) \sim \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (2.30)$$

Diese Gleichung ist lediglich phänomenologischer Natur, kann aber durch verschiedene molekulare Modelle begründet werden [54]. Entsprechend kann man eine exponentielle Zerfallsfunktion auch für das dielektrische Verhalten annehmen. Die zeitabhängige dielektrische Funktion $\varepsilon_D(t)$ hat demzufolge die Form

$$\varepsilon_D(t) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \left(1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right)\right) \quad (2.31a)$$

mit der entsprechenden Zeitableitung

$$\frac{d}{dt}\varepsilon_D(t) = \frac{\Delta\varepsilon}{\tau_D} \exp\left(-\frac{t}{\tau_D}\right) \quad (2.31b)$$

Eingesetzt in Gleichung 2.25, erhält man die frequenzabhängige komplexe dielektrische Funktion der Debye-Relaxation $\varepsilon_D^*(\omega)$

$$\varepsilon_D^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} \quad (2.32)$$

deren Real- und Imaginärteil zur weiteren Analyse separiert werden

$$\varepsilon'_D(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (2.33a)$$

$$\varepsilon''_D(\omega) = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau_D}{1 + (\omega\tau_D)^2} \quad (2.33b)$$

Diese Gleichungen beschreiben frequenzabhängig die Permittivität $\varepsilon'(\omega)$ bzw. den dielektrischen Verlust $\varepsilon''(\omega)$ im Rahmen des Debye-Modells. Dabei verläuft $\varepsilon'_D(\omega)$ in der Form einer Stufe, während $\varepsilon''_D(\omega)$ ein Maximum zeigt (Abbildung 2.6). Sowohl der Wendepunkt der Stufe des Realteils als auch das Maximum des Imaginärteils treten bei der Frequenz f_c auf und markieren so die charakteristische Relaxationsrate $\omega_c = 2\pi f_c$, bzw. die mittlere Relaxationszeit $\tau_c = \frac{1}{\omega_c}$. D.h., die Frequenz f_c des oszillierenden äußeren Feldes entspricht dann genau der Reorientierungszeit der molekularen Dipole und damit derjenigen der Moleküle ($\tau_c = \tau_D$). Außerdem ist in Abbildung 2.6 dargestellt, dass die dielektrische Stärke $\Delta\varepsilon$ der Höhe der Stufe von ε' entspricht, während der Zusammenhang mit der Fläche unter dem Maximum von ε'' bereits durch Gleichung 2.28 gezeigt wurde.

Nicht-Debye-Relaxation

Das Modell der Debye-Relaxation ist jedoch oftmals nicht ausreichend, um experimentell beobachtete Relaxationsprozesse zu beschreiben, da diese häufig wesentlich breiter und auch asymmetrisch geformt sind. Um solche Abweichungen mit einzubeziehen, wurde Gleichung 2.32 mehrfach empirisch erweitert [94–97]. Die umfassendste Erweiterung ist die sogenannte Havriliak-Negami-Funktion [98]

$$\varepsilon_{HN}^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^\beta)^\gamma} \quad (2.34)$$

mit den Parametern β und γ zur Erfassung der symmetrischen und asymmetrischen Verbreiterung der komplexen dielektrischen Funktion. In diesem Fall ist die Separation von Real- und Imaginärteil $\varepsilon'_{HN}(\omega)$ bzw. $\varepsilon''_{HN}(\omega)$ deutlich komplizierter

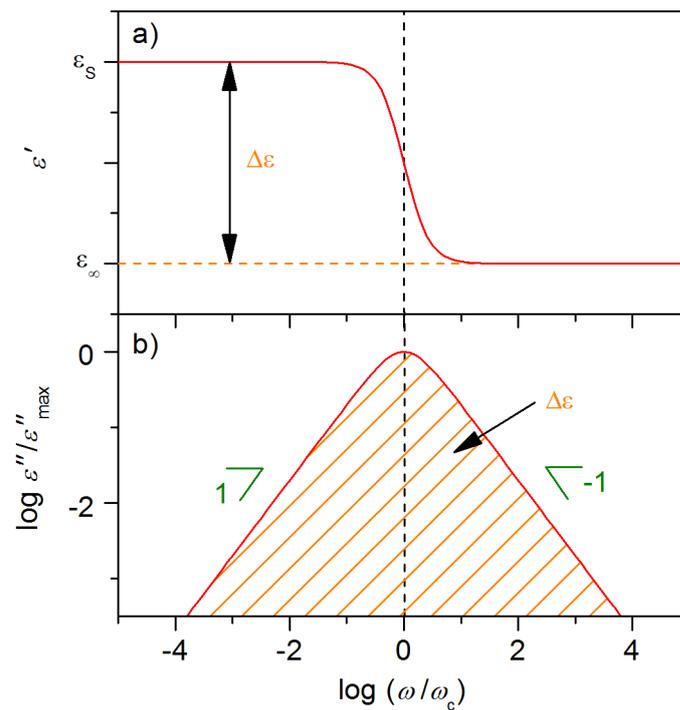


Abbildung 2.6: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ϵ' a) bzw. ϵ'' b) einer Debye-Relaxation in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω . Sowohl die Stufenhöhe des Realteils $\epsilon_s - \epsilon_\infty$ a) als auch die Fläche unter dem Imaginärteil (Gleichung 2.28) b) sind ein Maß für die dielektrische Stärke. Charakteristisch sind auch die Anstiege von 1 bzw. -1 der Nieder- und Hochfrequenzflanke des Imaginärteils in der doppelt-logarithmischen Darstellung.

$$\varepsilon'_{HN}(\omega) = \varepsilon_{\infty} + \Delta\varepsilon \frac{\cos[\gamma \arctan(\Theta(\tau))]}{[\Omega(\tau)]^{\frac{\gamma}{2}}} \quad (2.35a)$$

$$\varepsilon''_{HN}(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\sin[\gamma \arctan(\Theta(\tau))]}{[\Omega(\tau)]^{\frac{\gamma}{2}}} \quad (2.35b)$$

$$\text{mit } \Omega(\tau) = 1 + 2(\omega\tau_{HN})^{\beta} \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{HN})^{2\beta} \quad \text{und} \quad \Theta(\tau) = \frac{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{(\omega\tau_{HN})^{-\beta} + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}$$

Dabei bezeichnet $\arctan(x)$ den Arkustangens von x . Nach wie vor entspricht $\Delta\varepsilon$ der Stufe im Realteil bzw. der Fläche unter der Kurve im Imaginärteil (Abbildung 2.7), während die Parameter β und γ explizit das Verhalten bei hohen und niedrigen Frequenzen charakterisieren

$$\varepsilon_S - \varepsilon'_{HN}(\omega) \sim \omega^m \quad \varepsilon''_{HN} \sim \omega^m \quad \text{für } \omega \ll \frac{1}{\tau_{HN}} \quad \text{mit } m = \beta \quad (2.36a)$$

$$\varepsilon'_{HN}(\omega) - \varepsilon_{\infty} \sim \omega^n \quad \varepsilon''_{HN} \sim \omega^{-n} \quad \text{für } \omega \gg \frac{1}{\tau_{HN}} \quad \text{mit } n = \beta\gamma \quad (2.36b)$$

wobei sie die Bedingungen $0 < \beta \leq 1$ und $0 < \beta\gamma \leq 1$ erfüllen müssen. Die Zeitkonstante τ_{HN} markiert jedoch im Allgemeinen nicht exakt das Maximum in $\varepsilon''_{HN}(\omega)$ bzw. den Wendepunkt in $\varepsilon'_{HN}(\omega)$ und entspricht daher nicht der zugrundeliegenden molekularen Relaxationszeit $\tau_c = \frac{1}{\omega_c}$. Um diese zu erhalten, ist die folgende Korrektur notwendig [99–101]

$$\omega_c = \frac{1}{\tau_{HN}} \left[\sin\left(\frac{\beta\pi}{2+2\gamma}\right) \right]^{\frac{1}{\beta}} \left[\sin\left(\frac{\beta\gamma\pi}{2+2\gamma}\right) \right]^{-\frac{1}{\beta}} \quad (2.37)$$

Leitfähigkeit

Obwohl viele Polymere generell als Isolatoren gelten, findet man häufig eine, wenn auch meist gering ausgeprägte, elektrische Leitfähigkeit. Wird durch ein äußeres elektrisches Feld Ladungstransport angeregt, so entspricht dies im Sinne der komplexen dielektrischen Funktion einem Verlust. Daher muss dieses Phänomen ggf. beachtet und ein entsprechen-

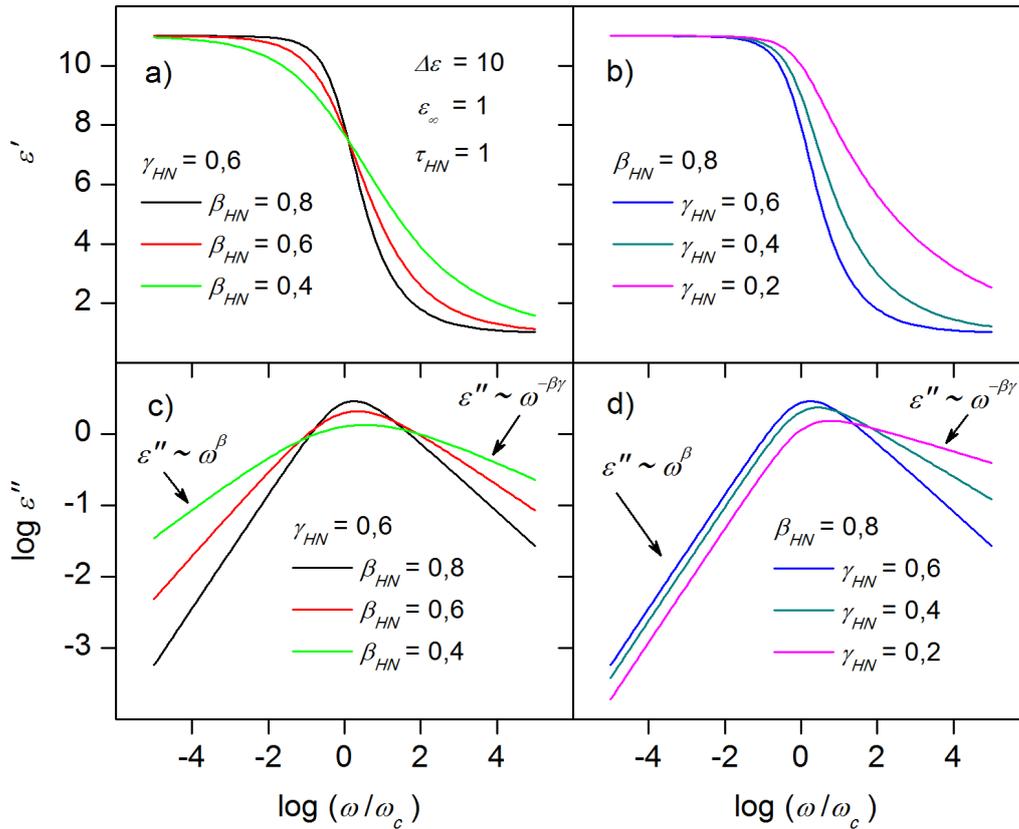


Abbildung 2.7: Real- und Imaginärteil der Havriliak-Negami-Funktion (Gleichung 2.35) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω (dabei ist die Frequenzachse auf die charakteristische Relaxationsrate $\omega_c = \tau_c^{-1}$ normiert). a) und c) zeigen den Einfluss des Parameters für symmetrische Verbreiterung β , während b) und d) die Variation des Parameters für asymmetrische Verbreiterung γ darstellen (wie angegeben). Die weiteren Parameter der Funktion, $\Delta\varepsilon$, ε_∞ und τ_{HN} , sind in a) aufgeführt. Für die Imaginärteile c) und d) sind außerdem die Anstiege der Nieder- und Hochfrequenzflanken in Abhängigkeit von diesen Parametern angezeigt (Gleichung 2.36).

der Term eingeführt werden. Eine fundierte Theorie des Ladungstransports bildet das „random-free-energy barrier-hopping model“ [102], das die frequenzabhängige komplexe elektrische Leitfähigkeit $\sigma^*(\omega)$ liefert

$$\sigma^*(\omega) = \sigma_{DC} \frac{i\omega\tau_e}{\ln(1+i\omega\tau_e)} \quad (2.38)$$

mit der sogenannten Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} (die dem Grenzwert bei einer Frequenz von $f = \frac{\omega}{2\pi} = 0$ entspricht) sowie der sogenannten Hüpfzeit (englisch, „hopping time“) der Ladungsträger τ_e . Real- und Imaginärteil $\sigma'(\omega)$ bzw. $\sigma''(\omega)$ besitzen dann die Form

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} \frac{\omega \tau_e \Psi(\omega)}{\frac{1}{4}\Gamma(\omega)^2 + \Psi(\omega)^2} \quad (2.39a)$$

$$\sigma''(\omega) = \sigma_{DC} \frac{\omega \tau_e \Gamma(\omega)}{\frac{1}{2}\Gamma(\omega)^2 + 2\Psi(\omega)^2} \quad (2.39b)$$

$$\text{mit } \Psi(\omega) = \arctan(\omega \tau_e) \quad \text{und} \quad \Gamma(\omega) = \ln\left(1 + (\omega \tau_e)^2\right)$$

Aus Gleichung 2.12b und dem Ohm'schen Gesetz $\vec{j} = \sigma^* \vec{E}$ folgt, dass die komplexe elektrische Leitfähigkeit $\sigma^*(\omega) = \sigma'(\omega) + i\sigma''(\omega)$ mit der komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$ verknüpft ist

$$\sigma^*(\omega) = i\omega\varepsilon_0\varepsilon^*(\omega) \quad (2.40a)$$

so dass jeweils der Realteil der einen mit dem Imaginärteil der anderen Größe in Beziehung steht

$$\sigma'(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon''(\omega) \quad (2.40b)$$

$$\sigma''(\omega) = \omega\varepsilon_0\varepsilon'(\omega) \quad (2.40c)$$

Mithilfe der Gleichungen 2.40b und 2.40c lassen sich die frequenzabhängigen Signaturen der elektrischen Leitfähigkeit (Gleichungen 2.39a und 2.39b) in der Permittivität $\varepsilon'(\omega)$ und dem dielektrischen Verlust $\varepsilon''(\omega)$ wiedergeben (Abbildung 2.8). Dabei wird offensichtlich, dass der vorherrschende Beitrag ein Anstieg von ε'' bei niedrigen Frequenzen ist, der in der doppelt-logarithmischen Darstellung linear verläuft. Mit den abgebrochenen Reihenentwicklungen $\ln(1+x) \approx x$ und $\arctan(x) \approx x$ folgt unter der Bedingung $\omega \ll \tau_e$ insbesondere $\varepsilon''(\omega) \sim \omega^{-1}$. Weil der Beitrag der Leitfähigkeit bei hohen Frequenzen relativ unspezifisch erscheint und bei Untersuchungen an Polymeren häufig von Relaxationsprozessen überlagert ist, nutzt man typischerweise eine vereinfachte Erweiterung der dielektrischen Funktion $\varepsilon_c''(\omega)$, die lediglich den Imaginärteil betrifft, um die Leitfähigkeit zu erfassen

$$\epsilon_c''(\omega) = a \frac{\sigma_{DC}}{\epsilon_0} \omega^s \quad (2.41)$$

Dabei ist im Falle einer rein elektronischen Leitfähigkeit $s = -1$, während allgemein $0 > s \geq -1$ gilt. Der Parameter $a = 1 \frac{(\text{radHz})^s}{\text{Hz}}$ kompensiert die Modifikation der physikalischen Einheiten durch den Exponenten s .

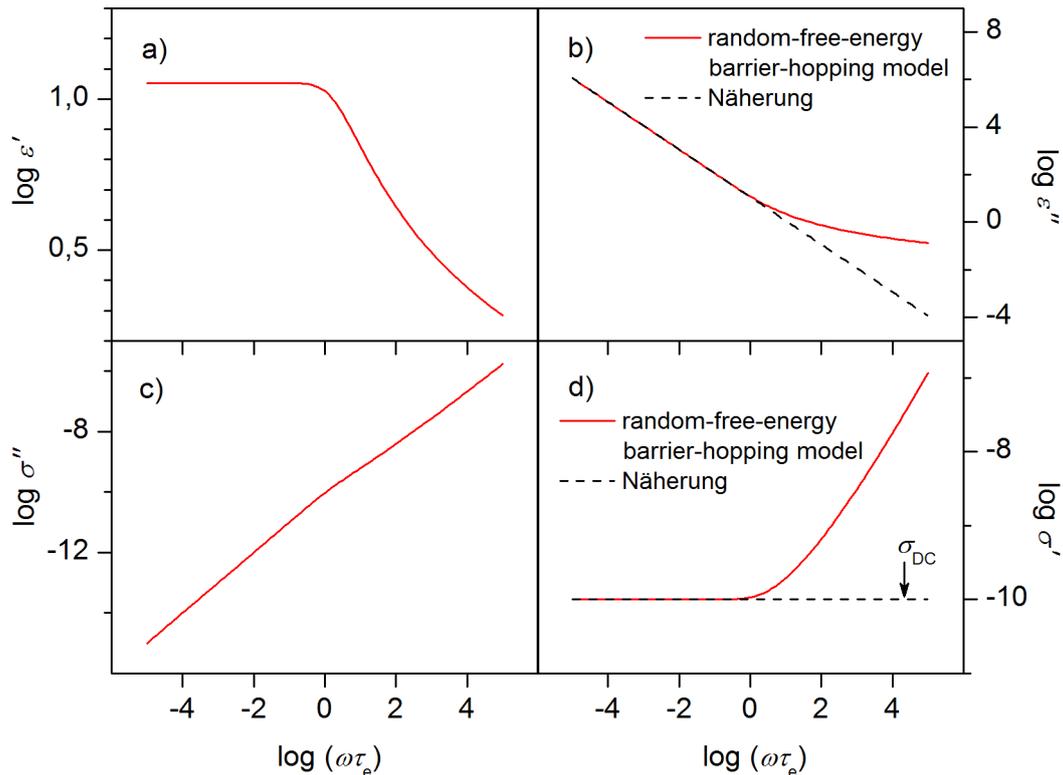


Abbildung 2.8: Signatur einer elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω im Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion ϵ' a) bzw. ϵ'' b) sowie im Imaginär- und Realteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit σ'' c) bzw. σ' d). Abgebildet ist die Leitfähigkeit nach dem „random-free-energy barrier-hopping model“ (rote Linien) nach den Gleichungen 2.39 und 2.40 sowie die phänomenologische Beschreibung durch Gleichung 2.41 mit einem Exponenten der Frequenzabhängigkeit von $s = -1$. Da Gleichung 2.41 nur zum Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion beiträgt, tauchen die entsprechenden Kurven lediglich im dielektrischen Verlust ϵ'' und im Realteil der komplexen Leitfähigkeit σ' auf. Bei der Darstellung des „random-free-energy barrier-hopping model“ ist die Frequenzachse mit der Hüpfzeit τ_e normiert, während bei der Näherungsformel für die Frequenzachse $\tau_e = 1$ gilt.

Polarisationseffekte

Einen Beitrag zur dielektrischen Funktion stellen auch mesoskopische bzw. makroskopi-

sche Polarisierungseffekte dar. Sie entstehen, wenn freie Ladungsträger im Probenmaterial aufgrund des äußeren elektrischen Feldes durch das Medium bewegt werden und sich an inneren Grenzflächen (Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation) bzw. den Elektroden (Elektroden-Polarisation) ansammeln und der weitere Transport der Ladungen extrem gehemmt ist. Prinzipiell existieren dabei drei unterschiedliche Bereiche [103]. Bei genügend hohen Frequenzen (oberhalb von f_{on} , der Frequenz bei der die Elektrodenpolarisation einsetzt) spielt dieses Hindernis noch keine Rolle, da die Ladungsträger infolge der schnellen Oszillation nur kurze Strecken zurücklegen. Dabei ist die komplexe Impedanz der Grenzfläche noch deutlich geringer als im übrigen Material. In diesem Frequenzbereich dominiert daher die Signatur einer Leitfähigkeit, der dielektrische Verlust nimmt also entsprechend $\varepsilon''(\omega) \sim \omega^s$, $0 > s \geq -1$ mit abnehmender Frequenz zu.

Unterhalb einer gewissen Frequenz (f_{max} , die die maximale Ausprägung der Polarisierung markiert) werden jedoch die von den Ladungsträgern zurückgelegten Strecken infolge der langsameren Oszillationen so groß, dass die hemmenden Effekte an den Grenzflächen wirksam sind. Da dies zu einer erheblich reduzierten Mobilität der Ladungsträger führt, können diese nicht mehr zur Dissipation der Energie des äußeren elektrischen Feldes beitragen, und der dielektrische Verlust nimmt ab. Diese Abnahme schreitet fort, je geringer die Frequenz wird, weil dann umso mehr Ladungsträger betroffen sind (Abbildung 2.9). Da die Grenzfläche nun durch eine Schicht nahezu immobilisierter Ladungsträger charakterisiert und damit kaum elektrisch leitfähig ist, besitzt sie in diesem Frequenzbereich eine hohe komplexe Impedanz, deren Betrag größer ist als im übrigen Material. Auch die dielektrische Permittivität der gesamten Probe nimmt dann sehr hohe Werte an, die kaum mit üblichen Materialien erreicht werden können, aber ein Charakteristikum von Polarisationsphänomenen darstellen.

Zwischen diesen beiden Bereichen existiert noch ein drittes Intervall ($f_{max} < f < f_{on}$), das sich dadurch kennzeichnet, dass der Imaginärteil der komplexen Impedanz der Grenzfläche größer ist als im übrigen Material, während ihr Betrag noch kleinere Werte aufweist. In diesem Zwischenbereich zeigt die dielektrische Permittivität einen Anstieg von den materialtypischen (niedrigen) Werten bei hohen Frequenzen zu extrem hohen Werten, die charakteristisch für Polarisationsphänomene sind. Der dielektrische Verlust bleibt davon jedoch unberührt und ändert sich erst am bereits geschilderten Übergang zu niedrigeren

Frequenzen (bei f_{max}). Obwohl die charakteristischen Frequenzen f_{on} und f_{max} zur Beschreibung des Phänomens der Elektrodenpolarisation eingeführt wurden, können sie auf alle Arten der Polarisation übertragen werden.

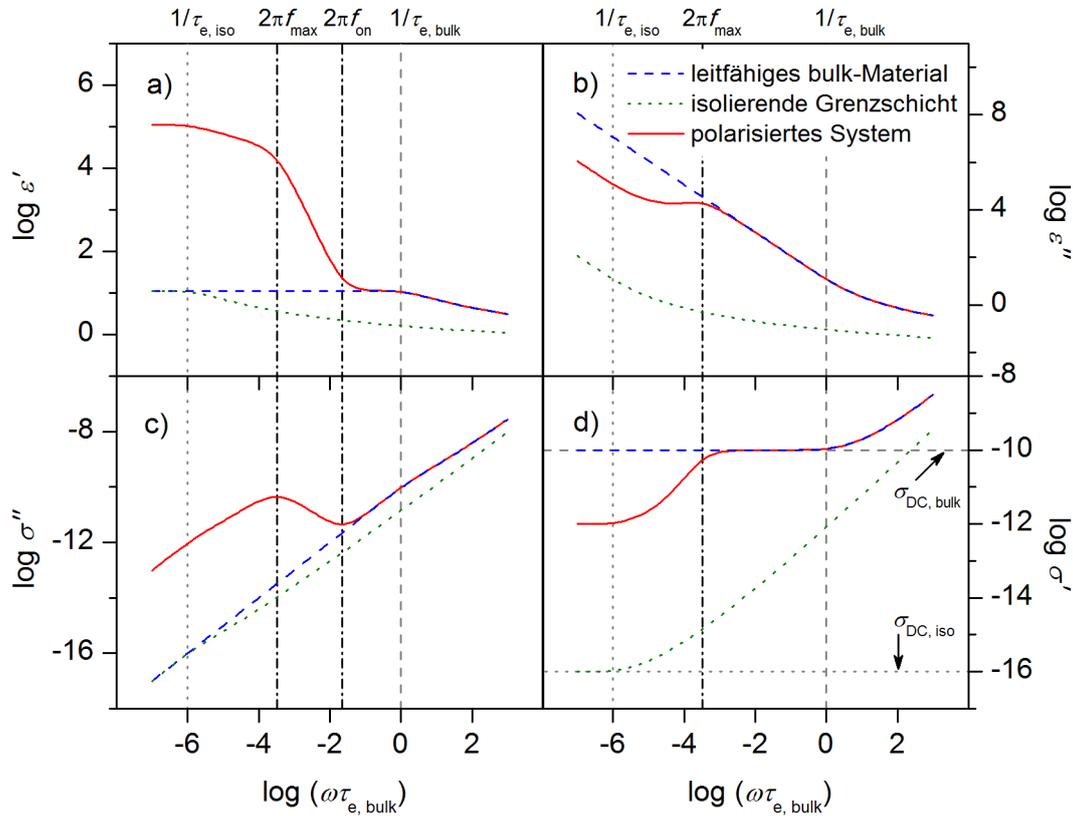


Abbildung 2.9: Signatur einer Polarisation im Real- sowie Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion ϵ' a) bzw. ϵ'' b) und im Imaginär- sowie Realteil der komplexen elektrischen Leitfähigkeit σ'' c) bzw. σ' d) in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω . Die Eigenschaften beider Einzelkomponenten werden durch Gleichung 2.39 beschrieben, allerdings ist die Hüpfzeit der nahezu isolierenden Grenzschicht $\tau_{e, iso}$ so gewählt, dass sie die Hüpfzeit des leitfähigen „bulk“-Materials $\tau_{e, bulk}$ um sechs Größenordnungen übersteigt. Daraus resultiert eine ebenso um sechs Größenordnungen geringere Gleichstromleitfähigkeit der Grenzschicht $\sigma_{DC, iso}$, verglichen mit der Gleichstromleitfähigkeit des leitfähigen „bulk“-Mediums $\sigma_{DC, bulk}$ (die jeweiligen Hüpfzeiten und Gleichstromleitfähigkeiten sind als graue gestrichelte und gepunktete Linien eingezeichnet). Die charakteristischen Frequenzen f_{on} und f_{max} kennzeichnen das Einsetzen (englisch, „onset“) sowie die maximale Ausprägung der Elektrodenpolarisation und markieren jeweils die Frequenz, bei der sich die Imaginärteile der komplexen Impedanzen beider Anteile gleichen (f_{on}), bzw. bei der deren Beträge identisch sind (f_{max}) [103]. Damit trennen sie die im Text erläuterten Bereiche voneinander ab. Modifiziert nach [103]

Tatsächlich kann ein solcher Polarisationsbeitrag formal durch Gleichung 2.34 beschrieben werden, allerdings haben die Parameter eine völlig andere physikalische Bedeutung, insbesondere spiegeln sie nicht direkt molekulare Eigenschaften wider. So entstehen typischerweise infolge der vergleichsweise großen Strecken zwischen den entgegengesetzten Ladungen (bzw. Ladungsschwerpunkten) riesige Dipolmomente, die zu einer dementsprechend hohen Stufe in ϵ' bzw. großen Fläche des Maximums in ϵ'' führen. Des Weiteren hängt die Position des Maximums neben den dielektrischen Parametern von den Abständen und Dicken der blockierenden Grenzflächen ab (also im Falle der Elektrodenpolarisation auch von der Probenabmessung) [103].

3 Material und Methoden

Dieses Kapitel beschreibt zunächst die verwendeten experimentellen Methoden sowie die entsprechenden Analyseverfahren. Außerdem werden die untersuchten Materialien charakterisiert sowie die Präparation der Proben erläutert. Abschließend sind einige besondere Aspekte der Probenpräparation und die Prüfung der Probenstabilität dargestellt.

3.1 Experimentelle Methoden

Wie der Titel der vorliegenden Arbeit bereits vorwegnimmt, ist die breitbandige dielektrische Spektroskopie die maßgebliche Messmethode für die hier vorgestellten Ergebnisse. Zusätzlich wurde das Rasterkraftmikroskop eingesetzt, um die Topografie der Proben zu bestimmen. Die technischen Grundzüge dieser Methoden, sowie einiger ergänzender experimenteller Techniken, sind im Folgenden beschrieben.

3.1.1 Dielektrische Spektroskopie

Als dielektrische Spektroskopie bezeichnet man die Untersuchung einer Probe mithilfe elektromagnetischer Wellen in einem Frequenzbereich von 10^{-6} bis 10^{12} Hz. Die dabei auftretenden Wechselwirkungen mit Materie basieren auf verschiedenen Prozessen, wie beispielsweise molekularen und kollektiven Fluktuationen, aber auch Ladungstransport sowie Polarisierungseffekten an inneren und äußeren Grenzflächen (siehe Abschnitt 2.3.3.2). Als dielektrische Eigenschaften eines Materials bezeichnet man die Charakteristika dieser Wechselwirkungen, die in der komplexen dielektrischen Funktion $\epsilon^*(\omega)$ in Abhängigkeit von der Kreisfrequenz ω der elektromagnetischen Welle erfasst werden. Um $\epsilon^*(\omega)$ zu bestimmen, ist die Probe typischerweise als Dielektrikum in einen Plattenkondensator eingebracht, dessen Kapazität $C^*(\omega)$ dann ebenso frequenzabhängig ist

$$C^*(\omega) = \epsilon_0 \epsilon^*(\omega) \frac{A}{d} \quad (3.1)$$

wobei A die Fläche des Kondensators und d dessen Plattenabstand angibt. Gleichung 3.1 beinhaltet einen Zusammenhang, der einen erheblichen Vorteil der dielektrischen Spektroskopie gegenüber vielen anderen Messmethoden speziell bei der Untersuchung dünner Polymerschichten darstellt. Im Allgemeinen ist nämlich die geringe Materialmenge problematisch, weil die Signalintensität in der Regel mit ihr skaliert. Bei der dielektrischen Spektroskopie ist zunächst auch die Anzahldichte der Dipolmomente maßgeblich für die Signalstärke, um genau zu sein, die dielektrische Stärke (Abschnitt 2.3.2), allerdings wächst die Kapazität mit sinkendem Plattenabstand. Je dünner die Probe, d.h. je geringer die absolute Materialmenge ist, umso höher wird die Kapazität, also die messtechnisch zu erfassende Größe. Daher ist diese Messmethode optimal, um dünne Polymerschichten zu untersuchen.

Da es sich bei $\epsilon^*(\omega)$ um eine komplexe Größe handelt, während alle anderen Faktoren in Gleichung 3.1 reell sind, muss dementsprechend die Kapazität $C^*(\omega)$ auch eine komplexe Größe sein. Dies ist eine Folge der komplexen Darstellung der Wechselstromrechnung. In deren Rahmen ist $C^*(\omega)$ mit der komplexen Impedanz Z^* verknüpft

$$Z^*(\omega) = \frac{1}{i \omega C^*(\omega)} \quad (3.2)$$

die als Ausgangspunkt der folgenden Betrachtung zum Messprinzip dient.

3.1.1.1 Impedanzmessung

Die Impedanz kann nach dem Ohm'schen Gesetz aus der direkten Messung von Strom und Spannung berechnet werden. Regt eine Wechselspannung $U(t)$ mit der Frequenz $f_0 = \frac{\omega_0}{2\pi}$ einen Probenkondensator an, so induziert dies einen Stromfluss $I(t)$ mit der gleichen Frequenz, jedoch phasenverschoben um φ . In der komplexen Darstellung, die bei der Behand-

lung von Wechselstromgrößen üblich ist, folgt

$$U^*(t) = U_0 \exp(i \omega_0 t) \quad (3.3a)$$

$$I^*(t) = I_0 \exp(i(\omega_0 t + \varphi)) \quad (3.3b)$$

Mithilfe der komplexen Fouriertransformation erhält man die korrespondierenden $\tilde{U}^*(\omega)$ und $\tilde{I}^*(\omega)$ Größen in der Frequenzdomäne

$$\tilde{U}^*(\omega) = \tilde{U}'(\omega) + i\tilde{U}''(\omega) = \frac{2}{T} \int_0^T U^*(t) \exp(i \omega t) dt \quad (3.4a)$$

$$\tilde{I}^*(\omega) = \tilde{I}'(\omega) + i\tilde{I}''(\omega) = \frac{2}{T} \int_0^T I^*(t) \exp(i \omega t) dt \quad (3.4b)$$

wobei die Symbolik $\tilde{F}(\omega)$ die Fouriertransformierte einer Funktion $F(t)$ darstellt und $T = \frac{2\pi}{\omega_0}$ die Periodendauer einer Oszillation ist. Damit folgt, unter der Annahme einer linearen Antwort, die komplexe Impedanz Z^* des Probenkondensators

$$Z^*(\omega) = Z'(\omega) + iZ''(\omega) = \frac{\tilde{U}^*(\omega)}{\tilde{I}^*(\omega)} = \frac{\tilde{U}_0(\omega)}{\tilde{I}_0(\omega)} [\cos(\varphi(\omega)) - i \sin(\varphi(\omega))] \quad (3.5)$$

Als Phasenwinkel $\varphi(\omega)$ bezeichnet man das Verhältnis von Real- und Imaginärteil der Impedanz $Z'(\omega)$ und $Z''(\omega)$

$$\frac{Z''}{Z'} = -\frac{\sin(\varphi(\omega))}{\cos(\varphi(\omega))} = -\tan(\varphi(\omega)) \quad (3.6)$$

Da die komplexe Impedanz durch die dielektrischen Eigenschaften des Probenmaterials und die Geometrie der Messzelle bestimmt ist (entsprechend der Kombination der Gleichungen 3.1 und 3.2), kann aus ihr bzw. den verwandten Größen (wie z. B. der Kapazität) die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon^*(\omega)$ des Probenmaterials abgeleitet werden

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{-i}{\omega Z^*(\omega) C_0} \quad (3.7)$$

wobei C_0 die Kapazität des leeren Probenkondensators ist (nach Gleichung 3.1 also $C_0 =$

$\varepsilon_0 \frac{A}{d}$). Als Verlustfaktor $\tan(\delta)$ bezeichnet man den Quotienten aus Real- und Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion

$$\tan(\delta(\omega)) = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = -\frac{Z'(\omega)}{Z''(\omega)} = \frac{1}{\tan(\varphi(\omega))} \quad (3.8)$$

Bei stark isolierenden Materialien, zu denen auch die untersuchten Polymere gehören, ist der dielektrische Verlust und damit auch $\tan(\delta(\omega))$ sehr klein, typische Werte liegen zwischen 10^{-3} und 10^{-5} . Für die Genauigkeit der Messung ist daher insbesondere die Präzision bei der Bestimmung des Ohm'schen Anteils der Impedanz maßgeblich.

3.1.1.2 Das Messsystem zur dielektrischen Spektroskopie

Für die vorliegende Arbeit wurde ein *AIS Alpha High Resolution Dielectric Analyzer* [104–107] von der Firma *Novocontrol Technologies GmbH & Co. KG* (im Folgenden kurz *Alpha-Analyzer* genannt) für die dielektrischen Messungen verwendet. Der *Alpha-Analyzer* deckt einen Frequenzbereich von $3 \mu\text{Hz}$ bis 10MHz mit einer relativen Genauigkeit der Frequenz von 10^{-4} ab. Seine hohe Empfindlichkeit von $3 \cdot 10^{-5}$ in $\tan \delta$ [105] ermöglicht auch Untersuchungen von extrem dünnen Polymerschichten [7–9, 58, 71, 108–114]. Zusätzlich ist ein *Quatro Cryosystem*, ebenfalls von *Novocontrol Technologies*, angeschlossen, um die Temperatur durch einen beheizbaren Stickstoffstrom in einem Bereich von -120 bis 500K mit einer relativen Genauigkeit von unter $0,1\text{K}$ zu regulieren.

Das dielektrische Spektrometer

Die Hauptkomponenten des *Alpha-Analyzers* sind ein Frequenz-Antwort-Analysator und ein Impedanzwandler. Ersterer enthält einen Sinusgenerator mit Gleichstromanteil sowie zwei Eingangskanäle für Wechselspannung, so dass einerseits an beiden Kanälen jeweils die Wechselspannungsamplitude und andererseits der Phasenunterschied beider Signale gemessen wird. Der Impedanzwandler besteht aus einem Strom-Spannungs-Wandler mit großer, anpassbarer Reichweite sowie mehreren Referenzkapazitäten. Er befindet sich bei der im vorliegenden Fall benutzten *Alpha-S-Version* direkt über der Probenzelle, um die Kabellänge im Probenstromkreis zu minimieren und somit die Kalibrierung zusätzlicher Komponenten zu vermeiden. Systematisch auftretende parasitäre Einflüsse werden durch

automatische Messungen von Referenzkapazitäten korrigiert.

Temperaturregelung

Zur Temperaturregelung bedient sich das *Quattro Cryosystem* einer Rückkopplungsschleife. Diese berechnet zur Steuerung der Heiz- bzw. Kühlrate ein Regelsignal $\Lambda(t)$ aus der Differenz $\Delta(t) = T_z(t) - T_a(t)$ zwischen der aktuellen Temperatur $T_a(t)$ und dem angestrebten Zielwert $T_z(t)$. Dabei sind ein Proportional-, ein Integral- und ein Differentialglied beteiligt (PID-Regelung)

$$\Lambda(t) \sim \frac{100}{p_{rg}} \left(\Delta(t) + \frac{1}{i_{rg}t} \int_0^t \Delta(t') dt' + d_{rg}t \frac{d}{dt} \Delta(t) \right) \quad (3.9)$$

wobei t die Zeit ist und p_{rg} , i_{rg} , sowie d_{rg} die sogenannten PID-Parameter symbolisieren. Durch sie wird der Einfluss der einzelnen Regelungsglieder auf das Regelsignal $\Lambda(t)$ festgelegt. Für eine schnelle und genaue Regelung ist die Wahl geeigneter Parameter essentiell, weshalb die Kontrolleinheit des Systems eine Funktion zur automatischen Einstellung durch einen Standardalgorithmus beinhaltet. Zusätzliche nichtlineare Steuerungsalgorithmen vermeiden außerdem eine starke Überschreitung der Zieltemperatur. Letzteres soll verhindern, dass große Überschwinger einerseits die Probe der Gefahr einer thermischen Zerstörung aussetzen und andererseits die resultierenden Oszillationen zu übermäßig langen Stabilisationszeiten führen.

3.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Mit dem Rasterkraftmikroskop ist die Untersuchung der Topografie einer Probe auf Nanometer-Skala möglich, indem diese mit einer extrem feinen Messspitze in einem Raster abgetastet wird. Das erlaubt Einblicke in deren Oberflächenstruktur und komplementiert damit die dielektrischen Messungen, die allein die Dynamik des Systems erfassen. Nachfolgend ist der Aufbau und die Arbeitsweise eines Rasterkraftmikroskops kurz erläutert, für eine ausführliche Beschreibung sei wieder auf die Literatur verwiesen [115].

3.1.2.1 Das Rasterkraftmikroskop

Als eine Form des Rastersondenmikroskops, das auf den intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Sonde und Probe basiert, ist das Rasterkraftmikroskop auch zur Charakterisierung von nichtleitenden Oberflächen geeignet (im Gegensatz zum Rastertunnelmikroskop) [115].

Grundlegender Aufbau

Wie bei allen Rastersondenmikroskopen wird die Oberfläche mit einer Messsonde in einem vorgegebenen Raster abgetastet, wobei durch die Verwendung von Piezoaktoren für die laterale Bewegung eine Auflösung auf Nanometer-Skala möglich ist. Theoretisch ließe sich mit diesen sogar eine noch höhere Auflösung erreichen, allerdings limitiert die Ausdehnung der Sonde, meist angegeben durch den Krümmungsradius der Spitze, die laterale Auflösung. Für verschiedene Anwendungen gibt es eine ganze Reihe unterschiedlicher Sonden, üblich für eine reine Charakterisierung der Oberflächentopografie sind Spitzen aus Silizium bzw. Siliziumnitrit. Diese Messspitze sitzt am Ende eines elastischen Tragarmes, dessen vertikaler Abstand zur Probenoberfläche über einen dritten Piezoaktor gesteuert wird, mit dem in dieser Richtung sogar Sub-Nanometer-Auflösung erreicht werden kann.

Technische Spezifikationen

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde ein Rasterkraftmikroskop des Typs *Veeco Dimension 3000 Metrology* von der Firma *Digital Instruments, Veeco Metrology Group* eingesetzt. Zur Charakterisierung dünner Polymerschichten dienen Silizium-Spitzen¹ mit einem Krümmungsradius von < 10 nm, während die Untersuchung vereinzelter Polymerketten mit deutlich feineren Spitzen² (Krümmungsradius ca. 2 nm) erfolgte. Die Tragarme beider Spitzensorten haben eine Federkonstante von ca. 42 N/m sowie eine Resonanzfrequenz zwischen 250 und 350 kHz. Einige Tragarme sind zur Erhöhung ihrer Reflektivität mit Aluminium beschichtet. Die Bildaufnahme ist einerseits durch die tatsächliche Reichweite der Piezoaktoren und andererseits durch die digitale Auflösung der Betriebssoftware be-

¹Es handelt sich bei diesen Messspitzen um den Typ *PPP-NCHR* von der Firma *NanoAndMore GmbH*.

²Für die vereinzelt Polymerketten kamen Messspitzen des Typs *SSS-NCHR* (auch *NanoAndMore GmbH*) zum Einsatz.

stimmt. Beide Komponenten können unabhängig manipuliert und aneinander angepasst werden. So steht lateral eine digitale Auflösung von maximal $512 \cdot 512$ Pixeln zur Verfügung (geringere Auflösungen sind möglich, wurden aber bei den Aufnahmen, die für eine spätere Analyse vorgesehen waren, nicht verwendet). Damit lässt sich eine reale Reichweite der Piezoaktoren von bis zu $100 \mu\text{m}$ je Achse ansteuern, allerdings erhält man mit geringer gewählten Reichweiten (bei gleicher digitaler Auflösung) höhere tatsächliche Auflösungen (reale Auflösung = $\frac{\text{gewählte Reichweite}}{\text{digitale Auflösung}}$). In vertikaler Richtung erreicht der Piezoaktor lediglich ca. $7 \mu\text{m}$ Reichweite, die allerdings mit 32 768 Digitalschritten aufgelöst werden, so dass in dieser Richtung die bereits angedeutete Sub-Nanometer-Auflösung tatsächlich erreichbar ist.

3.1.2.2 Messprinzip

Die prinzipielle Arbeitsweise eines Rasterkraftmikroskops wird anschließend an einem einfachen Betriebsmodus, dem „Constant-Height-Mode“, erklärt. Darauf aufbauend erfolgt die Beschreibung der für diese Arbeit genutzten Betriebsart, des sogenannten „Tapping-Mode“.

„Constant-Height-Mode“

Zur Messung im „Constant-Height-Mode“ muss die Spitze der Oberfläche so nahe sein, dass sie auf den Einfluss attraktiver und repulsiver Wechselwirkungen deutlich reagiert. So führt eine weitere Reduktion des Abstandes zu einer Verstärkung der repulsiven Kräfte, während bei einer Erhöhung die attraktiven Kräfte zunehmen, was in beiden Fällen eine Auslenkung des Tragarms auslöst. Zur Detektion dieser Auslenkungen dient ein Laserstrahl, der von der Oberseite des Tragarms (also der Rückseite der Messspitze) reflektiert, und dessen Reflexion anschließend mit einer Vierquadrantendiode gemessen wird. Während des Abrasterns der Oberfläche reguliert der vertikale Piezoaktor die Höhe des Tragarms so, dass der Laser immer dieselbe Auslenkung zeigt und somit der Abstand zwischen Oberfläche und Spitze konstant bleibt. Das Steuersignal des vertikalen Piezoaktors entspricht dann, in Kombination mit den lateralen Koordinaten, dem topografischen Bild der Probenoberfläche.

„Tapping-Mode“

Im sogenannten „Tapping-Mode“ wird der Tragarm samt Messspitze zu einer Schwingung leicht unterhalb seiner Resonanzfrequenz angeregt. Da die Spitze dabei senkrecht zur Probenoberfläche oszilliert, ist der Abstand entsprechend größer, aber dennoch so gewählt, dass die Oberflächenwechselwirkungen die Schwingung dämpfen und somit die Schwingungsfrequenz beeinflussen. Eine Abstandsänderung zwischen Oberfläche und Spitze führt auch in diesem Fall zu einer Zu- oder Abnahme der Wechselwirkungskräfte. Dies wirkt sich nun allerdings auf die Schwingungsfrequenz des Tragarms aus, deren Änderung detektiert wird und eine entsprechende Regelung des vertikalen Piezoaktors auslöst.

Dieser Betriebsmodus hat gegenüber dem „Constant-Height-Mode“ den Vorteil, dass die Messspitze sich in einer größeren Entfernung zur Probenoberfläche befindet. Dadurch ist die Gefahr reduziert, mit der Spitze die Oberfläche zu berühren, wodurch erstere verunreinigt oder sogar unbrauchbar werden könnte. Darüber hinaus kann man über die zusätzlichen Steuergrößen, nämlich die Amplitude der Schwingungsanregung und den Phasenunterschied von Anregung und eigentlicher Schwingung, weitere Informationen über die Probe gewinnen.

3.1.3 Ergänzende Methoden

Ergänzende Messungen mit den im Folgenden beschriebenen Messmethoden wurden teilweise von Kollegen (Infrarotspektroskopie) und Kooperationspartnern (Ellipsometrie) durchgeführt. Daher sind die Ausführungen lediglich grundlegender Natur.

3.1.3.1 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist ein Verfahren zur berührungs- und zerstörungsfreien Messung der Dicke sowie optischen Eigenschaften von Proben mit einer Schichtanordnung. Als Voraussetzung müssen die charakterisierten Schichten genügend transparent sein, was nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz (Gleichung 3.10 in Abschnitt 3.1.3.2) für ausreichend dünne Schichten gilt. Daher eignet sich diese Methode zur Untersuchung von dünnen Po-

lymerschichten im Nanometerbereich³. Insbesondere grenzt bei der Untersuchung mittels Ellipsometrie prinzipbedingt die Schichtoberfläche an eine Gasphase, ebenso wie bei den dielektrischen Messungen mit nanostrukturierten Elektroden. Dadurch sind die Ergebnisse beider Verfahren direkt vergleichbar, ohne dass man Unterschiede in der Messanordnung beachten muss (eine identische Probenpräparation vorausgesetzt).

Optische Weglängenmessung

Das Verfahren basiert auf der Wechselwirkung eines Lichtstrahls mit dem Probenmaterial, was sowohl die vom Brechungsindex erfassten Einflüsse auf das Licht, als auch Reflexionen an den Grenzflächen zwischen unterschiedlichen Schichten beinhaltet. Dafür wird ein Lichtstrahl bekannter Polarisierung unter einem bestimmten Einfallswinkel auf die Probenoberfläche gerichtet und dessen Reflexion wiederum polarisationsabhängig detektiert. Im Allgemeinen ändert sich aufgrund der Wechselwirkung mit der Probe die Polarisierung des reflektierten Strahls, woraus man Informationen über die entsprechenden Probeneigenschaften gewinnen kann. Im Rahmen dieser Arbeit ist davon vor allem die Dicke der Polymerschicht von Interesse. Die Untersuchung ihrer Temperaturabhängigkeit liefert nämlich über den dadurch abgebildeten thermischen Ausdehnungskoeffizienten Informationen zum Glasübergang, wie der folgende Abschnitt zeigt. Zunächst werden die eigentlichen Messdaten, nämlich die Polarisationsabhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von einfallendem und reflektiertem Strahl, ausgedrückt in den ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ , mit einem Modell angepasst. Dieses optische Schichtmodell (das die vier Komponenten Luft bzw. Argon, Polymer, Siliziumoxid sowie Silizium enthält [8]) berechnet daraus die Schichtdicke d bzw. den Brechungsindex n der Polymerschicht (dafür müssen jedoch die entsprechenden Parameter der anderen Komponenten bekannt sein). Ein solches Vorgehen ist insbesondere bei der im vorliegenden Fall verwendeten spektroskopischen Ellipsometrie (also dem Einsatz einer breitbandigen Strahlungsquelle) von Vorteil, da in diesem Modell die Information vieler Wellenlängen erfasst werden kann. Für die de-

³An dieser Stelle sei noch einmal ausdrücklich erwähnt, dass der Autor selbst die ellipsometrischen Messungen weder durchgeführt noch analysiert hat. Diese Arbeiten unternahm Dr. Michael Erber vom Leibniz Institut für Polymerforschung in Dresden im Rahmen einer Kooperation mit der Arbeitsgruppe, in welcher der Autor die vorliegende Arbeit anfertigte. Die Ergebnisse mündeten in drei gemeinsamen Publikationen [7, 8, 71] und fanden auch Eingang in die Dissertationsschriften von Dr. Michael Erber sowie Emmanuel U. Mapesa.

taillierte Betrachtung, insbesondere der mathematischen Details, sei auf die einschlägige Literatur verwiesen [116].

Von der Schichtdicke zur Glasübergangstemperatur

Um die Glasübergangstemperatur in Polymerschichten mittels Ellipsometrie zu bestimmen, misst man die Dicke einer Schicht in Abhängigkeit von der Temperatur. Solange sich die Schicht im Glaszustand befindet, wächst die Dicke bei steigender Temperatur mit dem entsprechenden thermischen Ausdehnungskoeffizienten (des Glases). Ist deren Glasübergangstemperatur allerdings überschritten, dann befindet sich die Polymerschicht im flüssigen Zustand⁴ und ihre Dickenzunahme ist durch den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeit gegeben. Da dieser größer ist als der des Glaszustandes, zeigt die Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke eine Änderung der Steigung. Die Temperatur dieser oft als „Knick“ (englisch, „kink“) bezeichneten Änderung identifiziert man dann mit dem Glasübergang, die üblicherweise mit der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur gleichgesetzt wird (siehe auch Abschnitt 2.1.2 bzw. Abbildung 2.1).

Das Ellipsometer

Die vorgestellten Ergebnisse wurden mit spektroskopischer Vis-Ellipsometrie, d.h. in einem breiten Wellenlängenbereich (spektroskopisch) des sichtbaren (englisch: „visible“) Lichts, gewonnen. Dafür kam ein Multiwellenlängen-Ellipsometer des Typs *M2000VI* der Firma *J.A. Woolam Co., Inc.* mit einem drehbaren Kompensator zum Einsatz. Es deckt einen Wellenlängenbereich von 370 nm bis 1680 nm ab und ist an eine geschlossene Heizzelle der Firma *INTEC Inc.* angeschlossen. Diese wird während der gesamten Messung mit temperiertem Argon gespült [8].

3.1.3.2 Infrarotspektroskopie

Die Infrarotspektroskopie basiert, ähnlich wie die dielektrische Spektroskopie, auf den Wechselwirkungen zwischen elektromagnetischen Wellen und Materie. Allerdings liegt

⁴Obwohl das Polymer oberhalb der Glasübergangstemperatur aus physikalischer Sicht eine Flüssigkeit ist, zerfließt sie nicht, weil die Viskosität nur allmählich mit steigender Temperatur abnimmt. Die Schicht bleibt trotz der Erwärmung über die Glasübergangstemperatur in ihrer Form erhalten und kann ohne Probleme gemessen werden.

der Spektralbereich bei wesentlich höheren Frequenzen (ca. 10^{11} bis 10^{14} Hz), so dass keine Orientierungspolarisationen (weil diese zu langsam verlaufen), sondern molekulare Schwingungen und Rotationen gemessen werden. Da die Frequenzen solcher Schwingungen charakteristisch für die jeweils zugrunde liegenden Moleküle bzw. Atomgruppen sind, ist die Infrarotspektroskopie eine chemisch spezifische Methode. Dies macht sie sehr wertvoll für die Untersuchung molekularer Bindungen in einem Material⁵.

Molekulare Schwingungen und ihre Wechselwirkung mit elektromagnetischen Wellen

Die Wechselwirkungen zwischen zwei aneinander gebundenen Atomen (das interatomare Potential) in einem Molekül lassen sich näherungsweise auch durch das Modell des quantenmechanischen harmonischen Oszillators beschreiben. Solche System können nur diskrete Zustände (Energieeigenzustände) einnehmen, diese lassen sich in der Born-Oppenheimer Näherung als Produktzustand⁶ aus einem elektronischen und einem Vibrationsanteil ausdrücken. Übergänge zwischen den verschiedenen Vibrationszuständen sind nur möglich, wenn vom System Energie aufgenommen (oder abgegeben) wird, deren Betrag der Energiedifferenz zwischen Anfangs- und Endzustand entspricht (und die quantenmechanischen Auswahlregeln erfüllt sind) [118]. Ist ein solcher Übergang mit einer Änderung des Dipolmoments des Moleküls verbunden, so ist die Anregung einer solchen Schwingung Infrarot-aktiv. Die Wechselwirkung der Dipolmomente von Molekül und elektromagnetischer Strahlung kann dann zur Absorption oder Emission eines Photons führen. Bei einer spektralen Analyse transmittierter elektromagnetischer Strahlung findet man deshalb Absorptionsbanden, deren Frequenzposition spezifisch für das zugrunde liegende interatomare Potential und damit für die Atomgruppe ist.

Die Höhe (bzw. Fläche) einer solchen Absorptionsbande ist nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz proportional zu der vom Licht im Material zurückgelegten Strecke x , zur Konzentration c und zum molekularen Absorptionskoeffizienten α_{abs} der absorbieren-

⁵Der Autor weist darauf hin, dass er die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen mittels Infrarotspektroskopie sowie die zugehörige Datenauswertung nicht selbst durchgeführt hat. Dies wurde von Wilhelm Kossack, einem Kollegen des Autors, im Rahmen einer gemeinsamen Publikation [9] übernommen. Außerdem basieren die folgenden Ausführungen zu den theoretischen Grundlagen wie auch die Beschreibung des Spektrometers auf der Diplomarbeit von Wilhelm Kossack [117].

⁶Produkt zweier Wellenfunktionen.

den Spezies

$$I(x) = I_0 \exp(-\alpha_{abs} x c) \quad (3.10)$$

wobei I_0 die eingestrahelte Intensität darstellt. Der molekulare Absorptionskoeffizient $\alpha_{abs}(\nu)$ (der von der Wellenzahl $\nu = \lambda^{-1}$ abhängt) beruht auf der Wechselwirkung der Strahlung mit dem Probenmaterial, so dass er eine Funktion der Wellenlänge (und in anisotropen Medien sogar der Polarisierung) ist. Er hängt quadratisch von der quantenmechanischen Wahrscheinlichkeit eines Übergangs (die proportional zum Quadrat des Übergangsdipolmoments ist) ab. Die Fläche jeder Absorptionsbande skaliert also mit all diesen molekularen Parametern.

Das Spektrometer

Die Messungen wurden mit einem Infrarot-Spektrometer des Typs *BIO-RAD FTS 6000* durchgeführt. Über das integrierte Infrarot-Mikroskop *UMA 500* ist ein externer Quecksilber-Cadmium-Tellurit-Detektor der Firma *Kolmar Technologies/BIO-RAD* zugeschaltet⁷. Der Detektor stellt eine Art Photodiode dar und wird mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um das thermische Rauschen zu reduzieren. Sein Signal-Rausch-Verhältnis beträgt mehr als 10^3 und er deckt einen Spektralbereich von 700 cm^{-1} bis 8000 cm^{-1} ab.

Als Lichtquelle dient eine Silizium-Carbid-Lampe, deren Intensität oberhalb von 4500 cm^{-1} stark abnimmt. Der Strahlteiler besteht aus einer Kombination aus drei Schichten. Die beiden äußeren bestehen jeweils aus Kaliumbromid, das im Bereich von 400 bis 6000 cm^{-1} einen Brechungsindex von 1,5 besitzt und für Licht transparent ist. Davon umschlossen ist eine Germanium-Schicht, deren Unterschied im Brechungsindex schließlich zur Teilung des Strahls führt.

3.1.3.3 AC-Kalorimetrie

Die AC-Kalorimetrie stellt eine Erweiterung der dynamischen Differenzkalorimetrie dar, mit deren Hilfe Änderungen der Wärmekapazität nicht nur in Abhängigkeit von der Temperatur, sondern auch von der Frequenz ermittelt werden können [119]. Dies erlaubt

⁷Das Spektrometer enthält auch einen internen Detektor, der jedoch aufgrund seiner Bauart ein unzureichendes Signal-Rausch-Verhältnis liefert und daher nicht eingesetzt wird.

detaillierte Einblicke in die zugrundeliegenden molekularen Prozesse.

Temperaturmodulierte Messung der Wärmekapazität

Der Name AC-Kalorimetrie (englisch: „alternating current“, kurz AC) weist auf die Regelung der Heizleistung mittels eines Wechselstromsignals hin. Ein stetiger Anstieg bzw. Abfall der Temperatur, der als Grundlage (wie bei der herkömmlichen dynamischen Differenzkalorimetrie) dient, wird dadurch mit einer Temperaturoszillation von geringer Amplitude überlagert. Dementsprechend kann man die Temperaturänderung der Probe als komplexe Größe beschreiben, so dass auch die daran gekoppelte Wärmekapazität komplexwertig wird. Ihr Realteil spiegelt dann das thermische Energiespeichervermögen der Probe wider, während der Imaginärteil den entsprechenden Verlust darstellt. Tiefergehende Details finden sich in einschlägigen Publikationen [119–121].

Die Untersuchung von (dünnen) Polymerschichten stellt besondere Anforderungen, da die Probenmenge extrem gering und daher das resultierende Messsignal sehr klein ist. Diese Hürde wurde mit der Entwicklung eines Chip-Kalorimeters in der Arbeitsgruppe von Prof. Schick erfolgreich überwunden [119]. Damit konnte die Kalorimetrie, eine ursprünglich nur zur Untersuchung von Volumeneigenschaften geeignete Technik, in die Gruppe der oberflächensensitiven Methoden aufgenommen werden.

Das AC-Kalorimeter

Im Rahmen dieser Arbeit kam ein AC-Chip-Kalorimeter des soeben erwähnten Typs zum Einsatz. Es arbeitet nach der Differenzmethode, d.h. dass die Messsignale von zwei Sensor-Chips, einem mit der Probe und einem leeren, verglichen werden. Die verwendeten Chips des Typs *XEN-39390* stammen von der Firma *Xensor Integration bv* (Niederlande). Sie enthalten eine Siliziumnitrit-Membran von ca. 500 nm Dicke und einer Fläche von $30 \cdot 30 \mu\text{m}^2$, die von verschiedenen Leiterbahnen zum Anschluss der Heizelemente sowie der Temperatursensorik umgeben sind. Die letztgenannten Komponenten sind zum Schutz in einer 700 nm dicken Siliziumoxid-Schicht bedeckt, so dass lediglich die als eigentliche Messfläche dienende Membran freiliegt. Die Probe kann somit ohne Probleme auf den gesamten Sensor-Chip aufgeschleudert werden (Abschnitt 3.4.1.2).

Beide Chips (mit und ohne Probe) sitzen nebeneinander in einer Halterung und werden

von einer Steuereinheit kontrolliert, die mittels eines zusätzlich angeschlossenen Lock-in-Verstärkers die Heizleistung reguliert. Das Kalorimeter kann damit einen Frequenzbereich von 1 Hz bis 10 kHz abdecken. Um die Temperatur dabei ausreichend schnell oszillieren zu lassen (das System beinhaltet nur eine aktive Heizung), sind die Chips von einer Zelle umgeben, die von außen mit flüssigem Stickstoff gekühlt wird. Somit stellt das System ein Gleichgewicht zwischen aktiver Heizleistung und passiver Kühlung ein. Die vergleichsweise starke Kühlung erlaubt eine schnelle Temperaturmodulation bei einer Amplitude von 0,2 K/min. Um die Probe vor chemischer Zersetzung zu schützen, kann die Zelle mit einem inerten Gas (in der vorliegenden Arbeit wurde trockener Stickstoff verwendet) gefüllt werden.

3.2 Datenauswertung

Die Auswertung von Messdaten erfordert meist eine Anpassung mit Modellen, um aus diesen die relevanten Kenngrößen zu ermitteln. Für die soeben vorgestellten Messmethoden werden nachfolgend die Modellfunktionen eingeführt, die im Rahmen dieser Arbeit Anwendung fanden.

3.2.1 Analyse der dielektrischen Messungen

Die Grundlagen der dielektrische Spektroskopie sind in Abschnitt 2.3 näher erläutert und schließen mit der weithin gebräuchlichen Havriliak-Negami-Funktion (Abschnitt 2.3.3.2) ab. Als eine der maßgeblichen Modellfunktionen für die vorgestellten Analysen wird ihre Verwendung sowie die Beschreibung der gewonnenen Informationen mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Abschnitt 2.1.3) im Detail erläutert. Die Kombination dieser beiden Gleichungen erlaubt zudem eine alternative Auswertung. Außerdem ist eine Methode zur Bestimmung des Elektrodenabstands aus der Kapazität dargestellt.

3.2.1.1 Dielektrische Spektren bei verschiedenen Temperaturen

Zunächst wird die direkte Anwendung der Havriliak-Negami-Funktion zur Anpassung dielektrischer Spektren gezeigt. Darauf folgt die Einführung einer Methode zur quantitativen Analyse der Verarbeitung von Relaxationsprozessen und die exemplarische Anpassung

durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung.

Havriliak-Negami-Funktion

Wie schon in Abschnitt 2.3.3.2 dargelegt, ist die Havriliak-Negami-Funktion (Gleichung 2.34) eine empirisch erweiterte Modellfunktion zur Beschreibung der komplexen dielektrischen Funktion in Abhängigkeit von der Frequenz. Sie ist häufig noch um einen Term zur Erfassung der elektrischen Leitfähigkeit (auch Abschnitt 2.3.3.2) ergänzt. Außerdem wird in einigen Fällen ein Hochfrequenzbeitrag einbezogen, um gewisse Effekte der speziellen Elektrodenanordnung zu erfassen (Abschnitt 4.1.2.1). Sofern es die Daten erfordern, sind mehrere Relaxationsprozesse berücksichtigt, so dass die generelle Funktion zur Anpassung an die Daten $\varepsilon''_{fit}(\omega)$ die folgende Form hat

$$\varepsilon''_{fit}(\omega) = \sum_i \Delta\varepsilon_i \frac{\sin \left[\gamma_i \arctan \left(\frac{\sin\left(\frac{\beta_i\pi}{2}\right)}{(\omega\tau_{HN,i})^{-\beta_i} + \cos\left(\frac{\beta_i\pi}{2}\right)} \right) \right]}{\left[1 + 2(\omega\tau_{HN,i})^{\beta_i} \cos\left(\frac{\beta_i\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{HN,i})^{2\beta_i} \right]^{\frac{\gamma_i}{2}}} + a \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega^s} + l \omega^k \quad (3.11)$$

wobei eine Anzahl von i Relaxationsprozessen zugrunde gelegt wird und $\Delta\varepsilon_i$, $\tau_{HN,i}$, β_i und γ_i jeweils die dielektrische Stärke, die Relaxationszeit sowie der symmetrische und asymmetrische Verbreiterungsparameter des i -ten Relaxationsprozesses darstellen, während σ_0 die Gleichstromleitfähigkeit und s deren Anstieg sowie l und k Parameter zur Beschreibung eines Hochfrequenzbeitrages der Silizium-Elektroden sind. Es sei noch einmal betont, dass Gleichung 3.11 den allgemeinen Fall darstellt und üblicherweise all jene Beiträge, die bei einer augenscheinlichen Prüfung nicht in den Daten erkennbar sind, (zunächst) auch nicht in der tatsächlich verwendeten Funktion berücksichtigt sind. So enthält das in Abbildung 3.1a gezeigte Beispiel neben den Beiträgen für Leitfähigkeit und Elektrodenanordnung lediglich einen Relaxationsprozess.

Von den aus Gleichung 3.11 gewonnenen Parametern ist im Rahmen dieser Arbeit vor allem die mittlere Relaxationszeit τ_c (siehe Gleichung 2.37 für die Relation zu τ_{HN}) von Bedeutung, die anschließend weitere Analysen durchläuft. Eine Auswertung der Breite der Relaxationsprozesse erfolgt nicht mittels der (empirisch eingeführten) Verbreiterungsparameter β und γ , sondern anhand eines Vergleichs der Flächen des normierten dielektri-

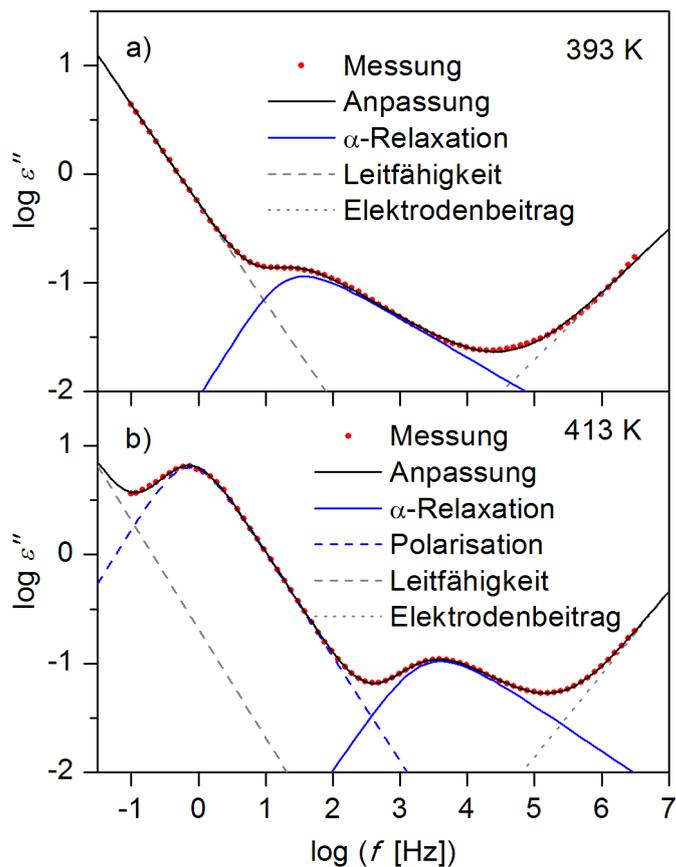


Abbildung 3.1: Beispielhafte Analyse des dielektrischen Spektrums einer ca. 200 nm dicken Poly(2-Vinylpyridin)-Schicht ($M_w = 2250 \text{ kg/mol}$) aufgenommen bei einer Temperatur von 393 K a) bzw. 413 K b). Die Anpassung mit Gleichung 3.11 setzt sich zusammen aus einem Leitfähigkeits- sowie einem Elektrodenbeitrag und einer Havriliak-Negami-Funktion zur Beschreibung der α -Relaxation a) bzw. einem Leitfähigkeits- sowie einem Elektrodenbeitrag und zwei Havriliak-Negami-Funktion zur Beschreibung der α -Relaxation und einer Polarisation b) (jeweils wie angegeben).

schen Verlustes.

Analyse der Verbreiterung anhand der Flächen der Relaxationsprozesse

Für die Auswertung der vereinzelt Polymerketten wird es hilfreich sein, die Verbreiterung der Relaxationsprozesse in Form der zusätzlichen Fläche quantitativ angeben zu können. Die Überlegung dabei ist, dass die Fläche eines Relaxationsprozesses linear mit der Anzahldichte der fluktuierenden Dipole skaliert (Gleichungen 2.21 und 2.28) und somit der Anteil an Dipolen mit abweichender Relaxationsrate bestimmt werden kann. Üblicherweise entspricht die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$ dieser Fläche. In den vorgestellten Experimenten unterliegt diese Kennzahl jedoch aufgrund der speziellen Probenanordnung einer erheblichen Unsicherheit (Abschnitt 4.1.4), so dass ein Zugang auf anderem Wege erforderlich ist. Dafür werden von den dielektrischen Verlustspektren $\epsilon''_{total}(\omega, T)$ (jeweils gemessenen bei der Temperatur T) alle Anteile, die nicht zur α -Relaxation gehören, subtrahiert. Als Grundlage dazu dienen die zuvor mithilfe von Gleichung 3.11 ermittelten Beschreibungen dieser Komponenten. Anschließend erfolgt eine Normierung, indem diese korrigierten Spektren $\epsilon''_{kor}(\omega, T)$ durch den Wert ihres jeweiligen Relaxationsmaximums $\epsilon''_{kor}(\omega_c(T), T)$ dividiert werden ($\omega_c(T)$ entspricht dabei der Position des Maximums bei der Temperatur T)

$$\epsilon''_{kor, norm}(\omega, T) = \frac{\epsilon''_{kor}(\omega, T)}{\epsilon''_{kor}(\omega_c, T)} \quad (3.12)$$

Die korrigierten und normierten Verlustspektren $\epsilon''_{kor, norm}(\omega)$ sind anschließend numerisch zu integrieren, wobei auf eine logarithmische Frequenzachse zu achten ist (die konkrete Basis des Logarithmus ist, sofern immer dieselbe verwendet wird, an dieser Stelle nebensächlich, da ihr Wert lediglich in Form eines Faktors zum Integral beiträgt, der sich im Laufe der Analyse herauskürzen wird)

$$F(T) = \int \epsilon''_{norm}(\omega, T) d \log \omega \quad (3.13)$$

Anhand dieser skalierten Flächenwerte kann nun der α -Relaxationsprozess der vereinzelt Ketten mit demjenigen im „bulk“-Material verglichen werden. Besitzen zwei Relaxationsprozesse dieselbe Form, so sind auch ihre skalierten Flächen identisch, während eine

Verbreiterung einen größeren Flächeninhalt unter der Kurve nach sich zieht. Aufgrund der Proportionalität des Flächeninhalts und der Anzahldichte der zugrundeliegenden fluktuierenden Dipolmomente entspricht die zusätzliche Fläche, die in Folge einer solchen Verbreiterung auftritt, dem Anteil der Dipole, die eine von der Vergleichsverteilung abweichende Relaxationsrate haben. Mit der skalierten Fläche des „bulk“-Materials F_{bulk} als Referenz kann so aus der skalierten Fläche der vereinzelter (bzw. semi-vereinzelter) Ketten F_{iso} der Anteil f_b derjenigen Dipole ermittelt werden, deren Relaxationszeiten nicht der Relaxationszeitverteilung im „bulk“ entsprechen

$$f_b(T) = \frac{F_{iso}(T) - F_{bulk}(T)}{F_{iso}(T)} \quad (3.14)$$

Da es sich um skalierte Werte handelt, dient als Maß die Anzahldichte der mobilen Dipolmomente. Somit repräsentiert f_b den Anteil der mobilen Segmente, deren Dynamik vom „bulk“-Verhalten abweicht. Ob diese Abweichung eine Verlangsamung oder Beschleunigung der Fluktuationen darstellt, wird durch die Lage der Verbreiterung entweder auf der Niederfrequenz- oder auf der Hochfrequenzseite des Maximums angezeigt (Abbildung 3.2).

Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung

Die empirische Vogel-Fulcher-Tammann-Abhängigkeit (Gleichung 2.1) ist bereits in Abschnitt 2.1.3 als charakteristischer Zusammenhang zwischen struktureller Relaxationszeit und Temperatur in glasbildenden Systemen eingeführt worden. Deshalb eignet sie sich zur Identifizierung der strukturellen α -Relaxation und folglich zur Beschreibung von deren Temperaturabhängigkeit. Als Grundlage dienen die Wertepaare aus der mittleren Relaxationszeit τ_c , die mittels der Havriliak-Negami-Funktion (Gleichungen 2.34 bzw. 3.11 und 2.37) aus einem dielektrischen Spektrum extrahiert wird, und der entsprechenden Temperatur T , bei der dieses Spektrum aufgenommen wurde (Abbildung 3.3).

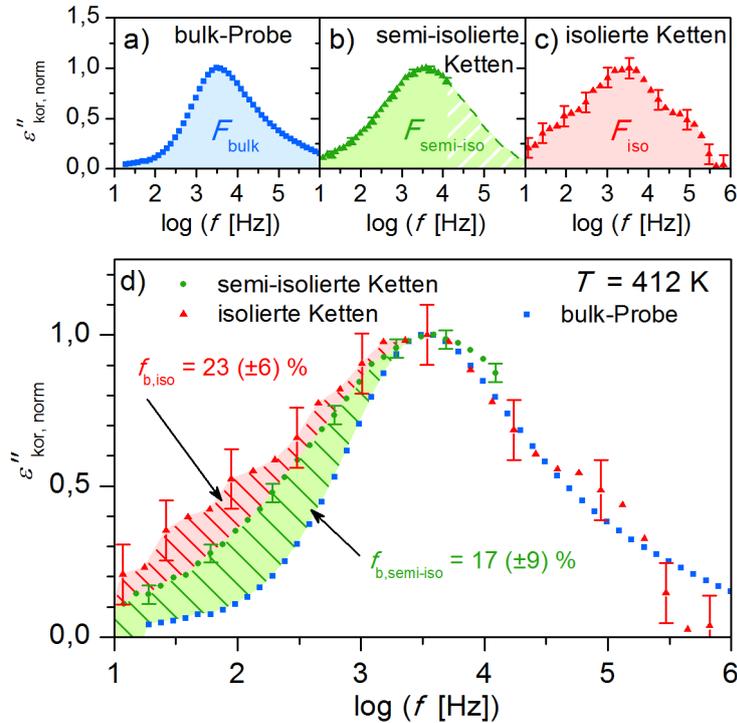


Abbildung 3.2: Die korrigierten und normierten dielektrischen Verlustspektren $\epsilon''_{kor,norm}(f)$ von Poly(2-Vinylpyridin) ($M_W = 2250 \text{ kg/mol}$) im „bulk“-Material a) sowie der semi-vereinzelt b) und vereinzelt Ketten c), jeweils aufgenommen bei einer Temperatur von 412 K, werden zur Ermittlung der Fläche unter dem α -Relaxationsprozess (hell eingefärbte Flächen F_{bulk} , $F_{semi-iso}$ und F_{iso}) integriert. Der hellgrün und weiß schraffierte Bereich bei Frequenzen oberhalb von 10 kHz im Spektrum der semi-vereinzelt Ketten b) ist nach den Daten der vereinzelt Ketten extrapoliert. Die Überlagerung der drei Spektren d) zeigt eine Verbreiterung der Niederfrequenzflanke des Relaxationsprozesses bei den semi-vereinzelt und vereinzelt Ketten gegenüber dem „bulk“-Material (rot bzw. grün schraffierte Flächen), während die Hochfrequenzflanke im Rahmen der experimentellen Unsicherheit unverändert ist. Nach Gleichung 3.14 lässt sich der Anteil f_b dieser Verbreiterungen an der Gesamtfläche des Relaxationsprozesses errechnen. Die Fehlerbalken für die Daten der semi-vereinzelt und vereinzelt Ketten entsprechen einer absoluten Unsicherheit von $3 \cdot 10^{-5}$ in ϵ'' , die experimentelle Unsicherheit der „bulk“-Daten ist somit kleiner als die Symbolgröße.

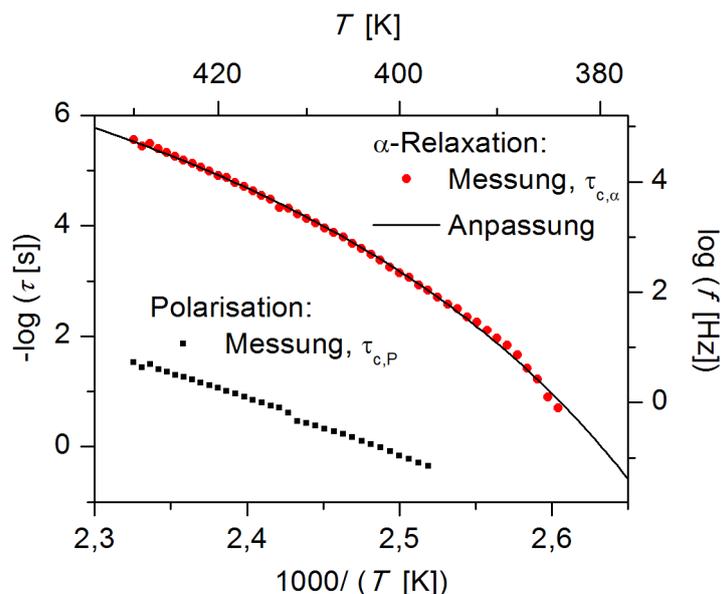


Abbildung 3.3: Beispielhafte Analyse der Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationszeiten τ_c , die aus den dielektrischen Spektren einer ca. 200 nm dicken Poly(2-Vinylpyridin)-Schicht ($M_W = 2250$ kg/mol) ermittelt wurden (Abbildung 3.1). Die Anpassung an die mittlere Relaxationsrate der Segmentdynamik erfolgt mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Gleichung 2.1). Auch die Maximumsposition des Polarisationsbeitrages zeigt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit, allerdings kann sie nicht direkt einer molekularen Größe zugeordnet werden.

3.2.1.2 Beschreibung von Relaxationsprozessen in der Temperaturdarstellung

In einigen Fällen ist es möglich, dass parasitäre Beiträge (wie die elektrische Leitfähigkeit oder der Hochfrequenzbeitrag der Silizium-Elektroden) in der frequenzabhängigen Darstellung des dielektrischen Verlusts $\epsilon''(\omega)$ (bei fester Temperatur) einen Relaxationsprozess überlagern und damit eine verlässliche Auswertung verhindern, während dieser in der entsprechenden temperaturabhängigen Präsentation $\epsilon''(T)$ (bei fester Frequenz) klar zu erkennen ist (Abbildung 3.4). In diesem Fall zeigt das Maximum die charakteristische Temperatur T_c an (bei der Analyse der α -Relaxation wird diese Temperatur mit T_α bezeichnet und, unter Angabe der Testfrequenz, auch dynamische Glasübergangstemperatur genannt). Eine formale Beschreibung des Relaxationsprozesses gelingt dann durch die Verknüpfung der Havriliak-Negami-Funktion $\epsilon''_{HN}(\omega, \tau_{HN})$ (Gleichung 2.34) und der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung $\tau(T)$ (Gleichung 2.1) mittels Gleichung 2.37, wobei die Ersetzung $\tau_{HN} = \tau(T)$ vorgenommen wird

$$\varepsilon''(T) = \Delta\varepsilon \frac{\sin \left[\gamma \arctan \left(\frac{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)}{(\omega\tau_{HN}(T))^{-\beta} + \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right)} \right) \right]}{\left[1 + 2(\omega\tau_{HN}(T))^\beta \cos\left(\frac{\beta\pi}{2}\right) + (\omega\tau_{HN}(T))^{2\beta} \right]^{\frac{\gamma}{2}}} + a \frac{\sigma_{DC}(T)}{\varepsilon_0 \omega^s} \quad (3.15)$$

mit $\tau_{HN}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{-DT_0}{T - T_0}\right)$ und $\sigma_{DC}(T) = \sigma_0 \exp\left(\frac{-D_c T_c}{T - T_c}\right)$

Dabei bezeichnet im ersten Term $\Delta\varepsilon$ die dielektrische Stärke, β und γ die Parameter für symmetrische und asymmetrische Verbreiterung, τ_0 und D sind Konstanten der Vogel-Fulcher-Tammann-Abhängigkeit der charakteristischen Relaxationszeit des Relaxationsprozesses und T_0 ist die zugehörige Vogel-Temperatur. Der zweite Term beschreibt den Leitfähigkeitsbeitrag (deren Temperaturabhängigkeit ebenso einer Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung entspricht [122]) mit der Gleichstromleitfähigkeit im Grenzwert divergierender Temperatur σ_0 , einer Konstante D_c , der Vogel-Temperatur des Leitfähigkeitsprozesses T_c , der Permittivität des Vakuums ε_0 , dem Steigungsexponenten s und dem entsprechenden Parameter zur Einheitenkorrektur a . Da die Temperatur T als unabhängige Variable dient, stellt die Kreisfrequenz $\omega = 2\pi f$ eine weitere Konstante dar. Allerdings ist zu beachten, dass in Gleichung 3.15 für die Parameter $\Delta\varepsilon$, β und γ keine Temperaturabhängigkeit angenommen wird. Diese Annahme gilt jedoch meist nur in einem kleinen Temperaturbereich. Im Falle von $\Delta\varepsilon$ kann man für einfache (unkorrelierte) Systeme einen invers proportionalen Zusammenhang mit der Temperatur herleiten und nachweisen (Abschnitt 2.3.2), der jedoch in Materialien mit ausgeprägten intermolekularen Wechselwirkungen deutlich komplizierter wird und dessen funktionaler Zusammenhang deshalb nicht vorherzusagen ist. Da im Rahmen dieser Arbeit diese Beschreibung nur in kleinen Temperaturbereichen Anwendung findet, sind derartige Ergänzungen verzichtbar.

3.2.1.3 Kapazitive Dickenbestimmung

Da die tatsächliche Messgröße bei der dielektrischen Spektroskopie die Kapazität (bzw. die Impedanz) ist, kann man neben den Materialeigenschaften (in Form der dielektrischen Funktion) auch die beteiligten geometrischen Faktoren extrahieren. Ausgehend von Gleichung 3.1 ist dies insbesondere der Plattenabstand des Kondensators. Wenn man den

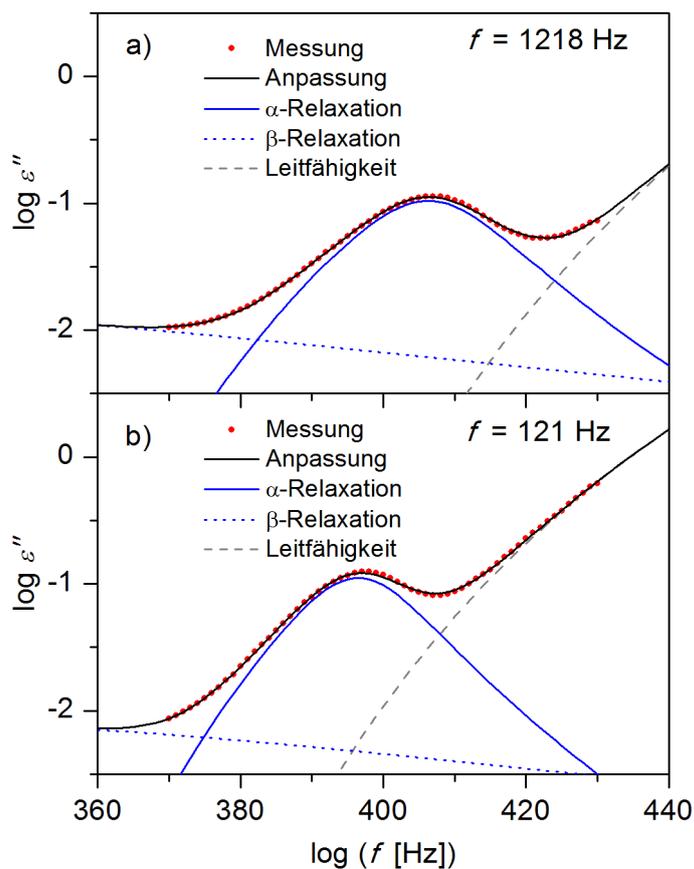


Abbildung 3.4: Beispielhafte Analyse des dielektrischen Verlustes einer ca. 200 nm dicken Poly(2-Vinylpyridin)-Schicht ($M_W = 2250 \text{ kg/mol}$) in der Temperaturdarstellung, aufgenommen bei einer Frequenz von 1218 Hz a) bzw. 121 Hz b). Die Anpassung mit Gleichung 3.15 setzt sich zusammen aus einem Leitfähigkeitsbeitrag und zwei Havriliak-Negami-Funktionen zur Beschreibung der α - und β -Relaxation.

effektiven Wert der dielektrischen Permittivität ϵ' kennt, lässt sich der Plattenabstand d des Probenkondensators aus dem Realteil von dessen Kapazität C' und der Fläche A ermitteln

$$d = \epsilon' \epsilon_0 \frac{A}{C'} \quad (3.16)$$

Bei der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Probengeometrie mit nanostrukturierten Elektroden (Abschnitt 3.4.2) kann man damit zwar nicht die Dicke des Probenmaterials bestimmen, da es den Kondensator nicht vollständig ausfüllt, allerdings lässt sich auf diese Weise eine andere wichtige Information gewinnen. Unter der Annahme, dass der Probenkondensator im Wesentlichen leer bzw. mit Luft gefüllt ist (d.h. $\epsilon' \approx 1$), erhält man nämlich eine Abschätzung für den Elektrodenabstand, so dass man näherungsweise den Füllgrad bestimmen kann. Mithilfe von Ersatzschaltbildern (Abschnitt 4.1.1) ist es dann sogar möglich, die Beiträge der Abstandhalter zu berücksichtigen.

3.2.2 Analyse der Rasterkraftmikroskopaufnahmen

Der Einsatz des Rasterkraftmikroskops in der vorliegenden Arbeit erfüllt mehrere Zwecke, die jeweils einer speziellen Analyse der Topografie bedürfen. Hilfsmittel für alle folgenden Auswertungen ist die frei verfügbare Software *Gwyddion*⁸. Bei den Polymerschichten muss die Oberfläche begutachtet werden, um ein Entnetzen auszuschließen. Das kann auftreten, wenn die Wechselwirkungen der Polymersegmente untereinander gegenüber denen mit dem Substrat favorisiert sind. In der Folge bilden sich Löcher in der Polymerschicht, um die Kontaktfläche zu reduzieren, bis im letzten Stadium das Polymer in vereinzelt großen Tröpfchen vorliegt. Da dann keine geschlossene Schicht mehr vorliegt und insbesondere deren vorgegebene einschränkende Längenskala (nämlich die Schichtdicke) nicht mehr besteht, sind solche Proben für die Untersuchung unbrauchbar und wurden ausgeschlossen. Als quantitatives Bewertungskriterium dient die Oberflächenrauigkeit, die auch zur Charakterisierung anderer Oberflächen, etwa des Substrats, herangezogen wird.

Die zweite Anwendung ist die Bestimmung der Dicke der untersuchten Polymerschichten. Diese stellt das Maß für die räumliche Begrenzung in diesen Proben dar und ist des-

⁸Version 2.25 (GNU General Public License), heruntergeladen von <http://www.gwyddion.net> am 25.07.2011.

halb von Bedeutung für die Einordnung und Interpretation der dielektrischen Ergebnisse. Eine zuverlässige Ermittlung der Schichtdicke erfolgt durch die Umwandlung des Höhenbildes in ein Histogramm. Darüber hinaus ist diese Methode geeignet, um allgemein die Höhe einer beliebigen Struktur zu bestimmen, so dass auch die als Abstandhalter verwendeten Nanostrukturen auf diese Weise überprüft werden.

Der dritten Art der Auswertung, nämlich der Bestimmung des Volumens einzelner Strukturen in einer Aufnahme, kommt bei der Untersuchung vereinzelter Polymerketten, dem letzten Teil dieser Arbeit, eine besondere Bedeutung zu. Weil dabei in größerem Ausmaß systematische Fehler auftreten können, erfolgt die Ermittlung der Volumina mittels drei unterschiedlicher Verfahren. Der anschließende Vergleich zeigt auch entsprechende Tendenzen, die jedoch für die vereinzelteten Ketten noch innerhalb der Fehlergrenzen liegen.

3.2.2.1 Ermittlung der Oberflächenrauigkeit

Als Bewertungskriterium für das Benetzungsverhalten eines Polymers auf einem Substrat, aber auch zur Charakterisierung des Substrats selbst ist die Oberflächenrauigkeit von Bedeutung. Es existieren verschiedene Definitionen der Rauigkeit, von denen in der vorliegenden Arbeit die mittlere quadratische Rauigkeit S_q (englisch, „root mean square roughness“ bzw. „RMS roughness“) verwendet wird. Sie berechnet sich aus den Höhenwerten $z(x_k, y_l)$ der Pixel, wobei x_k der k -te Pixel in x -Richtung und y_l der l -te Pixel in y -Richtung ist

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} [z(x_k, y_l) - \langle m \rangle]^2} \quad \text{mit} \quad \langle m \rangle = \frac{1}{MN} \sum_{k=0}^{M-1} \sum_{l=0}^{N-1} z(x_k, y_l) \quad (3.17)$$

Dabei entspricht $\langle m \rangle$ dem durchschnittlichen Höhenwert des ganzen Bildes und M bzw. N sind die Gesamtpixelanzahl in x - bzw. y -Richtung.

3.2.2.2 Schichtdickenbestimmung

Da die Rasterkraftmikroskopie ausschließlich zur Oberflächencharakterisierung geeignet ist, muss eine Polymerschicht erst vorbereitet werden, damit ihre Schichtdicke zugänglich wird. Die anschließende Analyse lässt sich allerdings auf jegliche Oberflächenstrukturen

anwenden, die eine planparallele Fläche zu einem ebenen Untergrund bilden. Das ermöglicht neben der Dickenbestimmung von Polymerschichten auch eine Charakterisierung der als Abstandhalter eingesetzten Nanostrukturen.

Vorbereitung

Um die Dicke einer Polymerschicht auf einem Substrat mit dem Rasterkraftmikroskop zu messen, ist es notwendig, die Schicht auf einer Teilfläche zu entfernen, so dass das Substrat freiliegt. Das erzeugt eine Stufe zwischen Schicht- und Substratoberfläche, deren Höhe die Schichtdicke repräsentiert. Zum Entfernen der Polymerschicht von einem Teil des Substrats dient in der vorliegenden Arbeit eine Spritzenkanüle aus Stahl, mit der unter leichtem Andruck ein Kratzer in die Schicht geritzt wird (eine Schädigung des Substrats findet dabei nicht statt, wie Abschnitt 3.2.2.2 zeigt). Bei der weiteren Analyse ist zu beachten, dass oft etwas von dem entfernten Material als Grat an der Kante zurückbleibt und einen erhöhten Wall zwischen dem freigelegten Substrat und der eigentlichen Schichtoberfläche bildet (Abbildung. 3.5).

Analyse mit dem Histogramm

Prinzipiell kann die Auswertung der Größe und Höhe von Oberflächenstrukturen, beispielsweise den soeben beschriebenen Stufen, in einer Rasterkraftmikroskopaufnahme mithilfe einer Profillinie geschehen. Dafür wählt man eine Kontur aus dem Bild aus und stellt die entsprechenden Höhenwerte über der Konturlänge dar. Nach ggf. notwendigen Korrekturen, etwa dem Einebnen bestimmter Abschnitte, sind horizontale und vertikale Ausdehnung ablesbar.

Insbesondere bei der Aufnahme von Stufen würde diese Art der Analyse jedoch nur eine einzige Linie des Bildes berücksichtigen und somit eine große Menge der erhobenen Daten aussparen. Deshalb empfiehlt sich eine andere Art der Auswertung, die alle Informationen des Bildes nutzt. Letzteres kann mit einer Umwandlung des Höhenbildes in ein Histogramm erreicht werden, also der Darstellung der Häufigkeit der Bildpunkte mit einem bestimmten Höhenwert über eben diesen Höhenwerten (Abbildung 3.5c). In einem Histogramm bilden demzufolge Flächen, deren Punkte die gleiche Höhe aufweisen und die möglichst groß sind, jeweils ein Maximum. Dieses ist um so schmaler, je weniger

die Höhenwerte der beteiligten Punkte voneinander abweichen. Demzufolge kann man die Höhe der Stufe, die beispielsweise zwischen Schichtoberfläche und Substrat entsteht, durch den Abstand der beiden entsprechenden Maxima bestimmen. Ein weiterer Vorteil dieser Auswertung besteht darin, dass ein typischerweise aufgeworfener Grat an der Kante des freige kratzten Bereichs (Abbildung 3.5b) bei geeignet gewählter Bildgröße nur eine kleine Fläche einnimmt und daher im Histogramm sehr unscheinbar ist.

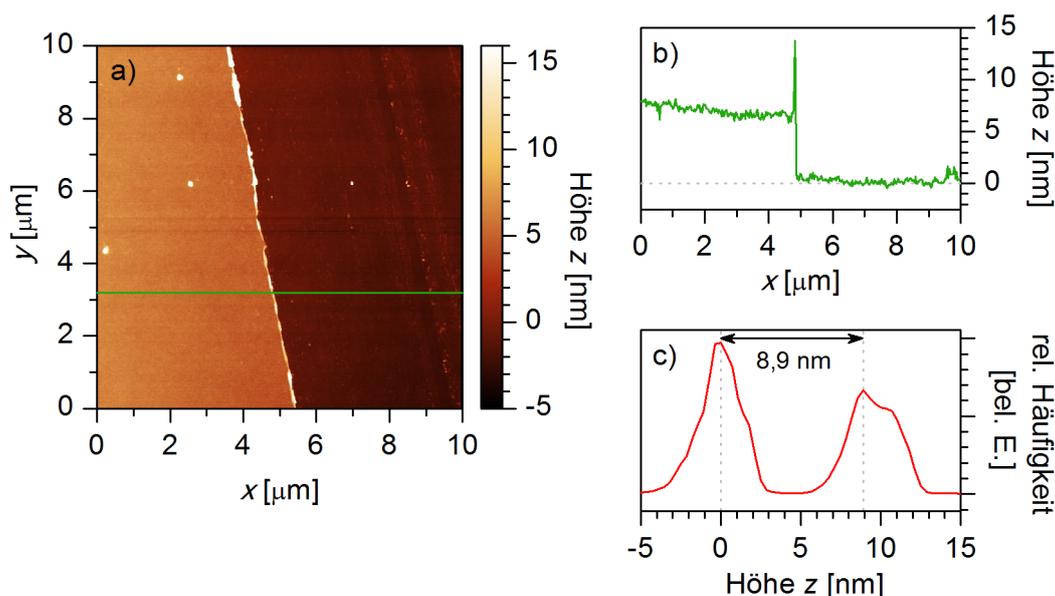


Abbildung 3.5: Höhenbild einer Aufnahme mit dem Rasterkraftmikroskop a) einer dünnen Polymethylmethacrylat-Schicht, die durch den Kratzer mit einer Stahlkanüle angeritzt wurde. Das Höhenprofil b) bietet die Möglichkeit, die Höhe der Stufe an der Kante eines Kratzers zu messen (das gezeigte Profil wurde entlang der grünen Linie in a) aufgenommen). Das Histogramm c) (d.h. die Darstellung der Häufigkeit der vorkommenden Höhenwerte) steigert allerdings die Genauigkeit, da die Information aller Bildpunkte verwendet wird. Die Maxima repräsentieren die Schichtoberfläche bzw. das freige kratzte Substrat. Der Abstand dieser Maxima entspricht der (über den analysierten Bildausschnitt gemittelten) Schichtdicke. Bei den hellen (also erhabenen) Bereichen im Höhenbild, die an der Kante zwischen der Oberfläche der Polymerschicht und der freige kratzten Fläche liegen, handelt es sich um einen Grat (wie auch im Profil ersichtlich ist), der beim Entfernen des Polymers aufgeworfen wird. Der Flächenanteil dieses Grates ist jedoch so gering, dass er im Histogramm kaum feststellbar ist.

Potentielle Fehlerquellen

Die Verwendung von nanostrukturierten Elektroden beinhaltet einen entscheidenden Vorteil bei der Dickenmessung an dünnen Schichten gegenüber herkömmlichen Präparationsmethoden, wie dem Aufdampfen von Elektroden [8, 19–23, 71, 77, 109, 110, 110,

111, 123–139]. In letzterem Fall kann man die Schichtdicke entweder nur abseits der Elektroden mit dem Rasterkraftmikroskop bestimmen [80, 140] oder andererseits mittels der Kapazität und einem zuvor an einer anderen („bulk“-) Probe erhobenen Wert der Permittivität ermitteln [110, 123]. Dabei ist also entweder der Zugang zur eigentlichen Probenfläche verwehrt oder es muss eine Annahme getroffen werden, nämlich dass die Permittivität auch in dünnen Schichten den „bulk“-Wert aufweist, was z. B. aufgrund von Grenzflächeneffekten nicht zwangsläufig gültig sein muss. Demgegenüber ist es möglich, eine nanostrukturierte Gegenelektrode nach der dielektrischen Messung zu entfernen, ohne die Probe zu zerstören. So kann man eine direkte Schichtdickenbestimmung ohne die (ggf. fehlerbehaftete) Annahme weiterer Parameter auf der eigentlichen Probenfläche vornehmen.

Eine verbleibende Fehlerquelle stellt jedoch die Möglichkeit dar, dass man bei der Teilentfernung der Probenschicht (also beim Einritzen) auch etwas Substrat abtragen und somit die Schichtdicke überschätzen würde. Die Beständigkeit des Substrates gegenüber dem Einritzen mit einer Stahlkanüle ist also essentiell für die Zuverlässigkeit dieses Verfahrens. Tatsächlich lassen sich Spuren eines solchen Kratzers auf der Silizium-Oberfläche feststellen, allerdings ist keine Vertiefung messbar (Abbildung 3.6). Stattdessen findet man gewisse Schleifspuren, die statt einer Abtragung der Silizium-Oberfläche eher der Ablagerung von Material und Partikeln, die sich beim Entlangkratzen von der Stahlkanüle lösen, zuzuschreiben sind. Dies zeigt, dass keine nachweisbare Substratschädigung erfolgt und somit die Schichtdickenbestimmung auch keinem daraus resultierenden systematischen Fehler unterworfen ist.

Dickenvariation

Eine wesentlich größere Unsicherheit in der Dickenbestimmung resultiert aus der speziellen Art der Präparation. Die Schichten werden aus einer Lösung auf das Substrat aufgeschleudert (Abschnitt 3.4.1.2), wobei ein Großteil des Lösungsmittels schlagartig verdunstet. Weil das System dabei abrupt aus dem Gleichgewicht fällt, können leicht Unebenheiten auftreten. Diese bleiben dann bestehen, weil die Viskosität ohne das Lösungsmittel stark reduziert ist. Die Schichten weisen daher mitunter eine recht ausgeprägte Variation der Dicke auf, so dass sich die angegebenen Fehlergrenzen vor allem auf solche Uneben-

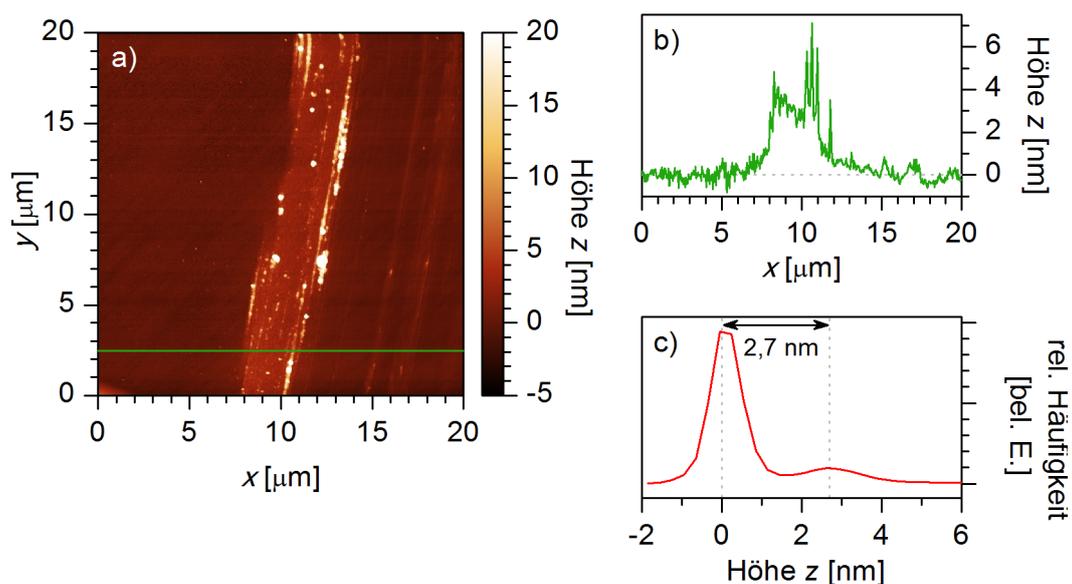


Abbildung 3.6: Höhenbild einer Rasterkraftmikroskopaufnahme von einem unbeschichteten Silizium-Substrat a), das mit einer Stahlkanüle gekratzt wurde wie typischerweise zur partiellen Entfernung einer Polymerschicht. Im Höhenprofil c) (das entlang der grünen Linie in a) aufgenommen wurde), zeigt sich, dass auf einem ca. $5 \mu\text{m}$ breiten Streifen Materialablagerungen zu finden sind. Im Höhenbild sind auch in dem Bereich rechts neben diesem Streifen Spuren des Kratzers erkennbar (nämlich ein orientiertes Relief). Das Profil offenbart jedoch, dass dieser Bereich trotzdem auf derselben Höhe liegt wie die nicht gekratzte Fläche. Auch das Histogramm c) enthält neben dem Maximum, das die Substratebene repräsentiert, nur ein weiteres, sehr kleines Maximum, welches dem Streifen von abgelagertem Material entspricht.

Tabelle 3.1: Dickenwerte einer dünnen Polystyrol-Schicht ($M_W = 1\,103\text{ kg/mol}$), die aus vier verschiedenen Rasterkraftmikroskopaufnahmen (jeweils mit einer Fläche von $20 \cdot 20\ \mu\text{m}$) derselben Probe bestimmt wurden. Die Werte entsprechen dem Abstand der Maxima, die im Histogramm der jeweils zugrunde liegenden Aufnahme das Substrat bzw. die Schichtoberfläche repräsentieren (wie in Abbildung 3.5 dargestellt). Außerdem sind die Halbwertsbreiten der beiden Maxima angegeben.

Bild Nr.	Dicke [nm]	Halbwertsbreite [nm]	
		Schichtoberfläche	Substrat
1	16,2	4,7	2,8
2	25,5	4,8	3,4
3	15,2	4,7	2,3
4	19,8	5,2	1,9
Mittelwert	19	4,8	2,6
Standardabweichung	5	0,2	0,6

heiten beziehen, während der tatsächliche Messfehler sehr klein ist.

Als Beispiel sei hier eine ca. 19 nm dicke Polystyrol-Schicht ($M_W = 1\,103\text{ kg/mol}$) angeführt (Tabelle 3.1). Zur Auswertung der von vier verschiedenen Stellen stammenden Rasterkraftmikroskopaufnahmen dienen wie beschrieben die in Histogramme umgewandelten Höhenbilder. Dabei weisen in allen Histogrammen die Maxima, die die Oberfläche der Polymerschicht repräsentieren, eine Halbwertsbreite von nur $4,8 (\pm 0,2)\text{ nm}$ auf, was einer Variation von $\pm 2,4\text{ nm}$ entspricht. Diese relativ geringe Variation der Schichthöhe bezieht sich jeweils auf den $20 \cdot 20\ \mu\text{m}^2$ großen Bildausschnitt (der in der Regel auch nur zur Hälfte die Schichtoberfläche zeigt, da der übrige Teil die freige kratzte Fläche abbildet) und ist damit sehr lokal. Demgegenüber schwankt der ermittelte Wert der Schichtdicke der Aufnahmen deutlich stärker, die Standardabweichung beträgt 5 nm , was einer relativen Dickenschwankung von ca. 25 % entspricht. Der Fehler in der Dickenangabe von $19 (\pm 5)\text{ nm}$ weist also keine Messunsicherheit im Sinne einer Gerätegenauigkeit aus, sondern die Variabilität der Probe.

3.2.2.3 Volumenbestimmung einzelner Polymer-Knäuel

Anhand der Rasterkraftmikroskopaufnahmen lassen sich auch die Volumina der einzelnen Polymer-Knäuel bestimmen. Dafür kommen aus nachstehenden Gründen verschiedene Verfahren zum Einsatz. In jedem Fall werden die Höhenbilder zunächst mittels folgender

Korrekturfunktionen⁹ in der angegebenen Reihenfolge vorbereitet:

- Linienkorrektur durch Anpassung des Höhenmedians
- Korrektur horizontaler Ritzen
- Einebnen des Bildes, so dass Flächen nach oben zeigen
- Einebnen des Bildes durch Subtraktion der gemittelten Ebene
- Entfernen eines polynomischen Hintergrundes (jeweils Polynom vierten Grades in beide lateralen Richtungen)

Volumenbestimmung nach uniformer Untergrundschwelle

Das erste Verfahren nutzt ausschließlich spezielle Analysefunktionen der Software *Gwyddion*, die auch zur Bildkorrektur eingesetzt wird. Dabei werden alle Punkte, deren Höhenwert über einer ausgewählten Schwelle liegt, maskiert (Abbildung 3.7b). Die Gebiete zusammenhängender maskierter Datenpunkte markieren dann die Objekte für die weitere Analyse. Der Schwellwert soll dabei die Substratrauhigkeit, also deren Spitze-zu-Spitze-Wert abdecken und ist dementsprechend für das gesamte Bild (uniform) festgelegt. Bei dem verwendeten Silizium-Substrat mit einer mittleren quadratischen Rauigkeit von 0,3 nm wird diese Schwelle mit 1,3 nm angesetzt. Als statistische Abweichungen sind jedoch vereinzelte über dieses Niveau hinausragende Spitzen zu erwarten. Um diese zu filtern, schließt man alle Objekte aus, deren Grundfläche kleiner als 381,5 nm² ist, was einem Durchmesser von 22 nm entspricht (Abbildung 3.7c).

Für alle verbleibenden markierten Objekte approximiert man den Untergrund durch eine Laplace'sche Anpassung¹⁰ und bestimmt die Volumina, die jeweils von diesem Untergrund, der Objektoberfläche und der Begrenzung der Maske umschlossen sind (Abbildung 3.7d). Angewandt auf mehrere Oberflächenaufnahmen an verschiedenen Positionen auf derselben Probe liefert dieses Verfahren die Volumina der Knäuel, aus denen dann de-

⁹Die Korrekturfunktionen sind alle in der frei verfügbaren Software *Gwyddion* enthalten und tragen dort die Bezeichnung „correcting lines by matching height median“, „correct horizontal scars (strokes)“, „level data to make faces point upward“, „Level data by mean plane subtraction“, „Remove polynomial background“.

¹⁰Für die Laplace'sche Anpassung des Untergrundes der maskierten Volumina wurde die entsprechende Analysefunktion (Option „Laplacian background basis“ bei der automatischen Extraktion der Volumina) der Software *Gwyddion* verwendet.

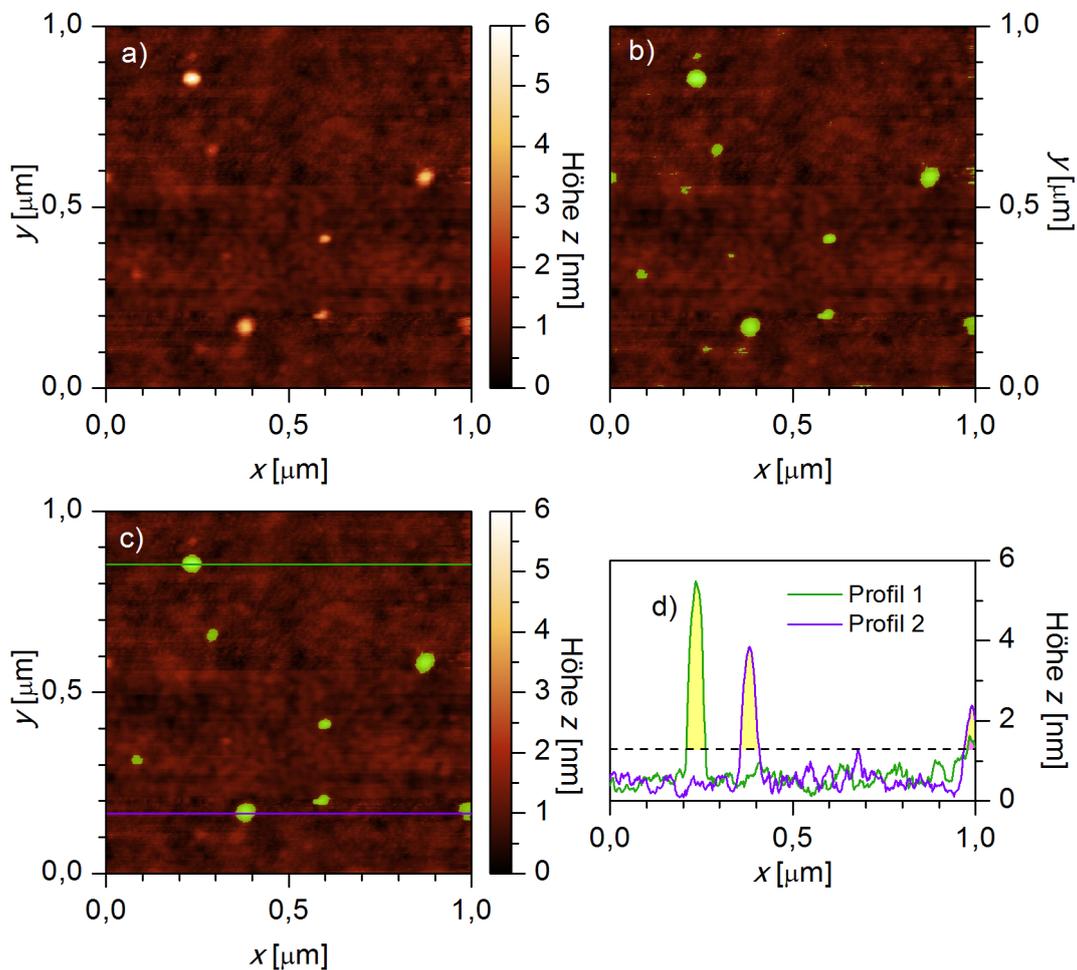


Abbildung 3.7: Höhenbild einer Rasterkraftmikroskopaufnahme von vereinzelt Knäueln aus Poly(2-Vinylpyridin) ($M_w = 2\,250\text{ kg/mol}$) a). Im maskierten Höhenbild b) werden alle Bildpunkte, deren Höhenwerte größer als 1,3 nm sind, mit einer Maske (hellgrüne Flächen) markiert. Die Farbskala der Höhenwerte neben a) gilt ebenso für b). Anschließend müssen sehr kleine maskierte Flächen, die lediglich extreme Erhöhungen des Substrats darstellen, entfernt werden c). Dies geschieht durch die Filterung zusammenhängender maskierter Flächen, deren Grundfläche eine Größe von $381,5\text{ nm}^2$ nicht überschreitet. Anhand einiger Höhenprofile d) ist die Volumenbestimmung dieser maskierten Erhebungen veranschaulicht. Die gezeigten Profile sind entlang der im Höhenbild c) eingezeichneten Linien extrahiert. Dabei entspricht die schwarze gestrichelte Linie dem Schwellwert von 1,3 nm für die Maskierung. Die gelb gefärbten Flächen visualisieren die Volumina, die mit dieser Analyse bestimmt werden. Am rechten Rand von Profil 1 ist eine kleine Erhebung über den Schwellwert (hellrote Fläche) erkennbar, die aufgrund ihrer zu geringen Grundfläche von der weiteren Analyse ausgeschlossen wird.

ren Mittelwert $V_{\text{Knäuel}}$ gebildet wird. Ein potentieller Nachteil dieser Methode ist die Vernachlässigung des Volumenanteils eines jeden Knäuels, der sich unterhalb des Schwellwertes der Maske befindet, so dass die Volumina der Objekte systematisch unterschätzt werden. Um die Größenordnung dieses Fehlers zu beziffern, erfolgt der Vergleich mit zwei weiteren Analysemethoden, die ohne eine uniforme Untergrundschwelle arbeiten.

Volumenberechnung durch Rotationskörper der Halbprofile

Zur Erfassung der vollen Ausdehnung der Knäuel werden aus den Rasterkraftmikroskop-aufnahmen von jedem Objekt vier Höhenprofile ausgelesen. Diese Profile sind jeweils in einem Winkel von 45° zueinander angeordnet, so dass eines in Aufnahme-richtung des Rasterkraftmikroskops liegt (dieses Profil entstammt somit nur einer einzigen Aufnahmelinie), ein weiteres genau senkrecht dazu steht und die verbleibenden beiden die Diagonalen bilden (Abbildung 3.8a bis c). Außerdem müssen die Profile alle den höchstgelegenen Punkt des Knäuels enthalten.

Ein Vergleich der vier Profile desselben Knäuels offenbart eine ausgeprägte radiale Symmetrie (Abbildung 3.8c). Dies rechtfertigt es nun, die Profile an der Position ihrer maximalen Höhe in zwei Teile zu zerlegen (Abbildung 3.8d bis k) und daraus die Volumina der Rotationskörper zu berechnen. Als Rotationsachse dient die vertikale Teilungsachse (z -Richtung), welche durch die Umformung $z = h(x) \rightarrow x = h^{-1}(z)$ zur Achse der unabhängigen Variablen wird, so dass das Volumen gegeben ist durch

$$V_{rot} = \pi \int_{z=0,1 z_{max}}^{z_{max}} f^2(u) du \quad (3.18)$$

wobei $f(u) = h^{-1}(z)$ die Umkehrfunktion von $z = h(x)$ und z_{max} das Maximum von $h(x)$ darstellt. Mit dem Beginn der Integration bei $z = 0,1 z_{max}$ werden die unteren 10% der Knäuelhöhe ausgelassen, um Volumenbeiträge aufgrund der Substratunebenheit auszuschließen. Auf diese Weise erhält man das Objektvolumen als Mittelwert der Volumina, die aus jeweils acht Halbprofilen resultieren. Bei diesem Verfahren macht die Substratfläche einen wesentlich kleineren Anteil aus (nämlich nur den unmittelbar neben dem jeweiligen Knäuel befindlichen Bereich, der in den Höhenprofilen mit auftaucht), so dass auch deren Variation erheblich kleiner ausfällt. Folglich wird das Volumen der Knäuel deutlich

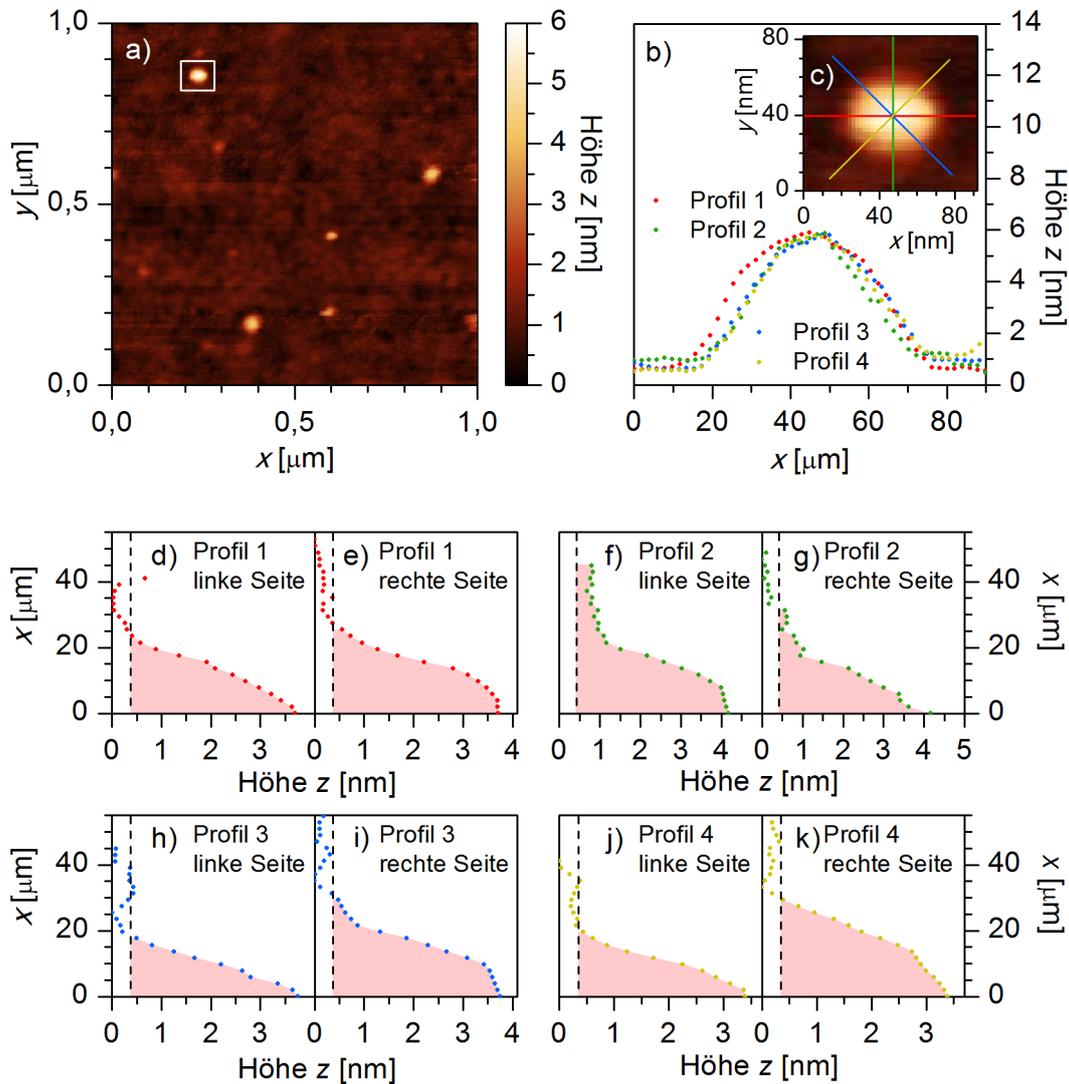


Abbildung 3.8: Höhenbild einer Rasterkraftmikroskopaufnahme von vereinzelt Knäueln aus Poly(2-Vinylpyridin) ($M_w = 2\,250\text{ kg/mol}$) a). Von allen Knäueln werden jeweils vier Höhenprofile b) entlang verschiedener Winkel (1 - in Aufnahmerichtung, d.h. in der Bildhorizontalen, 2 - senkrecht zur Aufnahmerichtung, d.h. in der Bildvertikalen, 3 - diagonal von der linken oberen zur rechten unteren Bildecke, 4 - diagonal von der rechten oberen zur linken unteren Bildecke) extrahiert, wie die farbigen Linien (entsprechend den Farben der Höhenprofile) in der vergrößerten Ansicht eines einzelnen Knäuels c) zeigen. Der vergrößerte Ausschnitt ist im Höhenbild a) durch ein weißes Rechteck markiert. Die vertikal bei ihrem Maximum halbierten Profile d) bis k) (wie angegeben) bilden die Grundlage für die Berechnung der Volumina aus den Rotationskörpern. Dafür sind die laterale und die vertikale Achse vertauscht, um zu veranschaulichen, dass eine Integration entlang der Höhenachse stattfindet, deren untere Grenze 10% der Gesamthöhe des Knäuels (schwarze gestrichelte Linie) entspricht. Die hellrot gefärbten Flächen visualisieren die Volumina, die dabei berechnet werden.

weniger unterschätzt, ist aber andererseits aufgrund der angenommenen Rotationssymmetrie (trotz der Mittelung über acht Profile) von größeren statistischen Schwankungen betroffen.

Volumenermittlung durch Approximation von Kugelsegmenten

Die spezielle Form der Objekte geht sogar über die recht ausgeprägte Rotationssymmetrie hinaus, sie lässt sich nämlich annähernd durch ein Kugelsegment beschreiben. Dies wird später noch von Bedeutung sein (Abschnitt 4.3.1.4), liefert aber an dieser Stelle ein weiteres Verfahren zur Berechnung des Volumens. Dabei sind die Profile mit der Kreisgleichung $r^2 = x^2 + z^2$ mit dem Radius r als freiem Parameter anzupassen. Zur Anwendung (Abbildung 3.9d bis g) wird sie entsprechend umgeformt und um einen linearen Untergrund der Form $mx + n$ erweitert

$$\zeta(x) = z(x) + mx + n \quad \text{mit} \quad z(x) = \begin{cases} z_0 + \sqrt{r^2 - (x - x_0)^2} & , \quad |x - x_0| \leq \frac{s}{2} \\ 0 & , \quad |x - x_0| > \frac{s}{2} \end{cases} \quad (3.19)$$

wobei als weitere freie Parameter die Koordinaten des Kreismittelpunktes (x_0, z_0) hinzukommen. Diese lassen sich auf die charakteristischen Größen des Kreissegments, nämlich dessen Höhe $h = r + z_0$ bzw. die Länge der Kreissehne $s = 2\sqrt{r^2 - (r - h)^2}$, zurückführen. Das Volumen des entsprechenden Kugelsegments ist dann

$$V = \frac{h^2 \pi}{3} (3r - h) \quad (3.20)$$

Damit lassen sich für jedes Objekt ein Mittelwert aus den Volumina der jeweils vier Profile berechnen. Aufgrund der zusätzlichen Anpassung des Untergrundes kann auf das Wegschneiden eines gewissen Volumenanteils verzichtet werden, so dass die resultierenden Mittelwerte im Vergleich zu den beiden vorangegangenen Methoden sehr genau sind. Andererseits ist die Annahme einer sphärischen Form sehr weitreichend und nur zu einem gewissen Grad erfüllt. Dies hat wiederum eine niedrigere Präzision zur Folge, so dass die Standardabweichung höher ist als bei den beiden anderen Verfahren.

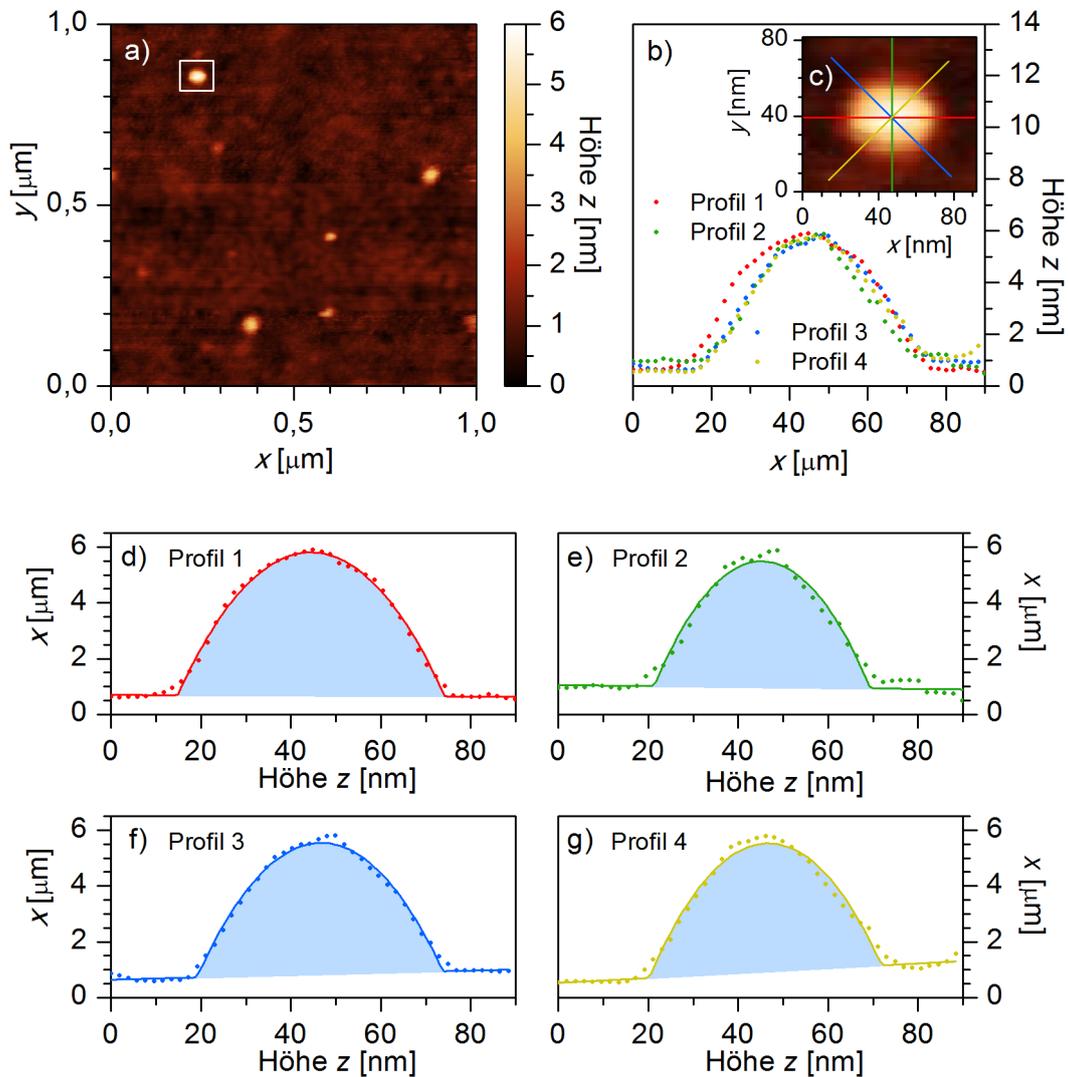


Abbildung 3.9: Höhenbild einer Rasterkraftmikroskopaufnahme von vereinzelt Knäueln aus Poly(2-Vinylpyridin) ($M_W = 2\,250\text{ kg/mol}$) a). Von allen Knäueln werden jeweils vier Höhenprofile b) entlang verschiedener Winkel (1 - in Aufnahmerichtung, d.h. in der Bildhorizontalen, 2 - senkrecht zur Aufnahmerichtung, d.h. in der Bildvertikalen, 3 - diagonal von der linken oberen zur rechten unteren Bildecke, 4 - diagonal von der rechten oberen zur linken unteren Bildecke) extrahiert, wie die farbigen Linien (entsprechend den Farben der Höhenprofile) in der vergrößerten Ansicht eines einzelnen Knäuels c) zeigen. Der vergrößerte Ausschnitt ist im Höhenbild a) durch ein weißes Rechteck markiert. An diese Profile werden dann mittels Gleichung 3.19 Kreissegmente angepasst d) bis g) (farbige durchgezogene Linien). Aus den so gewonnenen Parametern und unter der Annahme, dass dieses Kreissegment den Querschnitt eines Kugelsegments darstellt, lässt sich dann das Volumen berechnen, das durch die hellblau gefärbten Flächen visualisiert ist.

Tabelle 3.2: Experimentell bestimmte mittlere Volumina $\langle \hat{V} \rangle$ der semi-vereinzelten (semi-isolierten) und vereinzelt (isolierten) Polymer-Knäuel für verschiedene Molekulargewichte (in Klammern [kg/mol]) und Kettenverteilungen. Zum Vergleich sind die Ergebnisse von drei unterschiedlichen Analyseprozeduren (die im Detail im Text beschrieben sind) gegenübergestellt. Als Unsicherheit ist jeweils die 1,96-fache Standardabweichung angegeben (dieser Bereich umfasst 95 % der Werte).

Analysemethode	$\langle \hat{V} \rangle$ [nm ³] der jeweiligen Kettenverteilung		
	semi-isoliert (1020)	semi-isoliert (2250)	isoliert (2250)
Uniforme Untergrundschwelle	8850 ± 2500	11 550 ± 3500	2050 ± 500
Rotationskörper der Halbprofile	24 850 ± 13 000	23 650 ± 5600	2600 ± 550
Approximation von Kugelsegmenten	27 250 ± 13 200	24 100 ± 6200	2800 ± 600

Vergleich der Volumina

Tabelle 3.2 fasst die Ergebnisse der drei soeben vorgestellten Verfahren zur Volumenbestimmung der vereinzelt Polymer-Knäuel zusammen. Dabei stellt sich heraus, dass für alle untersuchten Fraktionen die Werte, die einerseits mit der Berechnung von Rotationskörpern und andererseits durch die Approximation als Kugelsegmente, im Rahmen der statistischen Schwankungen übereinstimmen. Demgegenüber sind die mithilfe der uniformen Untergrundschwelle bestimmten Volumina deutlich kleiner, nämlich um bis zu 67 % bei den semi-vereinzelt und ca. 25 % bei den vereinzelt Ketten (die Bezeichnungen semi-vereinzelt und vereinzelt Ketten werden in Abschnitt 4.3.1.2 begründet). Dies ist zu erwarten und, wie bereits beschrieben, eine Folge der Prozedur zur Lokalisation der Knäuel bzw. der Markierung des zu analysierenden Bereichs. Somit stellen diese Werte eine untere Grenze der Volumina dar, während die Ergebnisse der anderen beiden Verfahren als genauer (d.h. näher am tatsächlichen Wert) anzusehen sind.

3.2.3 Verfahren zur Auswertung der ergänzenden Methoden

Im Folgenden sind die verwendeten Analyseverfahren derjenigen Messmethoden dargestellt, die für die vorliegende Arbeit von untergeordneter Bedeutung sind. Wie bereits dargelegt, wurden sie zum Teil von anderen Personen als dem Autor vorgenommen (dies gilt für die Ellipsometrie und die Infrarot-Spektroskopie).

3.2.3.1 Analyse der ellipsometrischen Daten

Zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur mithilfe der Ellipsometrie ist es notwendig, die Position des „Knicks“ in der Temperaturabhängigkeit der Dicke (bzw. des Brechungsindex'), welcher den Übergang vom flüssigen zum glasartigen Zustand kennzeichnet, zu ermitteln. Es existiert ein häufig verwendetes Verfahren mittels linearer Anpassungen, das kurz skizziert wird. Allerdings ist es einigen Problemen unterworfen, weshalb zur Analyse der gezeigten Daten eine alternative Auswertung zur Anwendung kommt, nämlich die Analyse der zweiten Ableitung der temperaturabhängigen Schichtdicke¹¹.

Bestimmung der Glasübergangstemperatur durch lineare Anpassungen

Konventionell passt man die jeweils linear verlaufenden Temperaturabhängigkeiten der Dicke (bzw. des Volumens) mit linearen Gleichungen an und interpretiert dann die Position von deren Schnittpunkt als (kalorimetrische) Glasübergangstemperatur [4, 5, 141–152] (Abbildung 3.10a). Die Resultate dieser Methode können jedoch stark von der Wahl der Grenzen der zugrundeliegenden linearen Anpassungen abhängen und beinhalten damit weitere (verdeckte) Parameter.

Um diesem Problem zu begegnen, wurde eine empirische Gleichung zur Anpassung vorgeschlagen, die zwei lineare Abschnitte mit unterschiedlichem Anstieg durch eine Region des kontinuierlichen Übergangs von regulierbarer Breite verbindet [153]. Allerdings ist auch die Anwendung dieses Verfahrens fragwürdig, weil der thermische Ausdehnungskoeffizient der Flüssigkeit (also oberhalb der Glasübergangstemperatur) nicht linear mit der Temperatur wächst [154]. Stattdessen liegt in diesem Bereich eher eine quadratische Temperaturabhängigkeit vor. Aus diesen Gründen finden diese Methoden in der vorliegenden Arbeit keine Verwendung.

Bestimmung der Glasübergangstemperatur mittels der zweiten Ableitung

Zur Umgehung der soeben erwähnten Probleme kann man sich zunutze machen, dass die Temperaturabhängigkeit der Dicke (bzw. des Brechungsindex') an der Position des

¹¹Die komplette Auswertung der ellipsometrischen Daten wurde, ebenso wie deren Messung und auch die Auswahl der Analysemethodik, von Michael Erber am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden durchgeführt.

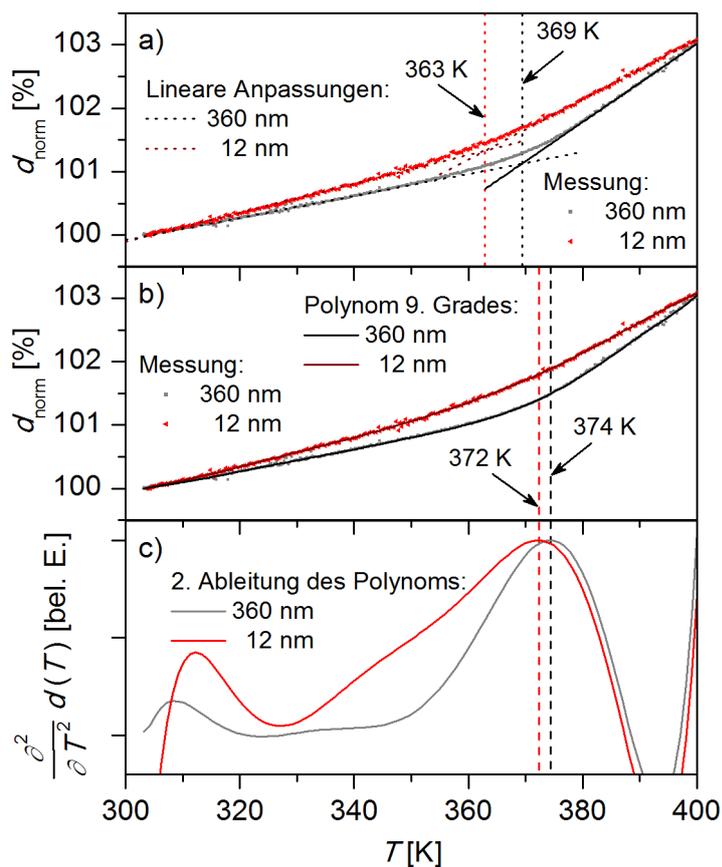


Abbildung 3.10: Temperaturabhängigkeit der ellipsometrisch bestimmten Dicke $d_{\text{norm}}(T)$ (normiert auf den Dickenwert bei einer Temperatur von 305 K) von zwei Polystyrol-Schichten ($M_w = 58,9 \text{ kg/mol}$, Dicken wie angegeben) analysiert mittels konventioneller Anpassung durch lineare Funktionen bei hohen und niedrigen Temperaturen a) sowie durch Anpassung mit einem Polynom neunten Grades b). Aus den (analytisch bestimmten) zweiten Ableitungen c) dieser polynomischen Anpassung $\frac{\partial^2}{\partial T^2} d(T)$ lässt sich die Temperatur, an der sich der thermische Ausdehnungskoeffizient am stärksten ändert, zuverlässig bestimmen.

„Knicks“, also dem (per Konvention definierten) Glasübergang, die größte Änderung des Anstiegs zeigt. Damit lässt sich dieser Punkt in der zweiten Ableitung der Dicke nach der Temperatur leicht identifizieren. Neben dem Verzicht auf modellbasierte Parameter bietet dieses Verfahren auch eine höhere Genauigkeit als die konventionellen Methoden [154, 155]. Aufgrund des teilweise erhöhten Rauschens der Daten dient eine Interpolation mithilfe eines Polynoms neunten Grades zur Glättung (Abbildung 3.10b). Da einerseits die relevante Erscheinung (nämlich der „Knick“) ungefähr in der Mitte des untersuchten Temperaturbereichs liegt und andererseits die Anzahl der Datenpunkte (ca. 300) deutlich höher ist als der Grad des Polynoms, sind Fehler aufgrund des Runge Phänomens¹² [156] vernachlässigbar klein. Im Anschluss an die Interpolation erfolgt mithilfe der Polynomkoeffizienten die analytische Berechnung der zweiten Ableitung, deren Maximumposition den Wert der Glasübergangstemperatur liefert (Abbildung 3.10c).

3.2.3.2 Analyse der Absorptionsbanden im Infrarotspektrum

Im Allgemeinen findet man in einem Infrarot-Spektrum nicht nur die Absorptionen der Probe, sondern auch diejenigen aller anderen Stoffe im Strahlengang. Dies sind insbesondere die starken Absorptionsbanden von gasförmigem Kohlenstoffdioxid und Wasserdampf [157]. Deshalb ist es üblich, zunächst den leeren Strahlengang als Referenzspektrum aufzunehmen und anschließend durch das Probenspektrum zu dividieren. In dem resultierenden Absorptionsspektrum erscheinen die Absorptionsbanden als Maxima, die nach der Subtraktion einer linearen Basislinie (zur Korrektur von Reflexion und Streuung) weiter analysiert werden.

Identifikation der Absorptionsbanden

Im Rahmen des idealen Modells eines gedämpften harmonischen Oszillators beschreibt man die zugehörige Absorptionsbande näherungsweise mit einer Lorentz-Funktion. Tatsächlich erweist sich jedoch die Verwendung von Gauß-Funktionen als passender, weil diese auch inhomogene Verbreiterungen der Absorptionsbanden aufgrund statistischer

¹²Als Runge Phänomen bezeichnet man die Tatsache, dass die Anpassung von nicht-polynomischen Funktionen in einem endlichen Intervall anhand einer endlichen Anzahl von Stützstellen mittels eines Polynoms endlichen Grades insbesondere an den Intervallgrenzen aufgrund von Oszillationen zu erheblichen Abweichungen führt.

Schwankungen des lokalen Potentials¹³ erfassen [158]. Eine Anpassung der Daten mit dieser Funktion (bzw. im Falle von nahe beieinander liegenden Banden auch der Summe entsprechend mehrerer solcher Funktionen¹⁴) liefert als Parameter direkt die Position des Maximums und damit die Wellenzahl der zugrunde liegenden Schwingungsbande (Abbildung 3.11). Aus Referenztabelle [159] kann man auf die zugehörige molekulare Spezies bzw. Atomgruppe schließen.

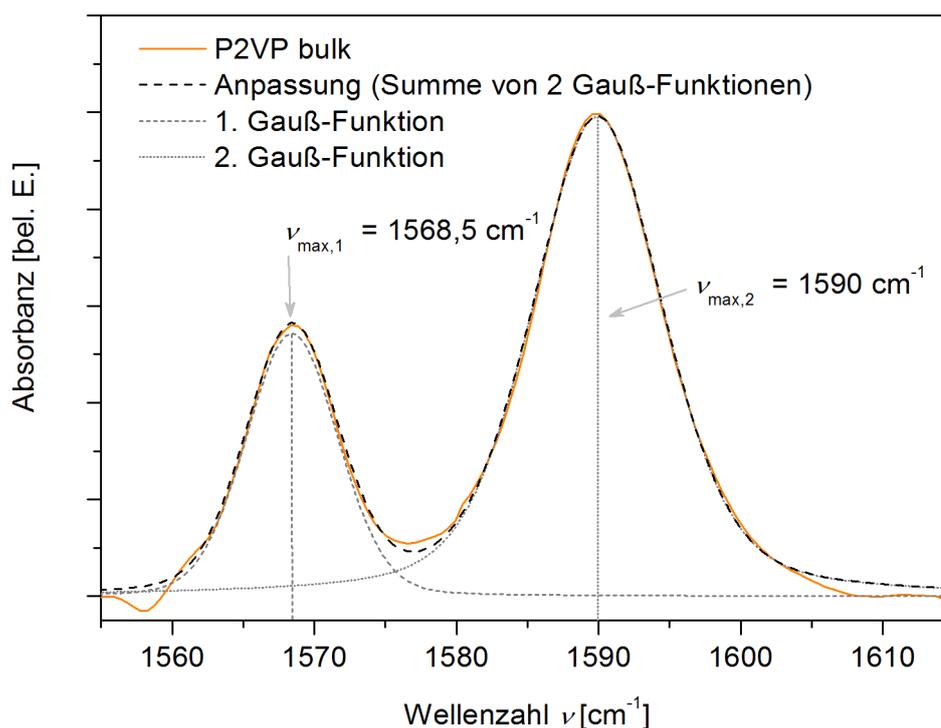


Abbildung 3.11: Infrarot-Absorptionsbanden der Streckschwingung des Pyridin-Rings einer „bulk“-Probe von Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP). Zur Analyse wird das Spektrum mit der Summe zweier Gauß-Funktionen angepasst, so dass die Wellenzahlen der Banden (d.h. der Maxima) als Parameter der einzelnen Gauß-Funktionen extrahiert werden können.

Korrektur von Dichteeffekten

Die Position der Absorptionsbanden ist spezifisch für die molekulare Spezies, da sie Charakteristika des Potentials widerspiegelt, in dem das zugrunde liegende Übergangsdipol-

¹³Dies ist eine extrem vereinfachte Begründung für die Änderung der Linienform, für weiterreichende Erklärungen sei auf die entsprechende Literatur verwiesen [158].

¹⁴Bei mehreren sich überlagernden Banden wird durch diese Analyse implizit angenommen, dass die zugrunde liegenden Oszillatoren nicht miteinander gekoppelt sind und unabhängig voneinander schwingen. Alle so gewonnenen Ergebnisse gelten also nur unter dem Vorbehalt, dass sich das Spektrum als lineare Superposition von unabhängigen Oszillatoren auffassen lässt.

moment entsteht. Demnach können alle Änderungen dieses Potentials die Position der Absorptionsbande verschieben. Neben unterschiedlichen chemischen Umgebungen, deren Identifizierung für die vorliegende Arbeit von Interesse ist, können auch andere Parameter das Potential beeinflussen. Bekannt ist beispielsweise, dass Druckänderungen aufgrund der modifizierten Dichte zu einer Verschiebung der Absorptionsbanden führen [160]. Dies betrifft in der Regel alle Absorptionsbanden des Spektrums in ähnlicher Weise. Vergleichbare Effekte findet man, wenn man Substanzen in nano-poröse Matrizen füllt, da sich aufgrund der geänderten Packung ebenfalls ihre Dichte ändert. Dieser Effekt tritt auch bei einigen hier präsentierten Messungen auf. Um dies zu korrigieren und die Spektren mit den Messungen des „bulk“-Materials außerhalb der Matrix zu vergleichen, werden sie um einen konstanten Wert von $1,5 \text{ cm}^{-1}$ verschoben.

Ermitteln von Konzentrationsverhältnissen

Offensichtlich lässt sich aus den Parametern der Anpassung mit einer Gauß-Funktion auch die Fläche unter der Absorptionsbande berechnen. Wie bereits dargestellt, ist diese proportional zur Dicke des Probenmaterials im Strahlengang, zum Quadrat des Übergangsdipolmoments und zur Anzahldichte (bzw. Konzentration) der zugrundeliegenden molekularen Spezies bzw. Atomgruppe (Abschnitt 3.1.3.2). Hält man in zwei Messungen die ersten beiden Parameter konstant, so spiegelt das Verhältnis dieser beiden Flächen das entsprechende Konzentrationsverhältnis wider. Für das Übergangsdipolmoment findet man im allgemeinen nur dann gleiche Werte, wenn man dieselbe molekulare Spezies betrachtet (d.h., man kann sinnvoll nur die Flächen von Banden identischen molekularen Ursprungs vergleichen). Dabei ist zu beachten, dass bereits Änderungen der intermolekularen Wechselwirkungen die Potentiale der Schwingungen und damit die Absorptionsbanden beeinflussen (genau genommen handelt es sich dann nicht mehr um dieselbe molekulare Spezies). Die Einflüsse der Probendicke sowie der Konzentration auf die Fläche der Absorptionsbanden haben einen gemeinsamen Ursprung. Beide Größen lassen sich nämlich auf die absolute Menge der entsprechenden molekularen Spezies im Strahlengang zurückführen. Insbesondere Matrix-Gast-Systeme bieten daher die Möglichkeit, eine Absorptionsbande der Matrix als Referenz zu verwenden. Damit kann man mehrere Spektren auf ein einheitliches Matrixvolumen normieren und somit direkt Aussagen über die Kon-

zentrationenverhältnisse der Gastspezies treffen, indem man die Flächenverhältnisse von deren Absorptionen in den normierten Spektren ermittelt.

3.2.3.3 Analyse der AC-Kalorimetrie-Messungen

Anstatt die Messgrößen der AC-Kalorimetrie zur Analyse direkt mit Modellfunktionen zu beschreiben, werden die relevanten Parameter teilweise über eine Konstruktion in mehreren Schritten extrahiert. Aufgrund der unterschiedlichen Signalform ist das Vorgehen beim Real- und Imaginärteil der komplexen Wärmekapazität verschieden. Beide Signale liefern jedoch die gleiche Temperatur des (dynamischen) Glasübergangs.

Ähnlich wie bei der dielektrischen Spektroskopie erhält man damit Wertepaare aus mittlerer Relaxationsrate (diese entspricht der Modulationsfrequenz der Temperatur) und korrespondierender Temperatur, so dass prinzipiell auch eine Auswertung mithilfe der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Gleichung 2.1) möglich ist. Da die Probenpräparation jedoch nur eingeschränkt gelang (siehe Abschnitt 3.4.5.3), kam diese Analyse nicht zum Einsatz, so dass die ermittelten Werte lediglich als Referenz für die dielektrischen Daten dienen.

Bestimmen der Stufenposition des Realteils der komplexen Wärmekapazität

Der Realteil der komplexen Wärmekapazität (bzw. der Realteil der Heizspannung, die die entsprechende dazu proportionale Messgröße darstellt) zeigt in seiner Temperaturabhängigkeit am Übergang zwischen dem glasartigen und dem flüssigen Zustand eine Stufe (Abbildung 3.12a), vergleichbar mit dem entsprechenden Signal bei der herkömmlichen dynamischen Differenzkalorimetrie. Auch die Auswertung ist daher vergleichbar. Zunächst werden die linearen Bereiche des Signals vor bzw. hinter der Stufe durch lineare Gleichungen angepasst. Anschließend wird die Winkelhalbierende durch den Kreuzungspunkt dieser beiden Geraden gebildet (bzw. falls diese beiden parallel verlaufen, die exakt dazwischen liegende Gerade). Der Schnittpunkt dieser konstruierten Geraden mit der gemessenen Kurve kennzeichnet dann die Temperatur des (dynamischen) Glasübergangs (bei der Frequenz, mit der die Temperatur moduliert wurde).

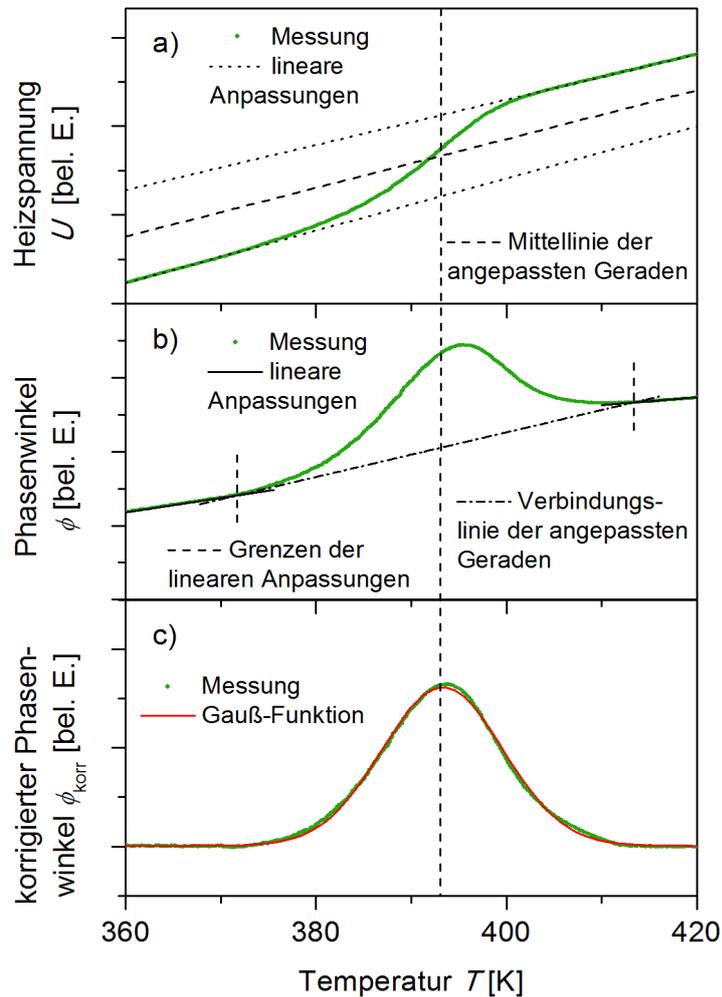


Abbildung 3.12: Realteil der Heizspannung U bei der Messung einer 270 nm dicken Polystyrol-Schicht ($M_W = 1103 \text{ kg/mol}$) mittels AC-Kalorimetrie, aufgenommen bei einer Frequenz von $f = 80 \text{ Hz}$ während des zweiten Heizzyklus' a). Die dynamische Glasübergangstemperatur entspricht dem Schnittpunkt der gemessenen Heizspannung mit der Mittellinie der beiden Geraden, die jeweils in den Bereichen bei hohen und niedrigen Temperaturen an die Daten angepasst werden. Der Phasenwinkel der komplexen Heizspannung ϕ ist aus technischen Gründen mit deren Realteil überlagert b), so dass dies vor der eigentlichen Analyse korrigiert werden muss. Dies erfolgt durch die Anpassung der Bereiche bei hohen und niedrigen Temperaturen mit linearen Funktionen. Nach der Subtraktion dieser beiden Geraden sowie der direkten Verbindungsline zwischen den Anpassungsbereichen (gepunktete Linie zwischen den kurzen gestrichelten Markierungen) vom gemessenen Phasenwinkel erhält man den korrigierten Phasenwinkel ϕ_{korr} c). Die Position des Maximums von letzterem, die die dynamische Glasübergangstemperatur kennzeichnet, lässt sich dann aus der Anpassung mit einer Gauß-Funktion bestimmen.

Ermitteln der Maximumsposition des Imaginärteils der komplexen Wärmekapazität

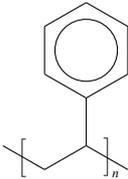
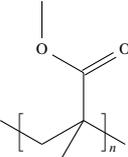
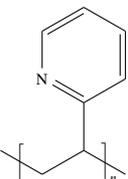
Die Erfassung des Imaginärteils der komplexen Wärmekapazität erfolgt über den Phasenwinkel von Real- und Imaginärteil der Heizspannung. Aus technischen Gründen ist diese Messgröße, die eigentlich lediglich ein Maximum an der Position des Übergangs vom glasartigen in den flüssigen Zustand zeigen sollte, zusätzlich mit dem Realteil (also der entsprechenden Stufenfunktion) überlagert (Abbildung 3.12b). Deshalb muss diesbezüglich zunächst eine Korrektur vorgenommen werden. Dafür passt man die linearen Abschnitte vor bzw. hinter dem Maximum mit linearen Gleichungen an und konstruiert die verbindende Gerade zwischen den beiden Punkten, an denen die Messkurve infolge des Maximums jeweils von den angepassten Geraden abzuweichen beginnt. Jede dieser drei Geraden wird anschließend im entsprechenden Bereich von den Messdaten subtrahiert (d.h. die beiden angepassten Geraden jeweils vor bzw. hinter dem Maximum bis zu den Punkten, ab denen die dritte Gerade konstruiert wurde; letztere ist wiederum nur zwischen diesen Punkten zu subtrahieren). Nach dieser Prozedur erhält man den korrigierten Phasenwinkel, der anschließend mit einer Gauß-Funktion angepasst wird (Abbildung 3.12c). Die Position des Maximums ist dann den Parametern dieser Anpassung zu entnehmen und entspricht der (dynamischen) Glasübergangstemperatur (bei der zur Temperaturmodulation verwendeten Frequenz).

3.3 Probenmaterial

Untersucht werden synthetische Homopolymere von vergleichsweise einfacher chemischer Struktur. Dies umfasst Polystyrol sowie Polymethylmethacrylat bei der Untersuchung dünner Schichten und Poly(2-Vinylpyridin) im Falle der vereinzelt Knäuel. Tabelle 3.3 fasst die charakteristischen Parameter dieser Polymere sowie deren Strukturformeln zusammen. Es handelt sich um amorphe Materialien, die keine Kristallisation zeigen, weshalb ohne Einschränkung der Glasübergang beobachtet werden kann.

Für die dielektrischen Untersuchungen ist zudem das Vorhandensein eines Dipolmoments und dessen Größe von entscheidender Bedeutung. Nur wenn das Material überhaupt Dipole enthält, ist es auch für die dielektrische Spektroskopie sichtbar und die Intensität des Messsignals steigt mit der Größe des Dipolmoments (Abschnitt 2.3.2). Aufgrund

Tabelle 3.3: Chemische Struktur und charakteristische Eigenschaften der untersuchten Polymere Polystyrol (PS), Polymethylmethacrylat (PMMA) und Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP). Angegeben ist das mittlere Dipolmoment eines Segments $\langle \mu_{\text{Segment}} \rangle$, das massengemittelte Molekulargewicht M_W , der Polydispersitätsindex PDI sowie die mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC) bestimmte Glasübergangstemperatur T_g .

Polymer	chem. Struktur	$\langle \mu_{\text{Segment}} \rangle$ [D]	M_W [kg/mol]	PDI	T_g (DSC) [K]
PS		0,6 ¹ [161]	58,9	1,03	373 ± 1
			319	1,01	375 ± 1
			749	1,10	375 ± 1
			1103	1,14	376 ± 1
			8090	1,17	376 ± 1
PMMA		1,41 ² [162]	350	1,05	393 ± 1
P2VP		1,9 [163]	23,5	1,15	375 ± 1
			1020	1,33	371 ± 1
			2250	1,49	375 ± 1

¹ bei 38,4°C

² bei 40°C

ihre chemischen Struktur weisen die einzelnen Segmente aller untersuchten Polymere ein Dipolmoment auf, wobei Polystyrol mit 0,6 D [161] das kleinste besitzt. Obwohl es damit eigentlich nicht die erste Wahl für eine dielektrische Studie darstellt, kam Polystyrol wegen seiner herausragenden Stellung in der Literatur (Abschnitt 4.2.3) als meist untersuchtes Polymer bezüglich des Glasübergangs in dünnen Schichten als Probenmaterial zum Einsatz (Abschnitt 4.2.1).

Das Dipolmoment von Polymethylmethacrylat ist mit 1,41 D [162] bereits etwas größer, was auch eine erhöhte Affinität zu polaren Oberflächen bedeutet. Auf unpolaren Substraten zeigt dieses Polymer hingegen keine spezifischen Wechselwirkungen mit der Oberfläche, so dass mit dem Wechsel von polaren zu unpolaren (d.h. von hydrophilen zu hydrophoben) Substraten deren Einfluss untersucht wird (Abschnitt 4.2.2).

Poly(2-Vinylpyridin) hat von den untersuchten Polymeren das größte Dipolmoment mit 1,9 D [163] und ist damit für die Untersuchung kleinster Materialmengen, wie sich in dieser Arbeit an Messungen vereinzelter Polymer-Knäuel zeigt, am besten geeignet. Somit hat es, ähnlich wie Polymethylmethacrylat, eine hohe Affinität zu polaren Oberflä-

chen, was durch Messungen mittels Infrarotspektroskopie auch nachgewiesen wird (Abschnitt 4.3.3).

3.4 Probenpräparation

Der folgende Abschnitt beschreibt die Herstellung der Proben und beleuchtet insbesondere die Details, welche unabdingbar für erfolgreiche Messungen an extrem geringen Materialmengen von bis zu wenigen Nanogramm sind. Eine zentrale Position nimmt dabei die Präparation von Probenkondensatoren mit einem extrem kleinen Plattenabstand bis zu 40 nm ein.

3.4.1 Präparation dünner Polymerfilme und vereinzelter Polymerknäuel

Der Plattenkondensator als Messinstrument ist prädestiniert für die Untersuchung von Polymeren, die auf einem Substrat abgelegt sind, sei es als dünne Schicht oder als vereinzelte Knäuel. Dabei muss die untere Elektrode, die gleichzeitig als Substrat für die Probe fungiert, und ebenso die Gegenelektrode in mehrerer Hinsicht hohe Ansprüche erfüllen. Darüber hinaus bedarf es allerdings noch weiterer Vorkehrungen während der Präparation, die im Folgenden beschrieben sind.

3.4.1.1 Das Substrat

Vielfältige Anforderungen sind an das Substrat gestellt. Es muss prinzipiell eine hohe elektrische Leitfähigkeit besitzen, um optimal als Elektrode zu fungieren. Außerdem ist eine extrem niedrige Oberflächenrauigkeit im Sub-Nanometer-Bereich notwendig. Das gilt vor allem für die Untersuchung vereinzelter Polymer-Knäuel, damit diese mit dem Rasterkraftmikroskop detektiert und von der Substratrauhigkeit unterschieden werden können. Allerdings ist auch für dünne Schichten ein möglichst ebenes Substrat erstrebenswert, weil es zu einer wohldefinierten Geometrie und einer bestmöglichen Homogenität des elektrischen Feldes führt. Zusätzlich erweist sich eine hohe mechanische Biegefestigkeit als vorteilhaft.

Charakterisierung

In einer langjährigen Entwicklungszeit haben sich kommerziell erhältliche¹⁵, hoch dotierte Silizium-„wafer“ als Elektrodenmaterial bewährt¹⁶. Abbildung 3.13 zeigt eine Rasterkraftmikroskopaufnahme der Oberfläche einer Silizium-Elektrode, während Tabelle 3.4 die Spezifikationen der verwendeten „wafer“ zusammenfasst. Die extrem ebene Vorderseite weist mindestens eine 1 – 2 nm dicke natürliche Siliziumoxid-Schicht auf, zur Minimierung von potentiellen elektrischen Kurzschlüssen aufgrund von leitfähigen Verunreinigungen sind die meisten Elektroden jedoch mit einer thermisch oxidierten Schicht von ca. 30 nm Dicke versehen. Eine mechanische Verbindung zwischen einer Silizium-Elektrode und einem Metallkontakt besitzt einen hohen elektrischen Widerstand ($> 1 \text{ k}\Omega$), weil sich durch den abrupten Übergang von Halbleiter zu Metall eine Art Schottky-Kontakt bildet. Da dessen Charakteristik die eigentliche Probensignatur im dielektrischen Signal überdecken kann [164], ist die Rückseite der Silizium-Elektroden, an der die Kontakte zum Spektrometer angelegt werden, mit einer Aluminium-Schicht bedampft. Das Aluminium gewährt einerseits einen guten elektrischen Kontakt bei einer mechanischen Verbindung mit anderen Metallteilen, andererseits diffundiert es tief in das Silizium und sorgt damit für eine breite Übergangszone zwischen dem metallischen Aluminium und dem Halbleiter Silizium und minimiert somit den Schottky-Effekt [164].

Reinigung

Ein zentraler Aspekt bei der Realisierung von Probenkondensatoren mit einem Plattenabstand von nur einigen hundert Nanometern oder sogar weniger ist die Reinigung aller Komponenten. Schon kleinste Staubpartikel, von denen normale Raumluft ca. 10^6 m^{-3} enthält, stören eine solche Messung, da der angestrebte Plattenabstand nicht realisiert werden kann (Abschnitt 3.5.3). Um das zu vermeiden, sind ausführliche Reinigungsprozeduren erforderlich.

Während der Erstellung dieser Arbeit kamen dafür zwei unterschiedliche Verfahren zum

¹⁵Von der Firma *microFAB* aus Bremen.

¹⁶Die Entwicklung wurde maßgeblich von Prof. Friedrich Kremer und Dr. Anatoli Sergeji vorangetrieben [110, 114]. Im Rahmen dieser Arbeit fanden unter Beteiligung von Prof. Friedrich Kremer noch diverse Verfeinerungen statt, wie beispielsweise eine Reduktion der Höhe der Abstandshalter (Abschnitt 3.4.2) und eine Anpassung der Elektrodenabmessungen.

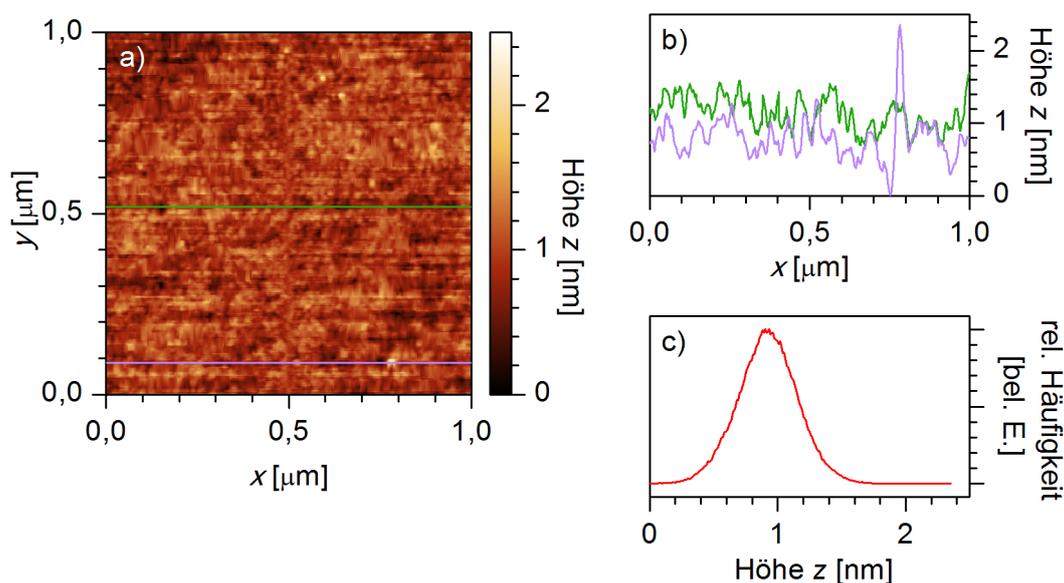


Abbildung 3.13: Rasterkraftmikroskopische Aufnahme der Oberfläche einer Silizium-Elektrode a) sowie ein Höhenprofil b), das entlang der Linien in a) aufgenommen wurde und ein Histogramm der gesamten Aufnahme c).

Tabelle 3.4: Spezifikationen der verwendeten Silizium-Elektroden.

Eigenschaft	Wert	Einheit
des „wafer“	625 ± 25	μm
Dicke der nativen Oxidschicht	$1,5 \pm 0,5$	nm
der thermischen Oxidschicht	30 ± 1	nm
der Aluminiumschicht	200 ± 20	nm
mittlere quadratische Rauigkeit	$< 0,5$	nm
spezifischer Widerstand	$< 3 \cdot 10^{-3}$	Ωcm
Konzentration der Fremdatome ¹	$> 2,5 \cdot 10^{19}$	cm^{-3}
Dotierung	n	
Fremdatome	As bzw. Sb	
Kristallachse	100	

¹ Die Konzentration der Fremdatome ist mithilfe eines *Resistivity & Mobility Calculator* (<http://www.cleanroom.byu.edu/ResistivityCal.phtml>, 03.07.2014) auf Grundlage des spezifischen Widerstandes für eine Arsen-Dotierung berechnet.

Einsatz. Die erste beginnt mit einem Spülgang der Silizium-Elektrode in Aceton, um den Schutzlack¹⁷ von der Oberfläche grob zu entfernen. Dieser Lack schützt die Oberfläche der Elektrode vor Splittern, die beim Zerteilen bzw. Zersägen der Silizium-„wafer“ in Stücke von zweckmäßiger Größe (ca. $4 \cdot 10 \text{ mm}^2$) entstehen. Anschließend wird die Elektrode mit einem Stickstoffstrahl trocken geblasen. Es folgen zwei Reinigungsgänge im Ultraschallbad, zuerst für 30 s in Aceton, danach noch einmal solange in Dichlormethan. Nach jedem Bad erfolgt eine Trocknung mit dem Stickstoffstrahl.

Diese Art der Reinigung wurde bei der Untersuchung dünner Schichten von Polystyrol und Polymethylmethacrylat verwendet (Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2). Sie beinhaltet jedoch eine gewisse Anfälligkeit für Kontamination mit Partikeln in der Größenordnung von mehreren hundert Nanometern bis einigen Mikrometern. Je nach Schichtdicke können bei solchen Messungen derartige Verunreinigungen in einem gewissen Maß toleriert werden, sofern der Plattenabstand nicht übermäßig beeinträchtigt¹⁸ ist und kein Leitfähigkeitsbeitrag entsteht. Zur Messung vereinzelter Polymer-Knäuel war allerdings eine Weiterentwicklung notwendig.

Eine mögliche Quelle für die Partikelkontamination ist vermutlich die Behandlung im Ultraschallbad, bei der sich unter anderem Splitter von den Kanten der Silizium-Elektroden lösen. Der Reinigungseffekt beruht auf den erzeugten Kavitationsblasen, die bei ihrer spontanen Entstehung bzw. bei ihrer Implosion Verunreinigungen von der Oberfläche ablösen. Beinhaltet allerdings das Flüssigkeitsbad selbst Verunreinigungen, wie beispielsweise bereits abgelöste Splitter vom Elektrodenrand, dann können diese durch die Kavitationsblasen wieder an die Oberfläche geschleudert werden und daran haften bleiben. Aus diesem Grund wurde das Ultraschallbad in der zweiten Reinigungsprozedur, die bei den Experimenten mit Polymer-Knäueln zur Anwendung kam (Abschnitt 4.3), nicht mehr verwendet.

Da bei der Messung vereinzelter Polymer-Knäuel auch geringste organische Reste auf dem Substrat störend wirken, erfolgt im Anschluss an die anfängliche Spülung mit Ace-

¹⁷Zum Schutz der Elektroden-Oberflächen wurde der Photolack *ma-N 1407 Negativ-Phototresist* der Firma *micro resist technology GmbH* aufgetragen, ohne diesen jedoch im Anschluss thermisch oder durch UV-Einstrahlung auszuhärten.

¹⁸Ausschlaggebend dafür, ob eine Probe trotz solcher Verunreinigungen verwertbare Ergebnisse liefern kann, ist die Signalstärke des eigentlichen Probenmaterials.

ton (ohne Ultraschallbad) eine fünfminütige Plasmabehandlung¹⁹. Abschließend wird die Oberfläche mit einem Strahl von überkritischem CO₂ gereinigt, welches durch eine Düse entspannt wird, so dass sich kleine CO₂-Eiskristalle bilden. Von dem umgebenden Gasstrom transportiert stoßen diese Eiskristalle potentielle Verunreinigungen von der Oberfläche. Da der kalte Gasstrom und das Schmelzen des CO₂-Eises das Substrat stark abkühlen, liegt es währenddessen auf einer Heizplatte bei 150 °C, um die Kondensation von Wasser zu verhindern. Diese Prozedur bewirkt eine wesentlich gründlichere Reinigung der Oberfläche, so dass deutlich häufiger Elektrodenabstände im erwarteten Bereich (also einem Wert nahe der Höhe der Abstandshalter) erreicht werden.

Oberflächenmodifikation

Um den Einfluss der Wechselwirkung zwischen Substrat und Polymer zu untersuchen (Abschnitt 4.2.2), ist eine Variation der Oberfläche notwendig. In Gegenwart von Sauerstoff bildet Silizium eine oberflächliche Oxidschicht aus [165], die mit terminalen Hydroxyl-Gruppen besetzt ist [166]. Dadurch besitzen die Silizium-Elektroden natürlicherweise eine hydrophile Oberfläche. Zur Modifikation dieser Eigenschaft bedient sich die vorliegende Arbeit zweier unterschiedlicher Beschichtungen. Zum einen erzeugt das Aufdampfen von Gold eine leicht hydrophobe Oberfläche. Im vorliegenden Fall ist eine Goldschicht von 80 nm Dicke mittels einer 3 nm dicken Schicht Chrom als Haftvermittler aufgetragen. Eine stark hydrophobe Oberfläche erreicht man durch die Silanisierung des Substrats. Dabei werden die terminalen Hydroxyl-Gruppen der Silizium-Elektrode in einer Reaktion mit Hexamethyldisilasan durch Trimethylsilyl-Gruppen ersetzt [70]. Tabelle 3.5 zeigt die jeweiligen Kontaktwinkel mit Wasser²⁰.

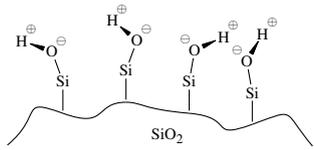
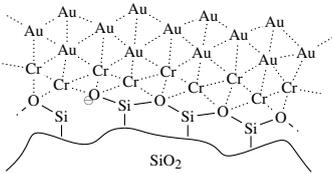
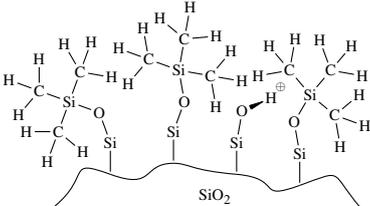
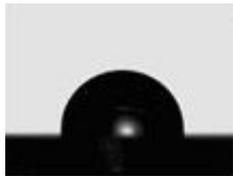
3.4.1.2 Applikation des Polymers

Auf die gereinigte und ggf. zuvor modifizierte Oberfläche wird dann das Polymer aufgetragen. Dafür löst man es in einem organischen Lösungsmittel auf und bestimmt über die Konzentration die resultierende Schichtdicke. Die verwendeten Lösungsmittel sind Tolu-

¹⁹Ein Plasmareiniger der Firma *Diener*, Modell *Femto*, wurde dazu bei einem Gasdurchfluss von 5-10 bar mit einer Leistung von 100 W betrieben.

²⁰Die Kontaktwinkelmessungen, sowie die Methylierung der Oberflächen wurden von Dr. Michael Erber vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden durchgeführt.

Tabelle 3.5: Chemische Struktur der verwendeten Substrate und ihre Kontaktwinkel Ψ_k mit Wasser. Die chemischen Strukturen der Substrate aus reinem und silanisiertem Siliziumoxid sind angefertigt nach [70], die optischen Aufnahmen der Kontaktwinkel stammen aus [167].

Substrat	chem. Struktur	Ψ_k [°]	Bild
natürliches Siliziumoxid		<5	
mit Gold beschichtetes Siliziumoxid ¹		75	
silanisierendes Siliziumoxid		90	

¹ Als Haftvermittler zwischen dem Gold und dem Siliziumoxid dient eine ca. 3 nm dicke Chrom-Schicht.

ol für die Polystyrol- und Polymethylmethacrylat-Schichten (Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2), sowie Chloroform bei den Experimenten mit Poly(2-Vinylpyridin) (Abschnitt 4.3).

Zur Applikation wird eine solche Lösung durch eine Teflon-Membran mit einer Porengröße von $0,2\ \mu\text{m}$ gefiltert und in einem großen Tropfen auf das Substrat aufgebracht. Die anschließende Rotation des Substrats mit einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 U/min für 20 s schleudert das Polymer auf die Oberfläche, wobei sich das Lösungsmittel größtenteils verflüchtigt. Auf diese Weise erzeugt dieses bereits vielfach angewandte Verfahren [77, 109, 112, 113, 125, 126, 128, 168] eine Polymerschicht, deren Dicke man über die Konzentration der verwendeten Lösung einstellt.

3.4.1.3 Charakterisierung der Polymerablagerung

Zur Untersuchung der Topographie ist das Rasterkraftmikroskop hervorragend geeignet (Abschnitt 3.1.2). Eine Inspektion direkt nach der Präparation zeigt die Qualität der aufgetragenen Schicht, wobei insbesondere die mittlere quadratische Rauigkeit der Oberfläche (Abschnitt 3.2.2.1) als Maß dient. Außerdem ist eine weitere Kontrolle nach der dielektrischen Messung notwendig, um die Stabilität der Probe während der Messung zu prüfen (Abschnitt 3.5.2.2).

Darüber hinaus bietet das Rasterkraftmikroskop auch die Möglichkeit, die Dicke der Polymerschicht zu bestimmen. Dafür muss diese lediglich in einem kleinen Bereich mit einem harten Gegenstand weggekratzt werden, so dass man die Stufe zwischen Schicht- und Substratoberfläche ausmessen kann (Abschnitt 3.2.2.2). Ein Kratzer mit einer Edelstahlkanüle, wie in der vorliegenden Arbeit verwendet, ist dafür ausreichend.

Im Falle der vereinzelt Knäuel steht dagegen die Kettenkonformation sowie deren räumliche Verteilung und mögliche Agglomeration im Vordergrund. Hierfür genügt schlicht die Aufnahme der Topographie der Probe, allerdings ist die Analyse der Daten etwas aufwendiger (Abschnitt 3.2.2.3).

3.4.2 Probenkondensatoren mit nanostrukturierten Elektroden

Für die Montage eines Kondensators zur Durchführung einer dielektrischen Messung fehlt nun noch eine Gegenelektrode. Die Entwicklung von nanostrukturierten Elektroden ermöglicht dabei einerseits die Kontaktierung von empfindlichen Proben, die der Energieein-

trag beim Aufdampfen einer Metallelektrode beschädigen oder zerstören würden. Andererseits eröffnet diese Methode erst die Möglichkeit, solche Proben dielektrisch zu messen, die die Elektroden nicht vollständig bedecken.

3.4.2.1 Gegenelektrode mit Nanostrukturen

Die Gegenelektrode ist aus demselben Material wie das Substrat, also hoch-dotiertem und gut elektrisch leitendem Silizium gefertigt und wird auch derselben Reinigungsprozedur unterzogen (Abschnitt 3.4.1.1). Damit sie das Substrat nicht berührt und so einen Kurzschluss auslöst, ist sie mit Abstandshaltern versehen. Dabei handelt es sich um eine Matrix von regelmäßig angeordneten Nanostrukturen aus isolierendem Siliziumdioxid, die jeweils eine Grundfläche von ca. $5 \times 5 \mu\text{m}^2$ einnehmen (Abbildung 3.14).

Es stehen Matrizen mit vier verschiedenen Abständen zwischen den Strukturen von 15 bis $60 \mu\text{m}$ zur Wahl, die daraus resultierenden Oberflächenbedeckungen (d.h. der Flächenanteil, der von den Abstandhaltern eingenommen wird) sind in Tabelle 3.6 zusammengefasst. Auch die Höhe der Strukturen kann je nach Anforderung der Probe gewählt werden, sie reicht von $1,5 \mu\text{m}$ bis zu lediglich 35 nm. Die jeweiligen Strukturhöhen sind dabei sehr einheitlich mit einer Standardabweichung von $< 2,5\%$ (Tabelle 3.7).

Während Abstandhalter von 110 nm Höhe für die Messung dünner Polystyrol-Schichten genügen (Abschnitt 4.2.1) und für Polymethylmethacrylat sogar 550 nm hohe Nanostrukturen ausreichen (Abschnitt 4.2.2), benötigt man zur Untersuchung der vereinzelt Polymer-Knäuel Kondensatoren mit deutlich kleinerem Plattenabstand, die mit Strukturen von 35 nm Höhe realisiert werden (Abschnitt 4.3). Um nicht durch den möglichen Einfluss der komplizierten Kondensatorgeometrie auf die Signatur der eigentlichen Probe getäuscht zu werden, sollte die Polymerschicht nicht dicker sein als etwa $1/3$ des Elektrodenabstands (dies hängt jedoch von der dielektrischen Stärke des Probenmaterials ab, ist diese niedrig, so können problemlos auch dickere Schichten ohne Verfälschungen gemessen werden) [80].

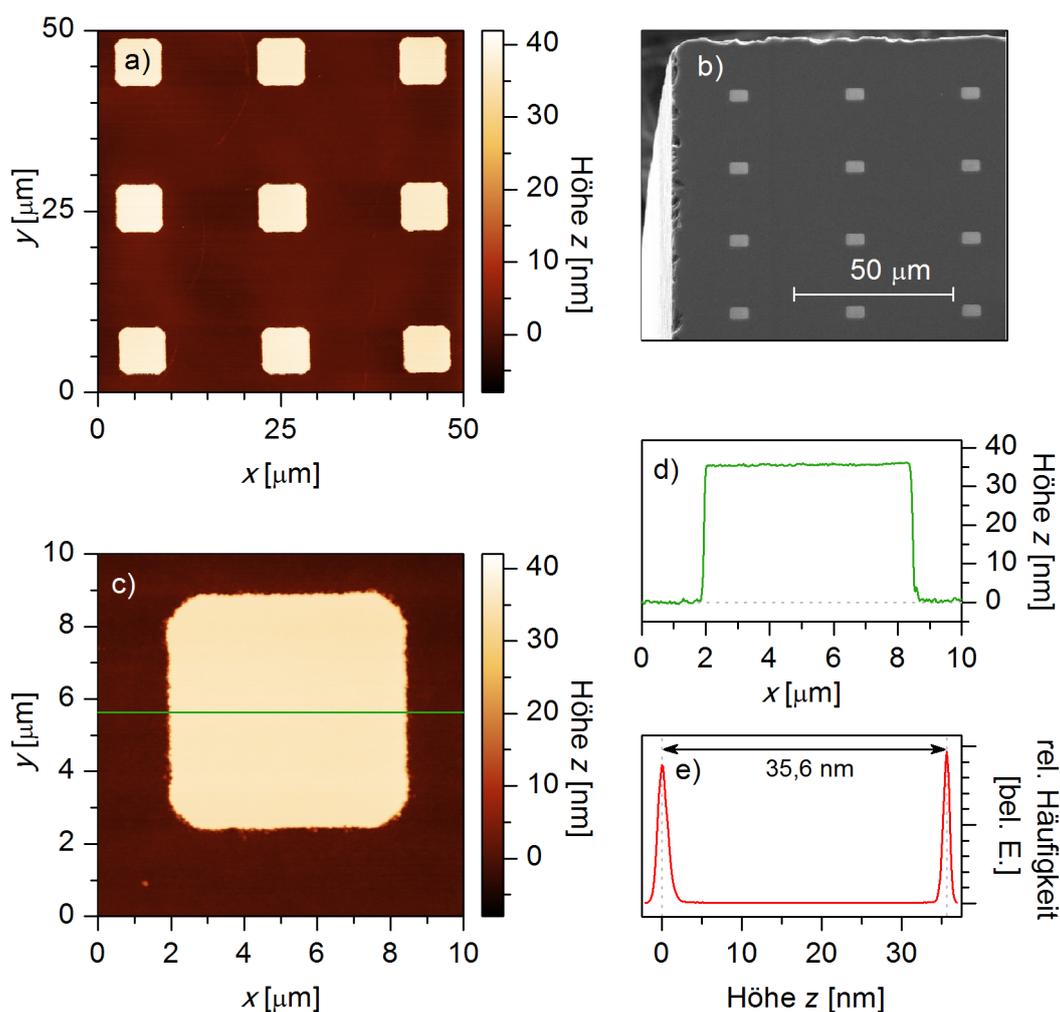


Abbildung 3.14: Aufnahmen der regulären Anordnung der Nanostrukturen auf Silizium-Elektroden mit dem Rasterkraftmikroskop a) (die Strukturen haben eine Höhe von 35 nm und untereinander einen Abstand von $15\ \mu\text{m}$) und dem Elektronenmikroskop b) (die Strukturen haben eine Höhe von 110 nm und untereinander einen Abstand von $30\ \mu\text{m}$). Gezeigt sind außerdem das Höhenbild der Rasterkraftmikroskopaufnahme einer einzelnen Nanostruktur c) sowie ein daraus extrahiertes Höhenprofil d), aufgenommen entlang der grünen Linie in c), und das Histogramm e). Letzteres enthält zwei Maxima, die der oberen Fläche der Struktur bzw. den umliegenden Bereichen entsprechen, so dass deren Abstand die über das Bild gemittelte Höhe der Nanostruktur repräsentiert.

Tabelle 3.6: Verfügbare Abstände zwischen den Nanostrukturen und die entsprechende Oberflächenbedeckung.

Abstand [μm]	Bedeckung [%]
15	6,25
30	2,04
45	1,00
60	0,59

Tabelle 3.7: Verfügbare Höhen der Nanostrukturen laut Herstellerangabe, im Text verwendete Höhenbezeichnung und Mittelwert der mit dem Rasterkraftmikroskop bestimmten Höhe. Außerdem ist die Halbwertsbreite der Maxima angegeben, die im Histogramm (Abbildung 3.14e) einerseits die Ebene zwischen den Strukturen und andererseits das Plateau der Struktur kennzeichnen (bestimmt jeweils auf einer Fläche von $10 \cdot 10 \mu\text{m}$, die eine der Strukturen einschließt). Als letzte Kennzahl ist mit der Stichprobengröße N die Anzahl der analysierten Strukturen angegeben.

Hersteller- angabe	Strukturhöhe [nm]		Halbwertsbreite [nm]		N
	Bezeichnung im Text	Mittelwert der Messung	Substrat	Struktur	
500	550	$558,2 \pm 9,6$	$13,4 \pm 7,7$	$10,8 \pm 3,9$	6
100	110	$108,4 \pm 1,0$	$2,2 \pm 0,8$	$1,8 \pm 0,5$	14
40	35	$34,6 \pm 0,8$	$1,6 \pm 0,5$	$1,4 \pm 0,6$	31

3.4.2.2 Montage des Kondensators

Die Montage der Probenkondensatoren findet, wie alle vorherigen Arbeitsschritte beginnend bei der Elektrodenreinigung, in einer *Laminar FlowBox*²¹ statt, um die bereits in Abschnitt 3.4.1.1 erwähnte partikelarme Präparation zu gewährleisten. Dabei wird zunächst die untere Elektrode, die bereits das Probenmaterial trägt, so in die speziell dafür entworfene Messzelle eingesetzt, dass sie auf dem Kontaktstreifen aus Gold aufliegt. Unmittelbar danach positioniert man die Gegenelektrode darüber, wobei die Nanostrukturen nach unten zeigen. Dabei kommen zwei verschiedene Prinzipien des Aufbaus zum Einsatz, die sich vor allem durch die Größe der Gegenelektrode unterscheiden.

Das ältere Verfahren nutzt Gegenelektroden, die mit den Maßen von $3 \cdot 8 \text{ mm}^2$ nur geringfügig kleiner sind als die untere Elektrode ($4 \cdot 10 \text{ mm}^2$)²². Zusammengesetzt werden diese dann in einer gekreuzten Anordnung (Abbildung 3.15a), so dass ein Kondensator mit einer effektiven Fläche von $4 \cdot 3 \text{ mm}^2 = 12 \text{ mm}^2$ entsteht. Nimmt man an, dass der Elektrodenabstand 100 nm beträgt und in erster Näherung nur Luft enthalten ist, so beträgt dessen Kapazität ca. 1 nF . Das entspricht etwa der Obergrenze des Kapazitätsin-

²¹Es handelt sich um eine *Laminar-Flow Box EFBS 56* der Firma *Spectec* mit einem regelbaren Volumenstrom von bis zu $0,45 \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$ und einem Filtersystem.

²²Die angegebenen, wohldefinierten Maße wurden erst im Laufe der Entwicklung dieses Verfahrens etabliert und durch einen computer-gestützten Sägeprozess bei der Firma *microFAB* erreicht. Vor der Auslagerung dieses Schrittes fand die Zerteilung der „wafer“ durch ein Spalten (englisch, „cleaving“) statt. Dabei bricht man den „wafer“ durch punktuellen Druck entlang seiner Kristallachse. Dieses Verfahren, das bei den Präparationen der dünnen Schichten auch zum Einsatz kam, produziert Stücke mit weniger wohldefinierten Maßen. Die erzeugten Elektroden waren jedoch von ähnlicher Größe und wurden im Anschluss an die Präparation, also noch vor der dielektrischen Messung, individuell gemessen, um die Kondensatorfläche exakt zu bestimmen.

tervalls, in dem das verwendete Spektrometer seine höchste Genauigkeit erreicht [105]. Daher eignet sich diese Methode für Probenkondensatoren mit einem Plattenabstand von mehr als 100 nm (bei einem größeren Abstand verringert sich die Kapazität entsprechend Gleichung 3.1). In der vorliegenden Arbeit sind die dünnen Polymerschichten mit diesem Verfahren gemessen (Abschnitt 4.2).

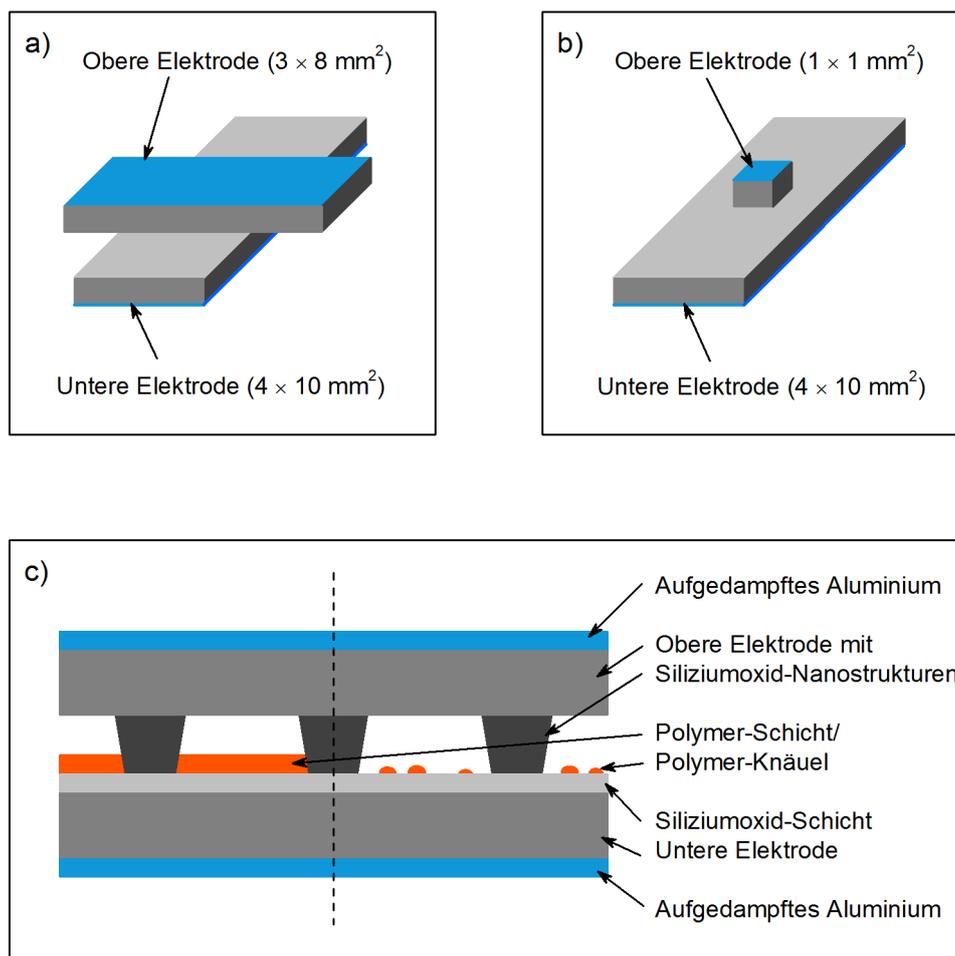


Abbildung 3.15: Skizzen von Probenkondensatoren mit nanostrukturierten Elektroden in der ursprünglich entwickelten gekreuzten Anordnung a), die für die Messung dünner Polymerschichten zum Einsatz kam, sowie ein alternatives Arrangement mit einer wesentlich kleineren Gegenelektrode b), das im Rahmen dieser Arbeit entwickelt wurde, um vereinzelte Polymerketten untersuchen zu können. Der schematische Probenquerschnitt c) zeigt den prinzipiellen Aufbau solcher Proben sowohl für dünne Schichten (links) als auch für vereinzelte Polymerketten (rechts), wobei die Größenverhältnisse nicht maßstabgerecht sind.

Für die Messung einzelner Polymer-Ketten ist es jedoch notwendig, einen Plattenabstand von weniger als 100 nm zu realisieren. Um dabei aufgrund der wachsenden Kapazität

nicht an Genauigkeit zu verlieren, setzt das zweite, speziell hierfür entwickelte Verfahren auf wesentlich kleinere Gegenelektroden (Abbildung 3.15b). Mit einer Größe von $1 \cdot 1 \text{ mm}^2$ reduziert sich die Fläche und damit auch die Kapazität um den Faktor 10. Diese Verkleinerung sorgt auch für eine wesentlich geringere Wahrscheinlichkeit dafür, dass sich störende Partikel zwischen den Elektroden befinden (die trotz aller Vorkehrungen noch in geringer Anzahl in der gefilterten Atmosphäre der Präparationskammer vorhanden sind).

Bei beiden Varianten darf jener Teil der Elektrodenoberfläche, der effektiv den Kondensator bildet, keinesfalls mit anderen Gegenständen berührt werden. Dies gilt besonders auch für die Ränder, im Falle der gekreuzten Anordnung also die Längsseiten beider Elektroden, während beim zweiten Verfahren nur die Gegenelektrode, aber dafür an allen vier Seiten, empfindlich ist.

Die Realisierung von Probenkondensatoren mit einem Plattenabstand von wenigen hundert Nanometern oder sogar weniger auf einer Fläche von ca. 10 bzw. 1 mm^2 stellt auch hohe Ansprüche an die Steifigkeit der Elektroden. Hier erweist sich Silizium als Elektrodenmaterial als angemessen mit einem Elastizitätsmodul, der höher als der der meisten Metalle ist und dem von gehärtetem Stahl nahekommt [169, 170].

3.4.3 Aufdampfen von Elektroden

Eine konventionelle Methode, um dünne Polymerschichten elektrisch zu kontaktieren, stellt das Aufdampfen von Metallelektroden dar [77, 109, 125, 126, 128]. Für die Betrachtungen der vorliegenden Arbeit hat dieses Verfahren eine geringe Bedeutung, allerdings kommt es bei einigen der in Abschnitt 4.2.1 vorgestellten Untersuchungen [8, 71] zum Einsatz. Deshalb ist es der Vollständigkeit halber hier erwähnt, für eine ausführliche Beschreibung sei aber auf die einschlägige Literatur [77, 109, 125, 126, 128] bzw. die Diplomarbeit des Autors [80] verwiesen.

3.4.4 Tempern

Um nach der Präparation zurückbleibende Lösungsmittelmoleküle bestmöglich zu entfernen, hat sich rigoroses Tempern bewährt [113]. Dies findet für 24 Stunden bei einer Temperatur von ca. 50 K über der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur in einem ölfreien

Vakuum (Druck $p = 10^{-6}$ mbar) statt²³.

3.4.5 Besonderheiten der Präparation für die ergänzenden Methoden

Für die komplementär zur dielektrischen Spektroskopie eingesetzten Methoden sind zum Teil abweichende Prozeduren in der Probenpräparation notwendig. Im Folgenden sind diese Details für die Untersuchungen mittels Ellipsometrie, Infrarot-Spektroskopie und AC-Kalorimetrie kurz dargestellt.

3.4.5.1 Probenherstellung für die Ellipsometrie

Die Probenpräparation für die Ellipsometrie-Experimente²⁴ entspricht weitestgehend der Prozedur, die auch zur Herstellung der Proben für die dielektrischen Untersuchungen dient (Abschnitte 3.4.1.1 bis 3.4.1.2), allerdings ohne das Aufbringen einer Gegenelektrode. Als Unterschied ist jedoch anzuführen, dass für die ellipsometrischen Messungen undotiertes Silizium als Substrat zum Einsatz kommt, da es nicht als (leitfähige) Elektrode fungieren muss. Außerdem ermöglicht die Abwesenheit einer Aluminiumschicht auf der Rückseite den Einsatz anderer Reinigungsschritte. Konkret umfasst die Reinigung in diesem Fall ein 15-minütiges Ultraschallbad in Dichlormethan (bei Raumtemperatur) und anschließend noch ein 20-minütiges Bad in einer alkalischen Lösung, bestehend aus Millipore-Wasser (spezifische Leitfähigkeit $\geq 18 \text{ M}\Omega\text{cm}$), 30 %-iger Wasserstoffperoxidlösung und 25 %-iger Ammoniak-Lösung im Verhältnis 100 : 5 : 1, bei ca. 80° C. Auch bei diesen Proben umfasst die Untersuchung eine Charakterisierung mit dem Rasterkraftmikroskop.

3.4.5.2 Probenherstellung für die Infrarot-Spektroskopie

Die Infrarotspektroskopie wird in der vorliegenden Arbeit eingesetzt, um die molekularen Wechselwirkungen von Poly(2-Vinylpyridin) mit einer Siliziumoxid-Oberfläche zu untersuchen. Dafür ist der Vergleich zweier Messungen notwendig, nämlich der „bulk“-Schmelze und einer Probe mit sehr hohem Oberflächenanteil. Letzteres wird mithilfe einer nano-

²³Die verwendete Prozedur des Temperns wurde von Dr. Anatoli Serghei entwickelt [74].

²⁴Die Probenherstellung für die ellipsometrischen Untersuchungen wurde, ebenso wie deren Charakterisierung und Messung, von Dr. Michael Erber vom Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V. im Rahmen seiner Dissertation durchgeführt.

porösen Siliziumdioxid-Membran realisiert²⁵. Die Vorbereitungen für diese Messungen sind im Folgenden kurz beschrieben.

Anfertigung einer Probe für die „bulk“-Messung

Zur Messung des „bulk“-Materials genügt ein transparentes Stück Poly(2-Vinylpyridin), das durch Schmelzen des Polymer-Granulats erzeugt werden kann. Mithilfe eines Metallrahmens lässt sich dieses zur Untersuchung in den Strahlengang einbringen.

Herstellung von Siliziumdioxid-Membranen mit Nano-Poren

Die nano-porösen Membranen werden aus einem leitfähigen Silizium-„wafer“ mittels eines elektrochemischen Ätzverfahrens hergestellt [70]. Prinzipiell taucht man den „wafer“ dafür in eine Lösung mit Fluorwasserstoff und legt einen Strom an, welcher zur Bildung von uni-direktionalen Poren von nur wenigen Nanometern Durchmesser führt. Der konkrete Porendurchmesser sowie die Porosität (das Verhältnis von leerem Poren- und Matrixvolumen) sind durch die Material- und Prozessparameter bestimmt [171]. Dies sind beispielsweise die Dotierung des „wafer“, die Konzentration der Fluorwasserstoffsäure, die Stromdichte sowie die Anodisierungszeit. Im Anschluss wird die verbleibende nanoporöse Matrix thermisch oxidiert. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese findet sich in der Literatur [70, 172–174].

Befüllen der nano-porösen Membran mit Polymer

Vor dem Befüllen der Membran mit Polymer wird diese bei einer Temperatur von 573 K in einem ölfreien Hochvakuum ($p = 10^{-6}$ mbar) für 24 Stunden getempert, um adsorbiertes Wasser (was bei der riesigen inneren Oberfläche eines porösen Materials unvermeidlich ist, wenn es sich, wie im Falle von Siliziumdioxid, um einen hydrophilen Stoff handelt) bestmöglich zu entfernen. Daraufhin erfolgt, unter Argonatmosphäre, die Platzierung des Polymers als Granulat auf der Membranoberfläche. Nach einer erneuten Evakuierung des Präparationsvolumens ($p = 10^{-6}$ mbar, ölfrei) führt eine Temperaturerhöhung auf 443 K für 87 Stunden zur Verflüssigung des Polymers ($T_g^{P2VP} = 370$ K), so dass es die Poren infiltrieren

²⁵Sowohl die Synthetisierung der Membran als auch das Einfüllen des Polymers wurden von Wycliffe K. Kipnusu vorgenommen, einem Kollegen des Autors.

kann. Da das Polymer ohne Lösungsmittel in die poröse Membran eingebracht wird, ist ein weiterer Tempersschritt nicht notwendig.

3.4.5.3 AC-Kalorimetrie

Wie bereits in Abschnitt 3.1.3.3 geschildert, kommen bei den kalorimetrischen Messungen spezielle Sensor-Chips zum Einsatz. Die Polymerschichten werden in einem identischen Verfahren wie bei der Beschichtung der Silizium-Elektroden aus einer Lösung aufgeschleudert (Abschnitt 3.4.1.2). Dabei bedecken diese den gesamten Chip, allerdings ist die tatsächlich empfindliche Messfläche lediglich eine kleine Silizium-Nitrit-Membran in der Mitte des Chips. Bei dem Versuch, dünne Schichten herzustellen ($d < 50$ nm), trat wiederholt Entnetzen auf, so dass die Proben dünner Schichten für die Analyse unbrauchbar waren. Die AC-Kalorimetrie dient dementsprechend lediglich zur Ermittlung von „bulk“-Referenzen für die dielektrischen Messungen.

3.5 Reproduzierbarkeit

Reproduzierbarkeit stellt eine Grundlage jeglicher wissenschaftlicher Arbeit dar und muss daher zwingend geprüft werden. Insbesondere da viele Studien, die den (kalorimetrischen und dynamischen) Glasübergang in dünnen Polymerschichten untersuchen, verschiedene und oft widersprüchliche Ergebnisse liefern (Abschnitt 4.2.3.1), scheint eine intensive Prüfung der Wiederholbarkeit geboten. Neben der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an sich steht hier auch der Ausschluss von unerwünschten Nebeneffekten, die das Ergebnis beeinflussen können, im Fokus.

3.5.1 Unerwünschte Veränderungen der Probe und Gegenmaßnahmen

Um den potentiellen Einfluss räumlicher Beschränkung auf die molekulare Dynamik von Polymeren zu untersuchen, ist es unerlässlich, alle weiteren Faktoren, die sich auf die Dynamik auswirken könnten, auszuschließen. Diese zusätzlichen Faktoren sind vielfältig und umfassen sowohl reversible als auch irreversible Vorgänge in der Probe, die jedoch in jedem Fall Gegenmaßnahmen erfordern.

3.5.1.1 Irreversible Effekte

Irreversible Veränderungen der Probe entspringen oft chemischen Prozessen, die entweder thermisch induziert oder durch elektrische Überspannung verursacht sind. Es kann sich aber auch um physikalische Phänomene handeln, wie etwa ein Entnetzen der Oberfläche. Diese Vorgänge sowie die Gegenmaßnahmen, die im Rahmen dieser Arbeit zur Vermeidung angewandt werden, sind im Folgenden beschrieben.

Thermisch induzierte chemische Degradierung

Da die vorliegende Arbeit die molekulare Dynamik verschiedener Polymere in einem großen Temperaturbereich bei teilweise hohen Temperaturen betrachtet, ist eine Prüfung von deren thermischer Stabilität essentiell. Das soll insbesondere ausschließen, dass im Probenmaterial (irreversible) chemische Umwandlungen stattfinden, die sich ggf. auf die Dynamik auswirken können. Insbesondere die Anwesenheit von Sauerstoff bzw. Wasserdampf führt bei höheren Temperaturen (ca. $T > 100^\circ\text{C}$) zu Veränderungen der molekularen Dynamik [74, 113, 175, 176]. Um dies zu verhindern, finden alle dielektrischen Messungen in einer trockenen Stickstoffatmosphäre statt. Aus demselben Grund werden die komplementären ellipsometrischen Messungen in einer Argonatmosphäre ausgeführt [8].

Elektrische Überspannungseffekte

Darüber hinaus bergen dielektrische Untersuchungen prinzipiell das Risiko, dass durch zu große elektrische Feldstärken irreversible Änderungen bis hin zu elektrischen Durchschlägen in der Probe induziert werden. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Polymeren treten derartige nichtlineare Effekte für elektrische Feldstärken von deutlich mehr als $10^5 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ auf [74]. Daher ist die maximale elektrische Spannung bei jeder dielektrischen Messung so gewählt, dass Feldstärken von $10^5 \frac{\text{V}}{\text{cm}}$ nicht überschritten werden.

Entnetzung des Substrats

Neben chemischer Degradierung können hohe Temperaturen auch physikalische Veränderungen bei Polymeren auslösen. Besonders wenn es sich um Polymere von niedrigem Mo-

lekulargewicht handelt, neigen dünne Schichten dazu, vom Substrat zu entnetzen. Dieser Prozess beginnt typischerweise mit der Bildung von Löchern in der Schicht [177–180], die bis zum Substrat reichen und in ihrem Durchmesser anwachsen. Im weiteren Verlauf werden diese Löcher so groß, dass das Polymer in den verbleibenden Bereichen deutlich höhere Ablagerungen bildet als die ursprüngliche (geschlossene) Schicht. Im Endstadium finden sich dann vereinzelte große Tropfen auf dem Substrat. Dies würde die räumliche Begrenzung, die durch die Schicht auf einer wohldefinierten Längenskala erzeugt werden soll, zerstören. Um das zu verhindern, kommen in dieser Arbeit vor allem Polymere mit relativ hohem Molekulargewicht ($M_W > M_c$, siehe Abschnitt 2.2.1.1) zum Einsatz, da diese eine deutlich geringere Tendenz zum Entnetzen zeigen [181]. Prinzipiell wäre auch das Vermeiden hoher Temperaturen eine Methode, um der Entnetzung vorzubeugen, allerdings ist dies nicht vereinbar mit der Notwendigkeit der im Folgenden diskutierten Maßnahme des Temperns.

3.5.1.2 Reversible Effekte

Neben den unumkehrbaren Veränderungen gibt es jedoch auch Effekte, die zwar einerseits die Dynamik des Probenmaterials beeinflussen, aber andererseits eine Rückführung der Probe in ihren Ausgangszustand zulassen. Sofern die entsprechenden Mechanismen bekannt und steuerbar sind, kann die Probe also in den angestrebten Zustand zurück versetzt und anschließend gemessen werden.

Lösungsmittelrückstände

Aus jüngeren Untersuchungen ist bekannt, dass dünne Polymerschichten noch deutliche Mengen an Lösungsmittel enthalten [168, 182], wodurch deren Dynamik merklich beeinflusst wird [183, 184]. Als Gegenmaßnahme hat sich, wie bereits in Abschnitt 3.4.4 beschrieben, ein rigoroses Tempern bewährt [113, 184]. Um auch ggf. adsorbiertes Wasser zu entfernen, das beim Transport vom Pumpstand (an dem getempert wird) zum dielektrischen Spektrometer in die Probe eindringen könnte, findet unmittelbar vor der eigentlichen dielektrischen Messung für mehrere Stunden noch ein weiterer Tempervorgang *in situ* bei einer Temperatur etwa 50 K oberhalb der jeweiligen Glasübergangstemperatur in trockener Stickstoffatmosphäre und unter Beobachtung statt (Abbildung 3.16).

3.5.2 Prüfung der Probenstabilität

Insbesondere den aufgeführten irreversiblen Effekten ist gemein, dass im Falle ihres Auftretens (also bei Versagen der Gegenmaßnahme) die Probe für eine aussagekräftige Messung bzw. bereits gewonnene Daten für eine belastbare Analyse untauglich sind. Eine diesbezügliche gründliche Prüfung aller Proben ist daher unerlässlich. Diese kann teilweise durch die dielektrische Messung mit abgedeckt werden, allerdings ist zusätzlich eine Inspektion der Probenoberfläche geboten. Proben, die bei diesen Tests Auffälligkeiten zeigen, sind von der Untersuchung auszuschließen und die an ihnen gewonnenen Daten zu verwerfen.

3.5.2.1 Dielektrische Testprozedur

Um auszuschließen, dass sich die Probe während der Messung ändert, wird jeder Messzyklus mindestens zweimal wiederholt. Eine Übereinstimmung dieser beiden aufeinander folgenden Messungen zeigt dann, dass die Probe stabil und die Ergebnisse somit reproduzierbar sind (Abbildung 3.16). Treten Unterschiede auf, so können weitere Messungen (mit ggf. vorgeschalteten Heizintervallen) möglicherweise einen sich noch ausbildenden Gleichgewichtszustand dokumentieren. Da dieser jedoch auch das Resultat unerwünschter Effekte (chemische Degradierung, etc.) sein kann, empfiehlt sich in diesem Fall zusätzlich eine Vergleichsmessung an einer weiteren Probe.

3.5.2.2 Oberflächeninspektion

Da insbesondere Entnetzungseffekte bereits während des Temperns stattfinden können, liegt während der dielektrischen Untersuchung möglicherweise keine geschlossene Polymerschicht und damit auch nicht die angestrebte räumliche Begrenzung vor. Selbst wenn die dünne Schicht und die entnetzten Tropfen Unterschiede in ihrer Dynamik aufweisen würden (was keinesfalls gegeben sein muss), wäre eine solche Veränderung in den dielektrischen Tests nicht unbedingt erkennbar (da die Schicht möglicherweise schon vor Beginn der Messung entnetzt war). Deshalb ist es unerlässlich, die Oberfläche der Probe insbesondere nach der dielektrischen Messung zu untersuchen, um ein Entnetzen auszuschließen. Bewährt hat sich auch dafür das Rasterkraftmikroskop, mit dem die Oberfläche inspiziert

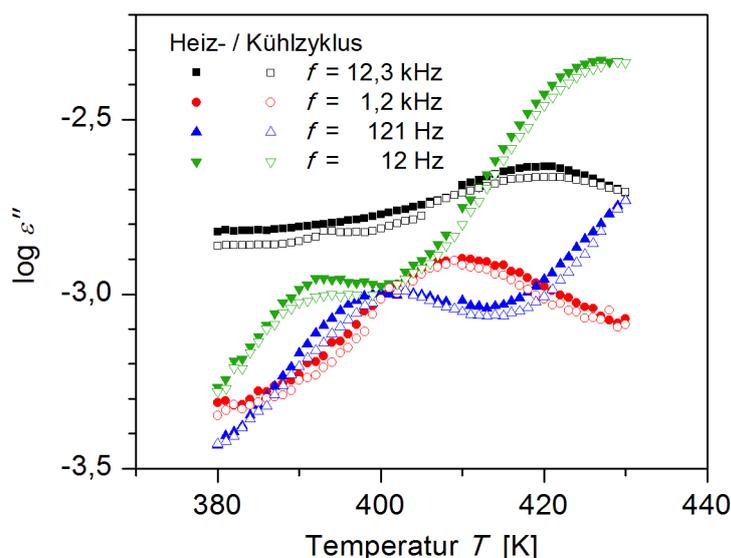


Abbildung 3.16: Temperaturabhängige Darstellung des dielektrischen Verlustes $\varepsilon''(T)$ von semi-vereinzeltten Knäueln aus Poly(2-Vinylpyridin) bei unterschiedlichen Frequenzen f (wie angegeben). Die Übereinstimmung der Daten aus dem Heiz- und dem Kühlzyklus (jeweils dargestellt durch die geschlossenen bzw. offenen Symbole) demonstriert die Beständigkeit der Probe und die Reproduzierbarkeit der Messung.

wird (Abschnitt 3.1.2). Deren mittlere quadratische Rauigkeit (Abschnitt 3.2.2.1) bildet dann ein quantitatives Maß zur Bewertung, so dass diejenigen Proben, die dabei einen vordefinierten Grenzwert überschreiten, von der weiteren Analyse ausgeschlossen werden.

3.5.3 Partikelkontamination

Die Probenpräparation mittels nanostrukturierter Elektroden ist sehr anfällig für die Verunreinigung mit kleinsten Partikeln, wie schon in den Abschnitten 3.4.1.1 und 3.4.2.2 dargelegt. Dort wurden bereits entsprechende Vorkehrungen, nämlich eine ausführliche Reinigung der Materialien in einer partikelfreien Umgebung, detailliert beschrieben und auch die Auswirkung einer Kontamination angedeutet. So beeinflussen derartige Verunreinigungen durch kleinste (Staub-) Partikel die molekulare Dynamik des Polymers zwar nicht direkt, beeinträchtigen aber dennoch deren Messung. Im unproblematischsten Fall ändert dies den Abstand zwischen den Elektroden nur minimal. Bei ausreichend dicken Probenschichten (bzw. einem Material mit genügend hoher dielektrischer Stärke) ist eine erfolgreiche dielektrische Messung dann trotzdem möglich. Dabei gilt es jedoch zu beach-

ten, dass dennoch die Signalintensität von einer optimal (also ohne zusätzlich erhöhten Elektrodenabstand) aber sonst identisch präparierten Probe abweichen kann, da der Füllgrad mit Probenmaterial dann nicht gleich ist. Trotz solcher Abweichungen kann also die Reproduzierbarkeit der dynamischen Charakteristika (mittlere Relaxationsraten und deren Temperaturabhängigkeit, Verbreiterung, etc.) gegeben sein. Größere Partikel können allerdings den Elektrodenabstand so stark erhöhen, dass der Beitrag des Probenmaterials aufgrund des niedrigen Volumenanteils im Kondensator nicht mehr im Gesamtsignal aufgelöst werden kann. Eine derartig kontaminierte Probe ist somit offensichtlich unbrauchbar.

Unabhängig von der Größe solcher Partikel können diese auch zu einer Erhöhung der Leitfähigkeit führen. Je nach deren Ausprägung (Abschnitt 2.3.3.2) kann dies einen Beitrag im dielektrischen Spektrum erzeugen, der die Relaxationsprozesse des Probenmaterials überlagert und dadurch ggf. komplett verdeckt. In diesem Fall hängt es konkret vom Wert der Leitfähigkeit und der im Spektrum gesuchten Information ab, ob eine Messung nutzbar ist. Auch dann findet man im Vergleich mit einer optimalen Probe Abweichungen (nämlich eben jenen Leitfähigkeitsbeitrag), obwohl die dynamischen Prozesse des eigentlichen Probenmaterials womöglich identisch sind (und diesbezüglich die Reproduzierbarkeit nicht eingeschränkt ist).

4 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel ist in einen theoretischen und zwei experimentelle Teile gegliedert. Der theoretische Abschnitt betrachtet Ersatzschaltbilder zur Modellierung dielektrischer Spektren von dünnen Polymerschichten und vereinzelt Polymerketten in einem Probenkondensator aus nanostrukturierten Elektroden. Darauf folgen die experimentellen Abschnitte, die einerseits dünne Schichten aus Polystyrol verschiedener Molekulargewichte sowie Polymethylmethacrylat auf unterschiedlichen Substraten und andererseits vereinzelt Ketten von Poly(2-Vinylpyridin) umfassen. Die experimentellen Teile beinhalten zudem eine ausführliche Betrachtung der relevanten Literatur.

4.1 Modellierung der dielektrischen Spektren

Ein Probenkondensator, der aus nanostrukturierten Elektroden besteht, ist für dielektrische Messungen prinzipiell ein System aus mehreren verschiedenen Komponenten. Er enthält Raumbereiche mit unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften, beispielsweise die Abstandshalter aus isolierendem Siliziumdioxid, dazwischen mit Luft gefüllte Lücken und das eigentliche Probenmaterial, um nur die wichtigsten zu nennen. Da die dielektrische Messung die (Material-) Eigenschaften über den ganzen Raum zwischen den Elektroden mittelt und dies im Allgemeinen nach einer nicht-trivialen Relation, muss zur verlässlichen Signalinterpretation der Einfluss dieser komplizierten Geometrie beachtet werden. Zu diesem Zweck führt der folgende Abschnitt Ersatzschaltbilder ein.

Prinzipiell wäre es möglich, mithilfe eines solchen Modells und der Kenntnis der Eigenschaften aller zusätzlicher Komponenten aus dem gemessenen Gesamtsignal die dielektrische Funktion der eigentlichen Probe zu extrahieren. Das erweist sich in der Praxis allerdings als extrem fehleranfällig, bereits kleine Ungenauigkeiten wirken sich stark auf

das Ergebnis aus, so dass die Geometrie beispielsweise auf den Nanometer genau bekannt sein muss. Daher finden die komplizierten Modelle zunächst nur in theoretischen Betrachtungen Verwendung. In deren Verlauf wird sich allerdings herausstellen, dass eine Reihe von Analysen auch ohne deren Anwendung hinreichend genaue Ergebnisse liefert. Daher erfolgen die Auswertungen der experimentellen Daten (Abschnitte 4.2 und 4.3) ohne die Benutzung derartig komplizierter Modelle, wodurch die Anzahl der Anpassungsparameter in einem sinnvollen Rahmen bleibt.

4.1.1 Probenaufbau und Ersatzschaltbilder

Der Querschnitt eines Probenkondensators ist schematisch in Abbildung 4.1a dargestellt. Dieses Schema zeigt den Fall vereinzelter Polymer-Knäuel, es lässt sich aber auch auf dünne Schichten übertragen, indem man den Abstand zwischen den Knäueln auf Null reduziert. Für die Nachbildung in einem Ersatzschaltbild teilt man den schematischen Querschnitt in Bereiche auf, die aus jeweils nur einem Material bestehen und beschreibt diese als komplexe Kapazitäten mit den entsprechenden geometrischen und dielektrischen Eigenschaften (Gleichung 3.1). Verbindet man nun all diese Kapazitäten, so lässt sich die (komplexe) Gesamtkapazität bzw. die dielektrische Funktion dieses Netzwerkes ermitteln.

Dabei hat die konkrete Struktur der Verbindungen zwischen den Einzelkomponenten einerseits erhebliche Auswirkungen auf die resultierende dielektrische Funktion, andererseits impliziert jede Verbindung einen gewissen Pfad des Ladungstransports (bzw. des bevorzugten Verlaufs des elektrischen Feldes¹) in der realen Probe, für die das Modell angesetzt wird. Die Verbindungsstruktur, die man für das Modell wählt, muss also bestmöglich die real vorhandenen Pfade des Ladungstransports abbilden, damit dieses Modell die entsprechende reale Probe treffend beschreibt. Dabei sind insbesondere auch Oberflächenleitfähigkeiten zu beachten, die sich jedoch nicht ohne weiteres ermitteln lassen. Deshalb werden im Folgenden mehrere Modelle entworfen, um im Vergleich mit gemessenen Daten das passendste auszumachen.

¹Die Betrachtung als (bevorzugter) Verlauf des elektrischen Feldes ist die allgemeinere, im Falle elektrisch leitfähiger Medien allerdings gleichbedeutend mit dem Pfad des Ladungstransports. Im Folgenden wird allein der besseren Anschaulichkeit im Rahmen der Ersatzschaltbilder wegen der Begriff Ladungstransport verwendet.

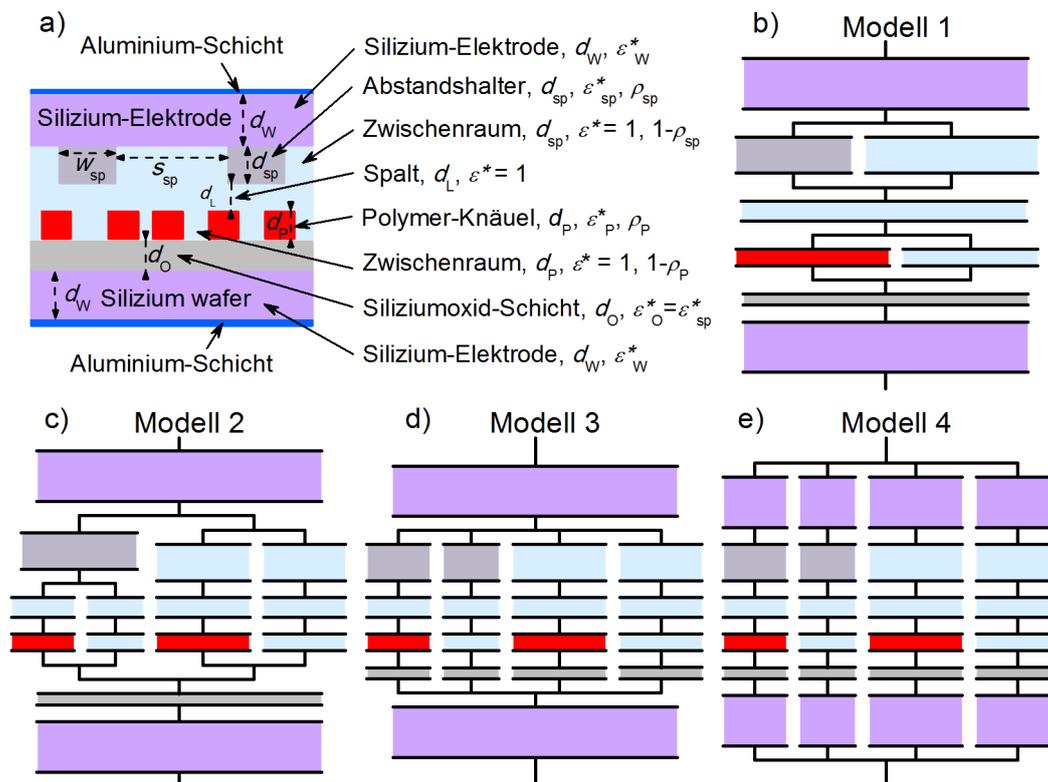


Abbildung 4.1: Schema des Querschnitts eines Probenkondensators aus nanostrukturierten Elektroden a) und vier denkbare Ersatzschaltbilder b) bis e), die im Folgenden ausführlich behandelt werden. Die in a) angegebene farbliche Kennzeichnung der einzelnen Komponenten gilt ebenso für b) bis e). Modifiziert nach [185].

4.1.1.1 Modell 1 - einfachstes Netzwerk

Das einfachste Modell fasst alle parallel liegenden Bereiche (parallel zur Elektrode), die aus demselben Material bestehen, jeweils zu einem Kondensator zusammen. Damit ist das Netz der Verbindungen entsprechend Abbildung 4.1b vorgegeben: alle Abstandshalter gemeinsam sind durch einen einzelnen Kondensator repräsentiert, welcher mit einer vergleichbaren Darstellung der zwischen ihnen gelegenen leeren Raumbereiche in einer Parallelschaltung kombiniert ist, so dass sie in der effektiven Kapazität $C_{sp,eff}^*$ zusammengefasst werden

$$C_{sp,eff}^* = \frac{\epsilon_0 (\rho_{sp} \epsilon_{sp}^* + 1 - \rho_{sp}) A}{d_{sp}} \quad (4.1)$$

wobei ϵ_{sp}^* die komplexe dielektrische Funktion der Abstandshalter ist und d_{sp} sowie ρ_{sp} deren Höhe bzw. Flächendichte repräsentieren. Die Bezeichnungen A und ϵ_0 für die Elektrodenfläche und die Permittivität des Vakuums entsprechen der Definition von Gleichung 3.1. Da sowohl die Grundfläche der Abstandshalter als auch deren Anordnungsmuster quadratisch sind, kann ρ_{sp} leicht aus ihrer Seitenlänge w_{sp} und dem Abstand zum nächsten Nachbarn s_{sp} ermittelt werden

$$\rho_{sp} = \left(\frac{s_{sp}}{s_{sp} + w_{sp}} \right)^2 \quad (4.2)$$

In gleicher Weise erhält man $C_{p,eff}^*$, die effektive komplexe Kapazität der Polymer-Knäuel und dem leeren Raum zwischen diesen

$$C_{p,eff}^* = \frac{\epsilon_0 (\rho_p \epsilon_p^* + 1 - \rho_p) A}{d_p} \quad (4.3)$$

mit der komplexen dielektrischen Funktion der Polymer-Knäuel ϵ_p^* , deren Höhe d_p sowie ihrer Flächendichte ρ_p . Letztere muss jedoch mit dem Rasterkraftmikroskop direkt an der Probe ermittelt werden (für geschlossene Schichten gilt $\rho_p = 1$). Aufgrund der Vereinfachung der Knäuelform zu Quadern (die Rechtfertigung dafür wird in Abschnitt 4.1.3 erbracht) entspricht deren Höhe lediglich einem mittleren Wert, welcher als Quotient aus dem experimentell bestimmten Volumen des Probenmaterials und der Flächendichte berechnet wird.

Diese beiden Parallelkreise sind zusammen mit den weiteren Komponenten, nämlich den Kapazitäten der Silizium-Elektroden C_w^* , des zusätzlichen Spalts C_L^* und der Oberflächenoxidschicht C_O^* , in Reihe geschaltet. Die Gesamtkapazität dieser Schaltung C_{total}^* ist dann gegeben durch

$$\frac{1}{C_{total}^*} = \frac{2}{C_w^*} + \frac{1}{C_{sp,eff}^*} + \frac{1}{C_L^*} + \frac{1}{C_{P,eff}^*} + \frac{1}{C_O^*} \quad (4.4)$$

Mit dem zusätzlichen Spalt wird dabei berücksichtigt, dass der Abstand zwischen den Elektroden in der Regel etwas größer ist als die Höhe der Abstandshalter. Dies kann verschiedene Ursachen haben: einerseits weist die Substratoberfläche kleine Unebenheiten von etwa 5 – 10 nm auf (insbesondere auf der lateralen Ausdehnung der Kondensatorfläche von 1 bzw. etwa 10 mm²), so dass eine zusätzliche Erhöhung des Elektrodenabstands auf dieser Skala kaum zu vermeiden ist. Darüber hinaus werden jedoch auch wesentlich größere Diskrepanzen von mehr als 50 oder 100 nm zwischen dem kapazitiv bestimmten Elektrodenabstand (Abschnitt 3.2.1.3) und der Höhe der Abstandshalter beobachtet. Dies ist vermutlich auf Partikel zurückzuführen, die quasi als unerwünschte zusätzliche Abstandshalter fungieren (Abschnitt 3.5.3), und soll durch die Reinigungsprozedur (Abschnitt 3.4.1.1) bestmöglich vermieden werden. Da es experimentell zu aufwendig wäre, die Höhe dieses Spalts allein zu ermitteln, wird sie als freier Parameter in der Analyse per Anpassung bestimmt.

Durch Einsetzen der effektiven Kapazitäten entsprechend den Gleichungen 4.1 und 4.3 sowie der Kapazitäten der Einzelkomponenten (nach Gleichung 3.1) in Gleichung 4.4 lassen sich die Permittivität des Vakuums ϵ_0 und die Elektrodenfläche A auf beiden Seiten kürzen, so dass für die komplexe dielektrische Funktion von Ersatzschaltbild 1 $\epsilon_{total,1}^*$ folgt

$$\frac{D}{\epsilon_{total,1}^*} = 2 \frac{d_w}{\epsilon_w^*} + \frac{d_{sp}}{\rho_{sp}\epsilon_{sp}^* + 1 - \rho_{sp}} + d_L + \frac{d_P}{\rho_P\epsilon_P^* + 1 - \rho_P} + \frac{d_O}{\epsilon_O^*} \quad (4.5)$$

Dabei bezeichnen d_w , ϵ_w^* , d_{sp} , $\epsilon_{sp}^* = \epsilon_O^*$, d_L , $\epsilon_L^* = 1$, d_P , ϵ_P^* , d_O , ϵ_O^* , jeweils die Dicke und die komplexe dielektrische Funktion der Silizium-Elektroden („wafer“), der Abstandshalter („spacer“), des Luftspalts, des Polymers und der Siliziumoxid-Schicht. Prinzipiell entspricht D der Gesamtdicke aller Komponenten (also dem Elektrodenabstand)

$$D = d_{sp} + d_L + d_P + d_O \quad (4.6)$$

Allerdings beinhaltet D nicht die Dicke der Silizium-Elektroden, da diese nur als Dielektrikum zu betrachten sind, wenn ihre Leitfähigkeit entsprechend niedrig wird. Dies ist nur bei hohen Frequenzen ($f > 10^4$ Hz) der Fall und die Ursache für einen Beitrag zum dielektrischen Verlust ϵ'' , der mit der Frequenz steigt (Abschnitt 4.1.2.1). Bei niedrigeren Frequenzen ist die Leitfähigkeit der Silizium-Elektroden allerdings ausreichend hoch, um der eines guten elektrischen Leiters nahezukommen, so dass deren Vernachlässigung gerechtfertigt ist. Wenn Gleichung 4.5 in Real- und Imaginärteil $\epsilon'_{total,1}$ und $\epsilon''_{total,1}$ zerlegt wird, um gemessene Daten anzupassen, sollte der Wert von D der Dicke entsprechen, die zur Extraktion der dielektrischen Funktion ϵ^* aus der gemessenen Kapazität verwendet wurde. Auf diese Weise vermeidet man die Fortpflanzung von Fehlern, die aus der Abschätzung von D resultieren.

Dieses Modell ist jedoch möglicherweise nicht in der Lage, den Feldverlauf in der komplizierten Probenanordnung korrekt zu beschreiben. So unterscheidet es beispielsweise nicht zwischen Polymer-Knäueln, die sich unter einem Abstandshalter befinden und solchen, die nur durch einem leeren Raum (bzw. Luft) von der gegenüberliegenden Elektrode getrennt sind. Um zu untersuchen, ob dies die Vorhersagen und Analysen des Ersatzschaltbildes beeinflusst, wird das Modell im Folgenden weiter verfeinert.

4.1.1.2 Modell 2 - Oberflächenleitfähigkeit an Siliziumoxid-Elementen

Im Rahmen der Verfeinerung wird das Modell aufgespalten in zwei Hauptpfade zwischen den Elektroden, von denen einer die Bereiche mit den Abstandshaltern repräsentiert und der andere diejenigen ohne die Nanostrukturen (Abbildung 4.1c). Dabei laufen die Verbindungen der Polymer-Anteile und der dazwischen liegenden Leerräume an den darüber und darunter gelegenen Siliziumoxid-Komponenten zusammen. Diese Schaltung modelliert eine Oberflächenleitfähigkeit des Siliziumoxids und führt zur folgenden dielektrischen Funktion

$$\frac{D}{\epsilon_{total,2}^*} = 2 \frac{d_w}{\epsilon_w^*} + \left(\frac{\rho_{sp}}{\frac{d_{sp}}{\epsilon_{sp}^*} + \frac{d_L + d_P}{d_L + d_P / \epsilon_P^*}} + \frac{(1 - \rho_{sp})\rho_P}{d_{sp} + d_L + \frac{d_P}{\epsilon_P^*}} + \frac{(1 - \rho_{sp})(1 - \rho_P)}{d_{sp} + d_L + d_P} \right)^{-1} + \frac{d_O}{\epsilon_O^*} \quad (4.7)$$

4.1.1.3 Modell 3 - Oberflächenleitfähigkeit der Silizium-Elektrode

Mit einer Aufspaltung in vier Pfade zwischen den Silizium-Elektroden lässt sich die Oberflächenleitfähigkeit des Siliziumoxids aus dem Modell entfernen (Abbildung 4.1d). Die dielektrische Funktion dieses Netzes wird beschrieben durch

$$\frac{D}{\epsilon_{total,3}^*} = 2 \frac{d_w}{\epsilon_w^*} + \left(\frac{\rho_{sp}\rho_P}{\frac{d_{sp}}{\epsilon_{sp}^*} + d_L + \frac{d_P}{\epsilon_P^*} + \frac{d_O}{\epsilon_O^*}} + \frac{(1 - \rho_{sp})\rho_P}{d_{sp} + d_L + \frac{d_P}{\epsilon_P^*} + \frac{d_O}{\epsilon_O^*}} + \frac{\rho_{sp}(1 - \rho_P)}{\frac{d_{sp}}{\epsilon_{sp}^*} + d_L + d_P + \frac{d_O}{\epsilon_O^*}} + \frac{(1 - \rho_{sp})(1 - \rho_P)}{d_{sp} + d_L + d_P + \frac{d_O}{\epsilon_O^*}} \right)^{-1} \quad (4.8)$$

4.1.1.4 Modell 4 - keine Oberflächenleitfähigkeiten

Die letzte hier betrachtete Variante des Modells teilt die Silizium-Elektrode auch auf die vier Pfade auf, die bereits das vorherige Schaltbild charakterisieren. Damit wird eine geringe Leitfähigkeit dieses Halbleitermaterials unterstellt, die möglicherweise bei hohen Frequenzen zum Tragen kommen könnte. In diesem Fall erhält man für die dielektrische Funktion des Gesamtsystems

$$\frac{D}{\epsilon_{total,4}^*} = \left(\frac{\rho_{sp}\rho_P}{2 \frac{d_w}{\epsilon_w^*} + \frac{d_{sp}}{\epsilon_{sp}^*} + d_L + \frac{d_P}{\epsilon_P^*} + \frac{d_O}{\epsilon_O^*}} + \frac{(1 - \rho_{sp})\rho_P}{2 \frac{d_w}{\epsilon_w^*} + d_{sp} + d_L + \frac{d_P}{\epsilon_P^*} + \frac{d_O}{\epsilon_O^*}} + \frac{\rho_{sp}(1 - \rho_P)}{2 \frac{d_w}{\epsilon_w^*} + \frac{d_{sp}}{\epsilon_{sp}^*} + d_L + d_P + \frac{d_O}{\epsilon_O^*}} + \frac{(1 - \rho_{sp})(1 - \rho_P)}{2 \frac{d_w}{\epsilon_w^*} + d_{sp} + d_L + d_P + \frac{d_O}{\epsilon_O^*}} \right)^{-1} \quad (4.9)$$

4.1.2 Vergleich modellierter und gemessener Spektren

Um mit den eingeführten Ersatzschaltbildern gemessene dielektrische Spektren zu modellieren, müssen alle enthaltenen Größen entweder bekannt sein oder zumindest realistisch

abgeschätzt werden können. Für einzelne ausgewählte Größen kann man auch Annahmen treffen, die dann anhand der Übereinstimmung des gemessenen und modellierten Spektrums zu prüfen sind, was im Allgemeinen das Probenmaterial betrifft. Für nahezu alle weiteren Größen verwendet die vorliegende Arbeit experimentell bestimmte Werte. Die Höhe der Abstandshalter und die Distanz zwischen ihnen ist, ebenso wie die Dicke der Polymerschicht (bzw. das Volumen und die Flächendichte der Polymer-Knäuel), mit dem Rasterelektronenmikroskop zu ermitteln. Des Weiteren wird angenommen, dass die dielektrische Funktion der Abstandshalter und auch der Siliziumoxid-Schicht auf der unteren Elektrode etwa derjenigen von aufgedampftem Siliziumoxid entspricht². Die dielektrischen Eigenschaften einer einzelnen Silizium-Elektrode sind ebenso experimentell bestimmt. Einzig der angenommene Spalt zwischen Abstandshaltern und Oberfläche der Polymerschicht ist ein variabler Parameter zur Anpassung. Dieser dient der Feineinstellung des Ersatzschaltbildes, um dessen Kapazität so zu justieren, dass sie derjenigen der realen Probe gleicht.

4.1.2.1 Leerkondensator

Zunächst sollen diese Modellbeschreibungen an einem Leerkondensator, der aus nanostrukturierten Elektroden besteht, getestet werden. Abbildung 4.2 zeigt ein gemessenes dielektrisches Spektrum eines solchen Kondensators, in welchem insbesondere ein Anstieg des dielektrischen Verlustes bei Frequenzen oberhalb von ca. 1 – 10 kHz auffällt. Dabei besitzt die untere Elektrode eine Siliziumdioxid-Schicht von ca. 30 nm Dicke und die Gegenelektrode ist mit Nanostrukturen besetzt, die eine Höhe von 35 nm haben und in Abständen von 15 μm angeordnet sind. Mit diesen Angaben lassen sich nach den Gleichungen 4.5, 4.7, 4.8 und 4.9 die dielektrischen Spektren entsprechend der soeben vorgestellten Modelle für dieses System berechnen.

Auch sie weisen als Charakteristikum einen ähnlichen Anstieg im hochfrequenten Bereich auf, allerdings nur, wenn die Silizium-Elektroden im Schaltbild mit beachtet werden (Abbildung 4.2). Es zeigt sich dann zwar nur eine qualitative Übereinstimmung zwischen diesen berechneten Spektren und den Messdaten, was jedoch den Schwierigkeit einer exakten Messung der dielektrischen Eigenschaften der Silizium-Elektroden geschuldet ist.

²Die dielektrischen Eigenschaften von aufgedampftem Siliziumoxid entstammen der Messung an einer 200 nm dicken Schicht, die der Autor im Rahmen seiner Diplomarbeit aufgenommen hat [80].

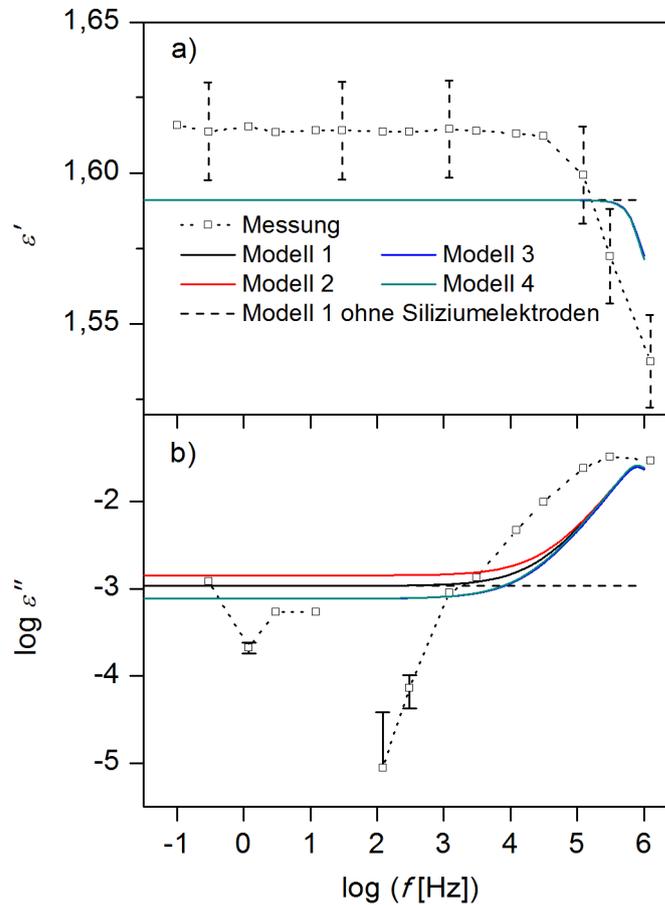


Abbildung 4.2: Spektrum der Permittivität $\epsilon'(f)$ a) und des dielektrischen Verlustes $\epsilon''(f)$ b), gemessen an einem Leerkondensator mit nanostrukturierten Elektroden und entsprechende berechnete Kurven, die auf den vorgestellten Ersatzschaltbildern basieren (wie angegeben). Der experimentell untersuchte Leerkondensator hat eine Kapazität von 176 pF, wobei die Nanostrukturen 35 nm hoch und untereinander in Abständen von $15 \mu\text{m}$ angeordnet sind. Die untere (flache) Elektrode besitzt eine thermisch oxidierte Oberfläche bestehend aus 30 nm dickem Siliziumdioxid. Diese geometrischen Maße dienen als Grundlage für die Modellberechnungen. Außerdem ist dabei die Höhe des zusätzlichen Spalts so eingestellt, dass die Kapazität (bezogen auf dieselbe Fläche von 1 mm^2) des gemessenen Kondensators erreicht wird. Die entsprechenden Höhen des Spalts sind 13,3 nm für Modell 1, 20,3 nm für Modell 2 und jeweils 10,8 nm für die Modelle 3 und 4. Insbesondere die Permittivität ist für alle vier Modelle nahezu identisch, so dass deren Kurven in der Darstellung nicht unterscheidbar sind. Dasselbe trifft auf den aus den Modellen 3 und 4 berechneten dielektrischen Verlust zu.

So lässt sich dieses auffällige Merkmal der Spektren im höheren Frequenzbereich zumindest prinzipiell auf die dielektrischen Eigenschaften des Siliziums bzw. dessen begrenzte Leitfähigkeit (die um ca. drei Größenordnungen schlechter als die von typischen Metallen ist) zurückführen.

Da nahezu alle Parameter in diesem System bekannt sind, bleibt im Rahmen der Modelle als einzige Variable für die Anpassung die Dicke des Spalts zwischen den Abstandshaltern der oberen Elektrode und der Oberfläche der unteren Elektrode. Dieser wird so eingestellt, dass die resultierende Kapazität den gleichen Wert wie diejenige des tatsächlich gemessenen Leerkondensators hat (bezogen auf dessen Fläche von $1 \cdot 1 \text{ mm}^2$). Da dieser berechneten Kapazität der zuvor berechnete Wert der Permittivität zugrunde liegt, ist letztere automatisch für alle vier Modelle identisch. Der dielektrische Verlust hingegen zeigt leichte Unterschiede zwischen den Modellen, die sich im Bereich des bei niedrigen Frequenzen gelegenen Plateaus teilweise um einen Faktor 2 voneinander unterscheiden. Die Ursache dafür sind die verschiedenen Höhen des Spalts, die jeweils nötig sind, um in den unterschiedlichen Modellen die gemessene Kapazität zu erzeugen. Trotz dieser Differenzen lässt sich im Vergleich mit den Messdaten keines der Modelle als besonders passend identifizieren, weil letztere eine deutlich größere Schwankung aufweisen.

4.1.2.2 Dünne Polymerschicht

Die in den Abschnitten 4.1.1.1 bis 4.1.1.4 vorgestellten Modelle sollen nun auf ihre Tauglichkeit, reale Daten dünner Polymerschichten zu beschreiben, getestet werden. Als Grundlage dient die Messung einer 30 nm dicken Schicht Poly(2-Vinylpyridin). Die Gleichungen 4.5 sowie 4.7 bis 4.9 sind jeweils so umzuformen, dass die Real- und Imaginärteile der komplexen dielektrischen Funktion separat vorliegen. Mit diesen Gleichungen kann man die gemessene dielektrische Permittivität und den zugehörigen Verlust parallel mit denselben Parametern anpassen. Um die dielektrische Funktion des Polymers ϵ_p^* zu erfassen, sind zwei Havriliak-Negami-Funktionen $\epsilon_{HN,\alpha}^*$ und $\epsilon_{HN,\beta}^*$ (jeweils entsprechend Gleichung 2.34) zur Beschreibung der α - und β -Relaxation sowie ein Leitfähigkeitsbeitrag (Gleichung 2.41) kombiniert

$$\varepsilon_p^*(\omega) = \varepsilon_{HN,\alpha}^*(\omega) + \varepsilon_{HN,\beta}^*(\omega) - i \frac{a\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega^s} \quad (4.10)$$

Zu beachten ist dabei, dass ein konsequentes Ersetzen von $\varepsilon_{HN,\alpha}^*$ und $\varepsilon_{HN,\beta}^*$ jeweils durch Gleichung 2.34 (wobei die freien Parameter jeweils mit α bzw. β indiziert werden) zu einer Summe aus zwei Konstanten $\varepsilon_{\infty,\alpha} + \varepsilon_{\infty,\beta}$ führt. Diese sind im Folgenden als ε_{∞} zusammengefasst.

Neben der Verwendung in den vier Modellen wird Gleichung 4.10 außerdem direkt zur Anpassung einer „bulk“-Messung benutzt. Aus dieser Anpassung erhält man Parameter für die β -Relaxation ($\Delta\varepsilon_{\beta} = 1,28$, $\beta_{\beta} = 0,37$, $\gamma_{\beta} = 1$ und $\tau_{HN,\beta} = 4,6 \cdot 10^{-8}$ s, alle bei einer Temperatur von 400 K), die anschließend als Konstanten in die vier Modellfunktionen einfließen. Diese Vorgehensweise reduziert einerseits die Anzahl der freien Parameter und ist andererseits der Tatsache geschuldet, dass aus technischen Gründen der β -Relaxationsprozess in der Messung der dünnen Schicht nur eingeschränkt zugänglich ist. Damit wird implizit angenommen, dass die β -Relaxation keine Änderung in ihrer Dynamik aufgrund der räumlichen Begrenzung in einer 30 nm dicken Schicht erfährt. Diese Annahme scheint begründet, da es sich um eine lokale Fluktuation der Seitenkette handelt, die auf einer Längenskala von weniger als 1 nm stattfindet [186–190] (Abschnitt 2.2.2.1). Die dielektrischen Eigenschaften der Siliziumoxid-Komponenten sowie der Silizium-Elektroden sind durch separate Messungen der einzelnen Materialien bestimmt, und werden in den Modellen fest vorgegeben. Ebenso setzt man für die Dicken der Silizium-Elektroden und deren oberflächliche Siliziumoxid-Schicht sowie die Höhe und Flächendichte der Abstandshalter feste Werte ein, während die Dicken der Polymerschicht sowie des zusätzlichen Spalts zur Anpassung variabel sind³. Diese Unterteilung der Größen in zwei Kategorien, nämlich solche mit größeren Unsicherheiten einerseits (die bei der Anpassung variiert werden) und recht gut bekannten andererseits (die auf einen Wert fixiert bleiben), soll die Anzahl der freien Parameter reduzieren.

Die Kurven in Abbildung 4.3 zeigen, dass jedes der vier Modelle die Daten prinzipiell be-

³Im Detail werden für die Dicken der Polymerschicht und des zusätzlichen Spalts zunächst experimentell bestimmte Werte eingesetzt und fixiert, während nur die verbleibenden freien Parameter im Rahmen der Anpassung variabel sind. Anschließend folgte ein zweiter Anpassungsschritt, in dem auch diese beiden Dicken variiert werden. Ziel dieses Vorgehens ist es, die Gruppe von Parameterwerten zu finden, bei denen die Dicken den experimentell bestimmten Werten am nächsten kommen.

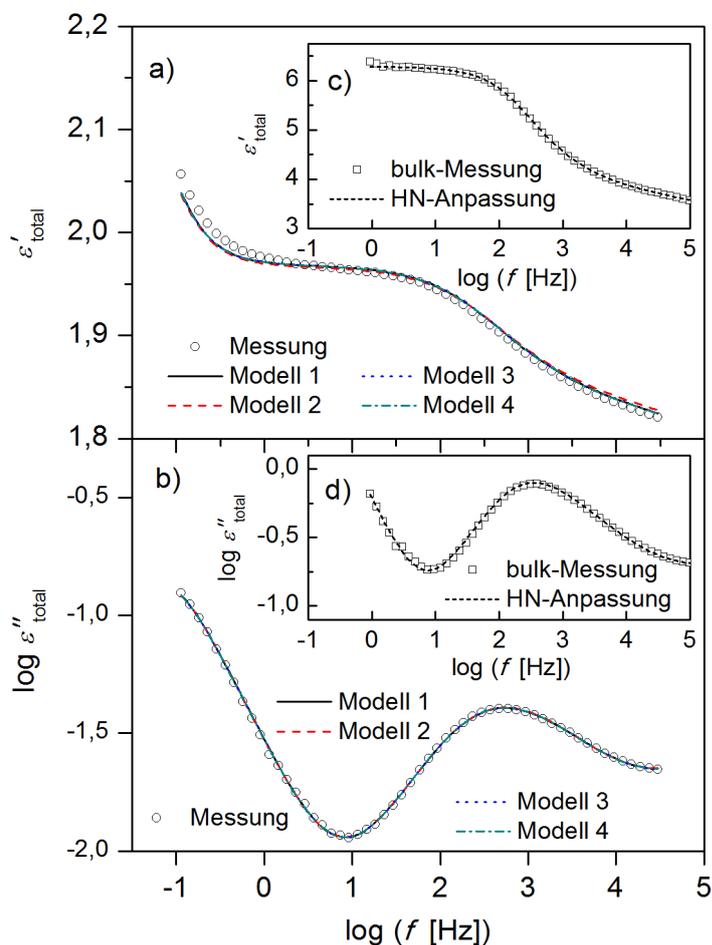


Abbildung 4.3: Spektrum der Permittivität $\epsilon'(f)$ a) und des dielektrischen Verlustes $\epsilon''(f)$ b) einer $30 (\pm 5)$ nm dicken Poly(2-Vinylpyridin)-Schicht in einem Probenkondensator aus nanostrukturierten Elektroden, gemessen bei einer Temperatur von 400 K, und entsprechende Anpassungen basierend auf den vorgestellten Ersatzschaltbildern (wie angegeben). Dabei wird mit allen Modellen eine ähnlich gute Anpassung erzielt, so dass die Kurven nicht unterscheidbar sind. Außerdem ist in den Einsätzen auch die Permittivität $\epsilon'(f)$ c) und der dielektrische Verlust $\epsilon''(f)$ d) einer „bulk“-Probe und deren Anpassung durch eine Havriliak-Negami-Funktion (HN) dargestellt. Die geometrischen Maße der Probenkomponenten sowie die Anpassungsparameter und -konstanten sind in den Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3 angegeben. Im Gegensatz zu dem in Abbildung 4.2 gezeigten Spektrum eines Leerkondensators ist in diesem Beispiel der Beitrag der Silizium-Elektroden nicht sichtbar, da er bei höheren Frequenzen liegt. Der leichte Anstieg des dielektrischen Verlustes ϵ'' oberhalb von ~ 10 kHz ist durch die β -Relaxation verursacht, die auch in den Anpassungen berücksichtigt wird (mit konstanten Parametern aus einer Messung des „bulk“-Materials). Modifiziert nach [185].

schreiben kann. Das wird auch durch das korrigierte Bestimmtheitsmaß (korrigiertes R^2), das für alle vier Anpassungen gleichermaßen einen Wert von nahezu 1 hat, untermauert. Außerdem stimmen die Werte der meisten Parameter im Rahmen der Unsicherheit überein (Tabellen 4.1, 4.2 und 4.3). Die konkrete Wahl eines der vier getesteten Modelle hat also kaum einen Einfluss, so dass auf dieser Basis auch keines als unstimmtig verworfen werden kann.

Der Vergleich mit den Werten der „bulk“-Messung offenbart nur geringe Abweichungen der mittleren Relaxationszeit der α -Relaxation $\tau_{c,\alpha}$, während die korrespondierenden Verbreiterungsparameter β_α und γ_α , die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon_\alpha$, die Permittivität bei hohen Frequenzen $\epsilon_{\infty,\alpha}$, die Gleichstromleitfähigkeit σ_0 sowie deren Steigungsparameter s gewisse Unterschiede erkennen lassen (Tabellen 4.1 und 4.2). Die Unterschiede in $\Delta\epsilon_\alpha$ und $\epsilon_{\infty,\alpha}$ könnten zudem durch die entsprechenden Werte der Siliziumoxid-Komponenten beeinflusst sein. Da letztere nur grob bestimmbar sind⁴, erhöht dies zusätzlich die Unsicherheit in den beiden vorangegangenen Größen. Eine Interpretation der ermittelten Werte erscheint daher nicht zielführend.

Bezüglich der Verbreiterung ist es sinnvoll, nicht ausschließlich die Werte der entsprechenden Parameter separat zu betrachten, sondern außerdem die Anstiege der Flanken des Relaxationsprozesses zu vergleichen. Während der symmetrische Verbreiterungsparameter β den Anstieg der Niederfrequenzflanke direkt angibt, ist bei der Hochfrequenzflanke das Produkt beider Verbreiterungsparameter $\beta \cdot \gamma$ zu betrachten (Gleichung 2.36). Tatsächlich stimmen die Werte dieses Produkts, die man aus der „bulk“-Messung und den Modellanpassungen der dünnen Schicht erhält, im Rahmen der Unsicherheit überein. Im Gegensatz dazu weist die Niederfrequenzflanke der α -Relaxation in der dünnen Schicht einen um ca. 10% geringeren Anstieg als in der „bulk“-Probe auf.

Darüber hinaus sind auch die Werte der Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} sowie des zugehörigen Steigungsparameters s in der dünnen Schicht leicht reduziert gegenüber dem „bulk“-Material. Ein niedrigerer Wert von s entspricht einem geringeren Anstieg des Leitfähig-

⁴Bei den dielektrischen Eigenschaften, die für die Siliziumoxid-Komponenten verwendet werden, handelt es sich um Werte, die auf Messungen von aufgedampften Siliziumoxid-Schichten basieren. Sowohl deren Massendichte als auch der Oxidationsgrad ist nicht bekannt und weicht möglicherweise von der thermisch oxidierten Schicht der Silizium-Elektroden ab, da das Ausgangsmaterial für die Bedampfung ein Siliziummonoxid-Granulat ist (was also nur die Hälfte des Sauerstoffs für die angestrebte Siliziumdioxid-Schicht enthält), so dass die aufgedampfte Schicht möglicherweise eine andere Struktur (und damit Dichte) aufweisen könnte.

Tabelle 4.1: Parameter der α -Relaxation, gemessen bei einer Temperatur von 400 K, aus der Anpassung mit den Gleichungen 4.5, 4.7, 4.8 und 4.9 an die dielektrischen Spektren einer dünnen Poly(2-Vinylpyridin)-Schicht, die in Abbildung 4.3 gezeigt sind. Angegeben ist die Permittivität bei hohen Frequenzen ϵ_∞ , die dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$, der symmetrische und asymmetrische Verbreiterungsparameter β und γ und die charakteristische Relaxationszeit der Havriliak-Negami-Funktion τ_{HN} . Zum Vergleich sind die korrespondierenden Werte der „bulk“-Messung entsprechend Gleichung 4.10 aufgeführt.

	ϵ_∞	$\Delta\epsilon$	β	γ	$\tau_{HN} [10^{-4} \text{ s}]$
„bulk“	$2,47 \pm 1,27$	$2,55 \pm 0,11$	$0,82 \pm 0,01$	$0,61 \pm 0,03$	$7,7 \pm 0,5$
Fit 1	$1,71 \pm 0,17$	$1,76 \pm 0,12$	$0,74 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,03$	$8,6 \pm 0,5$
Fit 2	$1,55 \pm 0,17$	$1,70 \pm 0,13$	$0,74 \pm 0,01$	$0,74 \pm 0,04$	$8,3 \pm 0,6$
Fit 3	$1,69 \pm 0,17$	$1,75 \pm 0,12$	$0,74 \pm 0,01$	$0,72 \pm 0,03$	$8,6 \pm 0,5$
Fit 4	$1,70 \pm 0,17$	$1,76 \pm 0,12$	$0,74 \pm 0,01$	$0,71 \pm 0,03$	$8,6 \pm 0,5$

Tabelle 4.2: Spezielle Parameter der α -Relaxation sowie der Leitfähigkeit bei einer Temperatur von 400 K aus der Anpassung mit den Gleichungen 4.5, 4.7, 4.8 und 4.9 an die dielektrischen Spektren einer dünnen Poly(2-Vinylpyridin)-Schicht, die in Abbildung 4.3 gezeigt sind. Angegeben ist das Produkt des symmetrischen und asymmetrischen Verbreiterungsparameters $\beta \cdot \gamma$, die mittlere Relaxationszeit der Havriliak-Negami-Funktion τ_c , die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} und der zugehörige Steigungsexponent s . Zum Vergleich sind die korrespondierenden Werte der „bulk“-Messung, extrahiert mittels Gleichung 4.10, aufgeführt.

	α -Relaxation		Leitfähigkeit	
	$\beta \cdot \gamma$	$\tau_c [10^{-4} \text{ s}]$	$\sigma_0 [10^{-11} \text{ S/cm}]$	s
„bulk“	$0,50 \pm 0,04$	$4,6 \pm 1,3$	$3,3 \pm 0,2$	$0,99 \pm 0,03$
Fit 1	$0,53 \pm 0,03$	$5,8 \pm 1,6$	$2,1 \pm 0,2$	$0,80 \pm 0,01$
Fit 2	$0,55 \pm 0,04$	$5,8 \pm 1,8$	$2,1 \pm 0,2$	$0,80 \pm 0,01$
Fit 3	$0,53 \pm 0,03$	$5,8 \pm 1,6$	$2,1 \pm 0,2$	$0,80 \pm 0,01$
Fit 4	$0,53 \pm 0,03$	$5,8 \pm 1,6$	$2,1 \pm 0,2$	$0,80 \pm 0,01$

keitsbeitrages, was wiederum auf die spezifische Art des Ladungstransports zurückgeführt wird (Abschnitt 2.3.3.2). Eine genaue Interpretation ist jedoch meist schwierig und nicht Ziel dieser Arbeit. Neben der Frage nach dessen physikalischer Interpretation beeinflusst der geänderte Anstieg des Leitfähigkeitsbeitrages insbesondere auch die Niederfrequenzflanke des α -Relaxationsprozesses, so dass dies möglicherweise eine Ursache für die entsprechend unterschiedlichen Werte des symmetrischen Verbreiterungsparameters β in der dünnen Schicht und im „bulk“ darstellt.

Tabelle 4.3: Abmessungen der Komponenten des Probenkondensators mit der dünnen Poly(2-Vinylpyridin)-Schicht, deren dielektrische Spektren in Abbildung 4.3 gezeigt sind. Angegeben sind die Dicken der Polymerschicht d_P , des zusätzlichen Spalts d_L , der Siliziumoxid-Schicht d_O sowie die Höhe der Abstandshalter d_{sp} , die Dicke der Silizium-Elektroden d_w und die Flächendichten der Abstandshalter ρ_{sp} bzw. des Polymers ρ_P . Die Maße der Probe sind mittels Ellipsometrie bzw. Rasterkraftmikroskopie bestimmt, während die Werte der Anpassungen mit den Gleichungen 4.5, 4.7, 4.8 und 4.9 der Parametervariation entstammen (allerdings nur für d_P und d_L , alle anderen Größen wurden als Konstanten vorgegeben).

	freie Parameter		Konstanten				
	d_P [nm]	d_L [nm]	d_O [nm]	d_{sp} [nm]	d_w [μm]	ρ_{sp}	ρ_P
Probe	30 \pm 5		30 \pm 5	37 \pm 1	625 \pm 25	0,006	1
Fit 1	33,3 \pm 2,3	5,0 \pm 0,2					
Fit 2	31,6 \pm 2,3	5,3 \pm 0,2	30	37	600	0,006	1
Fit 3	32,8 \pm 2,3	4,7 \pm 0,2					
Fit 4	33,0 \pm 2,3	4,7 \pm 0,2					

4.1.3 Modell eines Polymer-Knäuels im Plattenkondensator

Entsprechend der vorangegangenen Betrachtung, dass die komplizierte Anordnung der verschiedenen Komponenten in einem Probenkondensator mit nanostrukturierten Elektroden die komplexe dielektrische Funktion maßgeblich beeinflusst, kann man eine Modifikation des dielektrischen Signals auch infolge der charakteristischen Form eines Polymer-Nano-Tröpfchens (siehe Abschnitte 4.3.1.1 und 4.3.1.4) erwarten. In diesem Fall sind Ersatzschaltbilder ebenso ein geeignetes Mittel, um den Einfluss einer beliebig variierenden Höhenverteilung des Probenmaterials zu untersuchen. Zur Vereinfachung wird lediglich ein Modell mit nur einem einzelnen Polymertröpfchen (und einem Luftspalt zur oberen Elektrode) in einem Plattenkondensator betrachtet (Abbildung 4.4a). Dieses System kann man näherungsweise mit einer Anordnung von mehreren Zweigen beschreiben, die jeweils aus zwei Kondensatoren bestehen. Einer dieser Kondensatoren repräsentiert das Polymer in einem bestimmten Teil der Fläche und der zweite modelliert den darüber befindlichen leeren Raum. Diese Zweige sind in einer Parallelschaltung miteinander verbunden, während die beiden Kondensatoren innerhalb eines jeden Zweigs in einer seriellen Anordnung vorliegen (Abbildung 4.4b). Die Genauigkeit dieses Ansatzes lässt sich mit der Anzahl der verwendeten Zweige steigern. Um die Berechnung einfach zu halten, wird im Folgenden auch der leere Raum seitlich zwischen den Tröpfchen (bzw. im vereinfachten Ansatz neben dem einzelnen Tropfen) vernachlässigt, da dessen Beitrag aufgrund der parallelen

Anordnung lediglich zum Gesamtsignal zu addieren wäre. Weil dieser Teil keinen Beitrag zum dielektrischen Verlust liefert, würde dies lediglich zu einer Reduktion der Intensität des Gesamtsignals führen, die sowohl über das gesamte Spektrum gleich als auch unabhängig von der Höhenverteilung der Polymermenge und proportional zur Bedeckung der Elektrodenfläche mit dem Polymer ist. Da die in Abbildung 4.4b dargestellten Zweige alle parallel verbunden sind, kann die Reihenfolge ihrer Anordnung beliebig gewählt werden.

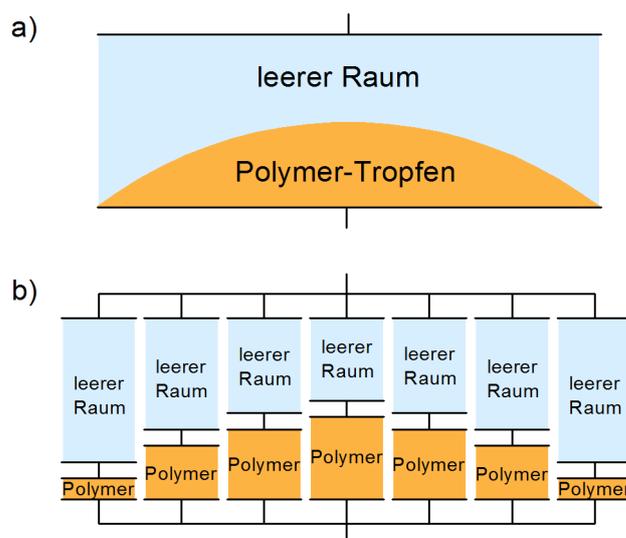


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung eines einzelnen Polymer-Knäuels in einem planparallelen Plattenkondensator mit einem gewissen Abstand zur oberen Elektrode a) und eines möglichen Ersatzschaltbildes für dessen Beschreibung b). Modifiziert nach [185].

4.1.3.1 Analytische Betrachtung

Analytisch kann die Problemstellung ausgehend von Gleichung 3.1 für die Kapazität der gesamten Anordnung C_{total}^* mit der entsprechenden komplexen dielektrischen Funktion ϵ_{total}^* gefasst werden

$$C_{total}^* = \epsilon_0 \epsilon_{total}^* \frac{A}{d_{total}} \quad (4.11)$$

hierbei beschreibt man nun die Fläche A als Integral über die lateralen Koordinaten x und y , also

$$A = \int_{x=0}^{l_x} \int_{y=0}^{l_y} dx dy \quad (4.12)$$

wobei l_x und l_y jeweils die Ausdehnung der (als rechteckig angenommenen) Kondensatorfläche in der jeweiligen Achse angeben. Das erlaubt den Übergang zur lokalen komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon^*(x, y)$ an der Stelle (x, y)

$$C_{total}^* = \varepsilon_0 \varepsilon_{total}^* \frac{A}{d_{total}} = \frac{\varepsilon_0}{d_{total}} \int_{x=0}^{l_x} \int_{y=0}^{l_y} \varepsilon^*(x, y) dx dy \quad (4.13)$$

Den Ausdruck für $\varepsilon^*(x, y)$ findet man durch die Beschreibung eines einzelnen Zweigs des betrachteten Schaltbildes, also der Reihenschaltung eines leeren und eines mit Polymer gefüllten Kondensators. Dessen Kapazität C_{Zweig}^* setzt sich zusammen aus den Kapazitäten des Polymers C_P^* und der Luft C_L^*

$$\frac{1}{C_{Zweig}^*} = \frac{1}{C_P^*} + \frac{1}{C_L^*} \quad (4.14)$$

durch Ersetzen der Kapazitäten entsprechend Gleichung 3.1 und Kürzen der Permittivität des Vakuums ε_0 und der Fläche A folgt

$$\frac{d_{total}}{\varepsilon_{Zweig}^*} = \frac{d_P}{\varepsilon_P^*} + d_L \quad (4.15)$$

so dass die komplexe dielektrische Funktion des Zweigs ε_{Zweig}^* gegeben ist durch

$$\varepsilon_{Zweig}^* = d_{total} \left(\frac{d_P}{\varepsilon_P^*} + d_L \right)^{-1} \quad (4.16a)$$

bzw. separiert nach Real- und Imaginärteil und mit der Ersetzung $f_P = d_P/d_{total}$ und $d_P + d_L = d_{total}$

$$\epsilon'_{Zweig} = \frac{\frac{\epsilon'_P f_P}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2} + 1 - f_P}{\left(\frac{\epsilon'_P f_P}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2} + 1 - f_P\right)^2 + \left(\frac{\epsilon''_P f_P}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2}\right)^2} \quad (4.16b)$$

$$\epsilon''_{Zweig} = \frac{\frac{\epsilon''_P f_P}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2}}{\left(\frac{\epsilon'_P f_P}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2} + 1 - f_P\right)^2 + \left(\frac{\epsilon''_P f_P}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2}\right)^2} \quad (4.16c)$$

Dies kann man nun in Gleichung 4.13 als lokale komplexe dielektrische Funktion einsetzen, wobei die Dicke des polymergefüllten Kondensators d_P und damit f_P von der Position (x, y) abhängt. Auch hier lassen sich wiederum die Permittivität des Vakuums ϵ_0 und die Fläche A kürzen. Außerdem ist die Verteilungsfunktion $f_P(x, y)$ (die man als Höhenverteilung des Polymers im Kondensator auffassen kann) beliebig wählbar, solange sich die kumulative Verteilung dabei nicht verändert. Damit kann also immer eine Verteilungsfunktion mit nur einer unabhängigen Variablen $f_P = f_P(x)$ gewählt werden, mit deren Hilfe man die komplexe dielektrische Funktion des gesamten Systems $\epsilon^*_{total} = \epsilon'_{total} + i\epsilon''_{total}$ ausdrücken kann

$$\epsilon'_{total} = \frac{1}{l_x} \int_{x=0}^{l_x} \frac{\frac{\epsilon'_P f_P(x)}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2} + 1 - f_P(x)}{\left(\frac{\epsilon'_P f_P(x)}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2} + 1 - f_P(x)\right)^2 + \left(\frac{\epsilon''_P f_P(x)}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2}\right)^2} dx \quad (4.17a)$$

$$\epsilon''_{total} = \frac{1}{l_x} \int_{x=0}^{l_x} \frac{\frac{\epsilon''_P f_P(x)}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2}}{\left(\frac{\epsilon'_P f_P(x)}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2} + 1 - f_P(x)\right)^2 + \left(\frac{\epsilon''_P f_P(x)}{(\epsilon'_P)^2 + (\epsilon''_P)^2}\right)^2} dx \quad (4.17b)$$

Mit der konkreten Wahl einer Höhenverteilungsfunktion $f_P(x)$ lässt sich dies weiter analysieren. In einigen speziellen Fällen ist die analytische Berechnung des Integrals zwar möglich, allerdings wird der Ausdruck meist sehr kompliziert. Außerdem wären weitere Schritte nötig, weil letztendlich Aussagen über potentielle Änderungen im Erscheinungsbild eines Relaxationsprozesses getroffen werden sollen. Das würde bedeuten, für ϵ_P^* die analytische Form eines Relaxationsprozesses, z. B. durch die Havriliak-Negami-Funktion (Gleichung 2.34), einzusetzen und den resultierenden Prozess in ϵ^*_{total} in Abhängigkeit der gewählten Verteilungsfunktion $f_P(x)$ zu vergleichen. Da es nicht möglich ist, diesen Ver-

gleich analytisch durchzuführen, folgt eine entsprechende Betrachtung auf numerischer Basis.

4.1.3.2 Numerische Betrachtung

Als Grundlage der folgenden numerischen Betrachtung dienen, neben einem konstanten Höhenwert ($f_P(x) = h_c$), drei mögliche Modellfunktionen für die Höhenverteilung. Alle Verteilungsfunktionen sind symmetrisch zur vertikalen Achse an einem Zentralwert x_0 und schneiden die horizontale Achse bei $x = 0$ sowie $x = 2x_0$. Eine recht einfache Form stellt eine Dreiecksfunktion dar

$$f_P(x) = h_d - \frac{h_d^2}{A_f} |x - x_0| \quad (4.18)$$

deren Maximum h_d an der Stelle x_0 liegt und die mit der x -Achse eine Fläche des Betrags A_f einschließt. Dabei bezeichnet $|x|$ den Absolutbetrag von x (d.h. $|x| = x$ wenn $x \geq 0$ und $|x| = -x$ für $x < 0$). Die zweite Verteilung entspricht einer Sinus-Kurve

$$f_P(x) = \frac{A_f}{2x_0} \left(1 + \sin \left(\frac{\pi x}{x_0} - \frac{\pi}{2} \right) \right) \quad (4.19)$$

mit dem Maximalwert $h_s = \frac{A_f}{x_0}$ bei x_0 und der Fläche A_f . Als dritte Funktion ist ein Kreissegment parametrisiert

$$f_P(x) = \frac{h_k}{2} - \frac{x_0^2}{2h_k} + \sqrt{\left(\frac{h_k}{2} + \frac{x_0^2}{2h_k} \right)^2 - (x - x_0)^2} \quad (4.20)$$

wobei h_k wiederum den Maximalwert an der Stelle x_0 bezeichnet. In diesem Fall sind die Schnittpunkte mit der horizontalen Achse mittels der Bedingung eingestellt, dass die Länge der Kreissehne s dem Abstand zwischen diesen beiden Punkten entspricht. Es gilt also $s = 2\sqrt{(2h_k r - h_k^2) = 2x_0}$ bzw. $r = \frac{h_k}{2} + \frac{x_0^2}{2h_k}$. Die Fläche unter dieser Kurve ist gegeben durch $A_f = \frac{1}{2h_k} (h_k^2 + x_0^2) \left[\arcsin \left(\frac{2x_0}{h+x_0} \right) - x_0 \sqrt{1 - \frac{2x_0 h}{h^2 + x_0^2}} \right]$. Abbildung 4.5 zeigt die soeben eingeführten Höhenverteilungen im Intervall von 0 bis 1 (d.h. $x_0 = 0,5$) und für jeweils dieselbe Fläche $A_F = 0,1$ (um einen identischen Füllgrad des zweidimensional simulierten Kondensators zu vergleichen).

Zur näherungsweisen Berechnung des Integrals in Gleichung 4.17 wird dieses in eine

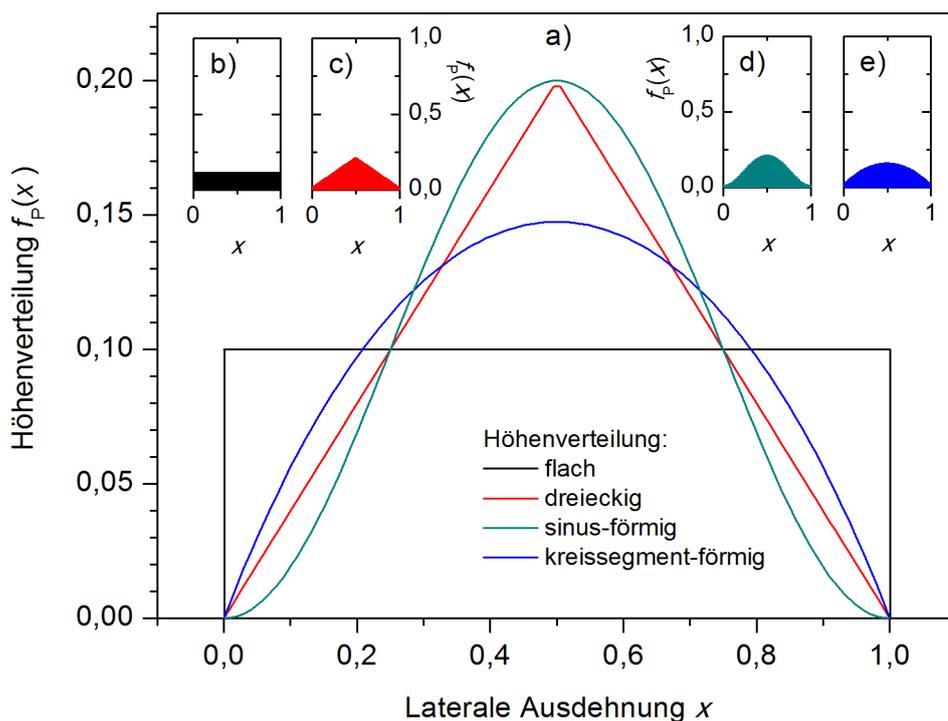


Abbildung 4.5: Zweidimensionale Darstellung verschiedener Höhenverteilungen eines Polymers in einem Plattenkondensator (wie angegeben), die unterschiedliche denkbare Formen einer Polymeransammlung nachbilden a). Die Einsätze b), c), d) und e) zeigen die jeweiligen Verteilungen einzeln und in Relation zum Plattenabstand des modellierten Kondensators, nach denen die in Abbildung 4.6 dargestellten Spektren berechnet sind.

Summe umgewandelt, die sich dann für eine diskrete Unterteilung des Intervalls in N Werte x_n numerisch ermitteln lässt

$$\varepsilon'_{total} = \sum_{n=1}^N \frac{\frac{\varepsilon'_p f_P(x_n)}{(\varepsilon'_p)^2 + (\varepsilon''_p)^2} + 1 - f_P(x_n)}{\left(\frac{\varepsilon'_p f_P(x_n)}{(\varepsilon'_p)^2 + (\varepsilon''_p)^2} + 1 - f_P(x_n)\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon''_p f_P(x_n)}{(\varepsilon'_p)^2 + (\varepsilon''_p)^2}\right)^2} \Delta x \quad (4.21a)$$

$$\varepsilon''_{total} = \sum_{n=1}^N \frac{\frac{\varepsilon''_p f_P(x_n)}{(\varepsilon'_p)^2 + (\varepsilon''_p)^2}}{\left(\frac{\varepsilon'_p f_P(x_n)}{(\varepsilon'_p)^2 + (\varepsilon''_p)^2} + 1 - f_P(x_n)\right)^2 + \left(\frac{\varepsilon''_p f_P(x_n)}{(\varepsilon'_p)^2 + (\varepsilon''_p)^2}\right)^2} \Delta x \quad (4.21b)$$

wobei $\Delta x = \frac{2x_0}{N-1}$ dem Abstand zwischen zwei Werten entspricht (alternativ $\Delta x = x_n - x_{n-1}$ für $1 < n \leq N$)⁵. Außerdem ist zur Vereinfachung die Substitution $x \rightarrow \frac{x}{l_x}$ vorgenommen worden, so dass $x_0 = 0$ und $x_N = 1$ gilt. Damit kann der Einfluss der drei gewählten Höhenverteilungen auf die resultierende komplexe dielektrische Funktion ε^* geprüft werden. Im vorliegenden Fall dient als Grundlage eine „bulk“-Messung der dielektrischen Funktion von Poly(2-Vinylpyridin) (Abbildung 4.6c & d), die Höhenverteilungen sind mit einer Punktzahl von $N = 100$ aufgelöst und füllen jeweils 10% des Kondensatorvolumens aus (wodurch eine identische Probenmenge simuliert wird).

Die modellierten dielektrischen Spektren sind in Abbildung 4.6a & b dargestellt und zeigen nur minimale Unterschiede. So führt der Übergang von der einfachsten Höhenverteilung (eine Polymerschicht von einheitlicher Dicke) zu komplizierteren Materialanordnungen lediglich zu einem Anstieg der dielektrischen Permittivität ε' und des dielektrischen Verlustes ε'' um maximal 0,5% bzw. 9% (und zwar im Falle eines Profils in Form einer Sinus-Kurve). Insbesondere ändert sich dabei weder die Position noch die Form des Relaxationsprozesses.

Ein Vergleich der Verlustspektren mit den „bulk“-Daten offenbart, dass die Position des Maximums etwas zu höheren Frequenzen verschoben ist. Außerdem zeigt sich eine leichte Verbreiterung. Diese Effekte treten jedoch unabhängig von der gewählten Höhenverteilung auf und sind allein der Tatsache geschuldet, dass diese kombinierte Anordnung auch

⁵Insbesondere für kleine N , d.h. breite Stützstellen, führt dies zu einer fehlerbehafteten Flächenberechnung, da einerseits schmale Extrema in der Verteilungsfunktion nicht exakt durch die breiten Stützstellen ausgefüllt werden können und andererseits für die Stützstellen an den Intervallgrenzen formal nur die halbe Breite (d.h. der innerhalb des Intervalls liegende Teil) zur Fläche beiträgt. Diese Fehler können jedoch durch die Wahl eines hinreichend großen Wertes für N minimiert werden.

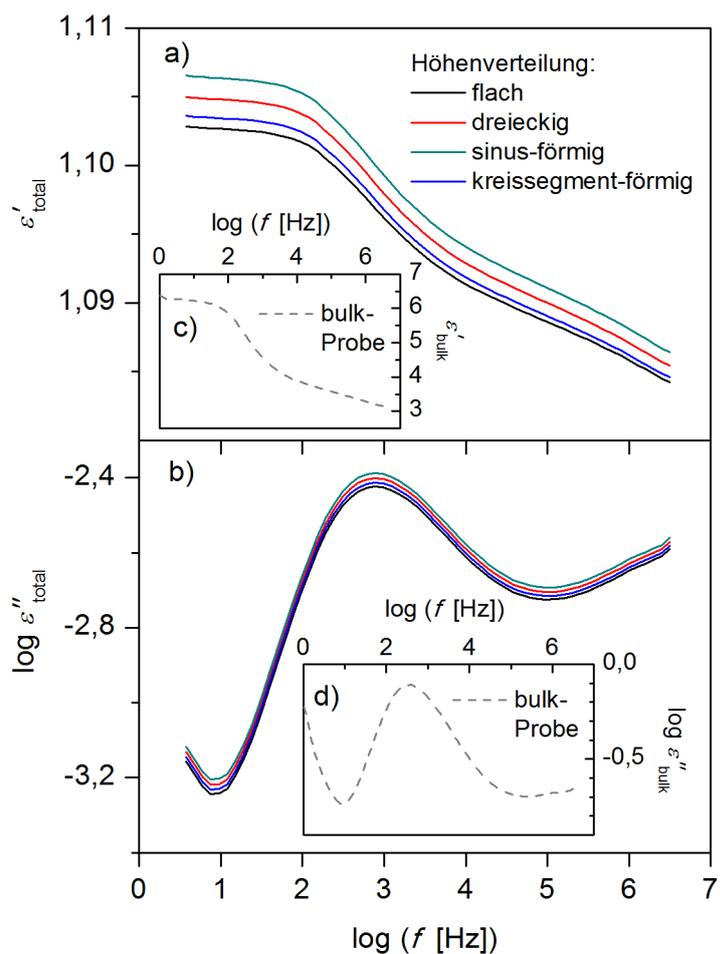


Abbildung 4.6: Berechnete Spektren der Permittivität $\epsilon'(f)$ a) und des dielektrischen Verlustes $\epsilon''(f)$ b) einer Poly(2-Vinylpyridin)-Ansammlung in den unterschiedlichen in Abbildung 4.5 dargestellten Höhenverteilungen in einem Plattenkondensator. Außerdem ist in den Einsätzen auch die Permittivität $\epsilon'(f)$ c) und der dielektrische Verlust $\epsilon''(f)$ d) einer „bulk“-Probe dargestellt, die die Grundlage für die Berechnungen bildet.

eine in Reihe geschaltete isolierende Schicht enthält [80, 191].

4.1.4 Schlussfolgerungen

In den vorangegangenen Abschnitten 4.1.1 bis 4.1.3 wurde sowohl der Probenaufbau mit den nanostrukturierten Elektroden, als auch die uneinheitliche Höhenverteilung des Probenmaterials bei vereinzelt Polymerknäueln mithilfe von Ersatzschaltbildern modelliert. In beiden Fällen ist weder die Position noch die Form des Relaxationsprozesses der Polymerkomponente beeinflusst. Lediglich dessen Intensität, also die scheinbare dielektrische Stärke $\Delta\epsilon$, erfährt aufgrund des extrem niedrigen Füllgrades im Probenkondensator eine recht starke Reduktion. Demzufolge ist es gerechtfertigt, die Position und Breite der Relaxationsprozesse aus der gesamten dielektrischen Funktion der Probenzelle $\epsilon''_{total}(\omega, T)$ zu analysieren. Insbesondere zum Aufspüren einer Verwitterung ist eine Normierung bezüglich des Maximalwertes des Relaxationsprozesses hilfreich (Abschnitt 3.2.1.1). Allerdings erlaubt dieses Vorgehen keine absolute Bestimmung der dielektrischen Stärke, wie in Abschnitt 4.1.2.2 dargelegt. Folglich kann diese nur als relatives Maß für anteilige Mengen der mobilen Segmente herangezogen werden. Ein Bezug zum Probenvolumen (entsprechend Gleichung 2.21) und damit die Angabe eines Absolutwertes ist nicht möglich.

4.2 Dünne Polymerschichten

Dieser Abschnitt betrachtet den experimentell bestimmten dynamischen Glasübergang in dünnen Polymerschichten in Abhängigkeit von der Schichtdicke, dem Molekulargewicht und der Polymer-Substrat-Wechselwirkung für ausgewählte Beispiele, nämlich Polystyrol bzw. Polymethylmethacrylat. Zum Vergleich werden außerdem Messungen der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur an identisch präparierten Systemen gezeigt⁶. Im Rahmen der darauf folgenden ausführlichen Literaturdiskussion erfolgt die Interpretation der Ergebnisse im Kontext anderer Arbeiten zum Thema.

⁶Zur Bestimmung des kalorimetrischen Glasübergangs diente spektroskopische Ellipsometrie, mit deren Durchführung Dr. Michael Erber vom Leibniz-Institut für Polymerforschung in Dresden im Rahmen einer Kooperation betraut war, die in mehreren gemeinsamen Publikationen resultierte [7, 8, 71]. In diesem Projekt war mit Emmanuel Mapesa ein weiterer Doktorand involviert, dessen Arbeitsschwerpunkt ebenso auf dem Gebiet der dielektrischen Spektroskopie lag. Von ihm stammt auch ein gewisser Teil der hier präsentierten Messungen, eine Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Messergebnisse mit dem jeweiligen Experimentator ist in Anhang A aufgeführt.

4.2.1 Polystyrol-Schichten verschiedener Molekulargewichte

Polystyrol ist in Hinblick auf Glasdynamik und den kalorimetrischen Glasübergang in räumlich begrenzten Systemen das am häufigsten untersuchte Polymer [192], allerdings sind die in der Literatur präsentierten Ergebnisse höchst widersprüchlich (wie bereits in Abschnitt 2.2.3 erwähnt, eine umfassende Diskussion erfolgt in Abschnitt 4.2.3). Deshalb wird zunächst eine ausführliche experimentelle Untersuchung an Polystyrol dargestellt, die einen weiten Bereich von Molekulargewichten (sowie über Kooperationspartner auch mehrere unterschiedliche Messmethoden) beinhaltet.

4.2.1.1 Dielektrische Spektroskopie

Abbildung 4.7 zeigt den Temperaturverlauf des dielektrischen Verlustes für mehrere Molekulargewichte in zwei unterschiedlichen Probengeometrien. Sowohl für Proben, die mit nanostrukturierten Elektroden präpariert sind, als auch für Polymerschichten, die mit aufgedampften Aluminium-Elektroden kontaktiert sind, ist die α -Relaxation deutlich erkennbar. Dabei ist im Rahmen der Messgenauigkeit die Position des Maximums nicht von der Schichtdicke abhängig und im Falle der Kontaktierung mit nanostrukturierten Elektroden ist der Relaxationsprozess auch nicht verbreitert. Das Auftreten einer minimalen Verbreiterung der α -Relaxation bei dünnen Schichten mit aufgedampften Aluminium-Elektroden ist lediglich ein Artefakt, das sowohl allgemein [80], als auch speziell in Experimenten mit Polystyrol [71] bereits ausführlich behandelt worden ist.

4.2.1.2 Ellipsometrie

Die Temperaturabhängigkeit der Schichtdicke $d(T)$ ist für verschiedene Molekulargewichte und Dicken von Polystyrol-Schichten in Abbildung 4.8 dargestellt. Außerdem zeigen die zusätzlich darin eingesetzten Diagramme die zweiten Ableitungen bezüglich der Temperatur, um die Stelle der stärksten Biegung zu identifizieren. Eine Reduktion der Dicke hat offenbar keinen Einfluss auf die Position des „Knicks“, der den kalorimetrischen Glasübergang anzeigt. Für sehr dünne Filme findet man jedoch eine deutlich verminderte Änderung des Anstieges beim Übergang vom glasartigen in den flüssigen Bereich. Dieses Phänomen ist nicht abschließend erklärt, allerdings wird vermutet, dass es sich um eine

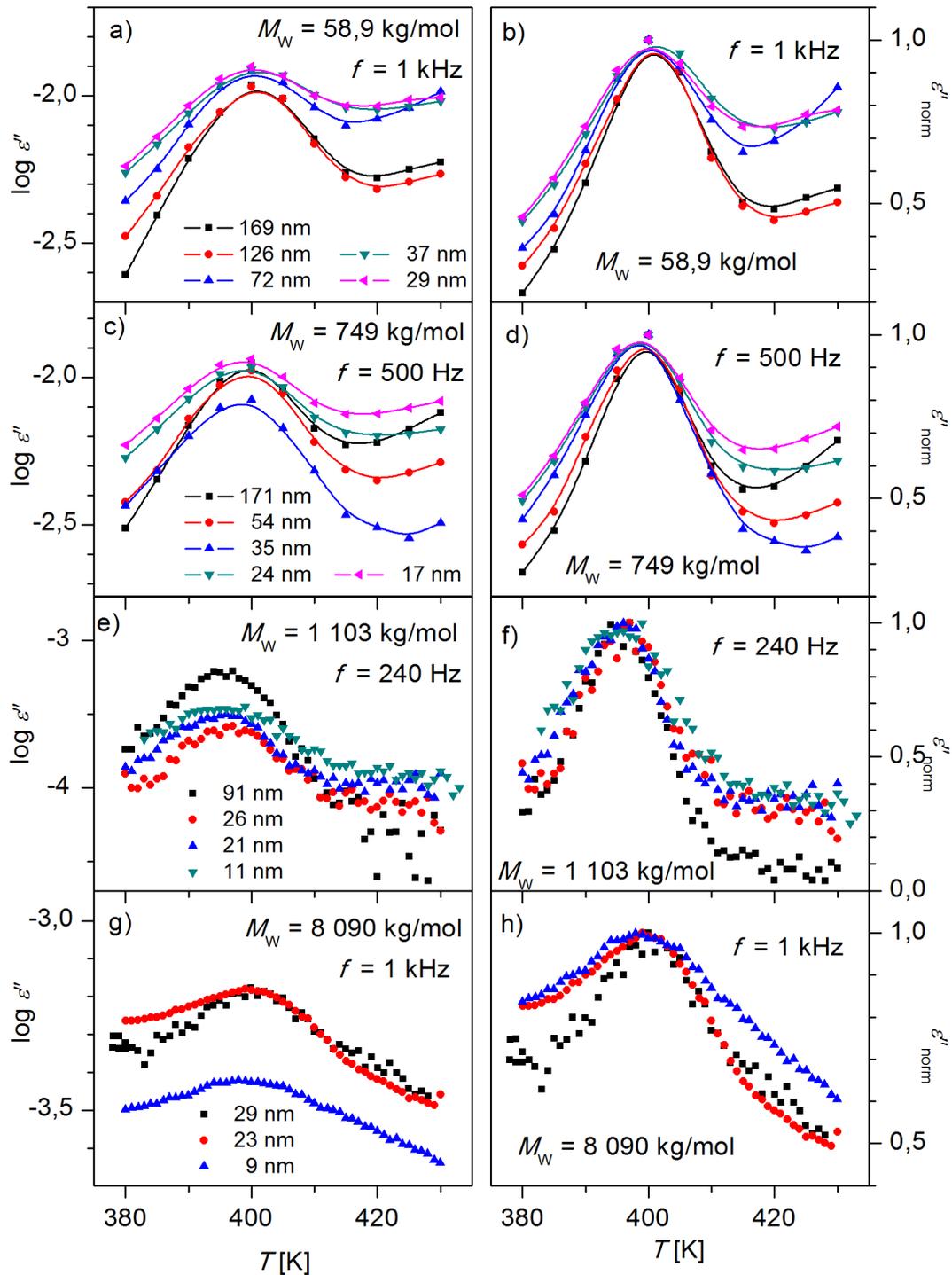


Abbildung 4.7: Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlustes $\epsilon''(T)$ für dünne Polystyrol-Schichten verschiedener Molekulargewichte M_w und Dicken (wie angegeben) mit aufgedampften Elektroden a) und c) sowie mit nanostrukturierten Elektroden e) und g). Die dazu entsprechenden, auf den jeweiligen Maximalwert normierten Kurven sind in b), d), f) und h) gezeigt, wobei die farbliche Kennzeichnung der Schichtdicken identisch zu derjenigen in a), b), c) bzw. d) ist. Modifiziert nach [8].

Unzulänglichkeit des zur Dickenbestimmung verwendeten Modells handelt. Aufgrund der schwindenden Signalintensität war es bei dünnen Schichten nämlich notwendig, den Brechungsindex auf den „bulk“-Wert festzusetzen, um die Dicke bestimmen zu können [167]. Ist diese Annahme jedoch nicht erfüllt, beinhaltet das extrahierte Ergebnis womöglich einen systematischen Fehler, der eben diese Abweichung verursachen könnte.

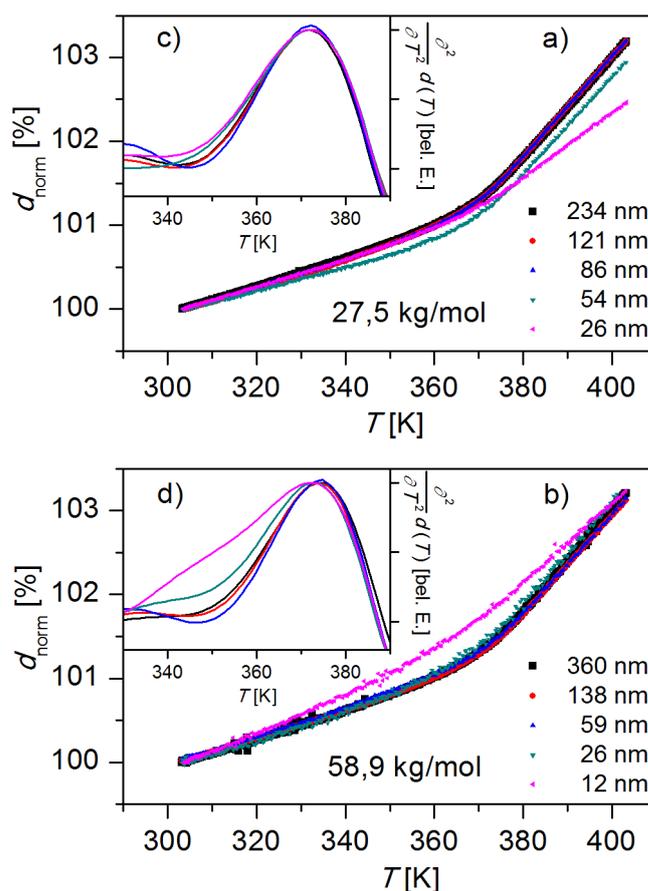


Abbildung 4.8: Temperaturabhängigkeit der ellipsometrisch bestimmten Dicke $d_{\text{norm}}(T)$ (normiert auf die Dicke bei $T = 300$ K) dünner Polystyrol-Schichten für die zwei Molekulargewichte $M_w = 27,5$ kg/mol a) und $M_w = 58,9$ kg/mol b) bei unterschiedlichen Schichtdicken (wie angegeben). Die Einsätze c) und d) zeigen die zugehörigen zweiten Ableitungen der Dicke nach der Temperatur $\frac{\partial^2}{\partial T^2} d(T)$, wobei die Schichtdicken jeweils durch dieselben Farben wie in a) bzw. b) gekennzeichnet sind. Modifiziert nach [8].

4.2.1.3 Schichtdicken- und Molekulargewichtsabhängigkeit des kalorimetrischen und dynamischen Glasübergangs

Die Bestimmung des dynamischen Glasübergangs mittels dielektrischer Spektroskopie und des kalorimetrischen Glasübergangs mithilfe der Ellipsometrie stellt eine Kombination von

mikroskopischer und makroskopischer Messung desselben Phänomens dar⁷. Die gemeinsame Darstellung soll hier den direkten Vergleich beider experimenteller Herangehensweisen ermöglichen, insbesondere auch in Hinblick auf die kontroversen Ergebnisse in der Literatur (Abschnitt 4.2.3).

Abbildung 4.9 zeigt, dass für alle untersuchten Molekulargewichte weder die kalorimetrische noch die dynamische Glasübergangstemperatur von der Dicke der Polymerschicht abhängt. Während dabei für den kalorimetrischen Glasübergang der ermittelte Temperaturwert verwendet wird, muss beim dynamischen Glasübergang noch eine Testfrequenz festgelegt werden, da dieser in einem weiten Temperaturbereich stattfindet. (Eigentlich ist das auch beim kalorimetrischen Glasübergang der Fall, dessen Temperatur unter anderem durch die Kühlrate bestimmt wird.) Für die Darstellung in Abbildung 4.9 ist eine Frequenz von 1 kHz gewählt. Als Referenz sind kalorimetrische Messergebnisse an „bulk“-Proben eingezeichnet: für die dielektrischen Daten (des dynamischen Glasübergangs) sind dies Messungen mit dem AC-Kalorimeter bei derselben Frequenz, während für die ellipsometrischen Ergebnisse herkömmliche DSC-Werte des Glasübergangs herangezogen werden⁸.

In ähnlicher Weise kann auch der Einfluss des Molekulargewichts untersucht werden. Dafür sind in Abbildung 4.10 dünne Schichten von ca. 20 nm Dicke gewählt, deren charakteristische Temperatur der α -Relaxation T_α bei einer Frequenz von 1 kHz sowie deren Glasübergangstemperatur T_g in Abhängigkeit des Molekulargewichts M_w angegeben ist. Weder der dynamische noch der kalorimetrische Glasübergang hängt vom Molekulargewicht ab. In allen Fällen zeigt sich zudem, im Rahmen der Messgenauigkeit, eine Übereinstimmung mit dem „bulk“-Wert, der mittels AC-Kalorimetrie bzw. DSC bestimmt wurde.

Um der Charakteristik des dynamischen Glasübergangs bei der Beurteilung gerecht zu werden, bietet sich die Darstellung im Aktivierungsplot an. Abbildung 4.11 vereint dabei die Ergebnisse für verschiedene Molekulargewichte und Schichtdicken. Der Übersichtlichkeit wegen ist lediglich eine Auswahl abgebildet. Außer den Methoden, die den dynamischen Glasübergang erfassen (dielektrische Spektroskopie und AC-Kalorimetrie), sind auch die Messverfahren für den kalorimetrischen Glasübergang (Ellipsometrie, Rönt-

⁷Konventionell setzt man die Segmentdynamik und den kalorimetrischen Glasübergang gleich [10]. Die Gültigkeit dieser Konvention wird jedoch (für den Bereich dünner Polymerschichten) aktuell in Frage gestellt [22]

⁸Die DSC-Messungen wurden (ebenso wie die ellipsometrischen Experimente) am IPF in Dresden durchgeführt. Liane Häussler sei für die DSC-Messungen an dieser Stelle noch einmal gedankt!

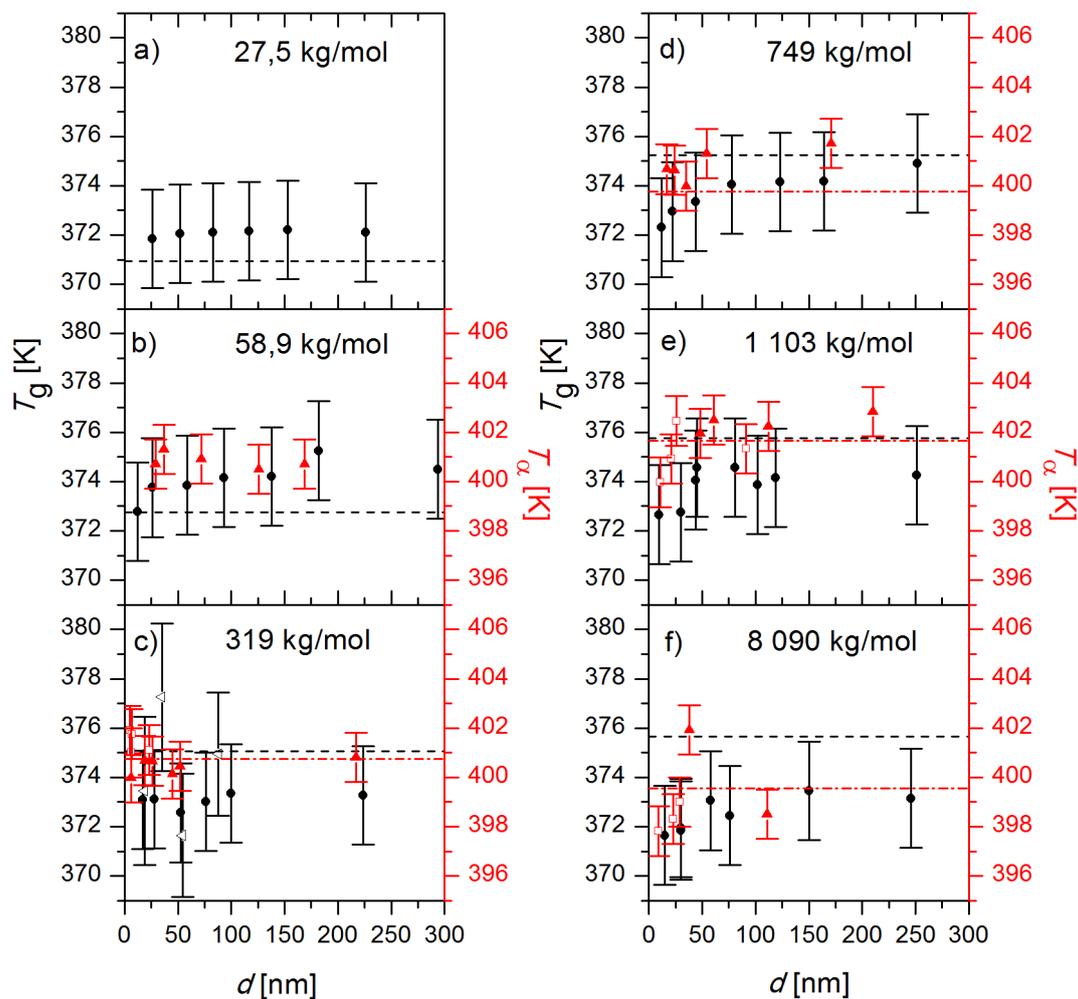


Abbildung 4.9: Dickenabhängigkeit der dynamischen Glasübergangstemperatur $T_\alpha(d)$ (rechte rote Achse) gemessen mittels dielektrischer Spektroskopie (bei einer Frequenz von 1 kHz) mit aufgedampften Aluminiumelektroden (rote gefüllte Dreiecke) und nanostrukturierten Elektroden (offene rote Dreiecke) sowie der ellipsometrisch bestimmten kalorimetrischen Glasübergangstemperatur $T_g(d)$ (schwarze Kreise bzw. linke schwarze Achse) dünner Polystyrol-Schichten mit unterschiedlichen Molekulargewichten von $M_W = 27,5$ kg/mol a), $M_W = 58,9$ kg/mol b), $M_W = 319$ kg/mol c), $M_W = 749$ kg/mol d), $M_W = 1 090$ kg/mol e) und $M_W = 8 090$ kg/mol f). Eine experimentelle Unsicherheit von ± 1 K für die dielektrischen und ± 2 K für die ellipsometrischen Ergebnisse ist angegeben. Als Referenz sind die entsprechenden Glasübergangstemperaturen von „bulk“-Proben, gemessen mittels AC-Kalorimetrie bei einer Frequenz von 1 kHz (rote gestrich-punktete Linie) sowie dynamischer Differenzkalorimetrie (schwarze gestrichelte Linie), dargestellt. Modifiziert nach [8].

genreflektometrie⁹, dynamische Differenzkalorimetrie) integriert. Für die letztere Gruppe wurde dabei die Konvention verwendet, dass der kalorimetrische Glasübergang dem dynamischen bei einer (mittleren) Relaxationszeit von 100 s entspricht. Unter dieser Annahme stimmen im Rahmen der Messgenauigkeit die Ergebnisse der verschiedenen experimentellen Methoden für den dynamischen und kalorimetrischen Glasübergang der unterschiedlichen Molekulargewichte und Schichtdicken überein.

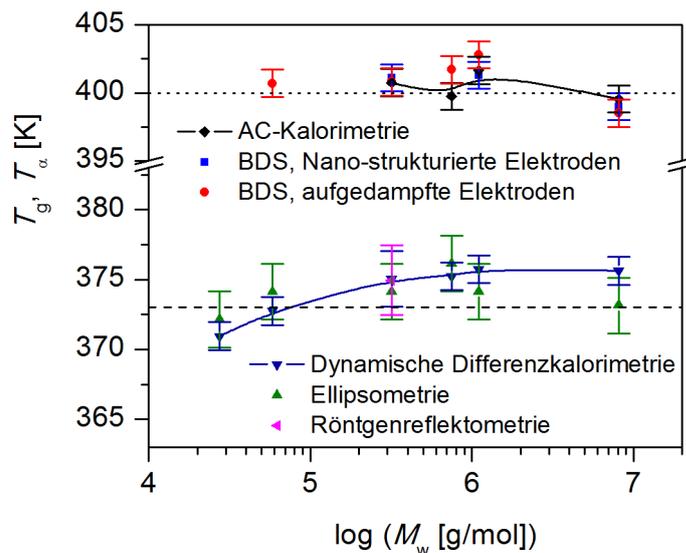


Abbildung 4.10: Molekulargewichtsabhängigkeit der dynamischen (bestimmt bei einer Frequenz von 1 kHz) und kalorimetrischen Glasübergangstemperatur $T_\alpha(M_W)$ bzw. $T_g(M_W)$ von ca. 20 nm dünnen Polystyrol-Schichten, gemessen mittels verschiedener Messmethoden (wie angegeben). Die Werte der AC-Kalorimetrie und der dynamischen Differenzkalorimetrie stammen von „bulk“-Proben und dienen als Referenz. Die dargestellten experimentellen Unsicherheiten entsprechen ± 1 K bei den dielektrischen Messungen (BDS) und der AC-Kalorimetrie sowie ± 2 K bei allen anderen Verfahren. Die schwarzen gepunkteten und gestrichelten Linien dienen zur Orientierung. Modifiziert nach [8].

⁹Die Untersuchungen mit Röntgenreflektometrie (durchgeführt von Jan Müller am Leibniz-Institut für Polymerforschung, Dresden) werden in dieser Arbeit nicht diskutiert, sind aber Bestandteil der Publikation, in der die hier präsentierten Ergebnisse veröffentlicht sind [8].

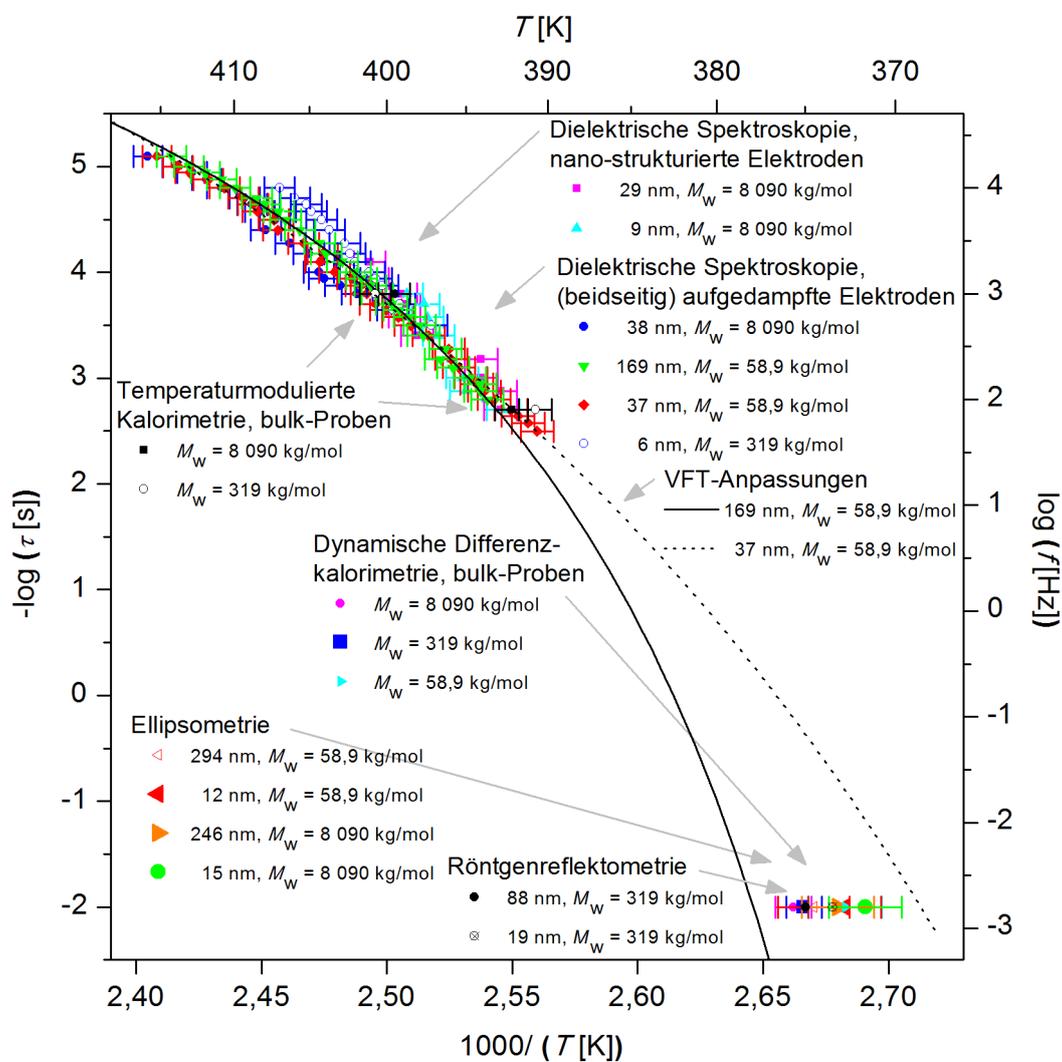


Abbildung 4.11: Aktivierungsplot (negativer dekadischer Logarithmus der mittleren Relaxationszeit $-\log \tau$ aufgetragen über der inversen Temperatur $1000/T$) der Segmentdynamik von dünnen Polystyrol-Schichten verschiedener Dicke und unterschiedlicher Molekulargewichte gemessen mit mehreren Messmethoden (wie angegeben). Die durchgezogene und gepunktete Linie sind Anpassungen der in Gleichung 2.1 gegebenen Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion (VFT) an die Daten des dielektrisch bestimmten dynamischen Glasübergangs einer 169 nm bzw. einer 37 nm dicken Schicht ($M_w = 58,9$ kg/mol) mit aufgedampften Elektroden. Modifiziert nach [8].

4.2.2 Polymethylmethacrylat-Schichten auf unterschiedlichen Substraten

Polymethylmethacrylat ist mit seiner vergleichsweise hohen Polarität geeignet, um den Einfluss der Substrat-Polymer-Wechselwirkung auf den Glasübergang zu untersuchen. Durch die Wahl von ebenso polaren (hydrophilen) oder unpolaren (hydrophoben) Substraten lassen sich attraktive bzw. neutrale Wechselwirkungen hervorrufen. In der vorliegenden Arbeit dient die natürlich ausgebildete Siliziumoxid-Oberfläche aufgrund ihrer terminalen Hydroxyl-Gruppen als stark hydrophiles Substrat. Dem stehen als mittelmäßig und stark hydrophobe Substrate eine Goldbeschichtung bzw. eine silanisierte Silizium-Oberfläche gegenüber. Die Details der Oberflächenmodifizierung sind in Abschnitt 3.4.1.1 aufgeführt.

4.2.2.1 Dielektrische Spektroskopie

Der Temperaturverlauf des dielektrischen Verlustes von dünnen Polymethylmethacrylat-Schichten auf unterschiedlichen Substraten ist in Abbildung 4.12a für eine Frequenz von 120 Hz gezeigt. Im Bereich höherer Temperaturen (oberhalb von ca. 390 K) ist die α -Relaxation deutlich sichtbar. Der Anstieg bei niedrigeren Temperaturen ist eine Flanke der β -Relaxation, deren Maximum eine deutlich niedrigere Temperatur hat (ca. 340 K bei einer Frequenz von 120 Hz). Der untersuchte Temperaturbereich deckt den Verlauf dieser lokalen Relaxation nur unzureichend ab, weil sie nicht im Fokus dieser Arbeit liegt¹⁰. Da allerdings die β -Relaxation im Fall von ataktischem Polymethylmethacrylat eine hohe dielektrische Stärke hat, überlagert ihre auslaufende Flanke die α -Relaxation und verändert dadurch die Position von deren Maximum. Um dies zu korrigieren, wird diese Flanke der β -Relaxation zunächst mit einer Funktion angepasst und anschließend vom Messsignal subtrahiert. Aufgrund des eingeschränkten Temperaturbereichs, der nur eine Flanke des Relaxationsprozesses beinhaltet, dient dazu eine lineare Funktion [7]. Die derartig aufbereiteten Daten zeigen, dass im Rahmen der Messgenauigkeit weder die Position noch die Form (bzw. die Breite) des α -Relaxationsprozesses von der Schichtdicke abhängt (Abbildung 4.12b).

¹⁰Zur Identifikation der Relaxationsprozesse anhand ihrer Temperaturabhängigkeit im Aktivierungsplot sei auf die Diplomarbeit des Autors verwiesen [80].

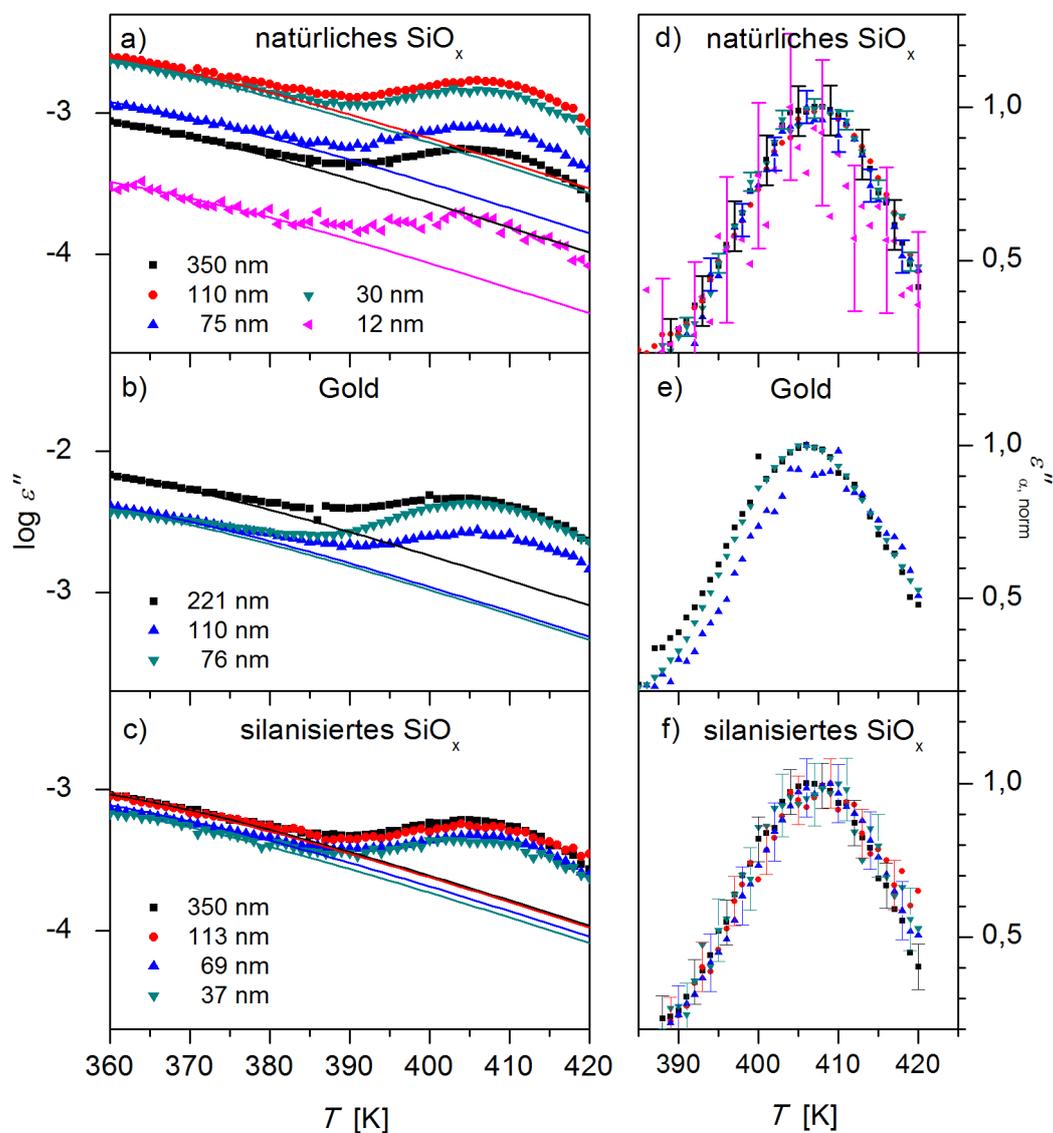


Abbildung 4.12: Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlustes $\epsilon''(T)$ für dünne Polymethylmethacrylat-Schichten verschiedener Dicken (wie angegeben) auf der natürlichen Siliziumoxid-Oberfläche (SiO_x) einer Silizium-Elektrode a), auf einer Goldschicht b) und auf einer silanisierten Silizium-Elektrode c). Bei Temperaturen unterhalb von 390 K ist die β -Relaxation vorherrschend (im abgebildeten Temperaturbereich ist jedoch nur ein Teil der Hochtemperaturflanke sichtbar), die durch Gleichung 3.15 beschrieben werden kann (durchgezogene Linien, die Linienfarben entsprechen den Symbolfarben der korrespondierenden Dicken). Der um die β -Relaxation bereinigte und anschließend auf das Maximum normierte dielektrische Verlust $\epsilon''_{\alpha, norm}$ ist in d), e) und f) dargestellt. Dabei ist eine experimentelle Unsicherheit von $3 \cdot 10^{-5}$ eingezeichnet, sofern sie die Symbolgröße übertrifft. Modifiziert nach [7].

4.2.2.2 Ellipsometrie

Die ellipsometrisch bestimmte Schichtdicke d von dünnen Polymethylmethacrylat-Schichten auf der natürlichen Siliziumoxid-Oberfläche eines Silizium-Substrats ist in Abbildung 4.13a in Abhängigkeit von der Temperatur für einige Proben dargestellt. Abbildung 4.13b zeigt die entsprechenden zweiten Ableitungen bezüglich der Temperatur zur Bestimmung des kalorimetrischen Glasübergangs. Da dieser trotz Variation der Schichtdicke konstant bleibt, ist die Polymer-Substrat-Wechselwirkung offenbar von deutlich geringerer Reichweite als die dünnste untersuchte Schichtdicke (ca. 10 nm). Auffällig ist auch in diesem Fall, dass Schichten mit geringerer initialer Dicke eine kleinere thermische Ausdehnung im flüssigen Bereich (d.h. einen geringeren Anstieg bei hohen Temperaturen) zeigen, ein Phänomen, das bereits in Abschnitt 4.2.1.2 beschrieben wurde.

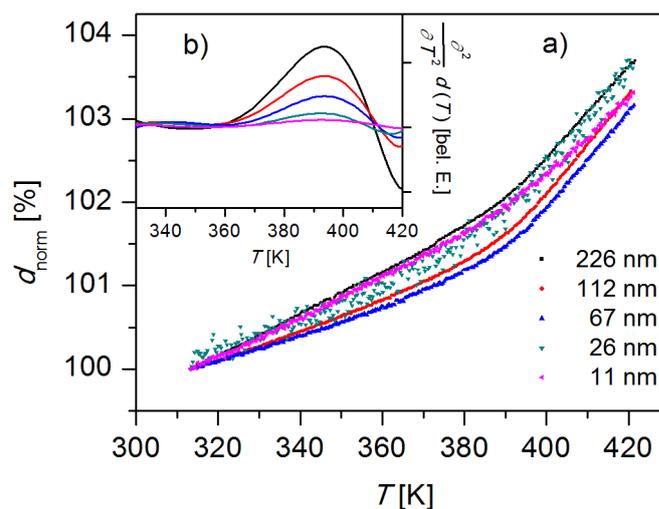


Abbildung 4.13: Temperaturabhängigkeit der ellipsometrisch bestimmten Dicke $d_{\text{norm}}(T)$ (normiert auf die Dicke bei $T = 316 \text{ K}$) dünner Polymethylmethacrylat-Schichten a) für unterschiedliche Schichtdicken (wie angegeben). Der Einsatz b) zeigt die zugehörigen zweiten Ableitungen der Dicke nach der Temperatur $\frac{d^2}{dT^2} d(T)$, wobei die Schichtdicken jeweils durch dieselben Farben wie in a) gekennzeichnet sind. Modifiziert nach [7].

4.2.2.3 Schichtdicken- und Substratabhängigkeit des kalorimetrischen und dynamischen Glasübergangs

Die Ergebnisse der beiden vorangegangenen Abschnitte (4.2.2.1 und 4.2.2.2) sind in Abbildung 4.14 zusammengefasst. Sie zeigt den dynamischen und kalorimetrischen Glas-

übergang (jeweils bestimmt mittels dielektrischer Spektroskopie bzw. Ellipsometrie), aufgetragen über der Schichtdicke der entsprechenden Probe für unterschiedliche Substrate. Dabei ist die Temperatur des dynamischen Glasübergangs bei einer Frequenz von 120 Hz dargestellt. Als Referenz ist zudem die mittels dynamischer Differenzkalorimetrie gemessene Glasübergangstemperatur einer „bulk“-Probe angegeben. Bei keinem der drei verwendeten Substrate ist eine Abhängigkeit des dynamischen oder kalorimetrischen Glasübergangs von der Schichtdicke zu verzeichnen. Darüber hinaus findet der Glasübergang von Polymethylmethacrylat auf allen Substraten bei derselben Temperatur statt. Das zeigt, dass die Längenskala, auf der die Polymer-Substrat-Wechselwirkungen den Glasübergang beeinflussen und möglicherweise verändern (beispielsweise durch attraktive Wechselwirkungen), deutlich kleiner ist, als die Dicke der dünnsten untersuchten Schichten, die bei 10 nm liegt.

4.2.3 Literaturdiskussion

Es wurde bereits mehrfach angedeutet, dass die bestehende Literatur über den Glasübergang in dünnen Polymerschichten zum Teil höchst widersprüchlich ist. Da dieses Forschungsgebiet mittlerweile eine recht umfangreiche Bearbeitung erfahren hat, ist der folgende Abschnitt ausschließlich der ausführlichen Diskussion bereits publizierter Ergebnisse gewidmet¹¹. Dabei kamen diverse experimentelle Methoden zum Einsatz, unter anderem dielektrische Spektroskopie [8, 19, 20, 22, 23, 71, 112, 123–125, 131–134, 136, 138, 139, 193–195], Ellipsometrie [4, 8, 13, 71, 141–152, 196–208], dynamische Differenzkalorimetrie [22, 23, 209–214], AC-Kalorimetrie [20, 22, 23, 120, 121, 215], Rheologie [216], Brillouin-Lichtstreuung [217–220], kraftspektroskopische [221–223] und mechanische [224–226] Verfahren mit dem Rasterkraftmikroskop, Neutronenstreuung [17, 202, 227–230], optische [231–234] oder Rasterkraftmikroskop-Beobachtungen [201, 235] beim Entnetzen der Oberfläche bzw. des Fließverhaltens [236, 237], Röntgenstreuung [8, 12–18, 238, 239], Positronen-Annihilations-Spektroskopie [149, 240–242], kapazitive Dilatometrie [19, 20, 22, 23, 131], Ramanstreuung [243] und die Detektion

¹¹Die hier dargestellten Ideen zur Einordnung der Literatur entstammen, neben bereits veröffentlichten Artikeln, mehreren Diskussionen mit verschiedenen Wissenschaftlern, darunter Prof. Dr. Mark Ediger, Prof. Dr. Friedrich Kremer, Prof. Dr. Simone Napolitano, Prof. Dr. Christoph Schick und Prof. Dr. Michael Wübberhorst.

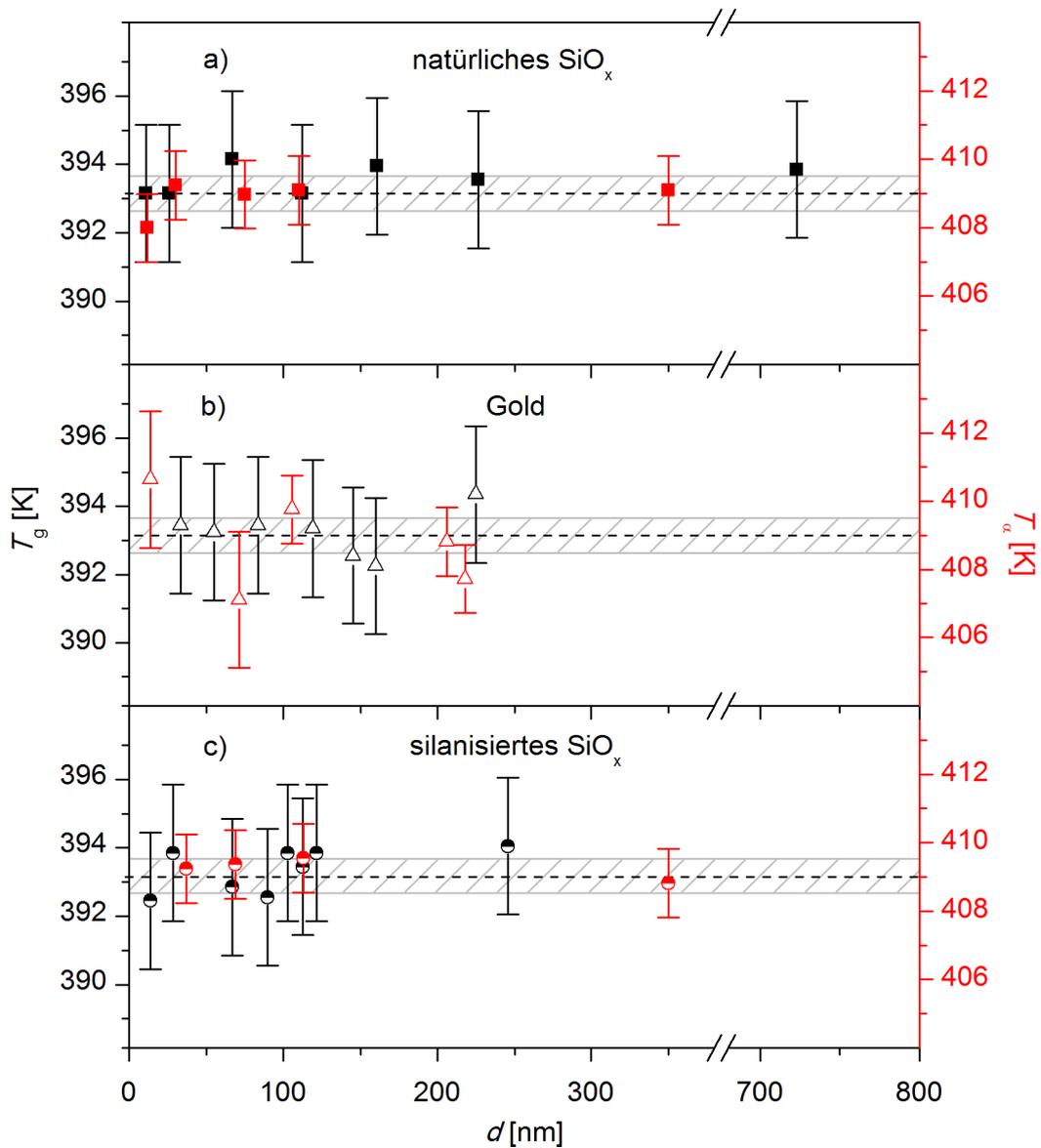


Abbildung 4.14: Dickenabhängigkeit der dynamischen Glasübergangstemperatur $T_\alpha(d)$ (rechte rote Achse) gemessen mittels dielektrischer Spektroskopie (bei einer Frequenz von 120 Hz) mit nanostrukturierten Elektroden (rote Symbole) sowie der ellipsometrisch bestimmten kalorimetrischen Glasübergangstemperatur $T_g(d)$ (schwarze Symbole bzw. linke schwarze Achse) dünner Polymethylmethacrylat-Schichten auf der natürlichen Siliziumoxid-Oberfläche (SiO_x) einer Silizium-Elektrode a), auf einer Goldschicht b) und auf einer silanisierten Silizium-Elektrode c). Eine experimentelle Unsicherheit von ± 1 K für die dielektrischen und ± 2 K für die ellipsometrischen Messungen ist angegeben. Als Referenz ist die entsprechende Glasübergangstemperatur einer „bulk“-Probe, gemessen mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (schwarze gestrichelte Linie), mit einer experimentellen Unsicherheit von ± 1 K (grau schraffierter Streifen) dargestellt. Modifiziert nach [7].

molekularer Rotationszeiten mittels Fluoreszenzmethoden [244–247] sowie thermodynamische Fluoreszenzmessungen [63, 148, 248–256]. Außerdem wurden die Polymerschichten auf unterschiedliche Weise räumlich begrenzt, etwa beidseitig durch harte Oberflächen [8, 19, 20, 22, 23, 71, 123–125, 132–134, 136, 138, 139, 141–143, 214, 216, 218, 228] oder nur abgelegt auf einem harten Substrat und mit einer sogenannten freien Grenzfläche zu einer Gasphase [4, 8, 12–18, 20, 22, 23, 63, 71, 112, 120, 121, 141–149, 151, 152, 183, 196, 197, 199–202, 204–210, 212, 213, 215, 218, 221–223, 227, 229, 230, 233–236, 238, 241, 242, 246–253, 255, 257–262], bzw. schwimmend auf einer Flüssigkeit (wiederum mit einer freien Grenzfläche) [193, 203, 231, 232, 261], aber auch freitragend, d.h. mit zwei freien Grenzflächen [22, 150, 151, 194, 195, 198, 211, 217–221, 224–226, 239, 243–245, 254, 256]. Dies beinhaltete zudem die Verwendung verschiedener Materialien als begrenzende Oberfläche, meist Metalle, wie Aluminium oder Gold, aber auch Silizium. Ebenso wurde eine Vielzahl unterschiedlicher Polymere untersucht. Um eine gewisse Vergleichbarkeit zu gewährleisten, konzentriert sich die Literaturbetrachtung zunächst auf Untersuchungen von Polystyrol, das in diesem Kontext am häufigsten untersuchte Polymer. Diesem Beispiel folgend, schließt sich daran eine kurze Betrachtung der publizierten Ergebnisse über Polymethylmethacrylat an.

4.2.3.1 Widersprüchliche Ergebnisse

Abbildung 4.15 zeigt eine Zusammenfassung von 95 Publikationen [4, 8, 13–20, 22, 23, 63, 71, 112, 120, 121, 123–125, 131–134, 136, 138, 139, 141–151, 183, 193–200, 202, 203, 205–221, 223–227, 229, 230, 232, 234, 239–246, 248–254, 256, 258–261] über den Glasübergang in dünnen Polystyrol-Schichten, die in der Mehrzahl auf einem Substrat abgelegt, zum Teil aber auch auf einer Flüssigkeit schwimmend oder sogar freitragend mit zwei Grenzflächen zur Gasphase gelagert waren. Dafür sind die Veröffentlichungen in Klassen eingeteilt, die in Schritten von 5 K die Abweichung der gemessenen Glasübergangstemperatur vom „bulk“-Wert erfassen. Dargestellt ist die Anzahl der Publikationen in der jeweiligen Klasse.

Es zeigt sich ein starke Streuung der Ergebnisse mit drei Häufungspunkten. Der erste wird von der Klasse mit den meisten Publikationen gebildet und enthält jene, die keine Verschiebung des Glasübergangs finden. Der zweite Häufungspunkt, in dessen Umge-

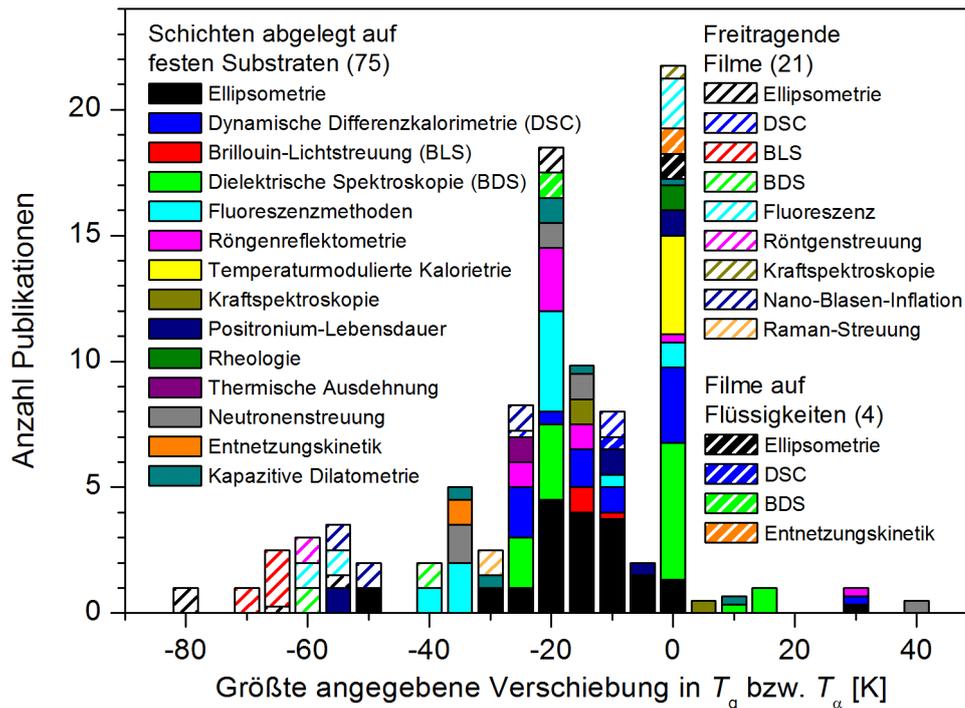


Abbildung 4.15: Anzahl der Publikationen zum Glasübergang in dünnen Polystyrol-Schichten, aufgetragen über der größten darin berichteten Verschiebung des Glasübergangs [4, 8, 13–20, 22, 23, 63, 71, 112, 120, 121, 123–125, 131–134, 136, 138, 139, 141–151, 183, 193–200, 202, 203, 205–221, 223–227, 229, 230, 232, 234, 239–246, 248–254, 256, 258–261]. Es wird zwischen verschiedenen Messmethoden sowie Typen von Substraten unterschieden (wie angegeben), wobei für letztere in Klammern die Anzahl der Publikationen in der jeweiligen Kategorie aufgeführt ist. Da fünf Publikationen mehr als nur einen dieser Substrattypen behandeln, sind sie entsprechend in allen in Frage kommenden Kategorien aufgeführt. Um bei Arbeiten, die mehrere Messmethoden verwenden, die Skalierung der Ordinate (nämlich die Einheit „eine Publikation“) beibehalten zu können, ist die repräsentierende Fläche entsprechend der Anzahl der benutzten Methoden unterteilt. Modifiziert nach [192, 263].

bung die meisten Publikationen versammelt sind (jedoch auf mehrere Klassen verteilt), ist durch eine Reduktion des Glasübergangs von 20 K charakterisiert. Den dritten Häufungspunkt bilden, mit einer Reduktion der Glasübergangstemperatur von 60 K, hauptsächlich die freitragenden Filme. Diese Darstellung ist einerseits zwar grob vereinfacht und wird z.T. auch nicht dem Umstand gerecht, dass verschiedene experimentelle Methoden miteinander auf unterschiedlichen Zeitskalen messen. Andererseits ist aber auch eine deutliche Streuung von Ergebnissen, die mit derselben Messmethode erzielt wurden, sichtbar, so dass dies als (alleinige) Erklärung nicht genügt. Zudem verdeutlicht sie, dass eine derartige Variabilität der Ergebnisse nicht auf das Material selbst zurückzuführen ist. Vielmehr muss man einen oder mehrere bisher unerkannte Parameter vermuten, die die Messung beeinflussen.

4.2.3.2 Einfluss der Präparationsbedingungen

Bereits vor mehreren Jahren begann eine Diskussion um den Einfluss der Präparation dünner Polymerschichten auf den gemessenen Glasübergang [113]. Da die Schichten oftmals aus einer Lösung hergestellt werden, war ein zentraler Aspekt der Lösungsmittelgehalt der Probe [113, 168, 182], weil dieses als Weichmacher wirkt und damit die Glasübergangstemperatur reduziert. Der Lösungsmittelgehalt ist neben dem speziellen Polymer-Lösungsmittel-System vor allem von dem angewendeten Tempervorgang abhängig, im speziellen sind dabei die Parameter Dauer, Temperatur und Atmosphäre bzw. Druck entscheidend [168, 182, 184]. Allgemein lässt sich sagen, dass ein solches Tempern für mindestens mehrere Stunden deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur (z. B. ca. $T_g + 50^\circ\text{C}$) in einer inerten Atmosphäre (beispielsweise Argon oder Stickstoff) oder besser in einem Vakuum (bei einem Druck von weniger als 10^{-5} mbar) stattfinden sollte, um Lösungsmittelreste zu entfernen und die Wirkung der thermodynamischen Vorgeschichte zu unterbinden [113].

Die Ergebnisse, die bei Anwendung dieser Präparationsbedingungen gewonnen wurden, zeigen in der Regel keine Verschiebung des Glasübergangs bei reduzierter Schichtdicke [7, 8, 22, 58, 71, 112, 120, 121, 138, 139, 216, 221, 232]. Das ist konsistent mit den hier präsentierten Befunden (Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2). Demgegenüber führt ein Tempern von dünnen Polystyrol-Schichten bei einer Temperatur von lediglich 340 K (auch

wenn es über mehrere Tage im Vakuum durchgeführt wird) zu einem dynamischen Glasübergang, dessen Relaxationszeit ca. um den Faktor zehn beschleunigt ist (das entspricht einer Reduktion der Glasübergangstemperatur von ca. 12 K) [124].

Dieses Bild wird von mehreren Studien¹² zum Lösungsmittelgehalt in dünnen Polymerschichten gestützt [168, 182], wobei es auch gegensätzliche Ergebnisse gibt [269]. So zeigen dünne Polystyrol-Schichten ($M_W = 207 \text{ kg/mol}$, $T_g \approx 370 \text{ K}$) nach 8 Stunden Tempern bei 340 T (also ca. 30 K unterhalb von T_g) noch einen Lösungsmittelgehalt (Toluol) von ca. 13 %, während bei einer Temperatur von 430 K (ca. $T_g + 60 \text{ K}$) lediglich $\sim 10 \%$ in der Probe verbleiben [168]. Neben der Temperatur spielt allerdings auch die Dauer dieses Vorgangs eine entscheidende Rolle. So offenbart eine entsprechende Untersuchung an Poly(2-Chlorostyrol) ($M_W = 330 \text{ kg/mol}$, $T_g \approx 380 \text{ K}$), dass sich die mittlere Relaxationszeit der α -Relaxation während des Temperns bei 425 K in einem Zeitraum von ca. 80 Stunden um den Faktor 20 erhöht und damit den „bulk“-Wert erreicht [183].

Allerdings ist damit noch nicht erklärt, weshalb die Glasübergangstemperatur mit der Schichtdicke abnehmen sollte. Falls also das Lösungsmittel die Ursache wäre, müsste erklärt werden, weshalb gerade dünne Schichten einen höheren Lösungsmittelgehalt haben sollten. Tatsächlich zeigen dünne Polymerschichten eine inhomogene Lösungsmittelverteilung, mit einer erhöhten Lösungsmittelkonzentration an der Grenzfläche zwischen Polymer und Substrat [182]. Dies hat zur Folge, dass dünnere Schichten, bezogen auf ihre Dicke, einen höheren relativen Gehalt an Lösungsmittel aufweisen. Die geschilderte Hypothese vermag jedoch nur einen Teil der Ergebnisse aus der Literatur plausibel zu erklären. Es existieren nämlich auch Untersuchungen, in denen die Proben einer vermeintlich ausreichenden Temperprozedur unterzogen wurden, die aber dennoch eine Dickenabhängigkeit des Glasübergangs in dünnen Schichten feststellen [4, 270].

Neben dem Lösungsmittelgehalt gibt es noch weitere Aspekte der Präparation, die zum Teil durch die rigorose Temperprozedur ausgeschlossen werden können. So haben Serghei *et al.* herausgefunden, dass eine chemische Zersetzung der Probe auftritt, wenn diese

¹²Abgesehen von den im Text angeführten Arbeiten existieren noch weitere Untersuchungen zu den Auswirkungen von verbleibendem Lösungsmittel in dünnen Polymerschichten [264–268]. Diese befassen sich jedoch entweder mit anderen Systemen (z. B. Copolymeren) oder Eigenschaften (z. B. Ladungstransport), so dass der Verbleib und die resultierenden Auswirkungen des Lösungsmittels deutlich komplizierteren Mechanismen folgen. Sie sind daher ungeeignet für die vorliegende Betrachtung von Homopolymerschichten.

bei höheren Temperaturen Sauerstoff und bzw. oder Wasserdampf ausgesetzt ist [130]. Dieses Phänomen führt jedoch einerseits nur zu einer vergleichsweise geringen Änderung der Dynamik (für Polystyrol nach neun Stunden Wasserdampfexposition bei 450 K war die mittlere Relaxationszeit der Segmentrelaxation um den Faktor 10 niedriger bzw. die Glasübergangstemperatur um ca. 10 K reduziert), andererseits ist bereits eine sauerstoff- und wasserdampffreie Atmosphäre ausreichend, um diese Effekte zu verhindern. Darüber hinaus ist auch die chemische Zusammensetzung des Substrates als Faktor der Präparation anzusehen, der jedoch später in Abschnitt 4.2.3.4 noch diskutiert wird.

4.2.3.3 Messmethoden

Als weiterer Einflussfaktor soll die Messmethode untersucht werden. Da verschiedenen Messmethoden oft unterschiedliche physikalische Prinzipien bzw. Effekte zugrunde liegen, ist es denkbar, dass dasselbe untersuchte Phänomen verschiedene Resultate hervorrufen könnte. Um einen möglichen Zusammenhang zum Ergebnis zu finden, sind in Abbildung 4.15 die experimentellen Methoden farblich unterschieden und es zeigt sich eine unspezifische Streuung (sofern sie oft genug Verwendung fanden). Dennoch ist die Wahl der Messmethode nur scheinbar ohne Bedeutung. So haben Cangialosi *et al.* [22, 271, 272] Hinweise dafür gefunden, dass ein fundamentales Prinzip des Experiments entscheidend sein könnte, nämlich ob die Messung im thermodynamischen Gleichgewicht oder im Nichtgleichgewicht stattfindet.

Gleichgewichtsmethoden

Zu den Gleichgewichtsmethoden zählen dielektrische Spektroskopie, AC-Kalorimetrie und teilweise Fluoreszenzmessungen, wenn zeitabhängige Korrelationsfunktionen von Farbstoffmolekülrotationen oder -translationen aufgezeichnet werden. All diesen Methoden ist gemein, dass sie ein frequenz- oder zeitabhängiges Signal aufnehmen, typischerweise wird also jeweils ein Spektrum bzw. Zeitintervall bei einer Temperatur gemessen. Diese Messungen, die üblicherweise bei mehreren Temperaturen wiederholt werden, zeichnen dabei den dynamischen Glasübergang auf. Damit während einer solchen Aufnahme das Probensystem stabil bleibt, wird dieses zuvor ins thermische Gleichgewicht gebracht. Eine Ausnahme bildet hier die AC-Kalorimetrie, die mittels einer Temperaturmodulation arbei-

tet. Aufgrund der kleinen Amplitude ist das System dennoch (nahezu) im thermischen Gleichgewicht.

Fasst man die in der Literatur berichteten Ergebnisse von Gleichgewichtsmethoden der vergangenen sechs Jahre zusammen, so zeigt sich das übereinstimmende Resultat, dass der dynamische Glasübergang nicht von der Schichtdicke abhängt (Abbildung 4.16) [8, 22, 71, 112, 244–246]. Ältere Studien¹³ finden zum Teil Abweichungen [19, 123–125, 132, 134], die vermutlich auf den bereits diskutierten Einfluss der Präparationsbedingungen zurückzuführen sind.

Nichtgleichgewichtsmethoden

Im Gegensatz zu den Gleichgewichtsmethoden verwenden die sogenannten Nichtgleichgewichtsmethoden eine kontinuierliche Temperaturänderung mit einer bestimmten Rate, um das System vom flüssigen in den glasartigen Zustand zu überführen. Dabei fällt das System beim Abkühlen aus dem Gleichgewicht und man kann beispielsweise beobachten, dass sich der Wert der spezifischen Wärmekapazität ändert. Diese wird bei der dynamischen Differenzkalorimetrie bestimmt, mit deren Hilfe mehrere Untersuchungen an dünnen Polymerschichten erfolgten [22, 23, 209–214]. Gleichzeitig unterliegen aber auch einige makroskopische Eigenschaften messbaren Änderungen, wie etwa der thermische Ausdehnungskoeffizient (Abschnitt 2.1.2). Eine der geläufigsten Methoden, die dieses Phänomen ausnutzen, ist die Ellipsometrie. Aufgrund der speziellen Anforderungen, die dünne Polymerschichten an das Experiment stellen (nämlich die extrem geringe Materialmenge), eignet sie sich besonders für deren Untersuchung, so dass viele Studien auf dieses Verfahren zurückgreifen [4, 8, 13, 71, 141–152, 196–208]. Daneben gibt es eine Reihe weiterer häufig eingesetzter Methoden, wie die Röntgen- [8, 12–18, 238, 239] oder Neutronenstreuung [17, 202, 227–230] und auch einige Fluoreszenz-Techniken [63, 148, 248–256], die oft ähnlich verwendet werden.

Viele dieser Studien, die solche Nichtgleichgewichtsmethoden verwenden, berichten von einer mit sinkender Schichtdicke abnehmenden Glasübergangstemperatur [4, 13–18, 22, 23, 63, 141–152, 196–202, 205–208, 211–214, 227–230, 239, 248–256]. Das

¹³Die Bedeutung der Präparationsbedingungen wurde lange Zeit vernachlässigt und deren Einfluss auf die Glasdynamik erst ab etwa 2008 untersucht [113].

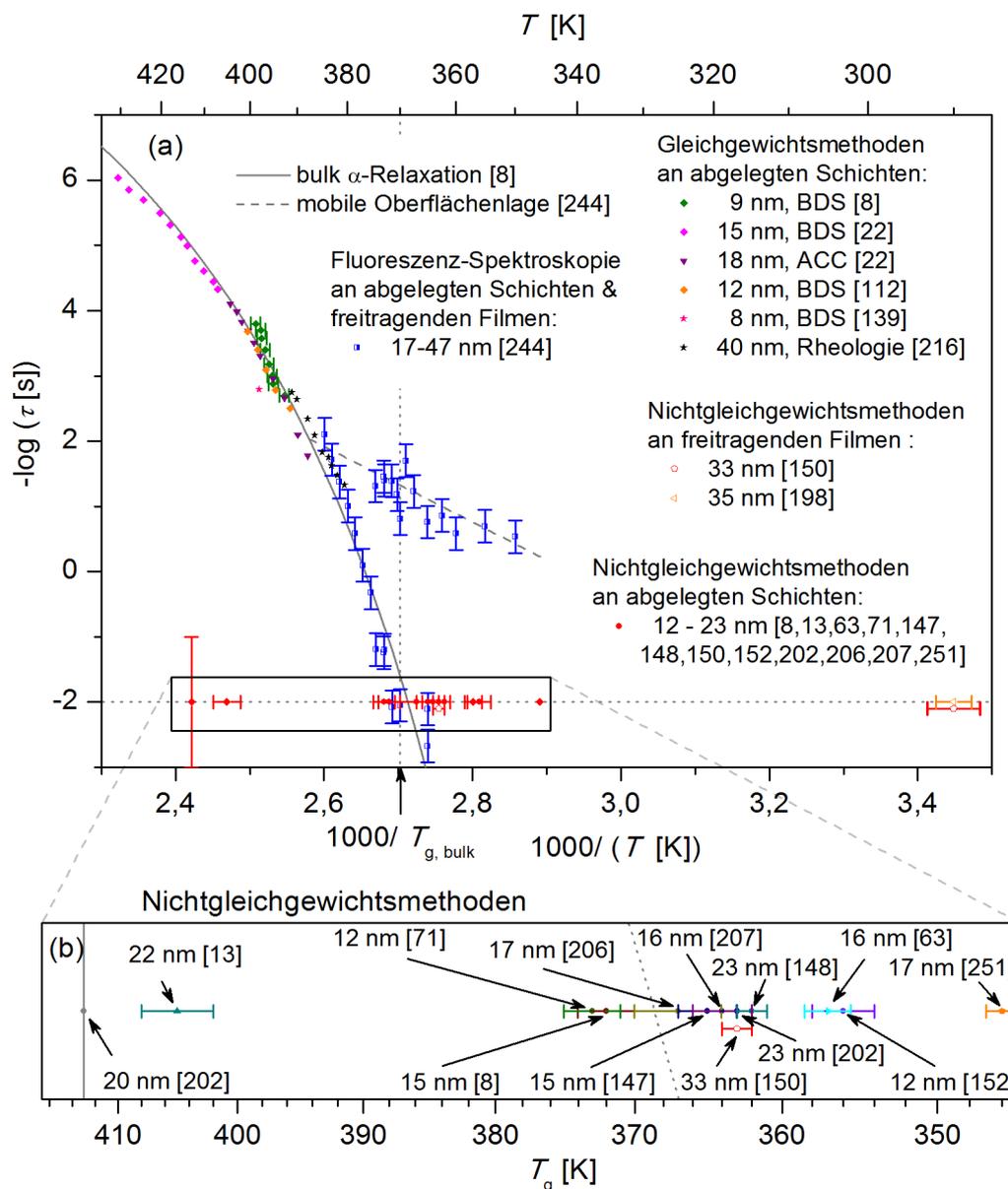


Abbildung 4.16: Aktivierungsplot der Segmentrelaxation sowie der kalorimetrischen Glasübergangstemperatur von Polystyrol, gemessen mittels verschiedenen Gleichgewichts- bzw. Nichtgleichgewichtsmethoden aus unterschiedlichen Publikationen im Dickenbereich von 8 – 40 nm a). Die publizierten Resultate der Gleichgewichtsmethoden zeigen konsistent eine Übereinstimmung der Segmentdynamik in dünnen Schichten mit derjenigen im „bulk“-Material. Demgegenüber demonstriert die Vergrößerung des Bereichs der Nichtgleichgewichtsmethoden b) die Divergenz der letztgenannten Ergebnisse. Modifiziert nach [263].

scheint zunächst darauf hinzudeuten, dass dieses Phänomen lediglich im Nichtgleichgewicht auftritt. Allerdings existieren auch Untersuchungen (wie z. B. die in dieser Arbeit vorgestellten ellipsometrischen Experimente), die trotz des Einsatzes von Nichtgleichgewichtsmethoden keine Änderungen der Glasübergangstemperatur feststellen¹⁴ [8, 71, 203, 204, 209, 210]. Außerdem zeigen selbst jene Studien, die eine reduzierte Glasübergangstemperatur finden, eine starke Streuung der Ergebnisse, wie in Abbildung 4.16 dargestellt ist. Die Unterscheidung zwischen Gleichgewichts und Nichtgleichgewichtsmethoden bringt also auf qualitativer Ebene etwas Ordnung in die verschiedenen Arten von Ergebnissen. Daraus motiviert sich auch ein konzeptioneller Ansatz zur Lösung der Debatte, der nachfolgend kurz erläutert wird. Allerdings gibt es speziell bei den Resultaten der Nichtgleichgewichtsmethoden auf quantitativer Ebene erhebliche Abweichungen und sogar einige Ausnahmen, die nicht in das Schema passen, so dass offenbar weitere bisher unbekannte Parameter das Phänomen beeinflussen.

4.2.3.4 Oberflächenwechselwirkung mit dem Substrat

Ein weiterer Aspekt, der in dieser Diskussion Beachtung finden muss, ist der Einfluss der harten Grenzfläche auf das Polymer, dessen relativer Beitrag mit sinkender Schichtdicke wachsen sollte. So sehen einige Studien das Material des Substrats als weiteren Parameter, der aufgrund veränderter Oberflächenwechselwirkungen die Glasübergangstemperatur beeinflusst [143, 152, 255, 261, 262]. Dabei wird oft auf verschiedene Oberflächenenergien [255, 261] bzw. Unterschiede in der Polarität verwiesen, die durch Austausch der terminalen Atomgruppen von Siliziumoxid-Oberflächen [262] (etwa die Ersetzung der natürlicherweise vorliegenden Hydroxyl-Gruppen durch Wasserstoffatome), eine Variation der Dicke der Siliziumoxid-Schicht [152] oder deren Beschichtung mit Metallen [143] hervorgerufen wird. Allerdings lassen diese Studien offen, auf welche Weise die Dynamik eines verhältnismäßig geringfügig polaren Polymers wie Polystyrol davon über Distanzen von mehreren zehn Nanometern beeinflusst sein soll. Darüber hinaus stehen dem diverse

¹⁴An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass manche Experimente mit Nichtgleichgewichtsmethoden derartig hohe Heiz- und Kühlraten (ca. $10^4 \frac{\text{K}}{\text{min}}$) anwenden [209, 210], dass die korrespondierende charakteristische Zeit der äußeren Störung in demselben Bereich liegt, wie die typischen Testfrequenzen der Gleichgewichtsmethoden. Somit ist es nicht verwunderlich, dass dabei keine Reduktion der Glasübergangstemperatur auftritt. Diese Studienergebnisse im Speziellen stehen also nicht im Widerspruch zu den reduzierten Glasübergangstemperaturen, die andere Untersuchungen mit Nichtgleichgewichtsmethoden bei Anwendung moderater Heiz- bzw. Kühlraten (ca. $10 \frac{\text{K}}{\text{min}}$) finden.

Untersuchungen gegenüber, die (für Polystyrol) keine solche Substratabhängigkeit finden [196, 206, 208] sowie jene Arbeiten, die trotz Verwendung verschiedener Substrattypen überhaupt keine Änderungen der Glasübergangstemperatur feststellen [8, 20, 22, 23, 71, 112, 120, 121, 136, 138, 139, 203, 204, 209, 210, 216, 221, 232, 238, 246].

4.2.3.5 Adsorbierte Schichten

Obwohl die Wahl des Substratmaterials kaum von Bedeutung zu sein scheint, hat die Gegenwart einer harten Grenzfläche offenbar trotzdem einen Einfluss auf die Dynamik des angrenzenden Polymers. Dies wird aus einigen Arbeiten ersichtlich, die die Adsorption des Polymers an dieser Grenzfläche untersuchen [139]. Diese berichten von der Ausbildung adsorbierter Schichten mit einer Dicke von 4 – 8 nm im Falle von Polystyrol [139] und 5 nm für Poly(2-Vinylpyridin) [135]. In dielektrischen Messungen tragen diese dann nicht mehr zur α -Relaxation bei, weil die Segmente in dieser Schicht immobilisiert sind. Da die Adsorption selbst nur jene Segmente betreffen sollte, die das Substrat direkt berühren und somit nur eine Schicht von weniger als 1 nm umfassen würde¹⁵, werden geänderte Packungseffekte der Polymerketten als Ursache für die weitere Ausdehnung vermutet. Für diese Interpretation spricht auch die Kinetik, mit der sich die Dicke der adsorbierten Schicht ausbildet. Die zeitliche Entwicklung dieser adsorbierten Schicht ist jedoch auch in anderer Hinsicht interessant. So beobachten Napolitano *et al.* [139] die vollständige Ausbildung dieser Schicht an Aluminiumgrenzflächen für Polystyrol mit einem Molekulargewicht von 97 kg/mol bei einer Temperatur von 423 K innerhalb von ca. einem Tag. Bei einer Erhöhung des Molekulargewichts auf 160 kg/mol (also lediglich um einen Faktor von weniger als zwei) konnten sie die volle Ausbildung der adsorbierten Schicht im Zeitrahmen des Experiments jedoch nicht mehr erfassen. Aus dem Beginn der Entwicklung dieser Schicht lässt sich ableiten, dass die Zeitspanne bis zur vollen Ausbildung um den Faktor 50 erhöht ist. Dieselbe Verzögerung finden sie auch, wenn sie die Untersuchung mit dem ursprünglichen Molekulargewicht von $M_W = 97$ kg/mol bei einer Temperatur von 408 K durchführen.

Eine Erhöhung des Molekulargewichts um einen Faktor von weniger als 2 oder eine

¹⁵Ein experimenteller Nachweis dieser Vermutung wird in Abschnitt 4.3.3 für das System Poly(2-Vinylpyridin) auf Siliziumdioxid präsentiert [9].

Reduktion der Temperatur um 15 K verlangsamt die Ausbildung der adsorbierten Schicht um das 50-fache. Demnach sollte der Glasübergang in Polymerschichten mit einer Dicke von 10 nm oder mehr nur dann durch die Wechselwirkung mit dem Substrat messbar beeinflusst sein, wenn das Molekulargewicht nicht zu hoch ist.

4.2.3.6 Perspektiven zur Lösung der Kontroverse

In den vergangenen Jahren wurden einige Ansätze zur Lösung der Kontroverse über die unterschiedlichen Ergebnisse des (dynamischen und kalorimetrischen) Glasübergangs in dünnen Polymerschichten entwickelt. Diese reichen vom Vorschlag der Entkopplung von Segmentdynamik und Glasübergangstemperatur in dünnen Schichten über einen speziellen mehrstufigen Alterungsprozess unterhalb des Glasübergangs bis zur Annahme von (auch unterhalb des Glasübergangs) flüssigen Oberflächenschichten. Im Folgenden sind die erwähnten Ideen kurz erläutert.

Diffusion von Löchern des freien Volumens

Die Befunde der Unterteilung in Gleichgewichts- und Nichtgleichgewichtsmethoden hat einige systematische Studien motiviert, die diesen Trend bestätigen [22, 23]. Darauf aufbauend wurde ein Modell entwickelt, das mithilfe des freien Volumens (Abschnitt 2.1.4.1) argumentiert [272]. So geht das Abkühlen einer Flüssigkeit mit einer Abnahme des freien Volumens und gleichzeitig der Einnahme jeweils neuer Gleichgewichtskonformationen einher. Den Glasübergang kann man dann beobachten, wenn die Relaxation der Moleküle zu langsam geschieht, um die neue Gleichgewichtskonformation zu erreichen. Nun wird angenommen, dass sich dabei auch freies Volumen in „Löchern“ agglomert, was zu einer gewissen Frustration der Konformation führt, die aufgrund der verlangsamteten Molekülrelaxation nicht (bzw. nur sehr langsam) abgebaut werden kann. Es handelt sich also um strukturelle Defekte, die typisch für den Nichtgleichgewichtszustand eines Glases sind. In einer dünnen Schicht hingegen können durch die große Oberfläche solche Defekte leichter aus dem Material herausdiffundieren, so dass das System auch noch bei niedrigeren Temperaturen Gleichgewichtskonformationen einnehmen kann und deshalb die Glasübergangstemperatur reduziert ist. Dieser Effekt käme um so stärker zum Tragen, je dünner die Polymerschicht ist, so dass mit abnehmender Schichtdicke auch die

Glasübergangstemperatur sinken würde, während die Segmentdynamik unbeeinflusst ist. Dieses Modell liefert also eine Entkopplung der Segmentdynamik (d.h. des dynamischen) vom kalorimetrischen Glasübergang in dünnen Polymerschichten.

Alterungsdynamik unterhalb der Glasübergangstemperatur

Einige experimentelle Untersuchungen der Dynamik fanden eine Abweichung von dem Verlauf der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung nahe bzw. unterhalb der Glasübergangstemperatur [27, 273]. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeit in diesem Bereich entspricht eher einer Arrhenius-Gleichung, allerdings mit einer vergleichsweise niedrigen Aktivierungsenergie. Deshalb ist einerseits der Übergang zwischen beiden Regionen durch einen „Knick“ (bzw. eine Biegung) gekennzeichnet und außerdem sind die Relaxationszeiten unterhalb dieses Übergangs deutlich kleiner als auf Grundlage der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung erwartet. Folgende Studien ergaben jedoch, dass dies nur ein (relativ langlebiger) Übergangszustand ist und dass sich nach einer gewissen Alterungsphase die Dynamik wieder der Vorhersage durch die Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung annähert [274]. Dieser Übergangszustand ist in dünnen Schichten offenbar mit erheblich reduzierten Relaxationszeiten verknüpft, was durch das vorangegangene Modell begründet wird¹⁶. Im Falle einer von außen vorgegebenen Testfrequenz (z. B. durch eine Kühlrate) würden demnach die dünnen Schichten einen Übergang bei niedrigeren Temperaturen aufweisen. Damit wären einerseits die Befunde von dickenabhängig reduzierten Glasübergangstemperaturen und andererseits auch die Divergenz dieser Ergebnisse (aufgrund unterschiedlicher Alterungsphasen) erklärbar.

Oberflächenschicht erhöhter Mobilität

Bereits vor über zehn Jahren wurden erste experimentelle Anzeichen dafür entdeckt, dass die freie Oberfläche von Polymeren auch bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur des „bulk“-Materials flüssig ist [275]. Es folgte eine Diskussion, ob die aufgenommenen Daten den Schluss einer Lage von mobileren Segmenten an der freien Oberfläche zulassen [142, 276] oder nicht [277, 278]. Mittlerweile existiert jedoch eine Reihe

¹⁶Experimentelle Belege dafür wurden von Daniele Cangialosi in einem Vortrag („Dynamics and thermodynamics of glassy polymers below the glass transition temperature“, Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft, Dresden, 03.04.2014) präsentiert.

von Untersuchungen, die auf der Grundlage verschiedener Messmethoden (Fluoreszenz-Techniken, Rasterkraftmikroskopie) Belege dafür finden [236, 237, 244–246, 279–281]. Darunter ist auch eine Studie, die einerseits neben einer konkreten Dickenangabe für diese Lage erhöhter Mobilität auch deren Dynamik, d.h. die Temperaturabhängigkeit der entsprechenden Relaxationszeit angibt und andererseits für den übrigen Teil der dünnen Schicht eine Dynamik entsprechend derjenigen des „bulk“-Materials findet [244]. Das Resultat wären zwei unterschiedliche Prozesse, die auch zwei verschiedene Glasübergangstemperaturen zur Folge haben könnten, nämlich die herkömmliche im „bulk“ und diejenige der Oberflächenschicht. Tatsächlich existiert eine Arbeit, die mittels Ellipsometrie an freitragenden Filmen zwei unterschiedliche Glasübergangstemperaturen findet [150]. Die Übereinstimmung ist jedoch lediglich qualitativer Natur, da in der letzteren Publikation keiner der beiden Übergänge dem im „bulk“-Material entspricht.

Außerdem wurde kürzlich argumentiert, dass eine solche mobile Oberflächenschicht und der damit einhergehende Gradient der Glasübergangstemperatur die Ergebnisse der Messungen mittels Ellipsometrie verfälscht, so dass letztere keinen Durchschnittswert für die jeweilige dünne Schicht liefert [282]. Da sich diese Argumentation auf die Analyse der temperaturabhängigen Schichtdickendaten bezieht, betrifft sie im Grunde alle dilatometrisch arbeitenden Verfahren, wie Röntgenreflektometrie, kapazitive Dilatometrie, Brillouin-Lichtstreuung, Positronen-Annihilations-Spektroskopie und Neutronenstreuung.

Zusammenfassung

Die vorhandene Literatur über den (dynamischen und kalorimetrischen) Glasübergang in dünnen Schichten von Polystyrol präsentiert sich sehr widersprüchlich. Einzelne Ansatzpunkte wie die Präparationsbedingungen (verbleibende Lösungsmittelrückstände), die Wahl der Methode (Gleichgewichtsdynamik gegenüber dem thermodynamischen Übergang ins Nichtgleichgewicht), adsorbierte Schichten an harten Grenzflächen sowie Oberflächenwechselwirkungen im Allgemeinen vermögen jeweils nur einen Teil der Diskrepanzen und Widersprüche zu erklären. Sogar die zuletzt vorgestellten, weiterreichenden Konzepte liefern keine umfassende Interpretation, obwohl sie durchaus plausibel erscheinen. So zeichnet sich lediglich ab, dass der mittels Gleichgewichtsmethoden bestimmte dynamische Glasübergang in dünnen Schichten bis ca. 5 nm Dicke unverändert ist. Zur

Erklärung der unterschiedlichen Ergebnisse zum kalorimetrischen Glasübergang in dünnen Schichten fehlt allerdings noch immer ein vollständiges Verständnis aller beteiligten Phänomene [73].

4.2.3.7 Literatur über dünne Schichten von Polymethylmethacrylat

Polymethylmethacrylat ist in dünnen Schichten weitaus weniger erforscht als Polystyrol, allerdings zeigen sich trotz der geringen Studienanzahl auch für dieses Polymer divergierende und somit widersprüchliche Ergebnisse. In diesem Fall ist die Situation jedoch auch dadurch komplexer, dass die recht hohe Polarität von Polymethylmethacrylat zu unterschiedlichen Wechselwirkungen mit dem Substrat führt, je nachdem, ob es hydrophilen (polaren) oder hydrophoben (unpolaren) Charakter hat. Außerdem spielt bei diesem Polymer die Taktizität (Abschnitt 2.2.1.2) eine große Rolle für die Dynamik (so liegt etwa die Glasübergangstemperatur von isotaktischem Polymethylmethacrylat um ca. 80 K unter derjenigen der syndiotaktischen Form) und damit wohl auch für die Wechselwirkungen an den Grenzflächen. Daher erfolgt die Darstellung und Einordnung der Literatur, angelehnt an die vorangegangene Diskussion über Polystyrol, separat für die verschiedenen Taktizitäten.

Ataktisches Polymethylmethacrylat

Am häufigsten wurde bisher die ataktische Form des Polymethylmethacrylats untersucht, wobei nur zwei dieser Arbeiten¹⁷ Gleichgewichtsmethoden verwenden. Dabei kamen jeweils Aluminiumsubstrate zum Einsatz, die an Luft eine natürliche Oxidschicht ausbilden. Für Polymethylmethacrylat wurden auf solchen Oberflächen attraktive Wechselwirkungen nachgewiesen [283]. Obwohl beide Untersuchungen einen Temperprozess unterhalb der Glasübergangstemperatur benutzen, findet zumindest die neuere von beiden keine Dickenabhängigkeit des dynamischen Glasübergangs bis zu einer Dicke von 9 nm [129]. Die ältere (von den gleichen Autoren unter vorgeblich gleichen Bedingungen durchgeführte) Studie schildert hingegen eine Reduktion der Glasübergangstemperatur¹⁸ beispielsweise

¹⁷Die Experimente, die im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt wurden, resultierten zwar auch in Publikationen zu diesem Thema, fließen aber in die folgende Betrachtung zunächst nicht ein, da diese Ergebnisse ja im Kontext der Literatur bewertet werden sollen.

¹⁸Tatsächlich handelt es sich um die charakteristische Temperatur der Segmentrelaxation T_α , gemessen bei einer Frequenz von 100 Hz.

um 20 K in 10 nm dicken Schichten [126].

Im Gegensatz dazu berichten einige der Arbeiten, die Nichtgleichgewichtsmethoden anwenden, von moderat erhöhten Glasübergangstemperaturen in dünnen Schichten auf Siliziumoxid- und Aluminiumsubstraten, obwohl der konkrete Wert der Erhöhung bei Schichtdicken von 15 – 20 nm zwischen 5 und 13 K schwankt (und zwar insbesondere nicht systematisch, etwa infolge des 5 nm umfassenden Dickenbereichs) [5, 196, 284–286]. Da beide Komponenten polar sind, wird diese Beobachtung oft mit den attraktiven Wechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat erklärt [283].

Demgegenüber stehen jedoch auch Publikationen, die in diesem System (Polymethylmethacrylat auf Siliziumoxid bzw. Aluminium) keine Änderung der Glasübergangstemperatur in Schichten von ca. 20 nm Dicke finden [287, 288]. Zudem bemerkt eine dieser Veröffentlichungen formal eine leichte Reduktion der Glasübergangstemperatur, die jedoch als Artefakt aufgrund der zunächst nicht beachteten thermischen Ausdehnung des Substrats interpretiert wird [287].

Im Falle (vornehmlich) unpolarer Substratoberflächen (wie mit Trimethylsilyl-Gruppen abgesättigtes Siliziumoxid, Gold und Platin) zeigen sich beim Einsatz von Nichtgleichgewichtsmethoden reduzierte Glasübergangstemperaturen in dünnen Schichten [5, 196]. Eine Untersuchung, die unter diesen Bedingungen keine derartigen Effekte feststellt, verwendet extrem hohe Kühlraten, die einer recht hohen Frequenz im Bereich der Gleichgewichtsmethoden entspricht [209, 210] und deshalb eher mit letzteren vergleichbar ist.

Isotaktisches Polymethylmethacrylat

Zu isotaktischem Polymethylmethacrylat existieren bereits deutlich weniger Publikationen, die allesamt polare Substrate (Siliziumoxid bzw. Aluminium) verwenden. Während die neueren der mittels Gleichgewichtsmethoden durchgeführten Studien übereinstimmend keine Dickenabhängigkeit des dynamischen Glasübergangs bis zu Dicken von ca. 7 nm feststellen [111, 112, 121, 289], existieren zwei ältere Publikationen¹⁹, die trotz eines ausreichend heißen Tempervorgangs eine moderate Reduktion der Glasübergangstemperatur um 10 K in 6 nm dicken Schichten finden [127, 128].

¹⁹Eine Veröffentlichung [109] mit nachweislich fehlerhafter Auswertung [111] wird dabei nicht beachtet, da die darin vorgestellten Daten nach der korrekten Analyse keine Dickenabhängigkeit des dynamischen Glasübergangs zeigen.

Im Gegensatz dazu wurden mithilfe von Nichtgleichgewichtsmethoden zum Teil extrem stark erhöhte Glasübergangstemperaturen in dünnen Schichten auf Siliziumoxid beobachtet (40 – 50 K bei ca. 20 nm Dicke) [284, 288], wobei auch weniger dramatische Erhöhungen zu verzeichnen sind (15 K in einer 7 nm dicken Schicht) [289]. Nicht nachvollziehbar ist allerdings, dass die Trends auf den Aluminiumsubstraten, die bei allen drei Studien alternativ verwendet wurden, gegenläufig sind. So finden sich einerseits starke Erhöhungen der Glasübergangstemperatur bei wesentlich dickeren Schichten (etwa 40 K bei ca. 40 nm Dicke) [284] oder andererseits identische Ergebnisse [288] und sogar Reduktionen (10 K in einer 7 nm dicken Schicht) [289].

Syndiotaktisches Polymethylmethacrylat

Nur wenige Studien befassen sich mit syndiotaktischem Polymethylmethacrylat und nahezu alle davon berichten von reduzierten Glasübergangstemperaturen in dünnen Schichten auf einem polaren Substrat (Siliziumoxid bzw. Aluminium). Dabei liefern die Nichtgleichgewichtsmethoden relativ starke und erneut quantitativ nicht übereinstimmende Reduktionen, einerseits um etwa 20 – 30 K in ca. 20 nm dicken Schichten [284, 288], während andererseits derartig reduzierte Glasübergangstemperaturen schon bei 40 nm Dicke beobachtet werden [260] (für diesen Bereich geben die erstgenannten Arbeiten nur eine Reduktion von ca. 10 K an).

Unter den Untersuchungen mit Gleichgewichtsmethoden finden zwei eine moderate Reduktion der Glasübergangstemperatur von 5 bzw. 10 K in jeweils 6 und 9 nm dicken Schichten, wobei sich in beiden Fällen die Probe zwischen aufgedampften Aluminiumelektroden befindet (also keine freie Grenzfläche hat) [127, 129]. Allerdings existieren auch zwei Studien, die Polymethylmethacrylat auf Siliziumoxid untersuchen und dabei keine derartigen Effekte feststellen [215, 246]. Stattdessen berichtet eine dieser Arbeiten von einer Lage von Segmenten erhöhter Mobilität an der freien Oberfläche [246]. Jenseits dieser Lage, deren Dicke exponentiell mit der Temperatur wächst und die bei der Glasübergangstemperatur etwa 4 nm dick ist, herrscht die aus dem „bulk“-Material bekannte Dynamik vor.

Zusammenfassung

Ähnlich wie bei Polystyrol liefert auch die Literatur zum dynamischen und kalorimetrischen Glasübergang von dünnen Polymethylmethacrylat-Schichten divergierende Ergebnisse. Die Interpretation ist allerdings schwieriger, da dieses Polymer aufgrund seines polaren Charakters tatsächlich größere Unterschiede in den Wechselwirkungen mit verschiedenen Substraten vermuten lässt. Zudem spielt mit der Taktizität ein weiterer Parameter eine Rolle für die Dynamik. Trotz dieser Komplexität zeichnet sich auch in diesem Fall ab, dass der dynamische Glasübergang, ermittelt mit Gleichgewichtsmethoden, bis zu Schichtdicken von unter 10 nm demjenigen im „bulk“-Material entspricht. Demgegenüber ist bei den Ergebnissen der Nichtgleichgewichtsmethoden kein klarer Trend erkennbar, so dass auch hier eine umfassende Erklärung noch aussteht.

4.2.4 Die präsentierten Ergebnisse im Kontext der Literatur

Im Rahmen der soeben präsentierten vielfältigen Ergebnisse aus der Literatur und der ebenso variantenreichen Ansätze, diese Diskrepanzen zu interpretieren, lassen sich nun die experimentellen Resultate der vorliegenden Arbeit an dünnen Polymerschichten einordnen.

4.2.4.1 Polystyrol-Schichten

Der mittels dielektrischer Spektroskopie bestimmte dynamische Glasübergang in dünnen Polystyrol-Schichten entspricht auch noch bei einer Dicke von nur 5 nm dem im „bulk“-Material, wie die in Abschnitt 4.2.1.3 präsentierten Ergebnisse zeigen. Das ist ebenso in Einklang mit dem aktuellen Verständnis der Literatur wie die Abwesenheit einer Molekulargewichtsabhängigkeit. Darüber hinaus weisen die Daten keine Anzeichen für eine Verbreiterung der α -Relaxation auf. Das wäre jedoch zu erwarten, wenn eine Lage von Segmenten an der freien Oberfläche eine erhöhte Mobilität hätte. Da dieses Phänomen im untersuchten Temperaturbereich jedoch nur eine Schulter an einer Flanke des Relaxationsprozesses zur Folge hätte (Abbildung 4.17), kann es nicht mit letzter Sicherheit ausgeschlossen werden. Die präsentierten Daten können die Existenz einer solchen mobilen Oberflächenlage also weder bestätigen noch widerlegen.

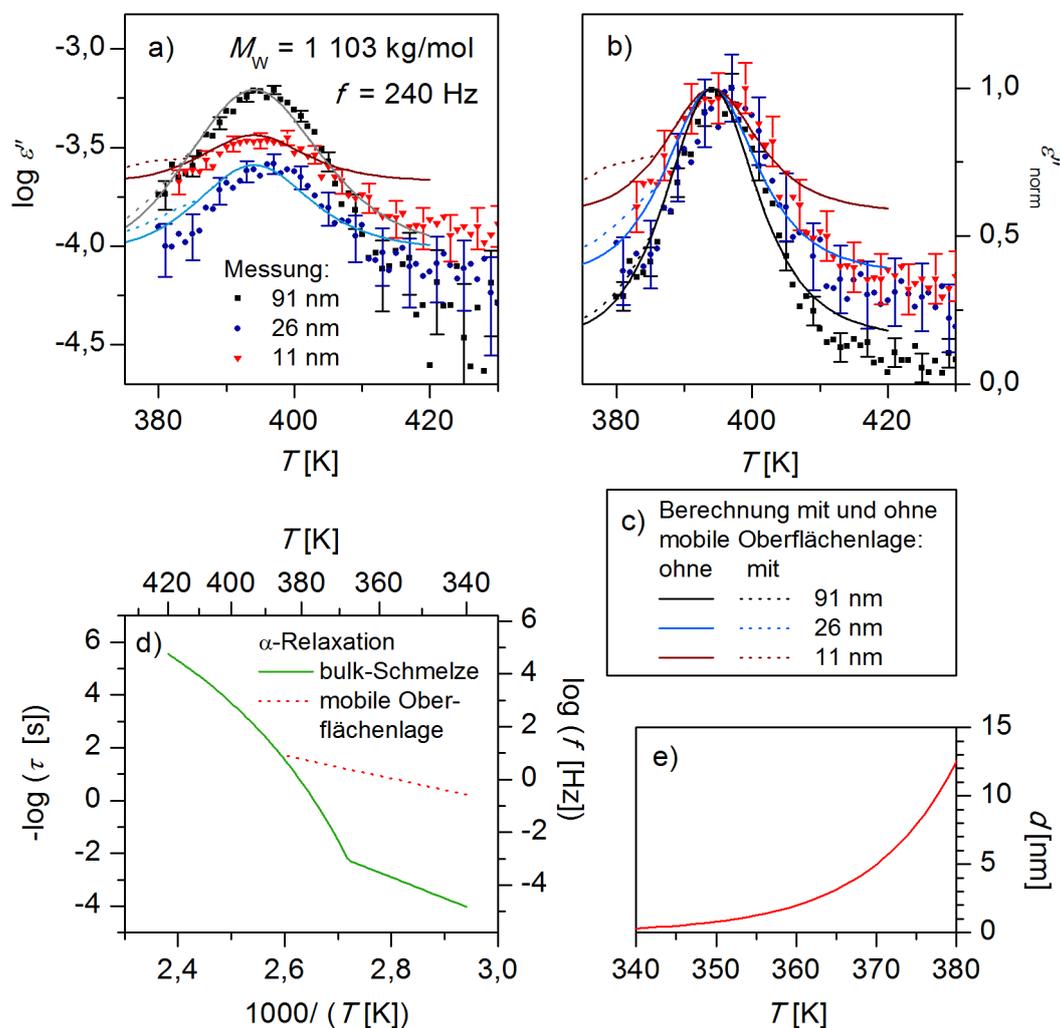


Abbildung 4.17: Gemessene und berechnete Temperaturabhängigkeit des dielektrischen Verlustes $\epsilon''(T)$ a) und der jeweils auf ihr Maximum normierten Kurven $\epsilon''_{norm}(T)$ b) dünner Polystyrol-Schichten ($M_W = 1103 \text{ kg/mol}$) verschiedener Dicken, aufgenommen bei einer Frequenz von $f = 240 \text{ Hz}$. Die Legende und farbliche Kennzeichnung aus a) gilt ebenso für b). Die Berechnungen, die auf Gleichung 4.4 basieren, beschreiben entweder eine nur von „bulk“-Dynamik gekennzeichnete Schicht oder beinhalten eine Oberflächenlage von mobilen Segmenten, wie in der Legende c) angegeben. Als Grundlage dient die aus Fluoreszenzmessungen bekannte (entnommen aus [244]) und im Aktivierungsplot d) dargestellte mittlere Relaxationsrate der Segmente in der mobilen Oberflächenlage und des „bulk“-Materials. Außerdem ist die (auch aus [244] entnommene) Temperaturabhängigkeit der Dicke dieser Oberflächenlage abgebildet d). Die Berechnung fußt zudem auf der Annahme, dass die α -Relaxation der mobilen Oberflächenlage dieselbe Form hat wie im „bulk“-Material.

Auch die ellipsometrische Untersuchung lieferte keinen Hinweis für eine Schichtdickenabhängigkeit des kalorimetrischen Glasübergangs in dünnen Polystyrol-Schichten von mehr als 10 nm Dicke für verschiedene Molekulargewichte (Abschnitt 4.2.1.2). Die Interpretation im Rahmen der Literatur ist allerdings schwieriger, da abgesehen von Veröffentlichungen der ausführenden Arbeitsgruppe in Dresden [8, 71, 167, 204, 290] (und selbst in diesen Publikationen werden in gewissen Systemen, wie beispielsweise sternförmigen Polymeren, Abweichungen deutlich [167, 204, 290]) lediglich „eine“ weitere Studie existiert, die keine Schichtdickenabhängigkeit der ellipsometrisch bestimmten Glasübergangstemperatur feststellt [203]. Alle anderen Arbeiten, die Ellipsometrie anwenden, berichten hingegen von einer dickenabhängigen Glasübergangstemperatur. Daher fand diese Beobachtung Eingang in die dargestellten Konzepte zur Erklärung der vielfältigen Literaturergebnisse (wobei deren physikalische Bedeutung im Rahmen der mobilen Oberflächenlage in Frage gestellt wird). Es ist jedoch festzuhalten, dass die ellipsometrischen Ergebnisse in Einklang mit den präsentierten dielektrischen Resultaten stehen.

4.2.4.2 Polymethylmethacrylat-Schichten auf unterschiedlichen Substraten

Im Falle des untersuchten (ataktischen) Polymethylmethacrylats zeigt der dielektrisch ermittelte dynamische Glasübergang weder eine Abhängigkeit von der Schichtdicke im untersuchten Bereich von ≥ 10 nm noch von der speziellen Wahl des Substrats (Abschnitt 4.2.2.1). Das fügt sich in das aktuelle Verständnis der Literatur ein, wenngleich die meisten Studien, die Gleichgewichtsmethoden einsetzen, isotaktisches Polymethylmethacrylat betrachten und keine von diesen ein hydrophobes bzw. unpolares Substrat verwendet.

Die Tatsache, dass die zusätzlichen ellipsometrischen Messungen weder auf hydrophilen noch auf hydrophoben Substraten eine Dickenabhängigkeit der Glasübergangstemperatur offenbaren (Abschnitt 4.2.2.2), ist schwierig einzuordnen. Für ataktisches Polymethylmethacrylat auf hydrophilen Substraten existieren zwar Studien, die zu dem selben Ergebnis kommen [287, 288], allerdings stehen diesen eine Reihe von Publikationen gegenüber, die erhöhte Glasübergangstemperaturen in dünnen Schichten finden [5, 196, 284, 286]. Darüber hinaus geben die bisherigen Veröffentlichungen im Falle hydrophober Substrate

nur reduzierte Glasübergangstemperaturen²⁰ an [5, 196]. Aufgrund der spärlichen Datennlage in der Literatur und der widersprüchlichen Resultate leisten die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Ergebnisse lediglich einen Beitrag zu einer Debatte, die noch gelöst werden muss.

4.3 Vereinzelte Polymer-Knäuel

Der folgende Abschnitt präsentiert die Untersuchung der molekularen Dynamik von Polymeren in räumlicher Begrenzung am absoluten Limit, nämlich in vereinzelt Ketten, die einander nicht berühren. Dass letzteres tatsächlich der Fall ist, wird zunächst in einer ausführlichen Analyse von Rasterkraftmikroskopaufnahmen gezeigt, die auch noch tiefgehende strukturelle Informationen liefert. Darauf folgt die Darstellung der dielektrischen Daten zur Bestimmung der Dynamik, an die sich die Charakterisierung der Substrat-Polymer-Wechselwirkungen mittels Infrarot-Spektroskopie anschließt. Die Kombination von drei komplementären Messmethoden erlaubt es schließlich, ein detailliertes Bild der Topografie und Dynamik vereinzelter Polymerketten unter dem Einfluss der Wechselwirkungen mit dem Substrat anzugeben [9, 185].

4.3.1 Charakterisierung der Oberfläche

Entsprechend dem Vorgehen bei dünnen Schichten ist auch bei der Untersuchung vereinzelter Polymerknäuel die Charakterisierung der Oberfläche unumgänglich. Bereits in früheren Studien hat sich dabei das Rasterkraftmikroskop bewährt [291–294]. Da diesen Schwerpunkt auf die Messung der Kettenkonformation legten, wurden meist Verfahren entwickelt, um die Polymerketten bestmöglich auszustrecken bzw. zumindest die Konformation eines kondensierten Knäuels zu vermeiden und auf Substraten zu adsorbieren (Abbildung 4.18a & b). Je nach Präparationsbedingungen konnten aber auch eben solche kondensierten Knäuel realisiert werden, beispielsweise durch *pH*-Wert-Änderungen oder selektive Lösungsmittel für Diblockcopolymeren (Abbildung 4.18b bzw. c) [292, 293].

²⁰Zwei Arbeiten, die mittels dynamischer Differenzkalorimetrie keine Änderung der Glasübergangstemperatur selbst in dünnsten Schichten von nur 3 nm Dicke finden, sind aufgrund der Verwendung extrem hoher Kühlraten nicht vergleichbar mit anderen Nichtgleichgewichtsmethoden.

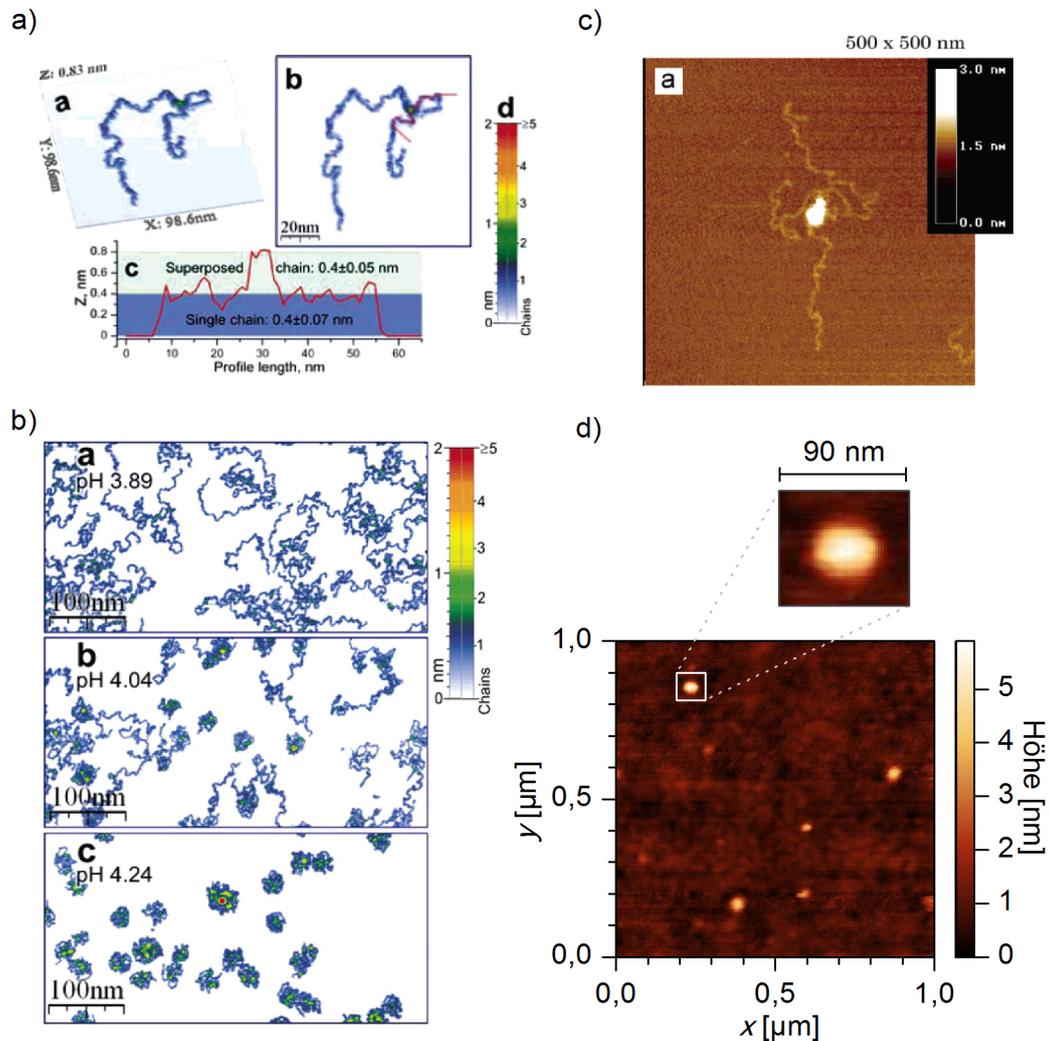


Abbildung 4.18: Konformationen einzelner Polymerketten auf Oberflächen nach unterschiedlicher Präparation aufgenommen mit dem Rasterkraftmikroskop: eine Poly(2-Vinylpyridin)-Kette auf Glimmer a) dargestellt in einer dreidimensionalen Projektion a, einem Höhenbild b und einem Höhenprofil c (aufgenommen entlang der roten Linie in b) sowie der Farbskala der Höhe d für die Aufnahmen a und b [293]. Für dieses System wurde eine Abhängigkeit der Kettenkonformation vom pH -Wert der wässrigen Lösung nachgewiesen, aus der die Ketten aufgetragen werden b), wobei der plötzliche Übergang gezeigt ist a bis c [293]. Polymethylmethacrylat-*b*-Polystyrol nach einer Behandlung mit Wasserdampf auf Silizium c) demonstriert eine ausgestreckte Konformation der Polymethylmethacrylat-Teilketten, während die Polystyrol-Teilketten ein dichtes (also kondensiertes) Knäuel bilden [292]. Poly(2-Vinylpyridin)-Ketten präpariert aus einer Chloroform-Lösung auf Silizium formen ebenso kondensierte Knäuel d) (diese Arbeit). Zusammenstellung nach [185].

4.3.1.1 Konformation der Polymerketten

Das Ziel in der vorliegenden Arbeit ist es, Dynamik in vereinzelt Ketten zu messen. Weil adsorbierte Moleküle durch die Immobilisierung eine sehr eingeschränkte Dynamik aufweisen [135, 139], erscheint die Präparation kondensierter Knäuel zielführender. Dafür wird ein Lösungsmittel gewählt, welches weder als besonders gut, noch als schlecht für das Auflösen von Poly(2-Vinylpyridin) geeignet ist. Folglich sollten bereits in der Lösung die Poly(2-Vinylpyridin)-Ketten bei ausreichender Verdünnung ohne Kontakte bzw. Verschlaufungen mit benachbarten Ketten die Konformation von Knäueln einnehmen. Tatsächlich zeigen Substrate, die mit diesen Lösungen beschichtet wurden, Polymerablagerungen in Form von Nano-Tröpfchen (Abbildung 4.18d).

4.3.1.2 Volumen der Polymer-Knäuel

Neben der qualitativen Identifizierung der Kettenkonformation ermöglicht die Untersuchung der Nano-Tröpfchen mit dem Rasterkraftmikroskop auch eine quantitative Analyse der Volumina. Die Details der letztgenannten Prozedur sind bereits in Abschnitt 3.2.2.3 beschrieben. Als Vergleichswert kann man das mittlere Volumen einer einzelnen Kette V_{chain} berechnen, wenn man das Molekulargewicht M sowie die Dichte ρ kennt

$$V_{chain} = \frac{M}{\rho N_A} \quad (4.22)$$

dabei ist N_A die Avogadro-Zahl. Zur Abschätzung kann die „bulk“-Dichte $\rho_{bulk} = 1,114 \text{ g/cm}^3$ angenommen werden [295]. Mit dem anzahlgemittelten Molekulargewicht M_n erhält man dann einen Wert für das mittlere Volumen einer einzelnen Kette $\langle V_{chain} \rangle$. Tabelle 4.4 fasst die berechneten und die entsprechenden experimentell bestimmten Volumina zusammen. Letztere zeigen eine starke Streuung, wie die hohe Standardabweichung belegt. Die Ursache für diese Streuung der gemessenen Volumina ist die Molekulargewichtsverteilung des Polymers. Um das nachzuweisen, wird die Molekulargewichtsverteilung mit Gleichung 4.22 in eine Volumenverteilung umgerechnet. Die Übereinstimmung mit der Volumenverteilung der Nano-Tröpfchen (Abbildung 4.19) legt den Schluss nahe, dass es sich bei dieser Probe tatsächlich um einzelne Polymerketten in der Konformation kondensierter Knäuel handelt.

Tabelle 4.4: Mittels Gleichung 4.22 berechnete Volumina einer einzelnen Kette der untersuchten Polymere sowie die experimentell auf der Grundlage verschiedener Analyseprozeduren (Abschnitt 3.2.2.3) bestimmten mittleren Volumina $\langle \hat{V} \rangle$ der vereinzelt Knäuel (Molekulargewichte in Klammern [kg/mol]). Der Quotient aus den letztgenannten Volumina und dem berechneten Wert, der in Klammern unter den korrespondierenden Volumina angegeben ist, entspricht der mittleren Anzahl von Polymerketten in einem Knäuel. Als Unsicherheit ist jeweils die 1,96-fache Standardabweichung angegeben (dieser Bereich umfasst 95% der Werte).

Analysemethode	$\langle \hat{V} \rangle$ [nm ³] der jeweiligen Kettenverteilung		
	semi-isoliert (1020)	semi-isoliert (2250)	isoliert (2250)
Berechnung aus M_w	1150	2250	2250
Uniforme Untergrundschwelle (Anzahl Polymer-Ketten pro Knäuel)	8850 ± 2500 (7,8 ± 2,2)	11 550 ± 3500 (5,1 ± 1,6)	2050 ± 500 (0,9 ± 0,2)
Rotationskörper der Halbprofile (Anzahl Polymer-Ketten pro Knäuel)	24 850 ± 13 000 (21,8 ± 11,4)	23 650 ± 5600 (10,5 ± 2,5)	2600 ± 550 (1,2 ± 0,2)
Approximation von Kugelsegmenten (Anzahl Polymer-Ketten pro Knäuel)	27 250 ± 13 200 (23,9 ± 11,6)	24 100 ± 6200 (10,7 ± 2,8)	2800 ± 600 (1,2 ± 0,3)

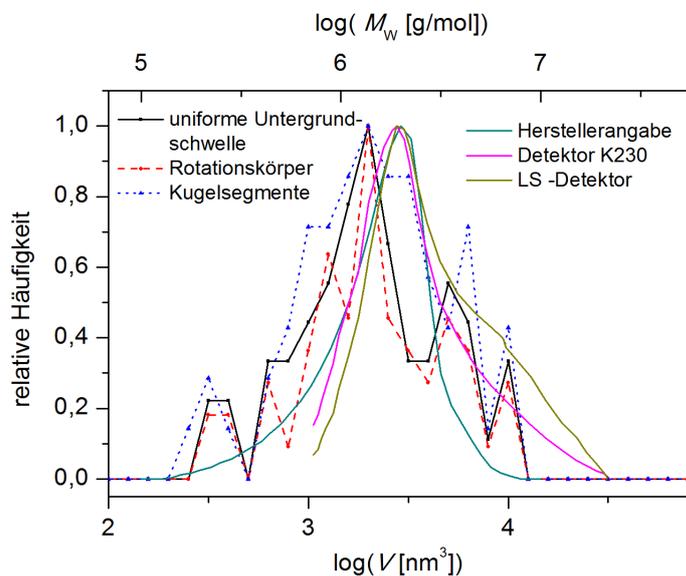


Abbildung 4.19: Relative Häufigkeiten der Volumina der Nano-Tröpfchen vereinzelter Polymerketten und die errechneten Volumenverteilungen auf Grundlage der Molekulargewichtsverteilungen und Gleichung 4.22. Dargestellt sind die gemessenen Volumenverteilungen nach den drei vorgestellten Analysemethoden sowie die berechneten Verteilungen basierend auf verschiedenen Gel-Permeations-Chromatographie-Messungen (beim Hersteller des Polymers *PSS Polymer Standards Service GmbH*, Mainz sowie am Leibniz-Institut für Polymerforschung, Dresden mittels zweier unterschiedlicher Detektoren).

Tabelle 4.5: Anteil der Segmente in direktem Kontakt mit dem Substrat am Gesamtvolumen jedes Polymer-Knäuels (berechnet aus den Parametern der Anpassung mit Kreissegmenten an die Höhenprofile).

Kettenverteilung	Molekulargewicht M_W [kg/mol]	Volumenanteil der ersten Segmentlage [%]
semi-isoliert	1020	$24,6 \pm 2,8$
	2250	$34,3 \pm 3,7$
isoliert	2250	$27,5 \pm 2,6$

4.3.1.3 Verteilung der Segmente im Polymerknäuel

Im Laufe der folgenden Betrachtung wird das Augenmerk unter anderem auf die Reichweite von Wechselwirkungen mit der Oberfläche gelegt und insbesondere auch deren Einfluss auf die Segmentdynamik untersucht. Dafür ist es sinnvoll, die Verteilung der Segmente in einem solchen Knäuel, d.h. deren Abstand vom Substrat, zu analysieren. Ausgangspunkt sind auch hier die mittels Rasterkraftmikroskop bestimmten Höhenprofile der Knäuel, die schon zuvor zur Volumenbestimmung dienten. Um den Einfluss von Unregelmäßigkeiten der Form zu minimieren, werden die vier jeweils von einem Knäuel aufgenommenen Profile (Abschnitt 3.2.2.3) gemittelt. Mit Kenntnis der Dicke der Poly(2-Vinylpyridin)-Kette (0,4 nm) aus anderen Studien mit dem Rasterkraftmikroskop [293] lassen sich diese gemittelten Profile näherungsweise in Lagen von Segmenten unterteilen. Eine Berechnung der Volumina dieser Schichten zeigt, dass bereits die erste Lage von Segmenten an der Substratfläche ca. $30 (\pm 5) \%$ aller Segmente eines solchen Knäuels enthält (Tabelle 4.5 bzw. Abbildung 4.20).

4.3.1.4 Binnendruck in einem einzelnen Polymer-Knäuel

Die in Abbildung 4.20 gezeigten Profile der Polymer-Knäuel weichen besonders im Falle der vereinzelt Ketten nur geringfügig voneinander ab, obwohl sie entlang verschiedener Achsen am gleichen Knäuel aufgenommen wurden. Dies offenbart einen hohen Grad an Symmetrie, wie man sie beispielsweise bei kleinen Tropfen von Flüssigkeiten mit hoher Oberflächenspannung findet. Den Zusammenhang zwischen der Oberflächenspannung γ_{os} und dem Krümmungsradius r in einem Flüssigkeitstropfen gibt dabei die Young-Laplace-Gleichung

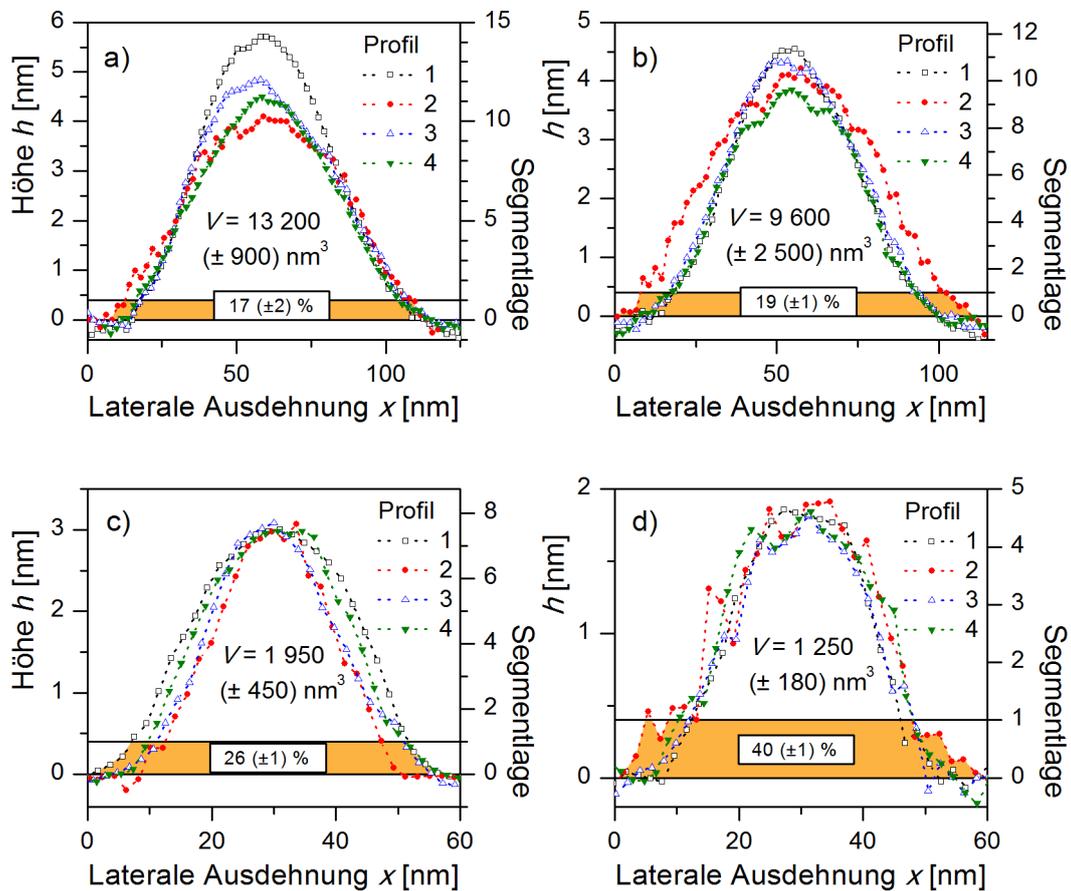


Abbildung 4.20: Höhenprofile, die aus den Rasterkraftmikroskopaufnahmen der vereinzelt Polymer-Knäuel entlang vier verschiedener Winkel (1 - in Aufnahme­richtung, d.h. in der Bildhorizontalen, 2 - senkrecht zur Aufnahme­richtung, d.h. in der Bildvertikalen, 3 - diagonal von der linken oberen zur rechten unteren Bildecke, 4 - diagonal von der rechten oberen zur linken unteren Bildecke) für semi-vereinzelt Ketten ($M_w = 1020 \text{ kg/mol}$) a) und b) sowie vereinzelt Ketten ($M_w = 2250 \text{ kg/mol}$) c) und d). Die rechte vertikale Achse gibt die Höhe gemessen in Lagen von Segmenten an, d.h. in Schritten von $0,4 \text{ nm}$. Außerdem ist jeweils das gemittelte Volumen V des entsprechenden Knäuels sowie das anteilige Volumen der $0,4 \text{ nm}$ dicken Schicht direkt an der Substratoberfläche angegeben (beide Größen basierend auf Anpassungen von Kreissegmenten an die Profile und sind inklusive Standardabweichung aufgeführt). Modifiziert nach [185].

$$p = \frac{2\gamma_{OS}}{r} \quad (4.23)$$

wobei p der Binnendruck im Tropfen ist. Daraus folgt also, dass der Druck umso größer wird, je kleiner der Tropfen ist. Offensichtlich handelt es sich bei den Polymer-Knäueln um extrem kleine Tröpfchen, deren Krümmungsradien dennoch vergleichsweise groß sind. Für die vereinzelt Ketten betragen die Radien $92 (\pm 12)$ nm, während die Tröpfchen der semi-vereinzelt Ketten Krümmungsradien von $325 (\pm 54)$ nm ($M_W = 2250$ kg/mol) bzw. $753 (\pm 67)$ nm ($M_W = 1020$ kg/mol) aufweisen (Abbildung 4.21 zeigt einige Beispiele). Eine genaue Betrachtung der Profile der semi-vereinzelt Ketten (Abbildung 4.21a & b) offenbart jedoch gewisse Abweichungen von den Anpassungen durch Kreissegmente (Abschnitt 3.2.2.3), die systematisch zu sein scheinen. So sind zum Teil recht detailliert erfasste Deformationen erkennbar, die mit einer lokal erhöhten Krümmung, d.h. mit einem reduzierten Krümmungsradius einhergehen. Die Form der Tropfen ist in der Regel durch Krümmungen mit einem minimalen Radius von ca. 100 nm geprägt.

Ausgehend von Literaturangaben für die Oberflächenspannung von Poly(2-Vinylpyridin) im Temperaturbereich von 450 bis 500 K ($\gamma_{OS,T=450K} = 35$ mN/m bzw. $\gamma_{OS,T=500K} = 32$ mN/m) lässt sich der Wert von γ_{OS} zu rund 40 mN/m extrapolieren ($\gamma_{OS,T=300K} = 44$ mN/m und $\gamma_{OS,T=430K} = 37$ mN/m). Damit errechnet man Binnendrucke von 10^6 Pas. Das entspricht ungefähr dem 10-fachen Atmosphärendruck, so dass die Ausbildung der Knäuelform durch ein Gleichgewicht der Drücke zunächst unwahrscheinlich erscheint. Allerdings deutet die hohe radiale Symmetrie der Knäuel darauf hin, dass die sehr flache und breite Form dennoch durch die Oberflächenspannung induziert sein könnte.

Die vorangegangene Abschätzung des Binnendrucks und damit auch der Vergleich mit dem Umgebungsdruck ist jedoch unter dem Aspekt der Probenherstellung kritisch zu betrachten. Diese beginnt mit den Polymerketten in Lösung. Dabei ist deren Ausdehnung durch die Art und Stärke der Wechselwirkungen zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und den Kettensegmenten sowie den Kettensegmenten untereinander bestimmt. Dies kann zu unterschiedlichen Konformationen führen und reicht von ausgedehnten, durch Lösungsmittel aufgequollenen Strukturen bis zu sehr kompakten Knäueln. Wie bereits in Abschnitt 4.3.1.1 ausgeführt, tendieren die Poly(2-Vinylpyridin)-Ketten in der Chloroform-

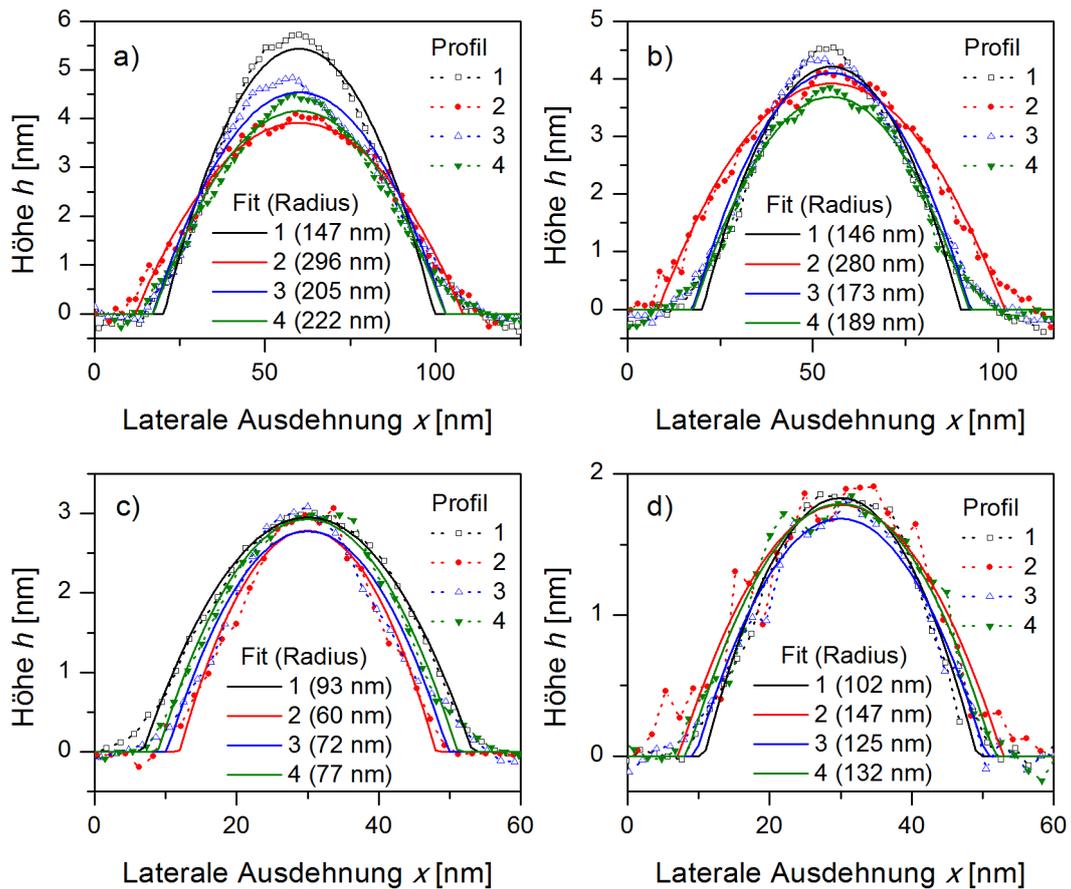


Abbildung 4.21: Höhenprofile entlang vier verschiedener Winkel (1 - in Aufnahme­richtung, d.h. in der Bildhorizontalen, 2 - senkrecht zur Aufnahme­richtung, d.h. in der Bildvertikalen, 3 - diagonal von der linken oberen zur rechten unteren Bildecke, 4 - diagonal von der rechten oberen zur linken unteren Bildecke) und entsprechende Anpassungen durch Kreis­segmente (durchgezogene Linien) für semi-vereinzelte Ketten ($M_w = 1020$ kg/mol) a) und b) sowie vereinzelte Ketten ($M_w = 2250$ kg/mol) c) und d). Die Legenden der Anpassungen enthalten in Klammern die entsprechenden Krümmungsradien. Modifiziert nach [185].

lösung eher zur Ausbildung relativ kompakter Konformationen, die dennoch von einigen Lösungsmittelmolekülen durchsetzt sind. Beim Aufschleudern auf das Substrat wird diese Struktur lateral gestreckt und dadurch abgeflacht, während sich das Lösungsmittel verflüchtigt. Dennoch bleibt ein gewisser Anteil des Lösungsmittels zurück, so dass die Ketten zunächst als Nano-Tropfen mit geringerer Oberflächenspannung vorliegen. Dabei stellt sich durch die Ausbildung eines konkreten Krümmungsradius der Tropfen ein Gleichgewicht des äußeren Drucks und der Oberflächenspannung ein. Anschließend verdampft weiteres Lösungsmittel aus den gequollenen Ketten, so dass sich die Oberflächenspannung und nach Gleichung 4.23 auch der Krümmungsradius erhöht. Darauf folgen mit dem Tempern und der dielektrischen Messung mehrmalige Phasen, in denen aufgrund der erhöhten Temperatur die Oberflächenspannung und damit auch der Krümmungsradius reduziert sind²¹, beim Abkühlen nehmen beide Größen jedoch wieder zu.

Allerdings führt sowohl während des Abkühlens als auch schon vorher beim Verdampfen des Lösungsmittels der Anstieg der Viskosität (bzw. der molekularen Relaxationszeit) zu einer Verfestigung der Knäuel. Der Zeitpunkt, bei dem dies eintritt, hängt von vielen Faktoren ab und kann nach dem derzeitigen Kenntnisstand nicht vorhergesagt werden. Damit ist der Wert der Oberflächenspannung mit einer großen Unsicherheit behaftet, der nur eine grobe Abschätzung erlaubt. Die ausgeprägte radiale Symmetrie der Knäuel ist jedoch ein starkes Indiz dafür, dass die Oberflächenspannung eine wichtige Rolle bei der Entstehung der Form spielt.

4.3.2 Molekulare Dynamik

Nachdem die Topographie der Probe dargelegt und damit auch das Vorhandensein von vereinzelt Ketten in einer kondensierten Knäuelkonformation nachgewiesen ist, steht nun deren Dynamik im Mittelpunkt. Äquivalent zu den Untersuchungen an dünnen Schichten (Abschnitt 4.2) liegt der Fokus speziell auf der Segment- bzw. Glasdynamik.

Abbildung 4.22 zeigt den dielektrischen Verlust in Abhängigkeit von der Temperatur für Poly(2-Vinylpyridin) im „bulk“ sowie in semi-vereinzelt und vereinzelt Ketten bei

²¹Beim Tempern ist zusätzlich zur Temperaturerhöhung der Druck extrem reduziert, was zu einem gegenläufigen Effekt führt. Letzterer dominiert wahrscheinlich aufgrund der deutlich größeren Druckreduktion (verglichen mit der Temperaturerhöhung). Darauf wird jedoch nicht näher eingegangen, weil es sich nur um eine qualitative Betrachtung handelt, die lediglich die Grenzen der Abschätzung aufzeigen soll.

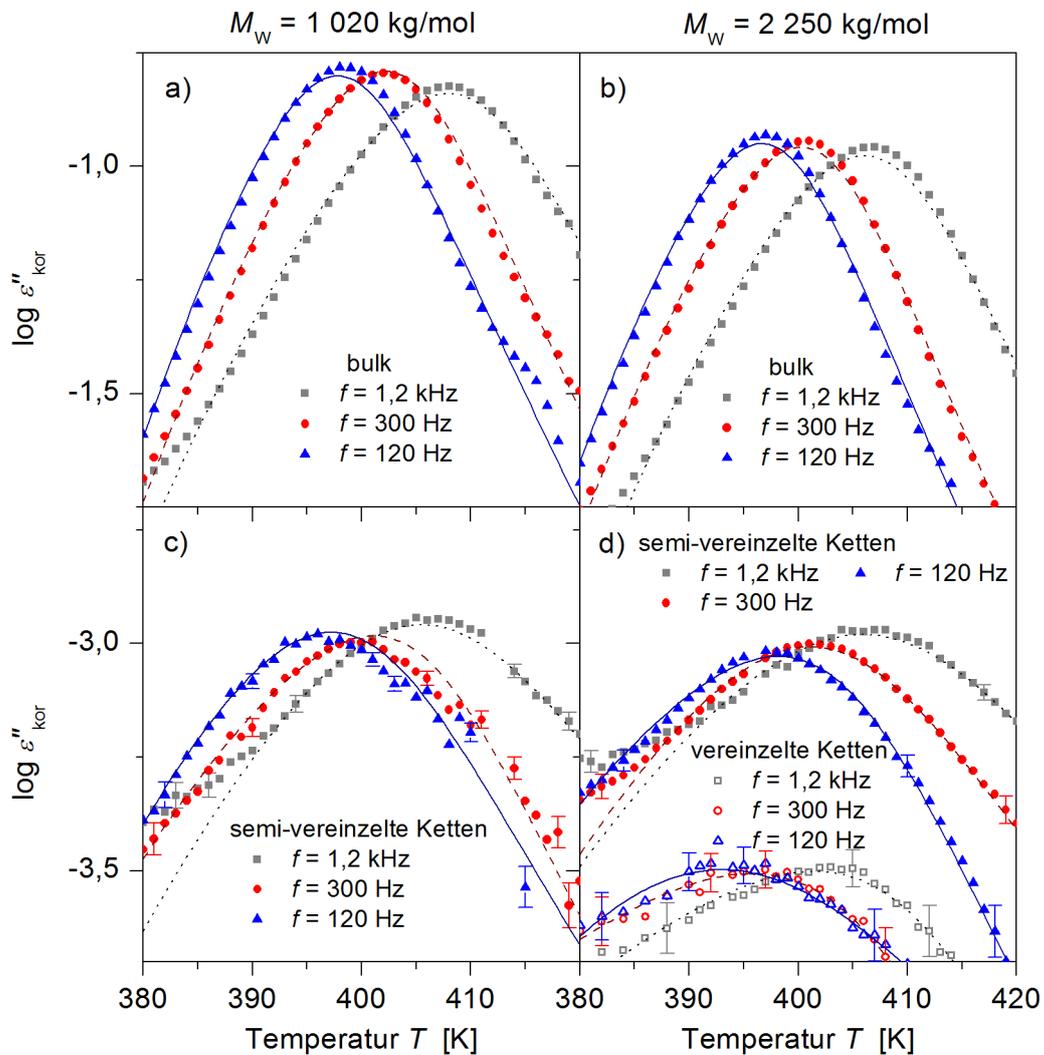


Abbildung 4.22: Temperaturabhängigkeit des korrigierten (bereinigt um den Leitfähigkeitsbeitrag) dielektrischen Verlustes $\varepsilon''_{kor}(T)$ von Poly(2-Vinylpyridin) im „bulk“ a) und b), semi-vereinzelt c) und d) sowie vereinzelt Ketten d) für zwei unterschiedliche Molekulargewichte (wie spaltenweise angegeben) aufgenommen bei verschiedenen Frequenzen f . Die Kurven sind um einen Leitfähigkeitsbeitrag bereinigt, so dass die α -Relaxation deutlich sichtbar ist. Modifiziert nach [9].

verschiedenen Temperaturen. Nach der Anpassung der Daten mit Gleichung 3.11 lassen sich die Beiträge der Leitfähigkeit und des Elektrodenwiderstandes subtrahieren. Bei dem verbleibenden Relaxationsprozess handelt es sich um die α -Relaxation, also die strukturelle Relaxation der Glasdynamik. Analysiert man nun die Temperaturabhängigkeit der mittleren Relaxationsrate der α -Relaxation von vereinzelt und semi-vereinzelt Poly(2-Vinylpyridin)-Ketten (Abbildung 4.23), so findet man einen Verlauf entsprechend der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung (Gleichung 2.1). Das bedeutet, dass diese vereinzelt Polymerketten tatsächlich einen dynamischen Glasübergang durchlaufen. Darüber hinaus entspricht der Temperaturverlauf der mittleren Relaxationsrate dem des „bulk“-Materials. Dieser Befund ist durchaus plausibel, wenn man davon ausgeht, dass die α -Relaxation der Fluktuation von zwei bis drei Segmenten entspricht (Abschnitt 2.2.2.2). Demnach erfahren die Segmente in einer einzelnen Kette, sofern diese ein kondensiertes Knäuel bildet, Wechselwirkungen vergleichbar mit denen in der „bulk“-Schmelze.

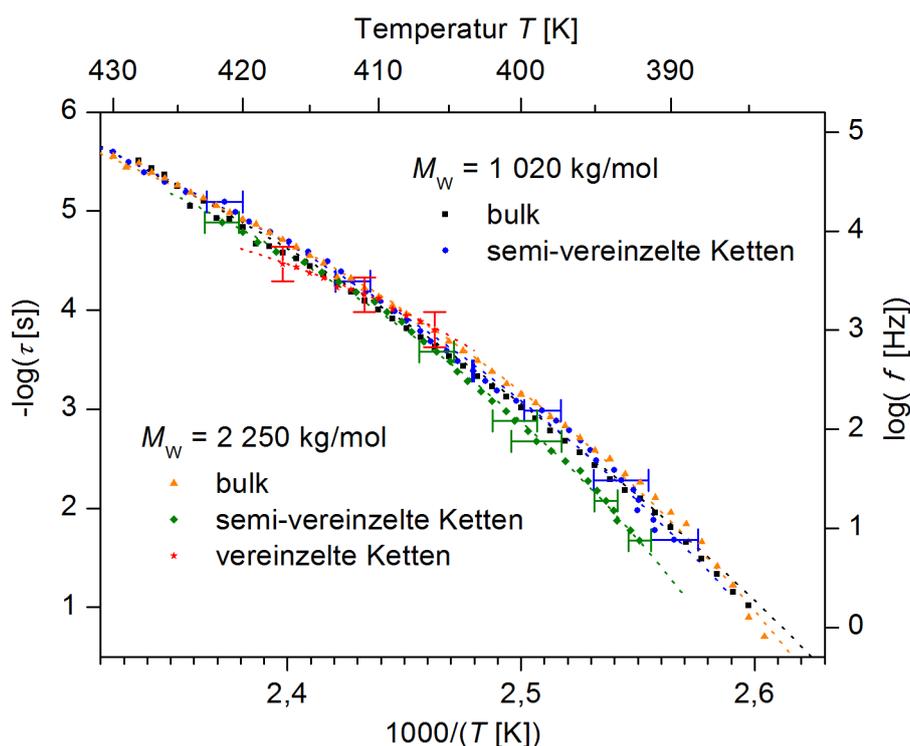


Abbildung 4.23: Aktivierungsplot der Segmentdynamik von Poly(2-Vinylpyridin) im „bulk“, semi-vereinzelt und vereinzelt Ketten für zwei unterschiedliche Molekulargewichte (wie angegeben). Modifiziert nach [9].

Eine detaillierte Betrachtung der Verlustspektren offenbart eine Verbreiterung der α -Relaxation der vereinzelt und semi-vereinzelt Ketten, verglichen mit dem „bulk“-

Material. Normiert man die Spektren auf das Maximum des Relaxationsprozesses (Abbildung 4.24), so wird deutlich, dass die Niederfrequenzflanke im Falle der (semi-) vereinzelt Ketten flacher verläuft, während die Hochfrequenzflanke im Rahmen der Messgenauigkeit dem „bulk“-Spektrum entspricht. Die Verbreiterung resultiert demnach aus einer Fraktion von Segmenten, die etwas langsamer fluktuieren als jene der „bulk“-Schmelze. In der normierten Darstellung kann der Anteil der zusätzlichen Fläche, die infolge der Verbreiterung entsteht, mit ca. 15 – 25 % abgeschätzt werden. Da sie direkt proportional zur Anzahldichte der fluktuierenden Dipole ist, entspricht dieser Prozentsatz auch dem Anteil der langsamer relaxierenden Segmente, bezogen auf die Gesamtheit aller mobilen Segmente.

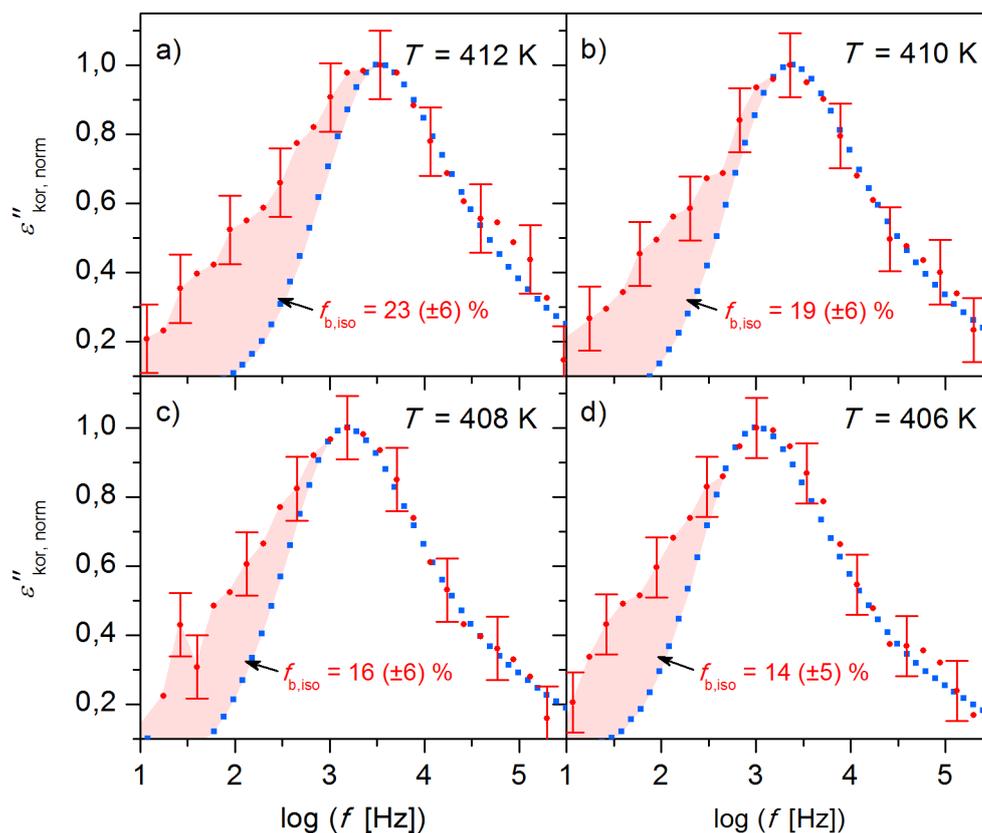


Abbildung 4.24: Korrigierte normierte Verlustspektren $\epsilon''_{kor,norm}(f)$ der α -Relaxation von Poly(2-Vinylpyridin) im „bulk“-Material und in vereinzelt Ketten bei verschiedenen Temperaturen: 412 K a), 410 K b), 408 K c) und 406 K d). Der Anteil der Verbreiterung (hellrote Flächen) an der Gesamtfläche des α -Relaxationsprozesses $f_{b,iso}$ ist jeweils angegeben. Die Fehlerbalken für die Daten der vereinzelt Ketten entsprechen einer absoluten Unsicherheit von $3 \cdot 10^{-5}$ in ϵ'' , die experimentelle Unsicherheit der „bulk“-Daten ist somit kleiner als die Symbolgröße.

Liegen vereinzelte Polymerketten als kondensierte Knäuel auf einer Oberfläche vor, zeigt offenbar ein Großteil der mobilen Segmente „bulk“-Dynamik. Lediglich ca. 20 % sind etwas verlangsamt. Dies scheint zunächst nicht mit dem Ergebnis der strukturellen Untersuchung übereinzustimmen, nach welchem bereits die erste Lage von Segmenten an der Substratoberfläche ca. 30 % des gesamten Volumens ausmacht. Damit stellt sich die Frage, ob beispielsweise nur ein bestimmter Anteil dieser ersten Lage mit der Oberfläche wechselwirkt. Eine genauere Betrachtung der Wechselwirkungen mit dem Substrat ist also angezeigt.

4.3.3 Wechselwirkungen mit der Oberfläche

Um die Wechselwirkungen von Poly(2-Vinylpyridin) mit Siliziumdioxid aufzuklären, dient die Infrarotspektroskopie, mit deren chemischer Spezifität die Bindungsverhältnisse einzelner Atomgruppen bestimmt werden können. Erste Versuche, diese Wechselwirkungen auf flachen Silizium-Substraten (wie bei den dielektrischen Messungen) nachzuweisen, scheitern jedoch an einem zu geringen Messsignal. Daher fiel die Wahl auf ein System mit erheblich vergrößerter Oberfläche, nämlich poröse Membranen aus Siliziumdioxid mit einem Porendurchmesser von nur 10 nm und einer Porosität von 7 %²².

Das Infrarot-Spektrum von Poly(2-Vinylpyridin) in Nano-Poren zeigt im Vergleich mit dem des „bulk“-Materials eine Verschiebung zu höheren Wellenzahlen, die über den gesamten aufgenommenen Bereich (1400 bis 4000 cm^{-1}) etwa $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$ beträgt (Abbildung 4.25). Dieser Effekt ist bereits von anderen Substanzen unter hohem Druck bekannt und wird auf Dichteänderungen zurückgeführt [160]. Das ist auch in der einschränkenden Geometrie von Nano-Poren aufgrund von Packungsproblemen zu erwarten (Abschnitt 3.2.3.2). Zur Korrektur wird daher die Wellenzahl als unabhängige Variable um $1,5 \text{ cm}^{-1}$ verschoben (Abbildungen 4.25 und 4.26).

Darüber hinaus zeigt eine Absorptionsbande bei 1590 cm^{-1} , die einer Streckschwingung des Pyridin-Rings zugeordnet ist [159, 296, 297], eine leichte Schulter (Abbildung 4.26). Nach der Subtraktion des korrigierten Spektrums des „bulk“-Materials findet man eine Absorptionsbande, die einer Streckschwingung von mit der Oberfläche wechselwirken-

²²Ich weise ausdrücklich darauf hin, dass diese zusätzlichen Messungen mittels Infrarot-Spektroskopie nicht von mir, sondern von Wilhelm Kossack durchgeführt wurden. Die Herstellung der dafür notwendigen Probe, nämlich die Synthetisierung einer Membran mit Nano-Poren und deren Befüllung mit dem Polymer, unternahm Wycliffe Kipnusu. Beiden sei ausdrücklich für diese Unterstützung gedankt!

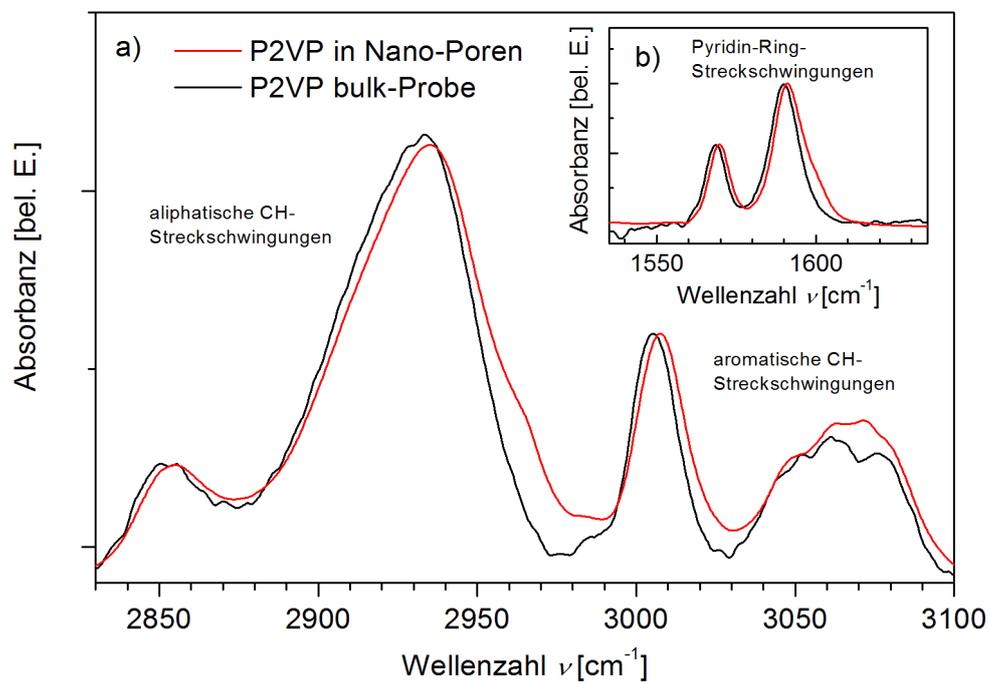


Abbildung 4.25: Infrarot-Absorptionsbanden der Streckschwingungen der Kohlenstoff-Wasserstoff-Bindungen (CH) a) und des Pyridin-Rings b) von Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP) in einer „bulk“-Probe und in Siliziumdioxid-Nano-Poren von 10 nm Durchmesser (wie angegeben). Die Verschiebung zwischen beiden Spektren beträgt ca. $1 - 2 \text{ cm}^{-1}$ und ist auf die geänderte Dichte des Poly(2-Vinylpyridin) in den Nano-Poren zurückzuführen.

den Pyridin-Ringen zugeschrieben werden kann. Obwohl die Fläche der Absorptionsbanden die Anzahl der beteiligten Oszillatoren (in diese Fall also Segmente) widerspiegelt, ist eine quantitative Analyse in diesem Fall wahrscheinlich fehlerbehaftet. Aufgrund der Oberflächenwechselwirkung, die mit einer Änderung der Potentiallandschaft einhergeht, ist davon auszugehen, dass sich das Übergangsdipolmoment und damit die Proportionalitätskonstante zwischen der Fläche der Bande und der Konzentration der zugehörigen oszillierenden Atomgruppe ändert. Folglich wären die Flächen nicht mehr vergleichbar bezüglich der Anzahl der beteiligten molekularen Oszillatoren. Mit den Absorptionsbanden der Streckschwingung des Pyridin-Rings kann also eine der Komponenten, die an der Wechselwirkung beteiligt sind, lediglich identifiziert werden.

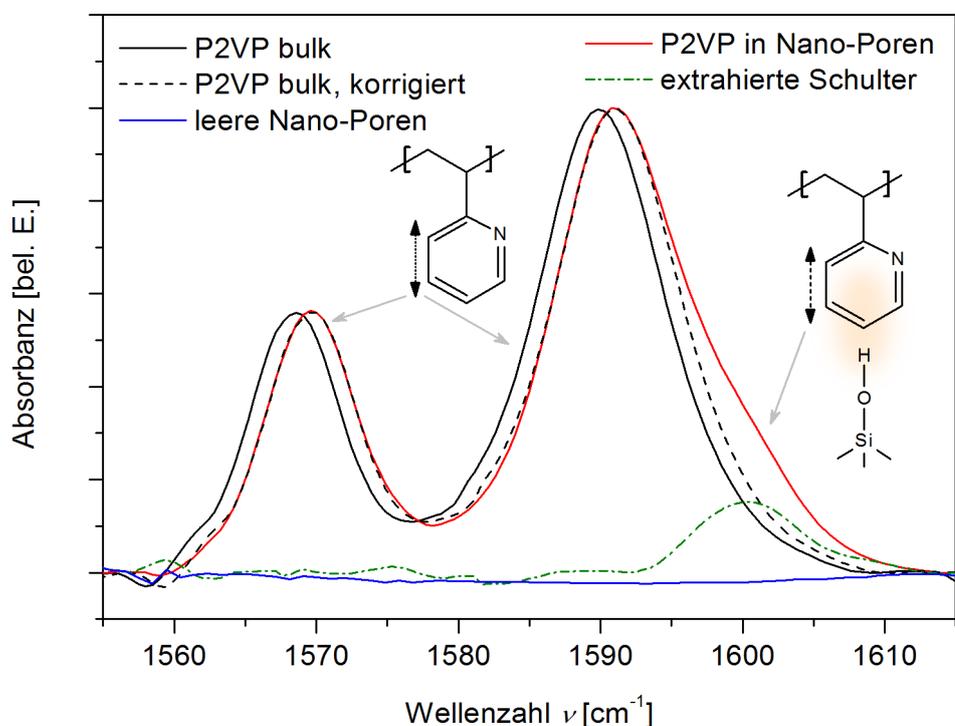


Abbildung 4.26: Infrarot-Absorptionsbanden des Pyridin-Rings von Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP) im „bulk“-Material und in Siliziumdioxid-Nano-Poren von 10 nm Durchmesser. Die Subtraktion des korrigierten „bulk“-Spektrums offenbart eine Absorptionsbande, die der Streckschwingung des gebundenen Pyridin-Rings zugeschrieben wird. Die eingezeichneten chemischen Strukturformeln veranschaulichen den molekularen Ursprung der Banden. Zum Vergleich ist auch das Spektrum der ungefüllten Siliziumdioxid-Membran dargestellt. Modifiziert nach [9].

Auch die Komponente der Siliziumdioxid-Oberfläche, die zu der Wechselwirkung beiträgt, kann anhand der Infrarot-Spektren analysiert werden. So findet man eine Absorptionsbande bei 3747 cm^{-1} , die die Streckschwingung der ungebundenen terminalen

Hydroxyl-Gruppen auf der Oberfläche anzeigt (Abbildung 4.27). Ist die Membran mit Poly(2-Vinylpyridin) gefüllt, reduziert dies die Fläche dieser Bande um ungefähr einen Faktor zwei. Das zeigt nun qualitativ, dass die Pyridin-Ringe der Kettensegmente tatsächlich mit den terminalen Hydroxyl-Gruppen wechselwirken. Darüber hinaus kann diese Reduktion auch quantitativ interpretiert werden. Sie zeigt, dass etwa die Hälfte der terminalen Hydroxyl-Gruppen an der Wechselwirkung beteiligt ist. Vergleicht man nun den mittleren Abstand zwischen den Hydroxyl-Gruppen von etwa 0,45 nm [70] mit der Größe eines Poly(2-Vinylpyridin)-Kettensegments von etwa 0,4 nm [293], so folgt daraus, dass ebenso ca. 50 % der Segmente, die in direktem Kontakt mit der Oberfläche sind, mit den Hydroxyl-Gruppen wechselwirken. Damit beschränken sich die Wechselwirkungen aufgrund von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Polymer und Oberfläche im Falle von Poly(2-Vinylpyridin) und Siliziumdioxid auf eine Reichweite von weniger als 0,5 nm.

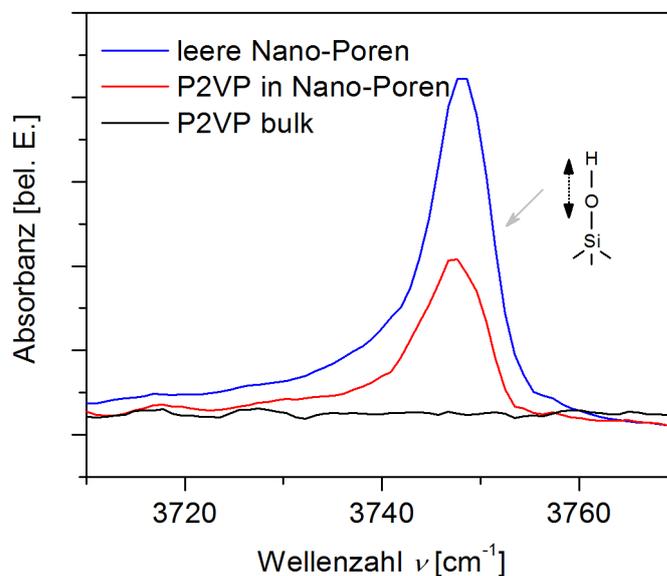


Abbildung 4.27: Infrarot-Absorptionsbande der Streckerschwingung der ungebundenen Hydroxyl-Gruppen, die sich an den Oberflächen der Siliziumdioxid-Membran befinden. Der Unterschied in der Fläche der Absorptionsbande in einer leeren nano-porösen Membran und in einer mit Poly(2-Vinylpyridin) (P2VP) gefüllten Membran (Porendurchmesser jeweils 10 nm) spiegelt die Menge an freien (d.h. ungebundenen) Hydroxyl-Gruppen wieder. Zum Vergleich ist auch das Spektrum einer „bulk“-Probe von Poly(2-Vinylpyridin) dargestellt. Modifiziert nach [9].

4.3.4 Interpretation - das molekulare Bild

Die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte 4.3.1 bis 4.3.3, die mit Rasterkraftmikroskopie, dielektrischer Spektroskopie sowie Infrarot-Spektroskopie ermittelt wurden, lassen sich nun zu einem stimmigen und detaillierten Bild zusammensetzen. Das Vorhandensein einer Glasdynamik, die weitgehend derjenigen in der „bulk“-Schmelze entspricht, fügt sich in das Bild ein, dass die zugrunde liegende strukturelle Einheit nur zwei bis drei Ketten-segmente umfasst [55, 298]. Diese ist mit nur 0,5 – 1 nm noch deutlich kleiner als die Ausdehnung einer einzelnen Kette in der Konformation eines kondensierten Knäuels (ca. 50 nm Durchmesser und 3 – 6 nm Höhe). Auch die Tatsache, dass ca. 30 % der Segmente in einem kondensierten Knäuel direkten Kontakt mit dem Substrat haben, aber nur etwa 15 – 25 % der mobilen Segmente eine langsamere Dynamik aufweisen, lässt sich erklären. So bildet nur etwas mehr als die Hälfte der Segmente, die in direktem Kontakt mit dem Substrat sind, auch Wasserstoffbrückenbindungen mit diesem aus und wird adsorbiert.

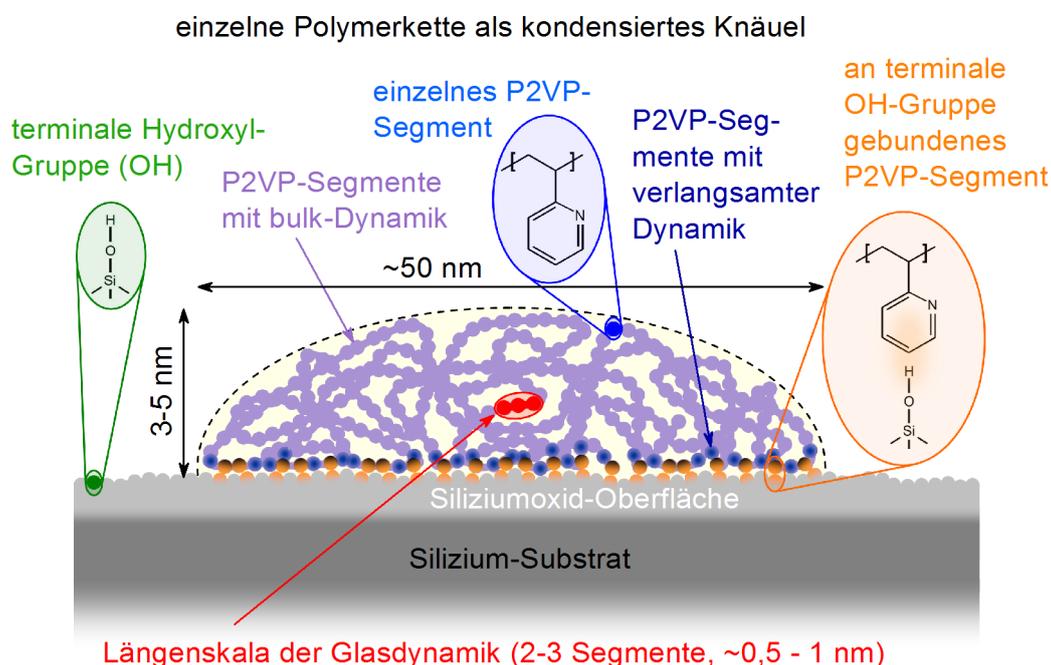


Abbildung 4.28: Schema einer einzelnen, kondensierten Poly(2-Vinylpyridin)-Kette auf einem Silizium-Substrat (horizontale und vertikale Ausdehnung nicht Maßstabgerecht). Modifiziert nach [9, 263].

Aus den gewonnenen Daten ist jedoch nicht ersichtlich, ob die Fraktion der am Substrat

adsorbierten Segmente den verlangsamten Anteil im dielektrischen Spektrum hervorruft oder ob die Wechselwirkungen diese Segmente so stark beeinflussen, dass sie weitestgehend immobilisiert und somit im dielektrischen Spektrum nicht sichtbar sind; der verlangsamte Anteil ist in diesem Fall den nächsten Nachbarn der immobilisierten Segmente zuzuschreiben. Die letztere Interpretation ist allerdings wahrscheinlicher, da in früheren Studien über adsorbierte Polymerschichten festgestellt wurde, dass diese kaum eine messbare Dynamik zeigen (Abschnitt 4.2.3.5) [139].

An dieser Stelle sei noch auf folgende Besonderheit der herangezogenen Literatur hingewiesen²³: Napolitano *et al.* [135] geben nämlich adsorbierte Schichtdicken von bis zu 5 nm für P2VP an, die keinen Beitrag mehr zur dielektrischen Stärke leisten. Auf den ersten Blick scheint dieses Ergebnis im Widerspruch mit der hier berichteten Dynamik in Knäueln, die nur etwa 3 bis 6 nm hoch und trotzdem dielektrisch aktiv sind. Allerdings finden Napolitano *et al.* eine extrem starke Abhängigkeit der Adsorptionskinetik vom Molekulargewicht; diese wird nämlich mit steigender Kettenlänge immer langsamer. So wird, im Falle des chemisch relativ ähnlichen Polystyrols, für ein Molekulargewicht von 97 kg/mol die komplette Ausbildung der Adsorption bei einer Temperatur von 423 K über einen Zeitraum von ca. 30 Stunden beobachtet. Im Gegensatz dazu gelang es bei einem Molekulargewicht von 160 kg/mol in derselben Zeitspanne, lediglich den Beginn der Adsorption auszumachen. Schon eine Erhöhung des Molekulargewichts um einen Faktor von weniger als 2 verzögert offensichtlich die Ausbildung dieser immobilisierten Schicht um das 50-fache. Da die hier vorgestellten vereinzelt Knäuel aus Polymerketten bestehen, deren Molekulargewichte mit 1 020 kg/mol bzw. 2 250 kg/mol um ein vielfaches höher sind, ist die Ausbildung einer solchen Schicht von immobilisierten Segmenten in diesem Fall nicht in der Zeit des Experiments zu erwarten. Hierbei ist noch zu bemerken, dass sich diese Diskussion allein auf das Wachstum einer solchen Schicht bezieht, das aufgrund der Optimierung der lokalen Packung durch Konformationsänderungen der Ketten stattfindet. Die Grundlage dafür, nämlich die Adsorption von Segmenten an der Substratoberfläche, ist davon unbeeinflusst und konnte im vorliegenden Experiment auch nachgewiesen werden.

²³Die folgende Betrachtung ist Ergebnis einer Diskussion mit Prof. Michael Wübbenhorst im Rahmen einer Konferenz (7th IDMRCS, Barcelona, Juli 2013)

5 Zusammenfassung

Mit dieser Arbeit konnte weltweit zum ersten Mal die molekulare Dynamik von vereinzelt, d.h. einander nicht berührenden Polymerketten experimentell bestimmt werden. Die Grundlage dafür bildet die breitbandige dielektrische Spektroskopie mit ihrer außerordentlich hohen experimentellen Empfindlichkeit. Ermöglicht wurde der Erfolg dieser Messungen durch die Weiterentwicklung einer speziellen Probenanordnung. Der Ausgangspunkt ist eine Anordnung aus hochleitfähigen Silizium-Elektroden, die durch elektrisch isolierende Siliziumdioxid-Nanostrukturen in einem vordefinierten Abstand gehalten werden und so den Probenkondensator bilden. Zwar konnte dieses Verfahren seine Vorzüge bereits bei Untersuchung dünner Polymerschichten zeigen, allerdings erforderte die Messung an vereinzelt Polymerketten noch einmal wesentliche Verbesserungen. Die größte Bedeutung kommt dabei der reduzierten Höhe der Nanostrukturen (und damit des Elektrodenabstands) auf nur 35 nm zu. Mit dieser Anordnung gelang der Nachweis, dass selbst in vereinzelt kondensierten Polymer-Knäueln die Segmentdynamik (der dynamische Glasübergang) weitgehend identisch zum „bulk“-Material ist. Lediglich ein kleiner Anteil der Segmente von ca. 20% unterliegt einer etwas langsameren Dynamik, was auf attraktive Wechselwirkungen mit dem Substrat zurückgeführt werden kann.

Ein weiterer integraler Bestandteil dieser Experimente ist durch die Möglichkeit gegeben, nach einer dielektrischen Messung die mit Nanostrukturen versehene obere Elektrode zu entfernen, ohne die Probe zu beschädigen. Nur so kann mit dem Rasterkraftmikroskop die Verteilung der vereinzelt Polymerketten, deren Form und auch das Volumen bestimmt werden. Erst der Vergleich mit dem Volumen, welches man aus dem Molekulargewicht und unter der Annahme der Dichte des „bulk“-Materials für eine einzelne Polymerkette berechnen kann, liefert den Schluss, dass die Polymer-Knäuel im Mittel aus einer einzelnen Kette bestehen. Darüber hinaus erlaubt die Kenntnis der Form eine Abschät-

zung darüber, wie viele Segmente eines einzelnen Knäuels das Substrat direkt berühren. Deren Anteil ist mit ca. 30 % größer als die Fraktion von Segmenten, die eine verlangsamte Dynamik an den Tag legen. Dieser Befund weist bereits darauf hin, dass nicht alle Segmente, die sich direkt an der Substratoberfläche befinden, gleichermaßen durch attraktive Wechselwirkungen beeinflusst sind. Tatsächlich bilden lediglich ca. 50 % dieser Segmente Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Substrat aus, wie komplementäre Untersuchungen mittels Infrarot-Spektroskopie offenbaren. Damit ergibt sich auf der Basis dreier unabhängiger Messmethoden ein schlüssiges und detailliertes Bild, in dem besonders die kurze Reichweite von nur ca. 0,5 nm hervorsticht, in der die Glasdynamik direkt durch attraktive Oberflächenwechselwirkungen beeinflusst wird.

Neben diesem fundamentalen Experiment behandelt die vorliegende Arbeit auch ausgedehnte Untersuchungen an dünnen Polymerschichten im Nanometer-Bereich. Damit ist sie Teil einer international geführten kontroversen Diskussion um die Frage, ob sich im Falle solcher räumlichen Begrenzungen der dynamische und kalorimetrische Glasübergang ändert. Dabei zeigt mit den präsentierten dielektrischen und ellipsometrischen Messungen eine Kombination aus einer Methode, die im Gleichgewichtszustand misst und einer, die den Übergang in den Nichtgleichgewichtszustand bestimmt, dass sich sowohl Polystyrol-Schichten verschiedener Molekulargewichte ($58,9 \text{ kg/mol} \geq M_w \geq 8090 \text{ kg/mol}$) bis zu einer Dicke von nur 5 nm als auch Polymethylmethacrylat-Schichten auf unterschiedlichen (hydrophilen und hydrophoben) Substraten bis zu einer Dicke von 10 nm weder in ihrem dynamischen noch ihrem kalorimetrischen Glasübergang von der makroskopischen Schmelze unterscheiden.

Im Gegensatz dazu stößt die erfolgreiche Messung einzelner Polymerketten eine Tür zu einer Reihe von neuartigen, bisher nicht realisierbaren Experimenten auf. So eröffnet die verwendete Präparationsmethode neben der Möglichkeit, die Dynamik von chemisch an eine Oberfläche gebundenen Polymeren, sogenannten Polymerbürsten, zu untersuchen, zusätzlich die Option, den Einfluss verschiedener Lösungsmittel auf diese Systeme zu erforschen. Mittels besonderer Oberflächen ist damit sogar die Bindung der Ketten an spezielle Ankerpunkte denkbar. Ordnet man diese regelmäßig und in großen Abständen an, so lässt sich die Dynamik von einzelnen Polymerketten, die in verschiedenen Lösungsmitteln gequollen sind, studieren. Auf diese Weise können funktionale Oberflächen realisiert

werden, die möglicherweise neue Wege in der Sensortechnologie oder bei der Entwicklung von Batterien oder Kondensatoren zum Speichern von Energie aufzeigen.

A Übersicht der Messungen und Experimentatoren

Tabelle A.1: Liste der ausschließlich vom Autor dieser Arbeit, Martin Treß, durchgeführten Messungen a) sowie derjenigen, die im Rahmen gemeinsamer Projekte zusammen mit Emmanuel U. Mapesa zu etwa gleichen Teilen unternommen wurden b).

eigenständig durchgeführte Messungen a)	relevanter Abschnitt
Berechnungen mit Ersatzschaltbildern	4.1
AC-Kalorimetrie-Messungen an Polystyrol-Schichten	4.2.1.3
Rasterkraftmikroskopmessungen einzelner Poly(2-Vinylpyridin)-Knäuel	4.3.1
Dielektrische Messungen dünner einzelner Poly(2-Vinylpyridin)-Knäuel	4.3.2
gemeinsam mit E.U. Mapesa durchgeführte Messungen b)	
Dielektrische Messungen dünner Polystyrol-Schichten	4.2.1.1, 4.2.1.3
Rasterkraftmikroskopmessungen dünner Polystyrol-Schichten	4.2.1.3
Dielektrische Messungen dünner Polymethylmethacrylat-Schichten	4.2.2.1
Rasterkraftmikroskopmessungen dünner Polymethylmethacrylat-Schichten	4.2.2.3

Tabelle A.2: Liste der Messungen, die von anderen Experimentatoren ohne Mitwirkung des Autors dieser Arbeit unternommen wurden.

von Anderen zugearbeitete Messungen	relevanter Abschnitt	Experimentator
Ellipsometrische Messungen dünner Polystyrol-Schichten	4.2.1.2	Dr. Michael Erber ¹
DSC-Messungen an Polystyrol	3.3, 4.2.1.3	Liane Häussler ¹
Ellipsometrische Messungen dünner Polymethylmethacrylat-Schichten	4.2.2.2	Dr. Michael Erber ¹
DSC-Messungen an Polymethylmethacrylat	3.3, 4.2.2.3	Liane Häussler ¹
Herstellung einer Nano-porösen Siliziumdioxid-Membran und Befüllen mit Poly(2-Vinylpyridin)	4.3.3	Wycliffe K. Kipnusu ²
Infrarot-Spektroskopie-Messungen an Poly(2-Vinylpyridin)	4.3.3	Wilhelm Kossack ²
DSC-Messungen an Poly(2-Vinylpyridin)	3.3	Dr. Thomas Lüpke ³
GPC-Messungen an Poly(2-Vinylpyridin)	4.3.1.2	Dr. Alben Lederer ¹

¹ Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V.

² Universität Leipzig, Fakultät für Physik und Geowissenschaften, Abteilung Molekülphysik

³ Kunststoffzentrum Leipzig

Literaturverzeichnis

- [1] STAUDINGER, H.: *Ketene, XXXI: Über Cyclobutandion-Derivate und die polymeren Ketene*. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series), 53(6):1085–1092, 1920.
- [2] GOWDA, SANKETH R., ARAVA LEELA MOHANA REDDY, MANIKOTH M. SHAIJUMON, XIAOBO ZHAN, LIJIE CI und PULICKEL M. AJAYAN: *Conformal Coating of Thin Polymer Electrolyte Layer on Nanostructured Electrode Materials for Three-Dimensional Battery Applications*. Nano Letters, 11(1):101–106, 2011.
- [3] PARK, JIN-SEONG, HEEYEOP CHAE, HO KYOON CHUNG und SANG IN LEE: *Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review*. Semiconductor Science and Technology, 26(3):034001, 2011.
- [4] KEDDIE, J.L., R.A.L. JONES und R.A. CORY: *Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films*. Europhysics Letters, 27:59, 1994.
- [5] KEDDIE, J.L., R.A.L. JONES und R.A. CORY: *Interface and Surface Effects on the Glass-transition Temperature in Thin Polymer Films*. Faraday Discussions of the Chemical Society, 98:219, 1994.
- [6] MCKENNA, G.B.: *Ten (or more) years of dynamics in confinement: Perspectives for 2010*. The European Physical Journal Special Topics, 189(1):285–302, 2010.
- [7] ERBER, M., A. KHALYAVINA, K.-J. EICHHORN und B.I. VOIT: *Variations in the glass transition temperature of polyester with special architectures confined in thin films*. Polymer, 51:129, 2010.
- [8] TRESS, M., M. ERBER, E.U. MAPESA, H. HUTH, J. MÜLLER, A. SERGHEI, C. SCHICK, K.-J. EICHHORN, B. VOIT und F. KREMER: *Glassy Dynamics and Glass Transition in Nanometric Thin Layers of Polystyrene*. Macromolecules, 43:9937–9944, 2010.
- [9] TRESS, MARTIN, EMMANUEL U. MAPESA, WILHELM KOSSACK, WYCLIFFE K. KIPNUSU, MANFRED REICHE und FRIEDRICH KREMER: *Glassy Dynamics in Condensed Isolated Polymer Chains*. Science, 341(6152):1371–1374, 2013.
- [10] DONTH, ERNST-JOACHIM: *The Glass Transition*. Springer Berlin Heidelberg, 2001.
- [11] DONTH, E.-J.: *Glasübergang*. Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
- [12] WEBER, R., K.-M. ZIMMERMANN, M. TOLAN, J. STETTNER, W. PRESS, O. H. SEECK, J. ERICHSEN, V. ZAPOROJTCHEIKO, T. STRUNSKUS und F. FAUPEL: *X-ray reflectivity study on the surface and bulk glass transition of polystyrene*. Physical Review E, 64:061508, 2001.
- [13] FRYER, DAVID S., RICHARD D. PETERS, EUI JUN KIM, JEANNE E. TOMASZEWSKI, JUAN J. DE PABLO, PAUL F. NEALEY, CHRIS C. WHITE und WEN-LI WU: *Dependence of the Glass Transition Temperature of Polymer Films on Interfacial Energy and Thickness*. Macromolecules, 34(16):5627–5634, 2001.

- [14] TSUI, O. K. C., T. P. RUSSELL und C. J. HAWKER: *Effect of Interfacial Interactions on the Glass Transition of Polymer Thin Films*. *Macromolecules*, 34:5535–5539, 2001.
- [15] MIYAZAKI, TSUKASA, KOJI NISHIDA und TOSHIJI KANAYA: *Thermal expansion behavior of ultrathin polymer films supported on silicon substrate*. *Phys. Rev. E*, 69:061803, Jun 2004.
- [16] INOUE, R., T. KANAYA, T. MIYAZAKI, K. NISHIDA, I. TSUKUSHI und K. SHIBATA: *Glass transition and thermal expansivity of polystyrene thin films*. *Materials Science and Engineering: A*, 442(1-2):367 – 370, 2006.
- [17] KANAYA, TOSHIJI, RINTARO INOUE, KAZUKO KAWASHIMA, TSUKASA MIYAZAKI, ITARU TSUKUSHI, KAORU SHIBATA, GO MATSUBA, KOJI NISHIDA und MASAHIRO HINO: *Glassy Dynamics and Heterogeneity of Polymer Thin Films*. *Journal of the Physical Society of Japan*, 78(4):041004, 2009.
- [18] YANG, CHUNMING, RENA ONITSUKA und ISAO TAKAHASHI: *Confinement effects on glass transition temperature, transition breadth, and linear expansivity: An ultraslow X-ray reflectivity study on supported ultrathin polystyrene films*. *The European Physical Journal E*, 36(6):1–8, 2013.
- [19] FUKAO, KOJI, SHINOBU UNO, YOSHIHISA MIYAMOTO, AKITAKA HOSHINO und HIDEKI MIYAJI: *Relaxation dynamics in thin supported polymer films*. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307-310(0):517 – 523, 2002.
- [20] LUPAȘCU, V., HEIKO HUTH, CHRISTOPH SCHICK und MICHAEL WÜBBENHORST: *Specific heat and dielectric relaxations in ultra-thin polystyrene layers*. *Thermochimica Acta*, 432:222, 2005.
- [21] SERGHEI, A., Y. MIKHAILOVA, K.-J. EICHHORN, B. VOIT und F. KREMER: *Discrepancies in the characterization of the glass transition in thin films of hyperbranched polyesters*. *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 44:3006, 2006.
- [22] BOUCHER, VIRGINIE M., DANIELE CANGIALOSI, HUAJIE YIN, ANDREAS SCHONHALS, ANGEL ALEGRÍA und JUAN COLMENERO: *T_g depression and invariant segmental dynamics in polystyrene thin films*. *Soft Matter*, 8:5119–5122, 2012.
- [23] YIN, HUAJIE, DANIELE CANGIALOSI und ANDREAS SCHÖNHALS: *Glass transition and segmental dynamics in thin supported polystyrene films: The role of molecular weight and annealing*. *Thermochimica Acta*, 566(0):186 – 192, 2013.
- [24] VOGEL, H.: *Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten*. *Physikalische Zeitschrift*, 22:645, 1921.
- [25] FULCHER, G. S.: *Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses*. *Journal of the American Chemical Society*, 8:339, 1925.
- [26] TAMMANN, G. und G. HESSE: *Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten*. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156:245, 1926.
- [27] ZHAO, JING, SINDEE L. SIMON und GREGORY B. MCKENNA: *Using 20-million-year-old amber to test the super-Arrhenius behaviour of glass-forming systems*. *Nature Communications*, 4:1783, 2013.

- [28] DEBENEDETTI, PABLO G. und FRANK H. STILLINGER: *Supercooled liquids and the glass transition*. *Nature*, 410:259–267, 2001.
- [29] FOX, T.G. und P.J. FLORY: *Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight*. *Journal of Applied Physics*, 21:581, 1950.
- [30] FOX, T.G. und P.J. FLORY: *Further Studies on the Melt Viscosity of Polyisobutylene*. *Journal of Physical Chemistry*, 55:221, 1951.
- [31] FOX, T.G. und P.J. FLORY: *The glass temperature and related properties of polystyrene. Influence of molecular weight*. *Journal of Polymer Science*, 14:315, 1954.
- [32] TURNBULL, D. und M.H. COHEN: *Reconstructive transformation and formation of glass*. *Journal of Chemical Physics*, 29:1049, 1958.
- [33] COHEN, M.H. und D. TURNBULL: *Molecular Transport in Liquids and Glasses*. *Journal of Chemical Physics*, 31:1164, 1959.
- [34] TURNBULL, D. und M.H. COHEN: *Free-Volume Model of the Amorphous Phase: Glass Transition*. *Journal of Chemical Physics*, 34:120, 1961.
- [35] COHEN, M.H. und D. TURNBULL: *Metastability of Amorphous Structures*. *Nature (London)*, 203:964, 1964.
- [36] TURNBULL, D. und M.H. COHEN: *On the Free-Volume Model of the Liquid-Glass Transition*. *Journal of Chemical Physics*, 52:3038, 1970.
- [37] COHEN, M.H. und G.S. GREST: *Liquid-glass transition, a free-volume approach*. *Physical Review B*, 20:1077, 1979.
- [38] ADAM, G. und J. GIBBS: *On the Temperature Dependence of Cooperative Relaxation Properties in Glass-Forming Liquids*. *Journal of Chemical Physics*, 46:139, 1965.
- [39] DONTH, E.-J.: *Relaxation and thermodynamics in polymers*. Akademie-Verlag, Berlin, 1992.
- [40] LEUTHEUSER, E.: *Dynamical model of the liquid-glass transition*. *Physical Review A*, 29:2765, 1984.
- [41] DYRE, JEPPE C., NIELS BOYE OLSEN und TAGE CHRISTENSEN: *Local elastic expansion model for viscous-flow activation energies of glass-forming molecular liquids*. *Phys. Rev. B*, 53:2171–2174, Feb 1996.
- [42] DYRE, JEPPE C.: *Colloquium*. *Rev. Mod. Phys.*, 78:953–972, Sep 2006.
- [43] BATSCHINISKI, A. J.: *Examination of the inner friction of liquids*. *Zeitschrift für Physikalische Chemie – STOCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE*, 84:643, 1913.
- [44] DOOLITTLE, A. K.: *Studies in Newtonian Flow. II. The Dependence of the Viscosity of Liquids on Free-Space*. *Journal of Applied Physics*, 22:1471, 1951.
- [45] DOOLITTLE, A. K. und D.B. DOOLITTLE: *Studies in Newtonian Flow. V. Further Verification of the Free-Space Viscosity Equation*. *Journal of Applied Physics*, 28:901, 1957.

- [46] ANGELL, C.A.: *Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit*. Journal of Non-Crystalline Solids, 102:205, 1988.
- [47] TRACHENKO, KOSTYA: *The Vogel-Fulcher-Tammann law in the elastic theory of glass transition*. Journal of Non-Crystalline Solids, 354:3903, 2008.
- [48] DONTH, E.: *The Size of Cooperatively Rearranging Regions at the Glass Transition*. Journal of Non-Crystalline Solids, 53:325, 1982.
- [49] FISCHER, E.W., E. DONTH und W. STEFFEN: *Temperature dependence of characteristic length for glass transition*. Physical Review Letters, 68:2344, 1992.
- [50] IUPAC: *Basic Definitions of Terms Relating to Polymers*. Pure and Applied Chemistry, 40:477, 1974.
- [51] ELIAS, H.-G.: *Polymere: Von Monomeren und Makromolekülen zu Werkstoffen*. Hüthig & Wepf Verlag, Zug Heidelberg Oxford, CT/USA, 1996.
- [52] BARTENEV, G.M. und JU.V. ZELENEV: *Physik der Polymere*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1978.
- [53] SCHÖNHALS, A.: *Dielectric Spectroscopy on the Dynamics of Amorphous Polymeric Systems*. Application Note Dielectrics 1, 1998.
- [54] KREMER, F. und A. SCHÖNHALS: *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, Berlin Heidelberg, 2003.
- [55] BAHAR, I., B. ERMAN, F. KREMER und E.W. FISCHER: *Segmental motions of cis-polyisoprene in the bulk state: interpretation of dielectric relaxation data*. Macromolecules, 25:816, 1992.
- [56] FERRY, J.P.: *Viscoelastic properties of polymers*. J. Wiley and Sons, Inc. New York, 3rd Auflage, 1980.
- [57] ALTUKHOV, YU.A., V.N. POKROVSKII und G.V. PYSHNOGRAI: *On the difference between weakly and strongly entangled linear polymers*. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 121(2-3):73 – 86, 2004.
- [58] MAPESA, EMMANUEL URANDU, MARTIN TRESS, GUNNAR SCHULZ, HEIKO HUTH, CHRISTOPH SCHICK, MANFRED REICHE und FRIEDRICH KREMER: *Segmental and chain dynamics in nanometric layers of poly(cis-1,4-isoprene) as studied by broadband dielectric spectroscopy and temperature-modulated calorimetry*. Soft Matter, 9:10592–10598, 2013.
- [59] STOCKMAYER, W.H.: *Dielectric dispersion in solutions of flexible polymers*. Pure and Applied Chemistry, 15:539, 1967.
- [60] BLOCK, H.: *The nature and application of electrical phenomena in polymers*. Advances in Polymer Science, 33:94, 1979.
- [61] ADACHI, K. und T. KOTAKA: *Dielectric normal mode relaxation*. Progress in Polymer Science, 18:585, 1993.
- [62] HAO, N., M. BÖHNING und ANDREAS SCHÖNHALS: *Dielectric Properties of Nanocomposites Based on Polystyrene and Polyhedral Oligomeric Phenethyl-Silsesquioxanes*. Macromolecules, 40:9672–9679, 2007.

- [63] MUNDRA, M.K., C.J. ELLISON, P. RITTIGSTEIN und J.M. TORKELESON: *Fluorescence studies of confinement in polymer films and nanocomposites: Glass transition temperature, plasticizer effects, and sensitivity to stress relaxation and local polarity*. The European Physical Journal Special Topics, 141:143, 2007.
- [64] BOUCHER, VIRGINIE M., DANIELE CANGIALOSI, ANGEL ALEGRÍA, JUAN COLMENERO, ISABEL PASTORIZA-SANTOS und LUIS M. LIZ-MARZAN: *Physical aging of polystyrene/gold nanocomposites and its relation to the calorimetric Tg depression*. Soft Matter, 7:3607 – 3620, 2011.
- [65] CANGIALOSI, DANIELE, VIRGINIE M. BOUCHER, ANGEL ALEGRÍA und JUAN COLMENERO: *Enhanced physical aging of polymer nanocomposites: The key role of the area to volume ratio*. Polymer, 53(6):1362 – 1372, 2012.
- [66] CHANDRAN, SIVASURENDER, J. K. BASU und M. K. MUKHOPADHYAY: *Variation in glass transition temperature of polymer nanocomposite films driven by morphological transitions*. The Journal of Chemical Physics, 138(1):014902, 2013.
- [67] PETYCHAKIS, L., G. FLOUDAS und G. FLEISCHER: *Chain dynamics of polyisoprene confined in porous media. A dielectric spectroscopy study*. Europhysics Letters, 40:685, 1997.
- [68] KREMER, F., A. HUWE, M. ARNDT, P. BEHRENS und W. SCHWIEGER: *How many molecules form a liquid?* Journal of Physics: Condensed Matter, 11:A175, 1999.
- [69] SCHÖNHALS, A., H. GOERING, CH. SCHICK, B. FRICK und R. ZORN: *Glassy dynamics of polymers confined to nanoporous glasses revealed by relaxational and scattering experiments*. The European Physical Journal E, 12:173, 2003.
- [70] IACOB, CIPRIAN, JOSHUA RUME SANGORO, PERIKLIS PAPADOPOULOS, TILMAN SCHUBERT, SERGEJ NAUMOV, RUSTEM VALIULLIN, JÖRG KÄRGER und FRIEDRICH KREMER: *Charge transport and diffusion of ionic liquids in nanoporous silica membranes*. Phys. Chem. Chem. Phys., 12(41):13798–13803, September 2010.
- [71] MAPESA, E.U., M. ERBER, M. TRESS, K.-J. EICHHORN, A. SERGHEI, B. VOIT und F. KREMER: *Glassy dynamics in nanometer thin layers of polystyrene*. The European Physical Journal Special Topics, 189:173, 2010.
- [72] MAPESA, EMMANUELURANDU, MARTIN TRESS, MANFRED REICHE und FRIEDRICH KREMER: *Molecular Dynamics of Poly(cis-1,4-Isoprene) in 1- and 2-Dimensional Confinement*. In: KREMER, FRIEDRICH (Herausgeber): *Dynamics in Geometrical Confinement*, Advances in Dielectrics, Seiten 95–126. Springer International Publishing, 2014.
- [73] EDIGER, M. D. und J. A. FORREST: *Dynamics near Free Surfaces and the Glass Transition in Thin Polymer Films: A View to the Future*. Macromolecules, 47(0):471–478, 2014.
- [74] SERGHEI, ANATOLI: *Confinement-effects on the molecular dynamics in thin polymer films*. Doktorarbeit, Universität Leipzig, 2005.
- [75] SERGHEI, A., F. KREMER und W. KOB: *Chain conformation in thin polymer layers as revealed by simulations of ideal random walks*. The European Physical Journal E, 12:143, 2003.

- [76] SOLAR, M., E. U. MAPESA, F. KREMER, K. BINDER und W. PAUL: *The dielectric α -relaxation in polymer films: A comparison between experiments and atomistic simulations*. Europhysics Letters, 104(6):66004, 2013.
- [77] SERGHEI, A. und F. KREMER: *Confinement-Induced Relaxation Process in Thin Films of Cis-Polyisoprene*. Physical Review Letters, 91:165702, 2003.
- [78] HOFMANN, M., A. HERRMANN, S. OK, C. FRANZ, D. KRUK, K. SAALWÄCHTER, M. STEINHART und E. A. RÖSSLER: *Polymer Dynamics of Polybutadiene in Nanoscopic Confinement As Revealed by Field Cycling 1H NMR*. Macromolecules, 44(11):4017–4021, 2011.
- [79] OK, SALIM, MARTIN STEINHART, ANCA ȘERBESCU, CORNELIUS FRANZ, FABIÁN VACA CHÁVEZ und KAY SAALWÄCHTER: *Confinement Effects on Chain Dynamics and Local Chain Order in Entangled Polymer Melts*. Macromolecules, 43(10):4429–4434, 2010.
- [80] TRESS, MARTIN: *Molekulare Dynamik in dünnen Polymerfilmen unterschiedlicher Geometrie*. Diplomarbeit, Universität Leipzig, 2009.
- [81] BÖTTCHER, C. J. F.: *Theory of electric polarization, vol. I. Dielectrics in static fields*. Elsevier, Amsterdam Oxford New York, 1973.
- [82] DEBYE, P.: *Polar molecules*. Chemical catalog company, New York, reprinted by Dover, 1929.
- [83] LORENTZ, H. A.: *Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte*. Wiedemanns Annalen der Physik und Chemie, 9:641, 1879.
- [84] CLAUSIUS, R.: *Die mechanische Wärmelehre, Vol II*. Braunschweig, 1879.
- [85] MOSSOTTI, O.F.: *Recherches théoriques sur l'induction électrostatique, envisagée d'après les idées de Faraday*. Bibliothèque universelle Modena, 6:193, 1847.
- [86] ONSAGER, L.: *Electric moments of molecules in liquids*. Journal of the American Chemical Society, 58:1486, 1936.
- [87] KIRKWOOD, J. G.: *The dielectric polarization of polar liquids*. Journal of Chemical Physics, 7:911, 1939.
- [88] KIRKWOOD, J. G.: *The local field in dielectrics*. Annals of the New York Academy of Sciences, 40:315, 1940.
- [89] KIRKWOOD, J. G.: *The influence of hindered molecular rotation on the dielectric polarisation of polar liquids*. Transactions of the Faraday Society, 42A:7, 1946.
- [90] FRÖHLICH, H.: *Theory of dielectrics*. Oxford University Press, Oxford, 1958.
- [91] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSCHITZ: *Textbook of theoretical physics, vol. V. Statistical physics*. Akademie-Verlag, Berlin, 1979.
- [92] LANDAU, L. D. und E. M. LIFSCHITZ: *Textbook of theoretical physics, vol. II. Classical field theory*. Akademie-Verlag, Berlin, 1977.

- [93] BÖTTCHER, C. F. J. und P. BORDEWIJK: *Theory of electric polarization, vol. II. Dielectrics in time-dependent fields*. Elsevier, Amsterdam, 1978.
- [94] COLE, K.S. und R.H. COLE: *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*. Journal of Chemical Physics, 9:341, 1941.
- [95] FUOSS, R.M. und J.G. KIRKWOOD: *Electrical Properties of Solids. VIII. Dipole Moments in Polyvinyl Chloride-Diphenyl Systems*. Journal of the American Chemical Society, 63:385, 1941.
- [96] DAVIDSON, D.W. und R.H. COLE: *Dielectric Relaxation in Glycerine*. Journal of Chemical Physics, 18:1417, 1950.
- [97] DAVIDSON, D.W. und R.H. COLE: *Dielectric Relaxation in Glycerol, Propylene Glycol, and n-Propanol*. Journal of Chemical Physics, 19:1484, 1951.
- [98] HAVRILIAK, S. und S. NEGAMI: *A complex plane analysis of alpha-dispersions in some polymer systems*. Journal of Polymer Science. Part C: Polymer symposia., 14:99, 1966.
- [99] DÍAZ-CALLEJA, R.: *Comment on the Maximum in the Loss Permittivity for the Havriliak-Negami Equation*. Macromolecules, 33:8924, 2000.
- [100] BOERSEMA, A., J. VAN TURNHOUT und M. WÜBBENHORST: *Dielectric Characterization of a Thermotropic Liquid Crystalline Copolyesteramide: 1. Relaxation Peak Assignment*. Macromolecules, 31:7453, 1998.
- [101] SCHRÖTER, K., R. UNGER, S. REISSIG, F. GRAWE, S. KAHLE, M.M. BEINER und E. DONT: *Dielectric spectroscopy in the $\alpha\beta$ Splitting Region of Glass Transition in Poly(ethyl methacrylate) and Poly(n-butyl methacrylate): Different Evaluation Methods and Experimental Conditions*. Macromolecules, 31:8966, 1998.
- [102] DYRE, JEPPE C. und THOMAS B. SCHRØDER: *Effective one-dimensionality of universal ac hopping conduction in the extreme disorder limit*. Phys. Rev. B, 54:14884–14887, Dec 1996.
- [103] SERGHEI, A., M. TRESS und F. KREMER: *Electrode polarization and charge transport at solid interfaces*. Physical Review B, 80:184301, 2009. Physical Review B, eingereicht.
- [104] NOVOCONTROL: *Alpha High Resolution Dielectric Analyzer*. AIS Analytical Instruments Systems GmbH, Schillerstr. 1 D-56419 Montabaur, 1,07 Auflage, 12 1999. distributed by Novocontrol GmbH.
- [105] NOVOCONTROL: *Alpha and Beta Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Analyzers: Technical Specification*, 2004.
- [106] SCHAUMBURG, G.: *Novocontrol Cryo System for Dielectric Applications Improved by the New Quatro 4.0 Controller*. Dielectrics Newsletter, 4:7, 1995.
- [107] SCHAUMBURG, G.: *Second Generation Alpha-A Dielectric, Conductivity, Impedance and Gain Phase Modular Measuring System*. Dielectrics Newsletter, 19:5, 2004.
- [108] KREMER, F.: *Broadband Dielectric Measurement Techniques - A Contest*. Dielectrics Newsletter, 4:4, 1995.

- [109] HARTMANN, L., W. GORBATSCHOW, J. HAUWEDE und F. KREMER: *Molecular dynamics in thin films of isotactic poly(methyl methacrylate)*. The European Physical Journal E, 8:145, 2002.
- [110] SERGHEI, A., M. TRESS und F. KREMER: *Confinement effects on the relaxation time distribution of the dynamic glass transition in ultrathin polymer films*. Macromolecules, 39:9385, 2006.
- [111] SERGHEI, A., L. HARTMANN und F. KREMER: *Molecular dynamics in thin films of isotactic poly(methylmethacrylate) - revisited*. Journal of Non-Crystalline Solids, 353:4330, 2007.
- [112] SERGHEI, A., H. HUTH, C. SCHICK und F. KREMER: *Glassy dynamics in thin polymer layers having a free upper interface*. Macromolecules, 41:3636, 2008.
- [113] SERGHEI, A. und F. KREMER: *Metastable states of glassy dynamics, possibly mimicking confinement-effects in thin polymer films*. Macromolecular Chemistry and Physics, 209:810, 2008.
- [114] SERGHEI, A. und F. KREMER: *Broadband dielectric studies on the interfacial dynamics enabled by use of nanostructured electrodes*. Review of Scientific Instruments, 79:026101, 2008.
- [115] BIRDI, K. S.: *Scanning Probe Microscopes*. CRC Press, Boca Raton, Florida, 2003.
- [116] COBET, CHRISTOPH: *Ellipsometry: A Survey of Concept*. In: HINRICHS, KARSTEN und KLAUS-JOCHEN EICHHORN (Herausgeber): *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Band 52 der Reihe *Springer Series in Surface Sciences*, Seiten 1–26. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [117] KOSSACK, WILHELM: *Struktur- Eigenschaftsbeziehungen in flüssigkristallinen Elastomeren*. Diplomarbeit, Universität Leipzig, 2009.
- [118] MICHL, JOSEF und ERIK W. THULSTRUP: *Spectroscopy with Polarized Light, Solute Alignment by Photoselection, in Liquid Crystal, Polymers, and Membranes*. VCH Publishers, Januar 1995.
- [119] HUTH, H., A.A. MINAKOV und C. SCHICK: *High Sensitive Differential AC-Chip Calorimeter for Nanogram Samples*. Netsu Sokutei, 32:69, 2005.
- [120] HUTH, H., A.A. MINAKOV und C. SCHICK: *Differential AC-chip calorimeter for glass transition measurements in ultrathin films*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 44:2996, 2006.
- [121] HUTH, H., A.A. MINAKOV, A. SERGHEI, F. KREMER und C. SCHICK: *Differential AC-chip calorimeter for glass transition measurements in ultra thin polymeric films*. The European Physical Journal Special Topics, 141:153, 2007.
- [122] SANGORO, J. R., C. IACOB, A. SERGHEI, C. FRIEDRICH und F. KREMER: *Universal scaling of charge transport in glass-forming ionic liquids*. Phys. Chem. Chem. Phys., 11:913–916, 2009.
- [123] FUKAO, K. und Y. MIYAMOTO: *Glass transition temperature and dynamics of alpha-process in thin polymer films*. Europhysics Letters, 46(5):649, 1999.

- [124] FUKAO, K. und Y. MIYAMOTO: *Glass transitions and dynamics in thin polymer films: Dielectric relaxation of thin films of polystyrene*. Physical Review E, 61:1743, 2000.
- [125] FUKAO, K. und Y. MIYAMOTO: *Slow dynamics near glass transitions in thin polymer films*. Physical Review E, 64:011803, 2001.
- [126] FUKAO, K., S. UNO, Y. MIYAMOTO, A. HOSHINO und H. MIYAJI: *Dynamics of alpha and beta processes in thin polymer films: poly(vinyl acetate) and poly(methyl methacrylate)*. Physical Review E, 64:051807, 2001.
- [127] WÜBBENHORST, M., C.A. MURRAY, J.A. FORREST und J.R. DUTCHER: *Dielectric relaxations in ultra-thin films of PMMA: Assessing the length scale of cooperativity in the dynamic glass transition*. In: FLEMING, R. (Herausgeber): *Proceedings of the 11th International Symposium on Electrets*, Seiten 401–406, Piscataway N.J.: IEEE Service Center, October 2002. International Symposium on Electrets.
- [128] WÜBBENHORST, M., C.A. MURRAY und J.R. DUTCHER: *Dielectric relaxations in ultrathin isotactic PMMA films and PS-PMMA-PS trilayer films*. The European Physical Journal E, 12:S109, 2003.
- [129] FUKAO, K.: *Dynamics in thin polymer films by dielectric spectroscopy*. The European Physical Journal E, 12:119, 2003.
- [130] SERGHEI, A., Y. MIKHAILOVA, H. HUTH, C. SCHICK, K.-J. EICHHORN, B. VOIT und F. KREMER: *Molecular dynamics of hyperbranched polyesters in the confinement of thin films*. The European Physical Journal E, 17:199, 2005.
- [131] LUPAȘCU, VERONICA, STEPHEN J. PICKEN und MICHAEL WÜBBENHORST: *Cooperative and non-cooperative dynamics in ultra-thin films of polystyrene studied by dielectric spectroscopy and capacitive dilatometry*. Journal of Non-Crystalline Solids, 352:5594–5600, 2006.
- [132] PRIESTLEY, R.D., L.J. BROADBELT, J.M. TORKELSON und K. FUKAO: *Glass transition and alpha-relaxation dynamics of thin films of labeled polystyrene*. Physical Review E, 75:061806, 2007.
- [133] NAPOLITANO, S. und M. WÜBBENHORST: *Dielectric signature of a dead layer in ultrathin films of a nonpolar polymer*. Journal of Physical Chemistry, 111:9197, 2007.
- [134] FUKAO, KOJI und HIROKI KOIZUMI: *Glassy dynamics in thin films of polystyrene*. Phys. Rev. E, 77:021503, Feb 2008.
- [135] NAPOLITANO, S., V. LUPAȘCU und M. WÜBBENHORST: *Temperature dependence of the deviations from bulk behavior in ultrathin polymer films*. Macromolecules, 41:1061, 2008.
- [136] ROTELLA, C., S. NAPOLITANO, L. DE CREMER, G. KOECKELBERGHS und M. WÜBBENHORST: *Distribution of Segmental Mobility in Ultrathin Polymer Films*. Macromolecules, 43:8686–8691, 2010.
- [137] NAPOLITANO, SIMONE, ALESSANDRO PILLERI, PIERANGELO ROLLA und MICHAEL WÜBBENHORST: *Unusual Deviations from Bulk Behavior in Ultrathin Films of Poly(tert-butylstyrene): Can Dead Layers Induce a Reduction of Tg?* ACS Nano, 4(2):841–848, 2010. PMID: 20112970.

- [138] NAPOLITANO, SIMONE, CINZIA ROTELLA und MICHAEL WÜBBENHORST: *Is the Reduction in Tracer Diffusivity under Nanoscopic Confinement Related to a Frustrated Segmental Mobility?* *Macromolecular Rapid Communications*, 32(11):844–848, 2011.
- [139] NAPOLITANO, SIMONE und MICHAEL WÜBBENHORST: *The lifetime of the deviations from bulk behaviour in polymers confined at the nanoscale.* *Nature Communications*, 2:260–, März 2011.
- [140] NAPOLITANO, S., D. PREVOSTO, M. LUCCHESI, P. PINGUE, M. D'ACUNTO und P. ROLLA: *Influence of a reduced mobility layer on the structural relaxation dynamics of aluminum capped ultrathin films of poly(ethylene terephthalate).* *Langmuir*, 23:2103, 2007.
- [141] SHARP, J. S. und J. A. FORREST: *Free surfaces cause reductions in the glass transition temperature of thin polystyrene films.* *Physical Review Letters*, 91:235701, 2003.
- [142] SHARP, J. S., J. H. TEICHROEB und J. A. FORREST: *The properties of free polymer surfaces and their influence on the glass transition temperature of thin polystyrene films.* *The European Physical Journal E*, 15:473–487, 2004.
- [143] D'AMOUR, JAMES N., UZODINMA OKOROANYANWU und CURTIS W. FRANK: *Influence of substrate chemistry on the properties of ultrathin polymer films.* *Microelectronic Engineering*, 73-74(0):209 – 217, 2004. <ce:title>Micro and Nano Engineering 2003</ce:title>.
- [144] FAKHRAAI, Z., J. S. SHARP und J. A. FORREST: *Effect of Sample Preparation on the Glass-Transition of Thin Polystyrene Films.* *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 42:4503–4507, 2004.
- [145] PARK, CHUL HO, JAE HYUN KIM, MOONHOR REE, BYEONG-HYEOK SOHN, JIN CHUL JUNG und WANG-CHEOL ZIN: *Thickness and composition dependence of the glass transition temperature in thin random copolymer films.* *Polymer*, 45(13):4507 – 4513, 2004. P2VP thin films enclosed.
- [146] SINGH, LOVEJEET, PETER J. LUDOVICE und CLIFFORD L. HENDERSON: *Influence of molecular weight and film thickness on the glass transition temperature and coefficient of thermal expansion of supported ultrathin polymer films.* *Thin Solid Films*, 449(1-2):231 – 241, 2004.
- [147] RAEGEN, A.N., M.V. MASSA, J.A. FORREST und K. DALNOKI-VERESS: *Effect of atmosphere on reductions in the glass transition of thin polystyrene Films.* *The European Physical Journal E*, 27:375, 2008.
- [148] KIM, S., S.A. HEWLETT, C.B. ROTH und J.M. TORKELSON: *Confinement effects on glass transition temperature, transition breadth, and expansivity: Comparison of ellipsometry and fluorescence measurements on polystyrene films.* *The European Physical Journal E*, 30:83, 2009.
- [149] GLYNOS, EMMANOUIL, BRADLEY FRIEBERG, HYUNJOON OH, MING LIU, DAVID W. GIDLEY und PETER F. GREEN: *Role of Molecular Architecture on the Vitrification of Polymer Thin Films.* *Phys. Rev. Lett.*, 106:128301, Mar 2011.

- [150] PYE, JUSTIN E. und CONNIE B. ROTH: *Two Simultaneous Mechanisms Causing Glass Transition Temperature Reductions in High Molecular Weight Freestanding Polymer Films as Measured by Transmission Ellipsometry*. Phys. Rev. Lett., 107:235701, Nov 2011.
- [151] BÄUMCHEN, O., J. D. MCGRAW, J. A. FORREST und K. DALNOKI-VERESS: *Reduced Glass Transition Temperatures in Thin Polymer Films: Surface Effect or Artifact?* Phys. Rev. Lett., 109:055701, Aug 2012.
- [152] ZHANG, CUI, YOSHIHISA FUJII und KEIJI TANAKA: *Effect of Long Range Interactions on the Glass Transition Temperature of Thin Polystyrene Films*. ACS Macro Letters, 1(11):1317–1320, 2012.
- [153] FORREST, JAMES A. und KARI DALNOKI-VERESS: *The glass transition in thin polymer films*. Advances in Colloid and Interface Science, 94:167–196, 2001.
- [154] BITTRICH, EVA, LARS BITTRICH, MICHAEL ERBER, MARTIN TRESS, KLAUS-JOCHEN EICHHORN und FRIEDRICH KREMER: *Response to the comment of Chen and Torkelson titled: Uncommon Analysis of Ellipsometry Data Can Lead to Less Reliable Conclusions Regarding the T_g -Confinement Effect in Thin Polymer Films*. unveröffentlichtes Manuskript.
- [155] PETER, SIMONE, HENDRIK MEYER und JÖRG BASCHNAGEL: *Thickness-dependent reduction of the glass-transition temperature in thin polymer films with a free surface*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 44(20):2951–2967, 2006.
- [156] RUNGE, CARL: *Über empirische Funktionen und die Interpolation zwischen äquidistanten Ordinaten*. Zeitschrift für Mathematik und Physik, 46:224–243, 1901.
- [157] GREMLICH, HANS-ULRICH und HELMUT GÜNZLER: *IR - Spektroskopie: Eine Einführung*. Wiley-VCH, 4., vollst. Überarb. und aktualis. A. Auflage, Juli 2003.
- [158] GRIFFITHS, PETER R. und JAMES A. DE HASETH: *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*. Wiley-Interscience, 1986.
- [159] SOCRATES, GEORGE: *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies. Tables and Charts*. John Wiley & Sons Ltd, 3rd Auflage, März 2001.
- [160] AKIYAMA, Y., S. FUJITA, H. SENBOKU, C.M. RAYNER, S.A. BROUGH und M. ARAI: *An in situ high pressure FTIR study on molecular interactions of ketones, esters, and amides with dense phase carbon dioxide*. The Journal of Supercritical Fluids, 46(2):197–205, September 2008.
- [161] KRIGBAUM, W. R. und A. ROIG: *Dipole Moments of Atactic and Isotactic Polystyrene*. The Journal of Chemical Physics, 31(2):544–545, 1959.
- [162] SHIMA, MIKIKO, MARI SATO, MIHARU ATSUMI und KOICHI HATADA: *Dipole Moments of Isotactic and Syndiotactic Poly(methyl methacrylate) and Their Temperature Dependence*. Polymer Journal, 26:579–585, 1994.
- [163] CUMPER, C. W. N., A. I. VOGEL und S. WALKER: *697. Physical properties and chemical constitution. Part XXV. (A) determination of the orientation polarization of alkylpyridines in benzene solutions by two independent methods. (b) dipole moments of alkylpyridines*. J. Chem. Soc., Seiten 3621–3628, 1956.

- [164] JONSCHER, ANDRZEJ KAROL: *Universal Relaxation Law*. Chelsea Dielectrics Press Ltd, 1995.
- [165] MORITA, M., T. OHMI, E. HASEGAWA, M. KAWAKAMI und M. OHWADA: *Growth of native oxide on a silicon surface*. Journal of Applied Physics, 68:1272, 1990.
- [166] MORTIER, W. J., J. SAUER, J. A. LERCHER und H. NOLLER: *Bridging and terminal hydroxyls. A structural chemical and quantum chemical discussion*. The Journal of Physical Chemistry, 88(5):905–912, 1984.
- [167] ERBER, MICHAEL, MARTIN TRESS und KLAUS-JOCHEN EICHHORN: *Glass Transition of Polymers with Different Architectures in the Confinement of Nanoscopic Films*. In: HINRICH, KARSTEN und KLAUS-JOCHEN EICHHORN (Herausgeber): *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*, Band 52 der Reihe *Springer Series in Surface Sciences*, Seiten 63–78. Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [168] PERLICH, J., V. KÖRSTGENS, E. METWALLI, L. SCHULZ, R. GEORGII und P. MÜLLER-BUSCHBAUM: *Solvent Content in Thin Spin-Coated Polystyrene Homopolymer Films*. Macromolecules, 42:337, 2009.
- [169] WORTMAN, J. J. und R. A. EVANS: *Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio in Silicon and Germanium*. Journal of Applied Physics, 36(1):153–156, 1965.
- [170] LEDBETTER, H. M., N. V. FREDERICK und M. W. AUSTIN: *Elastic-constant variability in stainless-steel 304*. Journal of Applied Physics, 51(1):305–309, 1980.
- [171] IACOB, CIPRIAN: *Rotational and Translational Diffusion in Glass-Forming Ionic Liquids Confined in Nanoporous Silica*. Doktorarbeit, Universität Leipzig, 2012.
- [172] LEHMANN, V., R. STENGL und A. LUIGART: *On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon*. Materials Science and Engineering: B, 69-70(0):11 – 22, 2000. silica pores synthesis fabrication.
- [173] PAP, A. E., K. KORDÁS, G. TÓTH, J. LEVOSKA, A. UUSIMÄKI, J. VÄHÄKANGAS, S. LEPPÄVUORI und T. F. GEORGE: *Thermal oxidation of porous silicon: Study on structure*. Applied Physics Letters, 86(4):041501, 2005. silica pores synthesis fabrication.
- [174] KUMAR, PUSHPENDRA und PATRICK HUBER: *Effect of Etching Parameter on Pore Size and Porosity of Electrochemically Formed Nanoporous Silicon*. Journal of Nanomaterials, 2007:89718, 2007. silica pores synthesis fabrication.
- [175] SERGHEI, A. und F. KREMER: *Impact of the Experimental Conditions on the Dynamics of Thin Polymer Films*. Dielectrics Newsletter, 21:8, 2005.
- [176] SERGHEI, A.: *Challenges in glassy dynamics of polymers*. Macromolecular Chemistry and Physics, 209:1415, 2008.
- [177] REITER, G.: *Dewetting of Thin Polymer Films*. Physical Review Letters, 68:75, 1992.
- [178] SHARMA, A. und G. REITER: *Instability of Thin Polymer Films on Coated Substrates: Rupture, Dewetting, and Drop Formation*. Journal of Colloid and Interface Science, 178:383, 1996.

- [179] HERMINGHAUS, S., K. JACOBS und R. SEEMANN: *Viscoelastic dynamics of polymer thin films and surfaces*. The European Physical Journal E, 12:101, 2003.
- [180] REITER, GÜNTER, MOUSTAFA HAMIEH, PASCAL DAMMAN, SEVERINE SCLAVONS, SYLVAIN GABRIELE, THOMAS VILMIN und ELIE RAPHAEL: *Residual stresses in thin polymer films cause rupture and dominate early stages of dewetting*. Nature Materials, 4(10):754–758, Oktober 2005.
- [181] DAMMAN, P., S. GABRIELE, S. COPPÉE, S. DESPREZ, D. VILLERS, T. VILMIN, E. RAPHAËL, M. HAMIEH, 4 S. AL AKHRASS und G. REITER: *Relaxation of Residual Stress and Reentanglement of Polymers in Spin-Coated Films*. Physical Review Letters, 99:036101, 2007.
- [182] GARCÍA-TURIEL, J. und B. JÉRÔME: *Solvent retention in thin polymer films studied by gas chromatography*. Colloid & Polymer Science, 285:1617–1623, 2007. 10.1007/s00396-007-1733-6.
- [183] FUKAO, KOJI, TAKEHIDE TERASAWA, YUTO ODA, KENJI NAKAMURA und DAISUKE TAHARA: *Glass transition dynamics of stacked thin polymer films*. Phys. Rev. E, 84:041808, Oct 2011.
- [184] LABAHN, D., R. MIX und A. SCHÖNHALS: *Dielectric relaxation of ultrathin films of supported polysulfone*. Physical Review E, 79:011801, 2009.
- [185] TRESS, MARTIN, EMMANUELURANDU MAPESA, WILHELM KOSSACK, WYCLIFFEKIPROP KIPNUSU, MANFRED REICHE und FRIEDRICH KREMER: *Molecular Dynamics of Condensed (Semi-) Isolated Polymer Chains*. In: KREMER, FRIEDRICH (Herausgeber): *Dynamics in Geometrical Confinement*, Advances in Dielectrics, Seiten 61–93. Springer International Publishing, 2014.
- [186] HEIJBOER, J: *Secondary loss peaks in glassy amorphous polymers*. In: MEIER, DALE J. (Herausgeber): *Molecular basis of transitions and relaxations*. Gordon and Branch, New York, 1978.
- [187] BUERGER, D. E. und R. H. BOYD: *Subglass relaxation processes: dielectric relaxation in methyl acrylate/ethylene copolymers*. Macromolecules, 22(6):2694–2699, 1989.
- [188] BUERGER, D. E. und R. H. BOYD: *Subglass relaxation processes: dielectric relaxation in vinyl acetate/ethylene copolymers*. Macromolecules, 22(6):2699–2705, 1989.
- [189] KATANA, G., F. KREMER, E. W. FISCHER und R. PLAETSCHKE: *Broadband dielectric study on binary blends of bisphenol-A and tetramethylbisphenol-A polycarbonate*. Macromolecules, 26(12):3075–3080, 1993.
- [190] GARWE, F., A. SCHÖNHALS, H. LOCKWENZ, M. BEINER, K. SCHRÖTER und E. DONT: *Influence of Cooperative α Dynamics on Local β Relaxation during the Development of the Dynamic Glass Transition in Poly(*n*-alkyl methacrylate)s*. Macromolecules, 29(1):247–253, 1996.
- [191] SERGHEI, A., M. TRESS und F. KREMER: *The glass transition of thin polymer films in relation to the interfacial dynamics*. Journal of Chemical Physics, 131:154904, 2009. Journal of Chemical Physics, angenommen.

- [192] KREMER, F., E.U. MAPESA, M. TRESS und M. REICHE: *Molecular Dynamics of Polymers at Nanometric Length Scales: From Thin Layers to Isolated Coils*. In: KALMYKOV, YURI P. (Herausgeber): *Recent Advances in Broadband Dielectric Spectroscopy*, NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Seiten 163–178. Springer Netherlands, 2013.
- [193] SVANBERG, C.: *Glass Transition Relaxations in Thin Suspended Polymer Films*. *Macromolecules*, 40:312–315, 2007.
- [194] ROTELLA, C., S. NAPOLITANO und M. WÜBBENHORST: *Segmental Mobility and Glass Transition Temperature of Freely Suspended Ultrathin Polymer Membranes*. *Macromolecules*, 42:1415, 2009.
- [195] NAPOLITANO, SIMONE und MICHAEL WÜBBENHORST: *Structural relaxation and dynamic fragility of freely standing polymer films*. *Polymer*, 51(23):5309 – 5312, 2010.
- [196] FRYER, D.S., P.F. NEALEY und J.J. PABLO: *Thermal Probe Measurements of the Glass Transition Temperature for Ultrathin Polymer Films as a Function of Thickness*. *Macromolecules*, 33:6439, 2000.
- [197] KAWANA, S. und R.A.L. JONES: *Character of the glass transition in thin supported polymer films*. *Physical Review E*, 63:021501, 2001.
- [198] DALNOKI-VERESS, K., J.A. FORREST, C. MURRAY, C. GIGAULT und J.R. DUTCHER: *Molecular weight dependence of reductions in the glass transition temperature of thin, freely standing polymer films*. *Physical Review E*, 63:031801, 2001.
- [199] TSUI, OPHELIA K. C. und H. F. ZHANG: *Effects of Chain Ends and Chain Entanglement on the Glass Transition Temperature of Polymer Thin Films*. *Macromolecules*, 34:9139 – 9142, 2001.
- [200] FAKHRAAI, Z. und J.A. FORREST: *Probing Slow Dynamics in Supported Thin Polymer Films*. *Physical Review Letters*, 95:025701, 2005.
- [201] SEEMANN, RALF, KARIN JACOBS, KATHARINA LANDFESTER und STEPHAN HERMINGHAUS: *Freezing of polymer thin films and surfaces: The small molecular weight puzzle*. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 44(20):2968–2979, 2006.
- [202] INOUE, R., T. KANAYA, K. NISHIDA, I. TSUKUSHI, M. T. F. TELLING, B. J. GABRYS, M. TYAGI, C. SOLES und W.-L. WU: *Glass transition and molecular mobility in polymer thin films*. *Phys. Rev. E*, 80:031802, Sep 2009.
- [203] LU, HAIYUN, WEI CHEN und THOMAS P. RUSSELL: *Relaxation of Thin Films of Polystyrene Floating on Ionic Liquid Surface*. *Macromolecules*, 42:91119117, 2009.
- [204] ERBER, MICHAEL, ULRIKE GEORGI, JAN MÜLLER, KLAUS-JOCHEN EICHHORN und BRIGITTE VOIT: *Polystyrene with different topologies: Study of the glass transition temperature in confined geometry of thin films*. *European Polymer Journal*, 46:2240–2246, 2010.
- [205] CLOUGH, ANDREW, DONGDONG PENG, ZHAOHUI YANG und OPHELIA K. C. TSUI: *Glass Transition Temperature of Polymer Films That Slip*. *Macromolecules*, 44(6):1649–1653, 2011.

- [206] EFREMOV, MIKHAIL YU., ANNA V. KIYANOVA, JULIE LAST, SHAUHEEN S. SOOFI, CHRISTOPHER THODE und PAUL F. NEALEY: *Glass transition in thin supported polystyrene films probed by temperature-modulated ellipsometry in vacuum*. Phys. Rev. E, 86:021501, Aug 2012.
- [207] TORRES, JESSICA M., CHRISTOPHER M. STAFFORD, DAVID UHRIG und BRYAN D. VOGT: *Impact of chain architecture (branching) on the thermal and mechanical behavior of polystyrene thin films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 50(5):370–377, 2012.
- [208] EFREMOV, MIKHAIL YU., CHRISTOPHER THODE und PAUL F. NEALEY: *Demonstration of glass transition temperature shift in thin supported polystyrene films by internal reference method*. Review of Scientific Instruments, 84(2):023905, 2013.
- [209] EFREMOV, M.YU., E.A. OLSON, M. ZHANG, Z. ZHANG und L.H. ALLEN: *Glass Transition in Ultrathin Polymer Films: Calorimetric Study*. Physical Review Letters, 91:085703, 2003.
- [210] EFREMOV, M.YU., E.A. OLSON, M. ZHANG, Z. ZHANG und L.H. ALLEN: *Probing Glass Transition of Ultrathin Polymer Films at a Time Scale of Seconds Using Fast Differential Scanning Calorimetry*. Macromolecules, 37:4607, 2004.
- [211] KOH, Y.P., G.B. MCKENNA und S.L. SIMON: *Calorimetric Glass Transition Temperature and Absolute Heat Capacity of Polystyrene Ultrathin Films*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 44:3518, 2006.
- [212] KOH, YUNG P. und SINDEE L. SIMON: *Structural relaxation of stacked ultrathin polystyrene films*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 46(24):2741–2753, 2008.
- [213] BERNAZZANI, P. und R.F. SANCHEZ: *Structural and thermal behavior of polystyrene thin films using ATRFTIRNanoDSC measurements*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 96:727, 2009.
- [214] LANGHE, DEEPAK S., THOMAS M. MURPHY, ANDREW SHAVER, CHRISTINE LAPORTE, B.D. FREEMAN, D.R. PAUL und E. BAER: *Structural relaxation of polystyrene in nanolayer confinement*. Polymer, 53(9):1925 – 1931, 2012.
- [215] CHEN, JIAO, LINLING LI, DONGSHAN ZHOU, JIE XU und GI XUE: *Effect of Molecular Chain Architecture on Dynamics of Polymer Thin Films Measured by the Ac-Chip Calorimeter*. Macromolecules, (0), 2014.
- [216] AKABORI, K.-I., K. TANAKA, A. TAKAHARA, T. KAJIYAMA und T. NAGAMURA: *Substrate effect on mechanical relaxation of polystyrene in ultrathin films*. The European Physical Journal Special Topics, 141:173 – 180, 2007.
- [217] FORREST, J. A., K. DALNOKI-VERESS, J. R. STEVENS und J. R. DUTCHER: *Effect of free surfaces on the glass transition temperature of thin polymer films*. Physical Review Letters, 77:2002, 1996.
- [218] FORREST, J. A., K. DALNOKI-VERESS und J. R. DUTCHER: *Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films*. Physical Review E, 56:5705, 1997.

- [219] FORREST, JAMES A. und JOHAN MATTSSON: *Reductions of the glass transition temperature in thin polymer films: Probing the length scale of cooperative dynamics*. Phys. Rev. E, 61:R53–R56, Jan 2000.
- [220] MATTSON, J., J.A. FORREST und L. BÖRJESSON: *Quantifying glass transition behavior in ultrathin free-standing polymer films*. Physical Review E, 62:5187, 2000.
- [221] GE, S., Y. PU, W. ZHANG, M. RAFAILOVICH und J. SOKOLOV: *Shear Modulation Force Microscopy Study of Near Surface Glass Transition Temperatures*. Physical Review Letters, 85:2340, 2000.
- [222] SILLS, SCOTT, RENE M. OVERNEY, WILSON CHAU, VICTOR Y. LEE, ROBERT D. MILLER und JANE FROMMER: *Interfacial glass transition profiles in ultrathin, spin cast polymer films*. The Journal of Chemical Physics, 120(11):5334–5338, 2004.
- [223] DINELLI, F., A. RICCI, T. SGRILLI, P. BASCHIERI, P. PINGUE, M. PUTTASWAMY und P. KINGSHOTT: *Nanoscale Viscoelastic Behavior of the Surface of Thick Polystyrene Films as a Function of Temperature*. Macromolecules, 44(4):987–992, Februar 2011.
- [224] O’CONNELL, P.A. und G.B. MCKENNA: *Dramatic stiffening of ultrathin polymer films in the rubbery regime*. The European Physical Journal E, 20:143–150, 2006.
- [225] O’CONNELL, P. A. und G. B. MCKENNA: *A novel nano-bubble inflation method for determining the viscoelastic properties of ultrathin polymer films*. Scanning, 30(2):184–196, 2008.
- [226] XU, SHANHONG, PAUL A. O’CONNELL, GREGORY B. MCKENNA und SYLVIE CASTAGNET: *Nanomechanical properties in ultrathin polymer films: Measurement on rectangular versus circular bubbles*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 50(7):466–476, 2012.
- [227] KANAYA, T., T. MIYAZAKI, H. WATANABE, K. NISHIDA, H. YAMANO, S. TASAKI und D.B. BUCKNALL: *Annealing effects on thickness of polystyrene thin films as studied by neutron reflectivity*. Polymer, 44(14):3769 – 3773, 2003.
- [228] INOUE, R., T. KANAYA, K. NISHIDA, I. TSUKUSHI, J. TAYLOR, S. LEVETT und B. GABRYS: *Dynamic anisotropy and heterogeneity of polystyrene thin films as studied by inelastic neutron scattering*. The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, 24:55–60, 2007. 10.1140/epje/i2007-10210-8.
- [229] INOUE, RINTARO, KAZUKO KAWASHIMA, KAZUYA MATSUI, TOSHIJI KANAYA, KOJI NISHIDA, GO MATSUBA und MASAHIRO HINO: *Distributions of glass-transition temperature and thermal expansivity in multilayered polystyrene thin films studied by neutron reflectivity*. Phys. Rev. E, 83:021801, Feb 2011.
- [230] INOUE, RINTARO, KAZUKO KAWASHIMA, KAZUYA MATSUI, MAKOTO NAKAMURA, KOJI NISHIDA, TOSHIJI KANAYA und NORIFUMI L. YAMADA: *Interfacial properties of polystyrene thin films as revealed by neutron reflectivity*. Phys. Rev. E, 84:031802, Sep 2011.
- [231] BODIGUEL, HUGUES und CHRISTIAN FRETIGNY: *Reduced Viscosity in Thin Polymer Films*. Physical Review Letters, 97:266105, 2006.
- [232] BODIGUEL, HUGUES und CHRISTIAN FRETIGNY: *Viscoelastic Properties of Ultrathin Polystyrene Films*. Macromolecules, 40:7291–7298, 2007.

- [233] LEE, JUNG-HYUN, JUN YOUNG CHUNG und CHRISTOPHER M. STAFFORD: *Effect of Confinement on Stiffness and Fracture of Thin Amorphous Polymer Films*. ACS Macro Letters, 1(1):122–126, 2012.
- [234] WANG, JINHUA und GREGORY B. MCKENNA: *Viscoelastic and Glass Transition Properties of Ultrathin Polystyrene Films by Dewetting from Liquid Glycerol*. Macromolecules, 46(6):2485–2495, 2013.
- [235] YANG, Z., Y. FUJII, F. K. LEE, C.-H. LAM und O. K. C. TSUI: *Glass Transition Dynamics and Surface Layer Mobility in Unentangled Polystyrene Films*. Science, 328:1676, 2010.
- [236] FAKHRAAI, Z. und J. FORREST: *Measuring the Surface Dynamics of Glassy Polymers*. Science, 319:600, 2008.
- [237] CHAI, Y., T. SALEZ, J. D. MCGRAW, M. BENZAQUEN, K. DALNOKI-VERESS, E. RAPHAËL und J. A. FORREST: *A Direct Quantitative Measure of Surface Mobility in a Glassy Polymer*. Science, 343(6174):994–999, 2014.
- [238] LIU, Y., T. P. RUSSELL, M. G. SAMANT, J. STÖHR, H. R. BROWN, A. COSSY-FAVRE und J. DIAZ: *Surface Relaxations in Polymers*. Macromolecules, 30:7768, 1997.
- [239] MIYAZAKI, T., R. INOUE, K. NISHIDA und T. KANAYA: *X-ray reflectivity studies on glass transition of free standing polystyrene thin films*. The European Physical Journal - Special Topics, 141:203–206, 2007. 10.1140/epjst/e2007-00041-y.
- [240] XIE, L., G. B. DEMAGGIO, W. E. FRIEZE, J. DEVRIES, D. W. GIDLEY, H. A. HRISTOV und A. F. YEE: *Positronium Formation as a Probe of Polymer Surfaces and Thin Films*. Physical Review Letters, 74:4947, 1995.
- [241] DEMAGGIO, G.B., W.E. FRIEZE, D.W. GIDLEY, MING ZHU, H. A. HRISTOV und A. F. YEE: *Interface and Surface Effects on the Glass Transition in Thin Polystyrene Films*. Physical Review Letters, 78:1524, 1997.
- [242] JEAN, Y. C., RENWU ZHANG, H. CAO, JEN-PWU YUAN, CHIA-MING HUANG, B. NIELSEN und P. ASOKA-KUMAR: *Glass transition of polystyrene near the surface studied by slow-positron-annihilation spectroscopy*. Phys. Rev. B, 56:R8459–R8462, Oct 1997.
- [243] LIEM, H, J CABANILLAS-GONZALEZ, P ETCHEGOIN und D D C BRADLEY: *Glass transition temperatures of polymer thin films monitored by Raman scattering*. Journal of Physics: Condensed Matter, 16(6):721, 2004.
- [244] PAENG, KEEWOOK, STEPHEN F. SWALLEN und M. D. EDIGER: *Direct Measurement of Molecular Motion in Freestanding Polystyrene Thin Films*. Journal of the American Chemical Society, 133(22):8444–8447, 2011.
- [245] PAENG, KEEWOOK und M. D. EDIGER: *Molecular Motion in Free-Standing Thin Films of Poly(methyl methacrylate), Poly(4-tert-butylstyrene), Poly(alpha-methylstyrene), and Poly(2-vinylpyridine)*. Macromolecules, 44(17):7034–7042, 2011.
- [246] PAENG, KEEWOOK, RANKO RICHERT und M. D. EDIGER: *Molecular mobility in supported thin films of polystyrene, poly(methyl methacrylate), and poly(2-vinyl pyridine) probed by dye reorientation*. Soft Matter, 8:819–826, 2012.

- [247] FLIER, BENTE M. I., MORITZ C. BAIER, JOHANNES HUBER, KLAUS MÜLLEN, STEFAN MECKING, ANDREAS ZUMBUSCH und DOMINIK WÖLL: *Heterogeneous Diffusion in Thin Polymer Films As Observed by High-Temperature Single-Molecule Fluorescence Microscopy*. Journal of the American Chemical Society, 134(1):480–488, 2012.
- [248] ELLISON, C.J., S.D. KIM, D.B. HALL und J.M. TORKEKELSON: *Confinement and processing effects on glass transition temperature and physical aging in ultrathin polymer films: Novel fluorescence measurements*. The European Physical Journal E, 8:155, 2002.
- [249] ELLISON, CHRISTOPHER J. und JOHN M. TORKEKELSON: *Sensing the glass transition in thin and ultrathin polymer films via fluorescence probes and labels*. Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 40(24):2745–2758, 2002.
- [250] ELLISON, C.J. und J.M. TORKEKELSON: *The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers*. Nature Materials, 2:695, 2003.
- [251] ELLISON, CHRISTOPHER J., ROBERT L. RUSZKOWSKI, NATHANIEL J. FREDIN und JOHN M. TORKEKELSON: *Dramatic Reduction of the Effect of Nanoconfinement on the Glass Transition of Polymer Films via Addition of Small-Molecule Diluent*. Physical Review Letters, 92:095702, 2004.
- [252] ELLISON, CHRISTOPHER J., MANISH K. MUNDRA und JOHN M. TORKEKELSON: *Impacts of Polystyrene Molecular Weight and Modification to the Repeat Unit Structure on the Glass Transition-Nanoconfinement Effect and the Cooperativity Length Scale*. Macromolecules, 38(5):1767–1778, 2005.
- [253] MUNDRA, MANISH K., CHRISTOPHER J. ELLISON, ROSS E. BEHLING und JOHN M. TORKEKELSON: *Confinement, composition, and spin-coating effects on the glass transition and stress relaxation of thin films of polystyrene and styrene-containing random copolymers: Sensing by intrinsic fluorescence*. Polymer, 47(22):7747 – 7759, 2006.
- [254] KIM, S., C.B. ROTH und J.M. TORKEKELSON: *Effect of Nanoscale Confinement on the Glass Transition Temperature of Free-Standing Polymer Films: Novel, Self-Referencing Fluorescence Method*. Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 46:2754, 2008.
- [255] TANAKA, KEIJI, YOHEI TATEISHI, YOHEI OKADA, TOSHIHIKO NAGAMURA, MASAO DOI und HIROSHI MORITA: *Interfacial Mobility of Polymers on Inorganic Solids*. The Journal of Physical Chemistry B, 113(14):4571–4577, 2009. PMID: 19275200.
- [256] KIM, SOYOUNG und JOHN M. TORKEKELSON: *Distribution of Glass Transition Temperatures in Free-Standing, Nanoconfined Polystyrene Films: A Test of de Gennes' Sliding Motion Mechanism*. Macromolecules, 44(11):4546–4553, 2011.
- [257] AGRA, D. M. G., A. D. SCHWAB, J.-H. KIM, S. KUMAR und A. DHINOJWALA: *Relaxation dynamics of rubbed polystyrene thin films*. Europhysics Letters, 51(6):655, 2000.
- [258] ZHAO, JIE-HUA, MICHAEL KIENE, CHUAN HU und PAUL S. HO: *Thermal stress and glass transition of ultrathin polystyrene films*. Applied Physics Letters, 77(18):2843–2845, 2000.

- [259] TATE, RANJEET S., DAVID S. FRYER, SILVIA PASQUALINI, MARTHA F. MONTAGUE, JUAN J. DE PABLO und PAUL F. NEALEY: *Extraordinary elevation of the glass transition temperature of thin polymer films grafted to silicon oxide substrates*. The Journal of Chemical Physics, 115(21):9982–9990, 2001.
- [260] CHENG, W., R. SAINIDOU, P. BURGARDT, N. STEFANO, A. KIYANOVA, M. EFREMOV, G. FYTAS und P.F. NEALEY: *Elastic Properties and Glass Transition of Supported Polymer Thin Films*. Macromolecules, 40:7283, 2007.
- [261] GAO, SIYANG, YUNG P. KOH und SINDEE L. SIMON: *Calorimetric Glass Transition of Single Polystyrene Ultrathin Films*. Macromolecules, 46(0):562–570, 2013.
- [262] ZUO, BIAO, CHAO QIAN, DONGHUAN YAN, YINGJUN LIU, WANGLONG LIU, HAO FAN, HOUKUAN TIAN und XINPING WANG: *Probing Glass Transitions in Thin and Ultrathin Polystyrene Films by Stick-Slip Behavior during Dynamic Wetting of Liquid Droplets on Their Surfaces*. Macromolecules, 5(0):1875–1882, 2013.
- [263] KREMER, FRIEDRICH, MARTIN TRESS und EMMANUEL URANDU MAPESA: *Glassy dynamics and glass transition in nanometric layers and films: A silver lining on the horizon*. Journal of Non-Crystalline Solids, (0):–, 2014.
- [264] BISTAC, S und J SCHULTZ: *Solvent retention in solution-cast films of PMMA: study by dielectric spectroscopy*. Progress in Organic Coatings, 31(4):347 – 350, 1997.
- [265] BISTAC, S. und J. SCHULTZ: *Study of solution-cast films of PMMA by dielectric spectroscopy: Influence of the nature of the solvent on α and β relaxations*. International Journal of Adhesion and Adhesives, 17(3):197 – 201, 1997.
- [266] PAN, LUJUN, MEI ZHANG und YOSHIKAZU NAKAYAMA: *Effect of residual solvent on carrier transport in polysilane*. The Journal of Chemical Physics, 110(21):10509–10513, 1999.
- [267] SABY-DUBREUIL, A.-C, B GUERRIER, C ALLAIN und D JOHANNSMANN: *Glass transition induced by solvent desorption for statistical MMA/nBMA copolymers - Influence of copolymer composition*. Polymer, 42(4):1383 – 1391, 2001.
- [268] ZHANG, XIAOHUA, BRIAN C. BERRY, KEVIN G. YAGER, SANGCHEOL KIM, RONALD L. JONES, SUSHIL SATIJA, DEANNA L. PICKEL, JACK F. DOUGLAS und ALAMGIR KARIM: *Surface Morphology Diagram for Cylinder-Forming Block Copolymer Thin Films*. ACS Nano, 2(11):2331–2341, 2008.
- [269] ZHANG, XIAOHUA, KEVIN G. YAGER, SHUHUI KANG, NATHANIEL J. FREDIN, BULENT AKGUN, SUSHIL SATIJA, JACK F. DOUGLAS, ALAMGIR KARIM und RONALD L. JONES: *Solvent Retention in Thin Spin-Coated Polystyrene and Poly(methyl methacrylate) Homopolymer Films Studied By Neutron Reflectometry*. Macromolecules, 43(2):1117–1123, 2010.
- [270] RAEGEN, ADAM, MITHUN CHOWDHURY, CHRISTOPHE CALERS, ALEXANDER SCHMATULLA, ULLRICH STEINER und GÜNTER REITER: *Aging of Thin Polymer Films Cast from a Near-Theta Solvent*. Phys. Rev. Lett., 105(22):227801, Nov 2010.
- [271] CANGIALOSI, DANIELE, VIRGINIE M. BOUCHER, ANGEL ALEGRÍA und JUAN COLMENERO: *Direct Evidence of Two Equilibration Mechanisms in Glassy Polymers*. Phys. Rev. Lett., 111:095701, Aug 2013.

- [272] BOUCHER, VIRGINIE M., DANIELE CANGIALOSI, ANGEL ALEGRÍA und JUAN COLMENERO: *Accounting for the thickness dependence of the T_g in supported {PS} films via the volume holes diffusion model*. *Thermochimica Acta*, 575(0):233 – 237, 2014.
- [273] BOUCHER, VIRGINIE M., DANIELE CANGIALOSI, ANGEL ALEGRÍA und JUAN COLMENERO: *Enthalpy Recovery in Nanometer to Micrometer Thick Polystyrene Films*. *Macromolecules*, 45(12):5296–5306, 2012.
- [274] KOH, YUNG P. und SINDEE L. SIMON: *Enthalpy Recovery of Polystyrene: Does a Long-Term Aging Plateau Exist?* *Macromolecules*, 46(14):5815–5821, 2013.
- [275] TEICHROEB, H. und J.A. FORREST: *Direct Imaging of Nanoparticle Embedding to Probe Viscoelasticity of Polymer Surfaces*. *Physical Review Letters*, 91:016104, 2003.
- [276] SHARP, J.S., J.A. FORREST, Z. FAKHRAAI, M. KHOMENKO, J.H. TEICHROEB und K. DALNOKI-VERESS: *Reply to comment on "The properties of free polymer surfaces and their effect upon the glass transition temperature of thin polystyrene films" by S.A. Hutcheson and G.B. McKenna*. *The European Physical Journal E*, 22:287–291, 2007.
- [277] HUTCHESON, S. A. und G. B. MCKENNA: *Nanosphere Embedding into Polymer Surfaces: A Viscoelastic Contact Mechanics Analysis*. *Phys. Rev. Lett.*, 94:076103, Feb 2005.
- [278] HUTCHESON, S.A. und G.B. MCKENNA: *Comment on "The properties of free polymer surfaces and their influence on the glass transition temperature of thin polystyrene films" by J.S. Sharp, J.H. Teichroeb and J.A. Forrest*. *The European Physical Journal E*, 22:281–286, 2007.
- [279] JIANG, XIQUN, CHANG ZHENG YANG, KEIJI TANAKA, ATSUSHI TAKAHARA und TISATO KAJIYAMA: *Effect of chain end group on surface glass transition temperature of thin polymer film*. *Physics Letters A*, 281:363 – 367, 2001.
- [280] DUTCHER, J.R. und M.D. EDIGER: *Glass Surfaces Not So Glassy*. *Science*, 319:577, 2008.
- [281] BALZER, BIZAN N., MARKUS GALLEI, KATRIN SONDERGELD, MARKUS SCHINDLER, PETER MÜLLER-BUSCHBAUM, MATTHIAS REHAHN und THORSTEN HUGEL: *Cohesion Mechanisms of Polystyrene-Based Thin Polymer Films*. *Macromolecules*, 46(18):7406–7414, 2013.
- [282] FORREST, J. A. und K. DALNOKI-VERESS: *When Does a Glass Transition Temperature Not Signify a Glass Transition?* *ACS Macro Letters*, 3:310–314, 2014.
- [283] KONSTADINIDIS, K., B. THAKKAR, A. CHAKRABORTY, L.W. POTTS, R. TANNENBAUM und M. TIRRELL: *Segment Level Chemistry and Chain Conformation in the Reactive Adsorption of Poly(methyl methacrylate) on Aluminum Oxide Surfaces*. *Langmuir*, 8:1307, 1992.
- [284] GROHENS, Y., M. BROGLY, C. LABBE, M.-O. DAVID und J. SCHULTZ: *Glass Transition of Stereoregular Poly(methyl methacrylate) at Interfaces*. *Langmuir*, 14:2929, 1998.
- [285] RITTIGSTEIN, P., R.D. PRIESTLEY, L.J. BROADBELT und J.M. TORKELESON: *Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites*. *nature materials*, 6:278, 2007.

- [286] INOUE, RINTARO, MAKOTO NAKAMURA, KAZUYA MATSUI, TOSHIJI KANAYA, KOJI NISHIDA und MASAHIRO HINO: *Distribution of glass transition temperature in multi-layered poly(methyl methacrylate) thin film supported on a Si substrate as studied by neutron reflectivity*. Phys. Rev. E, 88:032601, Sep 2013.
- [287] KAHLE, O., U. WIELSCH, H. METZNER, J. BAUER, C. UHLIG und C. ZAWATZKI: *Glass transition temperature and thermal expansion behaviour of polymer films investigated by variable temperature spectroscopic ellipsometry*. Thin Solid Films, 313:803, 1998.
- [288] GROHENS, Y., L. HAMON, G. REITER, A. SOLDERA und Y. HOLL: *Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films*. The European Physical Journal E, 8:217, 2002.
- [289] SHARP, J. S. und J. A. FORREST: *Dielectric and ellipsometric studies of the dynamics in thin films of isotactic poly(methylmethacrylate) with one free surface*. Physical Review E, 67:031805, 2003.
- [290] ERBER, MICHAEL: *Die glasartige Dynamik von Polymeren mit spezieller Architektur in eingeschränkter Geometrie dünner Filme*. Doktorarbeit, TU Dresden, 2010.
- [291] KUMAKI, JIRO, YUKIHIRO NISHIKAWA und TAKEJI HASHIMOTO: *Visualization of Single-Chain Conformations of a Synthetic Polymer with Atomic Force Microscopy*. Journal of the American Chemical Society, 118(13):3321–3322, 1996.
- [292] KUMAKI, JIRO und TAKEJI HASHIMOTO: *Conformational Change in an Isolated Single Synthetic Polymer Chain on a Mica Surface Observed by Atomic Force Microscopy*. Journal of the American Chemical Society, 125(16):4907–4917, 2003.
- [293] ROITER, YURI und SERGIY MINKO: *AFM Single Molecule Experiments at the Solid-Liquid Interface: In Situ Conformation of Adsorbed Flexible Polyelectrolyte Chains*. Journal of the American Chemical Society, 127(45):15688–15689, 2005. PMID: 16277495.
- [294] GALLYAMOV, MARAT O., ALEXEI R. KHOKHLOV und MARTIN MÖLLER: *Real-Time Imaging of the Coil-Globule Transition of Single Adsorbed Poly(2-vinylpyridine) Molecules*. Macromolecular Rapid Communications, 26(6):456–460, 2005. p2vp.
- [295] MARK, J. (Herausgeber): *Polymer Data Handbook*, Seite 961. Oxford University Press, Oxford, 1999.
- [296] NAKANO, HIROAKI, YUKI KUWAHARA, SATOSHI OUE, SHIGEO KOBAYASHI, HISAAKI FUKUSHIMA und JEONG-MO YOON: *Formation of Poly(2-vinylpyridine) Films on Zn by Galvanostatic Electropolymerization*. Materials Transactions, 46(2):281–286, 2005.
- [297] PANOV, V. P., L. A. KAZARIN, V. I. DUBROVIN, V. V. GUSEV und YU É. KIRSH: *Infrared spectra of atactic poly-4-vinylpyridine*. Journal of Applied Spectroscopy, 21(5):1504–1510, November 1974.
- [298] BERTHIER, L., G. BIROLI, J.-P. BOUCHAUD, L. CIPELLETTI, D. EL MASRI, D. L'HÔTE, F. LADIEU und M. PIERNO: *Direct Experimental Evidence of a Growing Length Scale Accompanying the Glass Transition*. Science, 310(5755):1797–1800, 2005.

Publikationen

Peer-reviewed

1. SERGHEI, A., M. TRESS und F. KREMER: *Confinement effects on the relaxation time distribution of the dynamic glass transition in ultrathin polymer films*. *Macromolecules*, 39:9385, 2006.
2. SERGHEI, A., M. TRESS und F. KREMER: *Electrode polarization and charge transport at solid interfaces*. *Physical Review B*, 80:184301, 2009.
3. SERGHEI, A., M. TRESS und F. KREMER: *The glass transition of thin polymer films in relation to the interfacial dynamics*. *Journal of Chemical Physics*, 131:154904, 2009.
4. F. KREMER, A. SERGHEI, J.R. SANGORO, M. TRESS und E.U. MAPESA: *Broadband Dielectric Spectroscopy in nano-(bio)-physics*. *IEEE Conference on Electrical Insulation and Dielectric Phenomena, CEIDP '09*, 1-6, 2009.
5. ERBER, M., M. TRESS, E.U. MAPESA, A. SERGHEI, K.-J. EICHHORN, B. VOIT und F. KREMER: *Glassy dynamics and glass transition in thin polymer layers of PMMA deposited on different substrates*. *Macromolecules*, 43:7729, 2010.
6. E.U. MAPESA, ERBER, M., M. TRESS, K.-J. EICHHORN, A. SERGHEI, B. VOIT und F. KREMER: *Glassy dynamics in nanometer thin layers of polystyrene*. *The European Physical Journal - Special Topics*, 189:173, 2010.
7. M. TRESS, ERBER, M., E.U. MAPESA, H. HUTH, J. MÜLLER, A. SERGHEI, C. SCHICK, K.-J. EICHHORN, B. VOIT und F. KREMER: *Glassy dynamics and glass transition in nanometric thin layers of polystyrene*. *Macromolecules*, 43:9937, 2010.
8. F. KREMER, E.U. MAPESA und M. TRESS: *Molecular Dynamics of Polymers at Nanometric Length Scales: From Thin Layers to Isolated Coils*. in: Y.P. KALMYKOV (Ed.) *Recent Advances in Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, Dordrecht, 2013.
9. E.U. MAPESA, M. TRESS, G. SCHULZ, H. HUTH, C. SCHICK, M. REICHE und F. KREMER: *Segmental and chain dynamics in nanometric layers of poly(cis-1,4-isoprene) as studied by broadband dielectric spectroscopy and temperature-modulated calorimetry*.

Soft Matter, 9:10592, 2013.

10. M. TRESS, E.U. MAPESA, W. KOSSACK, W.K. KIPNUSU, M. REICHE und F. KREMER: *Glassy dynamics in condensed isolated polymer chains*. Science, 341:1371, 2013.
11. W.K. KIPNUSU, M.M. ELMAHDY, M. TRESS, M. FUCHS, E.U. MAPESA, D.-M. SMILGIES, J. ZHANG, C.M. PAPADAKIS und F. KREMER: *Molecular Order and Dynamics of Nanometric Thin Layers of Poly(styrene-*b*-1,4-isoprene) Diblock Copolymers*. Macromolecules, 46:9729, 2013.
12. W. KOSSACK, W.K. KIPNUSU, M. DULSKI, K. ADRJANOWICZ, O. MADEJCZYK, E. KAMINSKA, E.U. MAPESA, M. TRESS, K. KAMINSKI und F. KREMER: *The kinetics of mutarotation in L-fucose as monitored by Dielectric and FTIR spectroscopy*. Journal of Chemical Physics, 140:215101, 2014.
13. E.U. MAPESA, W.K. KIPNUSU, W. KOSSACK, M. TRESS und F. KREMER: *Molecular dynamics in 1- and 2-D confinement as studied for the case of poly(cis-1,4-isoprene)*. Soft Materials, 2014. (angenommen)
14. E.U. MAPESA, M. TARNACKA, E. KAMINSKA, K. ADRJANOWICZ, M. DULSKI, M. TRESS, W. KOSSACK, W.K. KIPNUSU, K. KAMINSKI und F. KREMER: *Molecular dynamics of itraconazole confined in thin supported layers*. (angenommen)
15. E. BITTRICH, L. BITTRICH, M. ERBER, M. TRESS, K.-J. EICHHORN und F. KREMER: *Response to the comment of Chen and Torkelson titled: Uncommon Analysis of Ellipsometry Data Can Lead to Less Reliable Conclusions Regarding the T_g -Confinement Effect in Thin Polymer Films*. (eingereicht, 26.05.2014)
16. F. KREMER, M. TRESS und E.U. MAPESA: *Glassy dynamics and glass transition in nanometric layers and films: a silver lining on the horizon*. (eingereicht, 11.06.2014)

Buchbeiträge

17. M. ERBER, M. TRESS und K.-J. EICHHORN: *Glass Transition of Polymers with Different Architectures in the Confinement of Nanoscopic Films*. S. 63-78, Kapitel 4 in: K.-J. EICHHORN (Eds.) *Ellipsometry of Functional Organic Surfaces and Films*. Springer, Berlin, 2014.
18. M. TRESS, E.U. MAPESA, W. KOSSACK, W.K. KIPNUSU, M. REICHE und F. KREMER: *Molecular dynamics of condensed (semi-) isolated polymer chains*. S.61-93, Kapitel 3 in: F. KREMER (Ed.) *Advances in Dielectrics: Dynamics in Confinement*. Springer, 2014.

19. E.U. MAPESA, M. TRESS, M. REICHE und F. KREMER: *Molecular Dynamics of Poly(cis-1,4-Isoprene) in 1- and 2-Dimensional Confinement*. S. 95-126, Kapitel 4 in: F. KREMER (Ed.) *Advances in Dielectrics: Dynamics in Confinement*. Springer, 2014.

Sonstige

20. F. KREMER, M. TRESS und E.U. MAPESA: *Broadband Dielectric Spectroscopy Using Nanostructured Electrode Arrangements*. Dielectric Newsletter, 2012.

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich all den Menschen danken, die diese Arbeit ermöglicht und zu ihrem Gelingen beigetragen haben.

- Allen voran gilt mein besonderer Dank Professor Dr. Friedrich Kremer, der mir durch die Aufnahme in seine Arbeitsgruppe überhaupt erst die Möglichkeit für diese Arbeit gegeben hat. Zudem bin ich ihm dankbar für seine vielfältige Unterstützung, sei es durch die Gelegenheiten, Konferenzen zu besuchen und Vorträge zu halten, seinen Rat bei der Veröffentlichung von Fachartikeln und Buchbeiträgen, aber auch die Einblicke in Gutachtertätigkeiten. Auf diese Weise durfte ich bereits viele Erfahrungen im Wissenschaftsbetrieb sammeln.
- Meinem Kollegen Emmanuel U. Mapesa, mit dem ich gerne das Büro geteilt habe, danke ich sehr herzlich für die angenehme und reibungslose Zusammenarbeit bei vielen gemeinsamen Projekten sowie Publikationen.
- Ein weiterer Dank gilt Dr. Michael Erber für die Durchführung und Auswertung der ellipsometrischen Messungen, die er im Rahmen seiner Promotionstätigkeit am Leibnitz-Institut für Polymerforschung, Dresden unternahm und gerne mit mir (und Emmanuel U. Mapesa) teilte, so dass wir diese in sehr erfolgreichen Publikationen bündeln konnten. Außerdem danke ich Dr. Michael Erber und seinem damaligen Betreuer, Dr. Klaus-Jochen Eichhorn, für die Eröffnung der Möglichkeit, mich an einem Buchprojekt zu beteiligen.
- Besonders möchte ich mich auch bei Dr. Manfred Reiche vom Max-Planck-Institut für Mikrostrukturphysik, Halle (an der Saale) für sein Engagement bedanken, die für die präsentierten Experimente unerlässlichen Nanostrukturen mit all seiner Expertise zu verbessern. Erst durch seine Hilfe, waren die Messungen an vereinzelt Polymerketten möglich.
- Meinen Kollegen Wycliffe K. Kipnusu und Wilhelm Kossack danke ich für die Probenherstellung sowie die Durchführung und Auswertung der Infrarot-Spektroskopie-Messungen, die einen maßgeblichen Beitrag zur Interpretation der dielektrischen Messungen lieferten und somit auch zur erfolgreichen Publikation der Ergebnisse. Wilhelm Kossack danke ich zudem für die Hinweise bezüglich der Passagen zur Infrarot-Spektroskopie in dieser Arbeit.
- Unerlässlich bei der täglichen Forschungsarbeit war die tatkräftige Unterstützung von Jörg Reinmuth und Wiktor Skokow bei technischen Problemen jedweder Art.
- Für ihren stete Hilfe und Zuarbeit bei allen organisatorischen Angelegenheiten bedanke ich mich bei Karin Girke, Ines Grünwald (+), Cordula Krause und Kerstin Lohse.
- Außerdem danke ich der gesamten Arbeitsgruppe Molekülphysik für die durchweg freundliche und entspannte Atmosphäre und die allgegenwärtige Hilfsbereitschaft.

- Ein Dank gilt auch Dr. Petra Uhlmann und Dr. Alben Lederer, die mit ihrer umgehenden Bereitschaft, eine GPC-Messung durchzuführen, einen Beitrag zur Publikation der Messungen an vereinzelt Polymerketten geleistet haben.
- Für aufschlussreiche und interessante Diskussionen danke ich Professor Dr. Mark Ediger, Dr. Daniele Cangialosi, Professor Dr. Simone Napolitano, Professor Dr. Christoph Schick, Professor Dr. Andreas Schönhals, Professor Dr. Michael Wübbenhorst.
- Bei Dr. Anatoli Serghei möchte ich mich an dieser Stelle noch einmal dafür bedanken, dass er mich (im Rahmen meiner Diplomarbeit) mit der dielektrischen Spektroskopie vertraut gemacht und an die Thematik von Polymeren in räumlicher Beschränkung herangeführt hat. Außerdem danke ich ihm für die vielen spannenden Diskussionen bei jedem Treffen.
- Ich danke ebenfalls vielen weiteren Menschen, von und mit denen ich im Laufe der vergangenen Jahre lernen durfte. Dies sind unter anderem Dr. Heiko Huth, der mich tatkräftig bei der Benutzung des AC-Kalorimeters unterstützt hat, Dr. Sullivan Vianna, der mit seiner Ausdauer und seinem Scharfsinn eine Bereicherung war. Auch Dr. Huaji Yin, Ignazio Martin-Fabiani, Nils Neubauer und Markus Fuchs danke ich für die Gelegenheit, mein experimentelles Wissen mit ihnen zu teilen und dabei meine Fähigkeiten im Anleiten weiter auszubilden.
- Ebenso gilt mein Dank allen Freunden die mich während dieser anstrengenden, aber sehr schönen Zeit begleitet haben und mir mit Rat und Tat zur Seite standen. Besonders möchte ich hier die gemeinsamen Mittagessen mit Alexander Jäger und Hermann Klinghammer erwähnen, die mit Gesprächen über allerlei physikalische und nicht-physikalische sowie spannende und unterhaltsame Themen meinen Horizont erweiterten.
- Für den körperlichen Ausgleich durch viele schweißtreibende Stunden und besonders ihre unnachahmliche Motivation zur Verbesserung danke ich Andre Fuhr und Katharina Wagner.
- Meinen Eltern danke ich zutiefst für die fortwährende Unterstützung und den Rückhalt, den sie mir schon all die Jahre geben, was weit über die kritische Korrektur des Manuskripts hinaus zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen hat.
- Ganz besonders danke ich meiner Freundin, Franziska Sebastian, für all die schönen gemeinsamen Stunden, aber auch für ihre Geduld und ihr Verständnis während dieser nicht immer leichten Zeit und dafür, dass sie immer an meiner Seite ist.

Vielen Dank!

Selbstständigkeitserklärung

Hiermit erkläre ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und ohne unerlaubte Hilfe verfasst habe. Ich habe keine anderen als im Literaturverzeichnis angeführten Quellen benutzt und sämtliche Textstellen, die wörtlich oder sinngemäß aus veröffentlichten oder unveröffentlichten Schriften entnommen wurden sowie alle Angaben, die auf mündlichen Auskünften beruhen, als solche kenntlich gemacht. Alle von anderen Personen bereitgestellten Materialien und erbrachten Dienstleistungen sind als solche gekennzeichnet. Weitere Personen waren bei der geistigen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt und haben keine geldwerten Leistungen für Arbeiten im Zusammenhang mit der Dissertation erhalten, insbesondere wurde nicht die Hilfe eines Promotionsberaters in Anspruch genommen. Die vorliegende Arbeit wurde weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder in ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde zum Zwecke einer Promotion oder eines anderen Prüfungsverfahrens vorgelegt und in ihrer Gesamtheit nicht veröffentlicht. Ich versichere, dass keine erfolglosen Prüfungsversuche stattgefunden haben.

Leipzig, den 08. Juli 2014