

Polymer-Metall-Nanokomposite nahe der Perkolationsschwelle für sensorische Anwendungen

Dissertation
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften
(Dr.-Ing.)
der Technischen Fakultät
der Christian Albrechts-Universität zu Kiel

vorgelegt von

Christian Hanisch

Kiel 2009

1. Gutachter

.....Prof. F. Faupel

2. Gutachter

.....Prof. L. Kienle

Datum der mündlichen Prüfung

.....19.05.2009

1	Einleitung	1
2	Theorie	4
2.1	<i>Polymere</i>	4
2.2	<i>Glasübergangstemperatur</i>	6
2.2.1	Volumenänderungen.....	6
2.2.2	Glasübergang in dünnen thermoplastischen Filmen.....	8
2.2.3	Glasübergang an der Oberfläche.....	9
2.3	<i>Thermisches Einbetten von Metallclustern in Polymeren</i>	10
2.4	<i>Perkolation</i>	11
2.5	<i>Elektrische Eigenschaften der Nanokomposite</i>	14
2.5.1	Tunneleffekt.....	16
2.5.1.1	Thermisch aktivierte Tunnelprozesse.....	18
2.5.2	Elektrischer Durchschlag.....	20
2.6	<i>Wechselwirkung zwischen Polymeren und Lösungsmitteln</i>	21
2.6.1	Sorption.....	22
2.6.2	Diffusion und Permeation.....	24
2.6.3	Polymerquellung.....	25
2.6.3.1	Polymere oberhalb T_g	28
2.6.3.2	Polymere unterhalb T_g	28
2.6.3.3	Teilkristalline Polymere.....	32
2.6.4	Lösen von Polymeren.....	33
2.7	<i>Optisch schaltbare Moleküle</i>	34
2.7.1	Azobenzol.....	34
2.7.2	Kristallisation von Azobenzolmolekülen.....	37
2.8	<i>Optische Eigenschaften der Nanokomposite</i>	38
3	Schichterzeugung	43
3.1	<i>Spin-Coating</i>	43
3.1.1	Drop-Coating.....	46
3.2	<i>Thermisches Verdampfen</i>	47
3.2.1	Metallisierung von Polymeren.....	53
3.3	<i>Kathodenzerstäubung</i>	54
4	Analysemethoden	56
4.1	<i>Profilometrie</i>	56
4.2	<i>Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)</i>	56
4.3	<i>Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)</i>	57
4.4	<i>Elektronenanregungsspektroskopie (UV-Vis)</i>	59
4.5	<i>Quarzmikrowaage</i>	61
5	Experimentelles	64
5.1	<i>Materialien</i>	64
5.1.1	Substratmaterialien.....	64
5.1.2	Dünnschichtmaterialien.....	64
5.2	<i>Probenherstellung</i>	67
5.2.1	Spin-Coating.....	67
5.2.2	Drop-Coating.....	68
5.2.3	Thermisches Verdampfen.....	69
5.2.4	Sputtern.....	75

II Inhaltsverzeichnis

5.2.5	Temperaturbehandlungen der Komposite.....	75
5.2.6	Ionenbehandlung der Polymeroberflächen.....	76
5.3	<i>Probencharakterisierung</i>	77
5.3.1	Sensoren für organische Dämpfe.....	77
5.3.2	Optoelektronische Untersuchungen.....	79
6	Sensoren für flüchtige organische Verbindungen.....	83
6.1	<i>Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Goldbedeckung</i>	83
6.2	<i>Ansprechverhalten der Sensoren</i>	84
6.3	<i>Morphologie der Komposite</i>	86
6.4	<i>Ansprechzeit</i>	92
6.5	<i>Reproduzierbarkeit der Messergebnisse</i>	95
6.6	<i>Signalabhängigkeiten</i>	99
6.6.1	Schichtdickenabhängigkeit.....	99
6.6.2	Dampfdruckabhängigkeit.....	101
6.6.3	Detektion von Spurenelementen.....	105
6.7	<i>Sensorempfindlichkeiten</i>	107
6.8	<i>Vergleich zwischen zwei- und dreidimensionalen Clusterverteilungen</i>	113
7	Voruntersuchungen an molekularen Schaltern.....	117
7.1	<i>Optische Eigenschaften der Komposite</i>	117
7.1.1	Mischbarkeit von Polymeren und Molekülen.....	117
7.1.2	Zeitabhängigkeit der Umschaltvorgänge.....	123
7.1.3	Thermisches Verdampfen von Chromophoren.....	132
7.2	<i>Einfluss der Metallcluster auf die optischen Eigenschaften</i>	138
7.2.1	Einfluss von Chrom auf die Clustermorphologie und das Perkulationsverhalten.....	142
7.2.2	Einfluss des Isomerisationszustandes der Chromophore auf die Goldadsorption.....	145
7.3	<i>Stabilität der elektrischen Eigenschaften</i>	148
7.4	<i>Lichtinduzierte Änderungen der elektrischen Eigenschaften</i>	155
7.4.1	Schalten der elektrischen Eigenschaften in quasi-zweidimensionalen Kompositen.....	155
7.4.2	Schalten der elektrischen Eigenschaften in dreidimensionalen Kompositen.....	166
8	Zusammenfassung und Ausblick.....	168
	Literaturverzeichnis.....	173
	Liste der eigenen Publikationen.....	185
	Danksagung.....	187
	Anhang A: Tunneleffekt.....	189
	Anhang B: Azobenzolderivate.....	194
	<i>Azoaromaten des Azobenzol-Typs.....</i>	<i>194</i>
	<i>Azoaromaten des Aminoazobenzol-Typs.....</i>	<i>196</i>
	<i>Azoaromaten des Pseudostilben-Typs.....</i>	<i>196</i>
	Anhang C: Synthese der Azobenzolmoleküle.....	198
	<i>4,4'-Azobenzoldicarbonsäuredioctylester.....</i>	<i>198</i>
	<i>4'-Hexyl-4-octoxyazobenzol.....</i>	<i>199</i>

<i>(4'-Hexyl-phenyl)-[4(propyl-butoxy)-phenyl]-Diazen</i>	200
---	-----

1 Einleitung

Die Verwendung von Nanokompositen bestehend aus fein verteilten Metallpartikeln in einer dielektrischen Matrix ist aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften in den letzten Jahren von besonderem Interesse in der Forschung. Die Eigenschaften dieser kombinierten Materialien werden schon seit dem Mittelalter genutzt, zum Beispiel für die Färbung von Kirchenfenstern. Allerdings ist erst mit Beginn des letzten Jahrhunderts begonnen worden Theorien über den Zusammenhang der Materialeigenschaften und den lange bekannten Effekten aufzustellen [Mie1908]. Aber nicht nur für den optischen Bereich sind Nanokomposite eine interessante Möglichkeit für zukünftige Anwendungen. Diese beruhen maßgeblich auf dem unterschiedlichen Verhalten des Dielektrikums und der metallischen Komponente. Ein wichtiges Beispiel dafür ist die elektrische Leitfähigkeit des Materials, welches sich an der sogenannten Perkolationschwelle schlagartig ändert. Ab diesem Punkt dominiert die metallische Komponente die Leitfähigkeit des Materials und löst die halbleitende oder isolierende Matrix ab. Dieser Effekt kann auf verschiedene Arten ausgenutzt werden. Zum einen kann man so einen hohen Volumenanteil magnetischen Materials in einer isolierenden Polymermatrix unterbringen, wobei die magnetischen Partikel alle so klein sind, dass Verluste durch Wirbelströme ausgeschlossen oder zumindest stark vermindert werden können. Auf diese Art können sich in Zukunft Hochfrequenzbauteile realisieren lassen, wie sie z.B. in der Mobilfunktechnik benötigt werden [Greve2006]. Besonders durch die Verwendung von Polymeren lassen sich durch deren spezielle Eigenschaften wie die geringe Dichte, ihre chemische Beständigkeit und ihr Verhalten gegenüber Lösungsmitteln vielfältige Anwendungen finden. Neben optischen [Caseri2000] und elektrischen [Ajayan2003] Anwendungen finden solche Nanokomposite aber auch Anwendung als Schutzschichten gegen Abrieb [Sawyer2003] und als Datenspeicher [Ouyang2004]. Von besonderem Interesse für diese Arbeit ist allerdings die Fähigkeit des Polymers, bei Kontakt zu Lösungsmitteln aufzuquellen und somit eine Volumenänderung herbeizuführen, welche sich auch auf im oder auf dem Polymer verteilte Metallnanocluster auswirkt. Dadurch ist es möglich, durch gezieltes Design der Komposite, Sensoren zu entwerfen, welche auf den Kontakt zu Lösungsmitteldämpfen mit einer Änderung der elektrischen Leitfähigkeit des Komposites reagieren. Diese Art Sensoren können für die allgemeine Überwachung der Luftbeschaffenheit ebenso verwendet werden, wie für spezielle sicherheitsrelevante Anwendungen in der Medizin, der Raumfahrttechnik oder in Laboratorien. Die Entwicklung solcher Sensoren bestehend aus Metall-Polymer Nanokompositen ist eine der Hauptaufgaben dieser Arbeit gewesen und beinhaltet

auch die Optimierung der Komposite bezüglich der Selektivität und Sensitivität gegenüber diversen organischen Lösungsmitteldämpfen.

In der Literatur gibt es zahlreiche Beispiele für Sensoren flüchtiger organischer Stoffe. Die Ansätze der anderen Arbeitsgruppen sind vielfältig, wie z.B. die Verwendung leitfähiger Polymere, in welchen sich durch die Aufnahme von Lösungsmitteldämpfen die Elektronendichte und damit die Leitfähigkeit ändern [Albert2000]. Einige Arbeiten berichten über die Verwendung von isolierenden Polymermatrizen, welche mit Ruß (engl. *carbon black*) [Severin2000] [Ryan2004] oder Polypyrol [Freund1995] als leitfähige Komponente zum Teil auch an der Perkolationschwelle gefüllt [Lundberg1986] waren. Andere Ansätze zur Detektion flüchtiger organischer Komponenten sind die Verwendung von Quarzmikrowaagen, welche durch eine Änderung der Schwingfrequenz auf die Massenaufnahme reagieren [McGill2000] [Natale2003], oder Sensoren, bestehend aus einem Netzwerk einwandiger Kohlenstoffnanoröhren, welche durch den Kontakt zu den Dämpfen ihre dielektrischen Eigenschaften und damit ihre Kapazität, ändern [Snow2005]. Auch die Anwendung von halbleitenden Metalloxiden für die Detektion organischer Gase wurde bereits untersucht [Jie2006] [Aifan2006]. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet wurden allerdings durch die Kombination von metallischen Nanopartikeln mit organischen Materialien durchgeführt. Diese Ansätze beruhen zu großen Teilen auf nasschemisch hergestellten Sensoren, in welchen Goldnanopartikel durch komplexe Moleküle, meist Alkanthiol [Zhang2002] [Grate2003], oder Polymere [Katz2004] [Cioffi2003] im Komposit stabilisiert werden.

Die Besonderheit des Ansatzes der vorliegenden Arbeit ist es, die metallische Komponente ausschließlich auf der Oberfläche abzuschneiden, und durch die Verwendung von Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung auf nasschemische Methoden und damit einen Großteil der anfallenden Abfälle zu verzichten. Dieser quasi-zweidimensionale Ansatz ist neu, und wurde meines Wissens noch nicht in der Literatur erwähnt.

Zentrale Punkte dieser Arbeit sind die Entwicklung eines Komposites, welches eine gute Sensitivität und Selektivität gegenüber flüchtigen organischen Verbindungen aufweist. Dazu gehören die Auswahl der geeigneten Materialien, sowie die Kontrolle des Metallwachstums auf der Polymeroberfläche und die systematische Untersuchung der hergestellten Komposite in ihrem Verhalten gegenüber den Testdämpfen. Grundsätzliche Arbeiten zur Geometrie der Komposite und zur Optimierung der Clustermorphologie sowie erste Tests zur Sensoranwendung wurden unter meiner Mitbetreuung im Rahmen einer Masterarbeit auch von Amit Kulkarni [Kulkarni2006] durchgeführt. Detaillierte Untersuchungen zur Druck- und

Schichtdickenabhängigkeit wurden ebenfalls in einer von mir mit angeleiteten Masterarbeit von Na Ni [Ni2007] durchgeführt.

Der zweite Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit einer Erweiterung des für die Gassensoren entwickelten Systems durch azobenzolhaltige Moleküle in der Polymermatrix. Dadurch sollen Sensoren geschaffen werden, welche definierte Wellenlängen besonders im UV-Bereich detektieren können. Das Sensorsignal soll auch hier wieder von einer Änderung der Metallclustermorphologie herrühren, welche in diesem Fall von der Konformationsänderung der Moleküle stammt und nicht von der Aufnahme von Gasmolekülen. Diese Arbeit ist Teil des Sonderforschungsbereiches 677-Funktion durch Schalten, welcher sich grundsätzlich mit lichtgetriebenen Funktionen chromophorhaltiger Moleküle beschäftigt. Die Idee dieser Sensoren beruht auf der Eigenschaft der Azobenzole zu photoisomerisieren [Irie2000] [Sekkat2002] [Natansohn1999]. Durch die Aufnahme von Lichtquanten definierter Energie kann man zwischen der *cis*- und der *trans*-Form schalten, was zu einer Volumenänderung führen kann. In festen Filmen ist bereits von der Gruppe um Ikeda eindrucksvoll nachgewiesen worden, dass Polymere, welche Azobenzole enthalten, durch Photoisomerisation zu makroskopischen Bewegungen in der Lage sind [Yu2003] [Ikeda2003]. Weitere Untersuchungen zu den mechanischen Eigenschaften solcher Verbindungen unter Beleuchtung sind von Barrett et al. [Barrett2007] und Yager [Yager2006] zusammengefasst worden. Die Aufgabe in dieser Arbeit bestand darin, grundsätzlich zu untersuchen, ob das Schaltverhalten von azobenzolhaltigen Molekülen welche in einer Polymermatrix gelöst sind, in einem Festkörper bestehen bleibt, und ob deren Änderung der makroskopischen Eigenschaften ausreicht, um ein detektierbares Sensorsignal zu erreichen. Hierzu wurden, auch im Rahmen der von mir mit betreuten Diplomarbeit von Christina Pakula [Pakula2008], mikroskopische und spektroskopische Versuche durchgeführt, die das Schaltverhalten der Moleküle in Abhängigkeit von Konzentration und Schichtdicke untersuchten. Zusätzlich wurden zeitaufgelöste Messungen durchgeführt, um die Schaltgeschwindigkeiten in Abhängigkeit der Beleuchtungsstärke verstehen zu können. Im Anschluss an diese grundsätzlichen Untersuchungen wurden Untersuchungen zum Einfluss von Edelmetallclustern auf der Oberfläche der organischen Filme auf das Schaltverhalten durchgeführt. Auch hierzu wurde von mir eine Diplomarbeit mit betreut, welche von Sonja Carolin Schulz [Schulz2008] durchgeführt wurde. Neben Untersuchungen zum Clusterwachstum wurden auch erste Versuche durchgeführt, in welchen die Eignung derartiger Komposite als Sensoren für definierte Wellenlängen, oder als lichtgetriebene Schalter im Ansatz untersuchen sollten.

2 Theorie

2.1 Polymere

Polymere bestehen in der Regel aus einfachen organischen makromolekularen Verbindungen, welche wiederum aus einer Aneinanderreihung einzelner immer gleicher Atome oder Moleküle bestehen, welche untereinander durch kovalente Bindungen verbunden sind [Young1996], [McCrum2002]. Die Makromoleküle entstehen dabei durch verschiedene Arten von Polymerisationsmechanismen aus den einzelnen Monomeren, welche in drei Gruppen unterschieden werden. Diese Gruppen sind die Polymerisation (z.B. durch radikalische oder ionische Polymerisation), die Polykondensation, welche eine Stufenreaktion mit Abspaltung von Abgangsmolekülen (meistens Wasser oder Alkohole) bei der Bildung der Makromoleküle beschreibt und die Polyaddition, welche ebenfalls eine Stufenreaktion zur Polymerbildung beschreibt, allerdings ohne die Abspaltung von Abgangsmolekülen [Ehrenstein1999].

Die Strukturen der so entstandenen Polymere können in drei Kategorien eingeteilt werden. Man unterscheidet dabei zwischen linearen, verzweigten und vernetzten Polymeren. Die linearen Polymere sind dabei eine einfache Aneinanderreihung von Monomeren, welche in mehr oder weniger regelmäßigen Abständen Substituenten aufweisen, welche von der Hauptkette abzweigen. Sind diese Substituenten im chemischen Aufbau mit der Hauptkette identisch, spricht man von verzweigten Polymeren. Von vernetzten Polymeren spricht man dann, wenn die einzelnen Makromoleküle untereinander nicht physikalisch, sondern chemisch verbunden sind. Schematisch ist diese Einteilung in Abbildung 2.1 zu sehen.

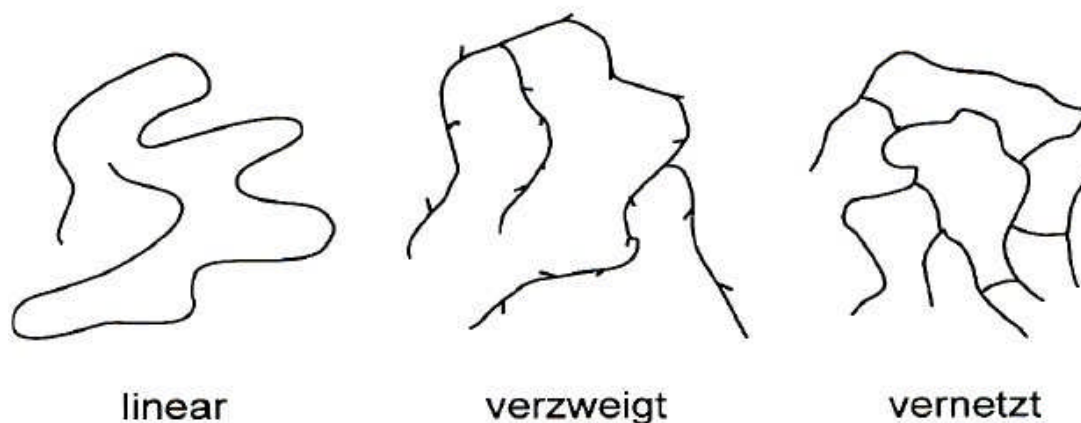


Abbildung 2.1 Schematische Darstellung linearer, verzweigter und vernetzter Polymere [Ehrenstein1999].

Basierend auf ihrer Struktur (linear, verzweigt oder vernetzt), werden Polymere in die drei übergeordneten Klassen der Thermoplaste, der Elastomere und der Duroplaste eingeteilt, welche in Abbildung 2.2 dargestellt sind.

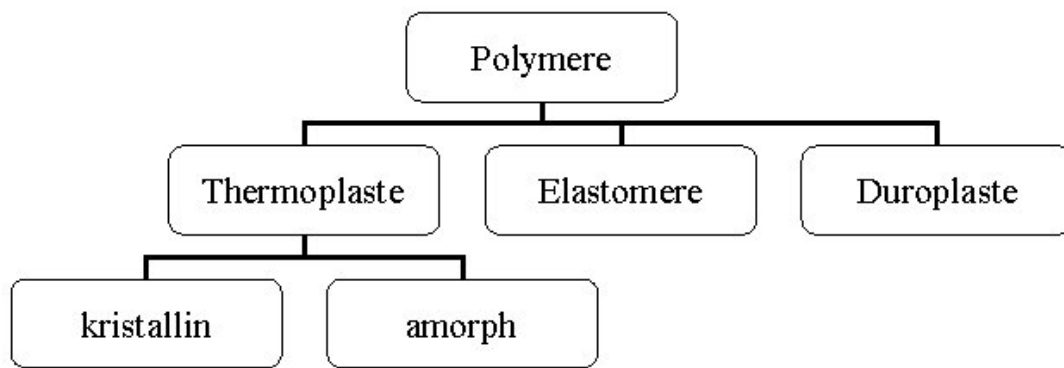


Abbildung 2.2 Klassifikation von Polymeren [Young1996].

Elastomere sind leicht vernetzte Polymere, welche sich dadurch auszeichnen, dass sie sich auf ein Vielfaches ihrer Länge ausdehnen lassen, und nach Aufhebung der dafür aufgewendeten Spannung sehr schnell ihre Ausgangsform wieder einnehmen. Duroplaste weisen einen hohen Grad an Vernetzungen auf. Dies macht sie zu steifen Materialien, in denen eine Kettenbewegung nahezu komplett unterdrückt wird. Diese Polymere degradieren bei Zuführung von Wärme, bevor der Schmelzpunkt des Materials erreicht wird. Ebenso wie Elastomere, kann die Form der Duroplaste nach der Herstellung nicht mehr beeinflusst werden.

Da in meiner Arbeit eine gewisse Fließfähigkeit der Polymere benötigt wurde, habe ich mich auf Polymere aus der Klasse der Thermoplasten beschränkt, welche hier näher beschrieben werden sollen. Auf Duroplaste und Elastomere hingegen, soll hier nicht näher eingegangen werden, da sie in diversen Lehrbüchern sehr gut beschrieben sind.

Thermoplaste sind lineare oder verzweigte Polymere, welche bei tiefen Temperaturen hart und spröde sind. Durch die Zuführung von Wärme erweichen diese Polymere wodurch sie leicht formbar werden. Dieser Erweichungsprozess ist reversibel, da die Polymere bei Abkühlung wieder erstarren und somit ihre vorherigen Eigenschaften wieder einnehmen. Wie in Abbildung 2.2 bereits gezeigt, werden Thermoplaste in amorphe und teilkristalline Polymere unterteilt. Die Zuordnung der Polymere hängt dabei von ihren Substituenten ab. Sind im Polymer viele, großvolumige Substituenten vorhanden, kann sich kein kristalliner Bereich ausbilden, und das Polymer ist komplett amorph. Ist das Polymer dagegen sehr linear aufgebaut, können sich die Polymerketten sehr dicht aneinander anlagern, was zur Ausbildung kristalliner Strukturen führt. Diese kristallinen Bereiche sind allerdings immer mikroskopisch klein, da die hohe Verdrehung der Polymerketten in sich selbst eine großflächige Kristallisation verhindert. Die kristallinen Teile der Thermoplasten weisen demzufolge auch einen definierten Schmelzbereich auf, welcher von den unterschiedlichen Kristallgrößen abhängt, wohingegen die amorphen Bereiche eine so

genannte Glasübergangstemperatur aufweisen (T_g), bei welcher die Polymere von dem glasartigen Zustand in einen gummielastischen Zustand übergehen, in welchem sich die vorher "eingefrorenen" Polymerketten gegeneinander verschieben lassen [Young1996], [Ehrenstein1999]. Die Glasübergangstemperatur wird im nächsten Kapitel detailliert besprochen.

2.2 Glasübergangstemperatur

In diesem Kapitel soll kurz auf die allgemeinen Eigenschaften des Glasübergangs von Polymeren eingegangen werden. Größeres Augenmerk soll dabei auf die Besonderheiten des Glasübergangs in dünnen Filmen und an der Oberfläche von Polymeren gelegt werden.

2.2.1 Volumenänderungen

Der Glasübergang beschreibt einen Übergang zwischen der Schmelze bzw. der unterkühlten Schmelze und dem Glaszustand. Dabei handelt es sich allerdings nicht um einen Phasenübergang nach Ehrenfest, welcher den Übergang von einer Gleichgewichtsphase in eine andere beschreibt. Dies ist beim Glasübergang nicht der Fall, da der Glaszustand immer von der Vorgeschichte des Materials abhängt, wie zum Beispiel der Kühlrate, und sich demzufolge nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet. Ansonsten weist der Glasübergang die Merkmale eines Phasenübergangs 2.Ordnung auf.

Die genaue Glasübergangstemperatur selbst ist keine exakte Temperatur, sondern hängt maßgeblich von der Abkühl- oder Heizrate ab. In Abbildung 2.3 ist die Abhängigkeit des Volumens von zwei unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze gezeigt. Die Änderung der Steigung beschreibt dabei den Glasübergang. Man sieht, dass bei höheren Kühlraten mehr freies Volumen im Polymer eingeschlossen wird als bei niedrigeren Kühlraten, was die Abhängigkeit der Glastemperatur von der Abkühlgeschwindigkeit bedingt.

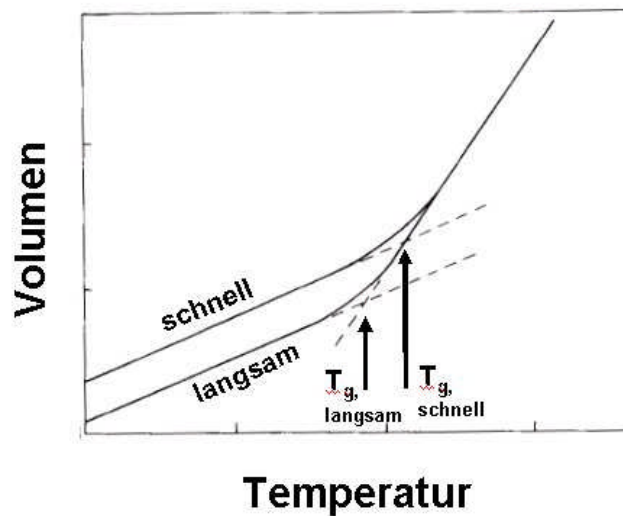


Abbildung 2.3 Abhängigkeit der Glasübergangstemperatur von der Abkühlgeschwindigkeit [nach Young1991].

Zur Verdeutlichung der einzelnen viskosen Bereiche in einem Polymer kann die Änderung des Elastizitätsmoduls mit der Temperatur herangezogen werden. Dies ist in Abbildung 2.4 beispielhaft für Polystyrol gezeigt.

Bei der Auftragung des logarithmischen E-Moduls über die Temperatur lassen sich fünf Bereiche erkennen. Im Anfangsbereich zwischen A und B ist der E-Modul nahezu konstant. Dies beschreibt den Zustand unterhalb der Glasübergangstemperatur, in welchem die Molekülketten als eingefroren betrachtet werden können. Dies entspricht dem so genannten glasartigen Zustand. Im Bereich der Aufweichung (B-C) kann man einen starken Abfall des E-Moduls über mehrere Größenordnungen beobachten. Dieser Bereich des Graphen beschreibt den Glasübergang, in welchem sich das Verhalten des Polymers als lederartig beschreiben lässt. Bei einer weiteren Erhöhung der Temperatur erreicht das Polymer einen gummielastischen Zustand (C-D). Führt man weiter Wärme zu, steigt die Beweglichkeit der Moleküle so stark an, dass sie sich relativ zueinander bewegen können und somit zunächst viskoelastisches (D-E) und dann rein viskoses (E-F) Verhalten zeigen.

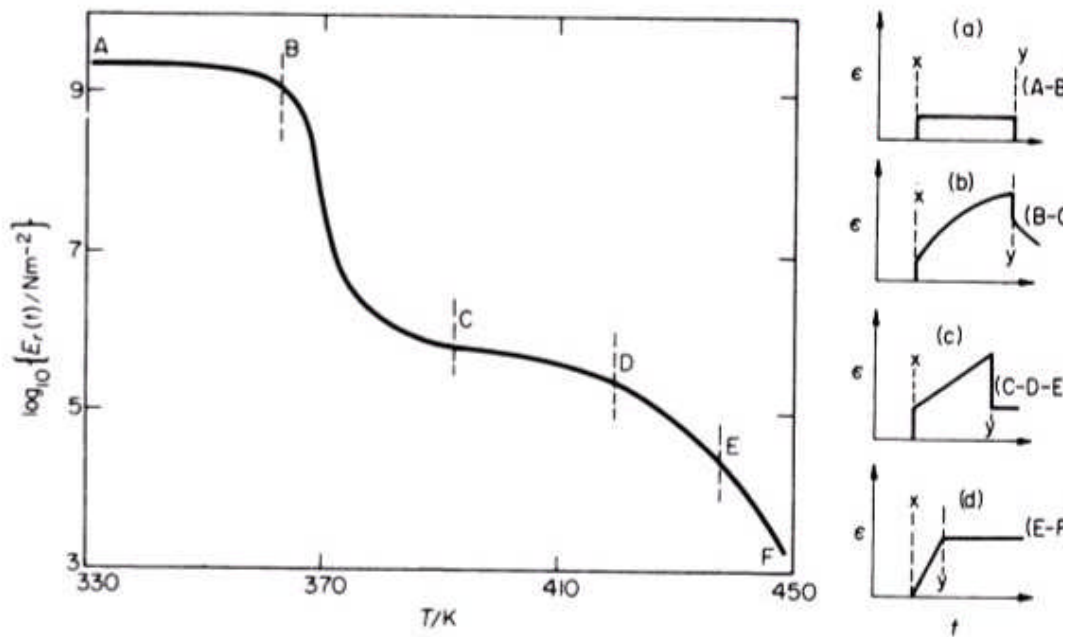


Abbildung 2.4 Elastizitätsmodul für Polystyrol als Funktion der Temperatur. An der Seite dargestellt sind die Dehnungs- Zeit- Diagramme für die angegebenen Bereiche bei konstanter Spannung [Ericksen2005].

2.2.2 Glasübergang in dünnen thermoplastischen Filmen

Das dynamische Verhalten dünner Polymerfilme im Bereich des doppelten Gyrationradius unterscheidet sich von dem der massiven Polymerschichten. Die Artikel von Forrest et al. [Forrest2001], [Forrest2002] liefern eine gute Übersicht zu diesem Gebiet. Untersuchungen von Reiter et al. [Reiter1993] zeigten erstmals eine Erhöhung der Mobilität dünner Polystyrolfilme. Darauf folgende systematische ellipsometrische Untersuchungen der thermischen Ausdehnung dünner Polystyrolfilme wurden von Keddie et al. zur Bestimmung der T_g verwendet [Keddie94], [Keddie94a]. Aus diesen Untersuchungen wurde folgende empirische Abhängigkeit der Glas temperatur in dünnen Filmen entwickelt:

$$T_g = T_g^{bulk} \left[1 - \frac{a^\delta}{h} \right] \quad (2.1)$$

mit $a=3,2$ nm und $\delta=1,8$. Diese Abhängigkeit wurde von mehreren Gruppen mit unterschiedlichen Methoden, darunter auch Simulationen, bestätigt [Forrest2001], [Fuako2001], [Zhao2000], [Tsui2001], [Masson2002], [Torres2000], [Varnik2002]. Am besten beschreibt ein Schichtmodell [Forrest 2002] dieses Phänomen, bei dem davon ausgegangen wird, dass Polymerfilme eine oberflächennahe Schicht besitzen, in welcher die Kettenbeweglichkeit erhöht ist. Mit sinkender Schichtdicke steigt der Einfluss dieser Oberflächenschicht auf das Verhalten des gesamten Films. Besonders deutlich wird dies bei Untersuchungen an freistehenden Filmen, bei welchen eine

verstärkte Erniedrigung der T_g beobachtet wurde, welche einem substratgestützten Film mit ca. der Hälfte der Schichtdicke entsprach [Dalnoki-Verres2000], [Dalnoki-Verres2001], [Mattsson2000].

Die Erniedrigung der T_g -Werte wurde allerdings nur dann beobachtet, wenn die Wechselwirkungen zwischen Substrat und Polymerfilm gering sind. Bei starken Wechselwirkungen dagegen, wurden auch Erhöhungen der T_g -Werte gemessen, welche sich auf eben diese starken Wechselwirkungen, wie z.B. Wasserstoffbrückenbindungen, zurückführen lassen [Forrest1997].

2.2.3 Glasübergang an der Oberfläche

Als Ursache für die in Kapitel 2.2.2 erwähnte höhere Kettenbeweglichkeit an der Oberfläche von Polymerfilmen werden zwei Möglichkeiten diskutiert. Zum einen kann eine mögliche Segregation von Kettenenden an der Oberfläche dazu führen, dass an der Oberfläche ein, im Vergleich zum Rest des Filmes, erhöhtes freies Volumen vorhanden ist, welches eine höhere Beweglichkeit der Ketten zur Folge hätte [Mayer1994]. Dieses Phänomen wäre stark vom Molekulargewicht des Polymers abhängig. Die zweite diskutierte Möglichkeit ist darin begründet, dass die Kettenteile an der Oberfläche einen höheren Bewegungsfreiheitsgrad besitzen als die anderen Kettenteile des Polymers. Dieser Effekt hätte im Gegensatz zum vorherigen nur eine sehr begrenzte Abhängigkeit vom Molekulargewicht des Polymers und konnte in Simulationen sowohl für Polymere [Doruker1999] als auch für metallische Gläser [Böddeker1999] bestätigt werden.

Neben den Simulationen gibt es auch eine große Anzahl experimenteller Methoden, um die Dynamik des oberflächennahen Bereiches zu charakterisieren. Diese Methoden lassen sich in drei übergeordnete Bereiche einteilen.

Der Großteil der Arbeiten bezieht sich auf Messungen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) in unterschiedlichen Modi [Kajiyama1997], [Satomi1999], [Tanaka2002], [Tanaka2003], [Ge2000], [Pu2001], [Bliznyuk2002], [Fischer2002]. Diese Messungen kommen zu keinem einheitlichen Ergebnis, und auch die Diskussion, ob sich durch Nutzung des AFMs eher Volumen- oder Oberflächeneigenschaften abbilden lassen, ist noch nicht abgeschlossen.

Ein weiterer Ansatz beobachtet die Änderungen induzierter Rauigkeit oder Orientierung an der Oberfläche mit steigender Temperatur.

Die dritte Gruppe von Untersuchungen bezieht sich auf das Einsinkverhalten von Partikeln auf der Polymeroberfläche. Da für das Einsinken der Partikel eine erhöhte Kettenmobilität unabdingbar ist, kann man über das Einsinken eine Aussage über T_g an der Polymeroberfläche treffen [Johannsmann2002], [Ericksen2004], [Dolgnier2008].

Dieser dritte Ansatz wird in dieser Arbeit verwendet, um die Morphologie nanoskopischer Goldcluster auf Polymeroberflächen durch Einsinken in diese für die verwendeten Temperaturbereiche zu stabilisieren. Die Gründe für das Einsinken der Cluster in den Polymerfilm werden im folgenden Kapitel beschrieben.

2.3 Thermisches Einbetten von Metallclustern in Polymeren

Wie im Kapitel über die Metallisierung von Polymeren noch ausführlich beschrieben wird, bilden Edelmetalle auf der Oberfläche von Polymeren aus Gründen der Energieminimierung Cluster, da dies in diesem System aus mobiler Phase (Metall) und stationärer Phase (Polymer) thermodynamisch am günstigsten ist. Unterhalb der Glas temperatur kann das Polymer selbst nicht durch Formänderungen bzw. Fließen zur Energieminimierung beitragen.

Erhöht man die Temperatur nach der Abscheidung des Metalls über T_g wechseln die Voraussetzungen des Systems. In diesem Temperaturbereich bildet das Polymer die mobile Phase, während das Edelmetall, bei Vernachlässigung einer möglichen Clusterkoaleszenz, die stationäre Phase bildet.

Generell gilt weiterhin die Ungleichung

$$\gamma_m > \gamma_p + \gamma_{mp} \quad (2.2)$$

so lange die Oberflächenenergie des Metalls γ_m größer ist als die des Polymers γ_p zusammen mit der Grenzflächenenergie zwischen den beiden Materialien γ_{mp} . Ist diese Ungleichung erfüllt, muss das Polymer aus thermodynamischen Gründen das Metall benetzen, um die Oberflächenenergie zu minimieren.

Um die Einbettbedingungen genauer zu bestimmen, ist eine genauere Betrachtung der Oberflächen- und Grenzflächenenergien notwendig. Hierbei teilt sich die Oberflächenenergie des Metalls auf, in einen metallischen Anteil und einen Dispersionsanteil.

$$\gamma_m = \gamma_m^m + \gamma_m^d \quad (2.3)$$

Polymere besitzen offensichtlich keinen metallischen Anteil, und auch der polare Anteil der in dieser Arbeit verwendeten Polymere ist so gering, dass er vernachlässigt werden kann, so dass die Oberflächenenergie des Polymers nur den polymeren Anteil besitzt.

Für die Grenzflächenenergie lässt sich nach [Fowkes1964] folgende Abschätzung treffen:

$$\gamma_{mp} = \gamma_m + \gamma_p - 2\sqrt{\gamma_m^d \gamma_p} \quad (2.4)$$

Setzt man die Gleichungen (2.3) und (2.4) in die Ungleichung (2.2) ein, so ergibt sich als Bedingung für die Clustereinbettung:

$$\gamma_m^d > \gamma_p \quad (2.5)$$

Für das System aus Edelmetall und Polymer ist es also demnach thermodynamisch am günstigsten, wenn die freie Metalloberfläche durch eine Umhüllung durch das Polymer minimiert wird, wobei gleichzeitig die Metall-Polymer-Grenzfläche und die freie Polymeroberfläche vergrößert werden.

Die Oberflächenenergien der in dieser Arbeit verwendeten Polymere PS, PMMA, Nylon 6 und BPA-PC (Bisphenol-A-Polycarbonat) betragen ca. 35 mJ/m² (PS und PMMA), 54 mJ/m² (Nylon-6) und 46 mJ/m² (BPA-PC) [Packham2005], [Forrest2002], [Dumitrascu2006]. Der Dispersionsanteil der Oberflächenenergie eines Metalls lässt sich unter Kenntnis der Hamakerkonstanten A_m [Hamaker1937], welche die Kraft zwischen zwei Teilchen beschreibt, zwischen denen van-der-Waals-Kräfte wirken, und des Atomradius r_A wie folgt abschätzen:

$$\gamma_m^d = \frac{A_m}{24\pi r_A^2} \quad (2.6)$$

Die Hamakerkonstante von Gold beträgt 4×10^{-19} J [Parsegian1981] bei einem Atomradius von 0,144 nm. Daraus ergibt sich für den Dispersionsanteil der Oberflächenenergie ein Wert von $\gamma_{Au}^d = 255 \text{ mJ/m}^2$. Für die verwendeten Kombinationen von Gold und Polymer ist also die Ungleichung (2.5) erfüllt, so dass bei einer Erwärmung über T_g die Cluster vollständig eingebettet werden.

2.4 Perkolation

In dieser Arbeit bezieht sich der Begriff Perkolation ausschließlich auf die Änderungen der Compositeigenschaften durch die Änderung der Abstände der metallischen Nanocluster in bzw. auf den Polymerfilmen. In der Theorie ist die Perkolation aber nicht auf Metall-Isolator-Systeme oder die elektrischen Eigenschaften dieser Systeme beschränkt. Das wichtigste Merkmal der Perkolation ist eine plötzliche, scharfe Änderung der Eigenschaften des untersuchten Systems.

Um diese Systeme zu beschreiben, bedient man sich so genannter Cluster, wobei damit nicht die Metallcluster in einem Polymersystem gemeint sein müssen, wie sie in dieser Arbeit untersucht worden sind. Die ersten Untersuchungen auf dem Gebiet der Perkolation wurden zum Verständnis der Polymerisation durchgeführt. In dieser Arbeit wurde beschrieben, wie sich aus einzelnen Molekülen durch die Ausbildung immer neuer chemischer Bindungen ganze Netzwerke durch das System entstehen, was zur Gelierung führt. Durch computergestützte Berechnungen und

Simulationen kann die Perkolationstheorie in sehr unterschiedlichen Bereichen angewendet werden, wie z.B. die Waldbrandforschung (Wie dicht können Bäume beieinander stehen, ohne dass ein ausbrechendes Feuer den gesamten Wald vernichtet?) oder auch der auch heutzutage immer noch wirtschaftlich sehr wichtigen Ölförderung (Sind die im Gestein enthaltenen Ölreservoirs miteinander verbunden, oder muss man für jedes Kleinstfeld einzeln erschließen?).

In der Theorie wird zunächst ein Gitter beliebiger Größe definiert. Der Einfachheit halber wird zunächst ein zweidimensionales Gitter verwendet. In einer Einführung in die Perkolationstheorie gibt Stauffer [Stauffer1995] folgende Definition: "Jeder Platz eines sehr großen Gitters ist mit einer Wahrscheinlichkeit p zufällig besetzt, unabhängig von seinen Nachbarn. Perkolationstheorie handelt von den Clustern, die sich so bilden, d.h. von den Gruppierungen benachbarter besetzter Plätze."

Bei einer bestimmten Besetzungswahrscheinlichkeit p_c ergibt sich zum ersten Mal in einem unendlichen Gitter ein unendliches Netz. Dies bedeutet, dass für alle $p > p_c$ ein Cluster existiert, der sich durch das gesamte Gitter erstreckt. Unterhalb p_c existiert ein solcher Cluster nicht (Abbildung 2.5). In Abbildung 2.5 ist beispielhaft ein endliches zweidimensionales Gitter mit unterschiedlichen Besetzungswahrscheinlichkeiten gezeigt. Links ist eine Wahrscheinlichkeit von $p < p_c$ und rechts von $p > p_c$ gezeigt.

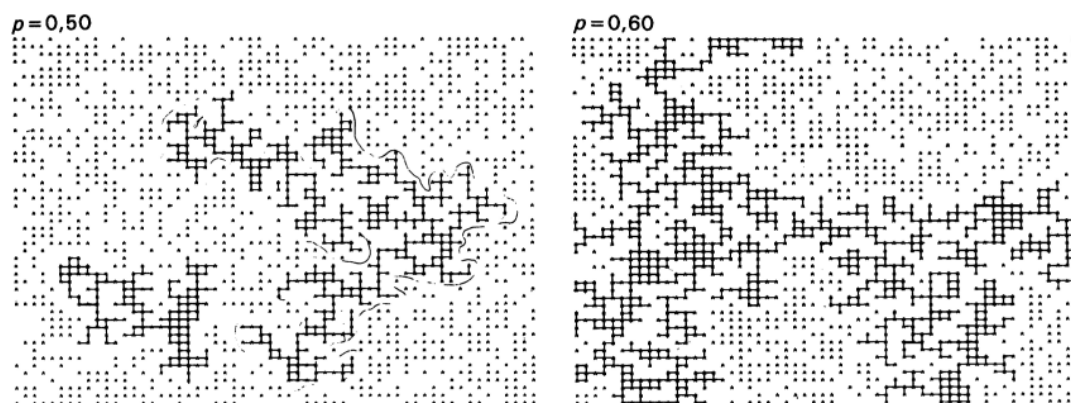


Abbildung 2.5 Beispiel für ein endliches zweidimensionales Gitter unterhalb (links) und oberhalb (rechts) p_c [Stauffer1995]

In der Realität gibt es natürlich Abweichungen von dem theoretischen Verhalten. Demzufolge kann es in endlichen Gittern auch bei Besetzungswahrscheinlichkeiten unter p_c zu Perkulationspfaden im System kommen, ebenso wie bei Wahrscheinlichkeiten über p_c kein perkolierter Cluster vorliegen kann. Aus diesem Grund muss man die Statistik der Cluster näher betrachten. Durch Berechnungen lässt sich die Perkolationsschwelle für ein quadratisches, zweidimensionales Gitter auf

ungefähr $p_c = 0,593$ festlegen [Stauffer1995]. Ebenso kann man die Perkolationsschwellen für verschiedene Geometrien nicht nur in zwei- oder dreidimensionalen Räumen, sondern auch für höherdimensionale Räume, teils exakt, teils näherungsweise bestimmen.

Für die Betrachtung realer Systeme, wie den in dieser Arbeit verwendeten Metallclustern in oder auf einer Polymermatrix, sind diese Berechnungen allerdings nur unzureichend. In realen Systemen muss zum Beispiel beachtet werden, dass die Besetzungswahrscheinlichkeit p im betrachteten System nicht zwingend unabhängig ist, und auch die Gleichmäßigkeit im System nicht immer gegeben sein muss. Zudem kommt hinzu, dass die Clustergeometrie selbst einen entscheidenden Einfluss auf die Perkolationsschwelle hat [Garboczi1995]. Einen weiteren wichtigen Einfluss auf die Perkolationsschwelle hat auch die Clustergröße, bzw. die Clustergrößenverteilung, da die Perkolationsschwelle direkt von der Clustergröße abhängt [Wu2007].

Kiefer et al. [Kiefer2008] haben ein Modell entwickelt, bei welchem die Perkolationsschwelle abhängig von der Geometrie eines zweidimensionalen Netzwerkes ist. Dabei wird ein Netzwerk von Leitungspfaden betrachtet, welche entweder an definierten Verbindungsstellen geschlossen oder durch Lücken im Nanometerbereich voneinander getrennt sind. Zur Berechnung der Perkolationsschwelle wird dabei die Koordinationszahl k (Anzahl der geschlossenen Verbindungen) und das Aspektverhältnis der Anzahl von Verbindungsstellen in transversaler (n_x) und longitudinaler Richtung (n_y) ω verwendet (siehe Abbildung 2.6).

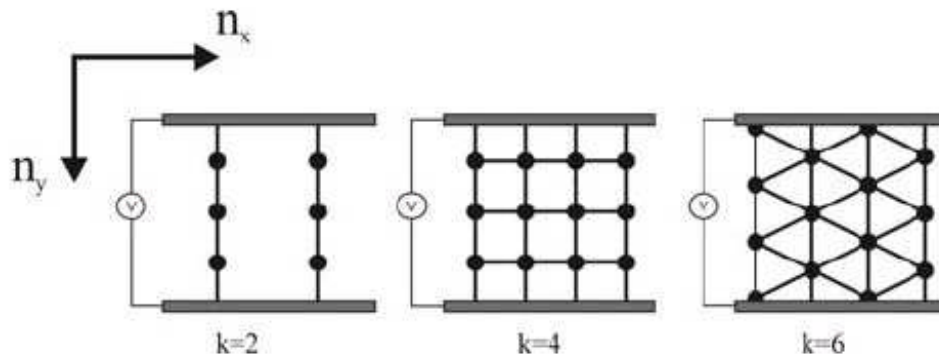


Abbildung 2.6 Schematische Darstellung eines Netzwerkes aus Lücken im Nanometerbereich mit unterschiedlichen Strukturen zwischen zwei Elektroden mit unterschiedlichen Koordinationszahlen k . Die Punkte repräsentieren die Lücken im Nanometerbereich. Das System besteht aus n_y Verbindungsstellen in longitudinaler Richtung und aus n_x Verbindungsstellen in transversaler Richtung [Kiefer2008].

Dabei ist eine Verbindungsstelle mit der Wahrscheinlichkeit p geschlossen und mit $1-p$ offen. Ab einer bestimmten Anzahl geschlossener Verbindungen p_c wird das gesamte System leitfähig. Dieser Punkt ist als Perkolationsschwelle definiert.

Die Perkolationsschwelle eines zweidimensionalen Systems (wie es in dieser Arbeit näherungsweise verwendet wird), ist also nicht nur von der Menge des vorhandenen Materials abhängig, sondern auch von der Geometrie der sich bildenden Leitungspfade, wie aus Abbildung 2.7 ersichtlich ist.

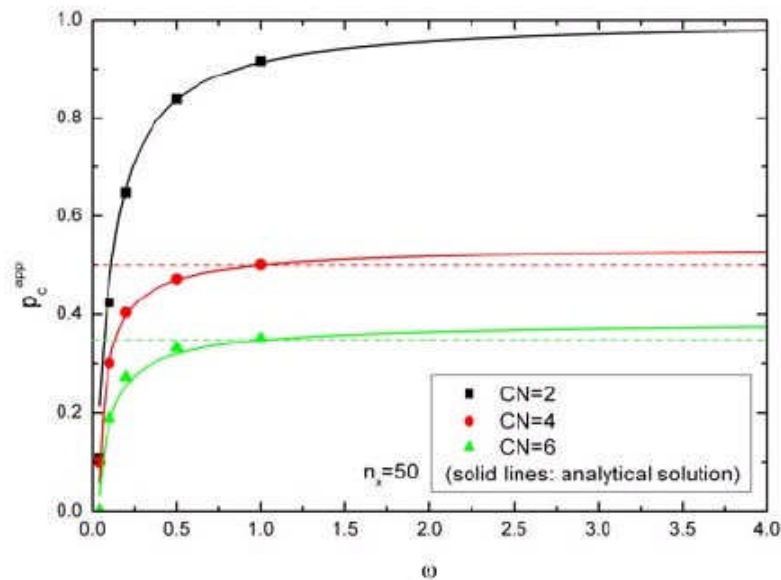


Abbildung 2.7 Durch Simulation und Berechnung erhaltene Abhängigkeit der Perkolationsschwelle für unterschiedliche Koordinationszahlen als Funktion des Aspektverhältnisses ω . Die gestrichelten Linien entsprechen der Perkolationsschwelle eines unendlichen Systems, welche für $k = 2$ genau 1 ist [Kiefer2008].

Die Abbildung zeigt die Änderung der Perkolationsschwelle für unterschiedliche Koordinationszahlen als Funktion des Aspektverhältnisses. Es ist deutlich zu sehen, dass die Perkolationsschwelle zum einen von der Koordinationszahl abhängig ist, und zum anderen für eine definierte Koordinationszahl stark mit dem Aspektverhältnis variiert, bis ein Sättigungszustand eintritt, welcher der Perkolationsschwelle eines unendlichen Systems (gestrichelte Linien) entspricht.

2.5 Elektrische Eigenschaften der Nanokomposite

Die elektrischen Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Nanokomposite hängen sehr stark vom Volumenanteil der Metallcluster im Polymer (dreidimensionale Komposite) bzw. von der Bedeckung des Polymers mit Metallclustern (quasi-zweidimensionale Komposite) ab. Die meisten Polymere haben einen spezifischen Widerstand im Bereich von $\rho = 10^{14} - 10^{20} \Omega cm$. Diese Werte gelten sowohl für nasschemisch hergestellte Polymere als auch für das in der vorliegenden Arbeit durch thermisches Verdampfen hergestellte Nylon 6. Die Polymere sind also alle deutlich in den Bereich der Isolatoren einzuordnen. Dem entgegen stehen die spezifischen Widerstände von Edelmetallen, wie z.B. von Gold $\rho = 2,2 \cdot 10^{-6} \Omega cm$ und Silber $\rho = 1,6 \cdot 10^{-6} \Omega cm$ [Heilmann2003]. Die Leitfähigkeiten

zwischen den Komponenten der Nanokomposite unterscheiden sich also für ein typisches Polymer wie Polystyrol $\rho > 10^{16} \Omega cm$ und Gold um mehr als 20 Größenordnungen. Diese großen Unterschiede erlauben eine Einteilung der elektrischen Eigenschaften der Komposite in drei Bereiche, abhängig vom Metallfüllfaktor, bzw. der Bedeckung des Polymers mit Metallclustern. Sind gar keine, oder nur eine geringe Anzahl Metallcluster im Komposit verteilt, dominiert der isolierende Anteil des Polymers, und das Komposit selbst kann als Isolator angesehen werden. Mit steigendem Metallgehalt steigt die Wahrscheinlichkeit, dass Elektronen zwischen den Metallclustern tunneln können. Dies begründet sich dadurch, dass durch steigenden Metallgehalt die Abstände der Cluster immer kleiner werden, was die Tunnelwahrscheinlichkeit stark verstärkt. Durch diesen Effekt sinkt der spezifische Widerstand des Materials mit steigendem Metallgehalt stetig weiter ab. An der Perkolationschwelle bildet sich dann, wie im vorigen Kapitel beschrieben, durch das Zusammenwachsen einzelner Cluster ein erster geschlossener Metallpfad durch das gesamte System aus. Es entstehen Ketten aus sich verbindenden Metallclustern, welche die Leitfähigkeit des Materials drastisch erhöhen. Bei hohen Füllfaktoren überwiegen also die elektrischen Eigenschaften des Metalls, was bedeutet, dass die Leitfähigkeit nur noch durch die freie Weglänge der Leitungselektronen im Metall begrenzt werden.

In dieser Arbeit sind die starken Änderungen der Leitfähigkeit an der Perkolationsgrenze von besonderem Interesse. Deshalb soll dieser Bereich hier noch einmal verdeutlicht dargestellt werden. (Die theoretische Betrachtung der Perkolationschwelle wurde bereits im vorigen Kapitel behandelt.) Bezogen auf die elektrische Leitfähigkeit verhält sich auch ein elektrisch ideales Kompositmaterial an der Perkolationschwelle nicht binär. Dies bedeutet, dass die Leitfähigkeit an der Perkolationschwelle nicht von 0 (kein Stromfluss) auf 1 (Leitfähigkeit des reinen leitenden Materials im Komposit) springt. Für Werte der Besetzungswahrscheinlichkeit $p < p_c$ gibt es keinen Stromfluss, da kein geschlossener Leitungspfad im Komposit vorhanden ist. Für $p = 1$ gibt es nur einen einzigen zusammenhängenden Cluster, und die Leitfähigkeit entspricht der des leitenden Materials, ist also maximal. Das Verhalten des Materials für den Bereich $p_c \leq p \leq 1$ ist in Abbildung 2.8 gezeigt. In der Grafik sind die Leitfähigkeit σ und die Wahrscheinlichkeit, dass ein beliebiger Gitterpunkt zum perkolierenden Cluster gehört Q gegen die Besetzungswahrscheinlichkeit p aufgetragen. Der Wert Q wird auch als die Größe des Clusters bezeichnet.

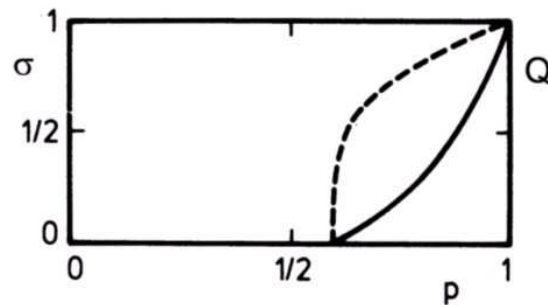


Abbildung 2.8 Größe des unendlichen Clusters Q (gestrichelte Linie) und der Leitfähigkeit σ (durchgezogene Linie) als Funktion der Besetzungswahrscheinlichkeit p [Stauffer1995].

An der Perkolationsschwelle p_c haben beide Größen den Wert 0. Allerdings unterschieden sich die Steigungen der Funktionen bzw. deren Exponenten sich an diesem Punkt voneinander. Aus diesen Unterschieden lässt sich ablesen, dass zu Beginn der Perkolation ein großer Teil der zum Cluster gehörenden Masse nicht zur Leitfähigkeit beiträgt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass neben dem Leitungspfad durch das Material auch Material zum Cluster gehört, welches sich in beliebigen Winkeln vom so genannten "Rückgrat" (engl. backbone) des Leitungspfades anlagert und so "Sackgassen" bildet, welche nicht zur Leitfähigkeit beitragen. Zudem können sich so genannte Blasen bilden, in welchen es starke Verzweigungen gibt, welche aber nur durch wenige Pfade miteinander verbunden sind [Stauffer1995]. Die Leitfähigkeit nahe der Perkolation wird deshalb über die folgende Formel bezeichnet:

$$\sigma = (p - p_c)^\mu \quad (2.7)$$

Der Leitfähigkeitsexponent μ ist dabei ein modellabhängiger Parameter und liegt für zweidimensionale Probleme zwischen 1,2 und 1,3 und für dreidimensionale Probleme zwischen 1,7 und 2,0 [Heilmann2003].

2.5.1 Tunneleffekt

Für den Ladungstransport innerhalb der Clusterkomposite hat das Tunneln der Elektronen zwischen den Clustern einen wesentlichen Einfluss auf den durch das Komposit fließenden Strom. Im Gegensatz zu anderen Transportmechanismen wie Diffusion oder Drift, lässt sich der Tunneleffekt ausschließlich quantenmechanisch beschreiben. Die Herleitung der im folgenden beschriebenen Formeln sind dem Anhang A zu entnehmen.

Der Tunneleffekt beschreibt den Transfer eines quantenmechanischen Teilchens, wie z.B. eines Elektrons, durch eine Potentialbarriere (siehe Abbildung 2.9).

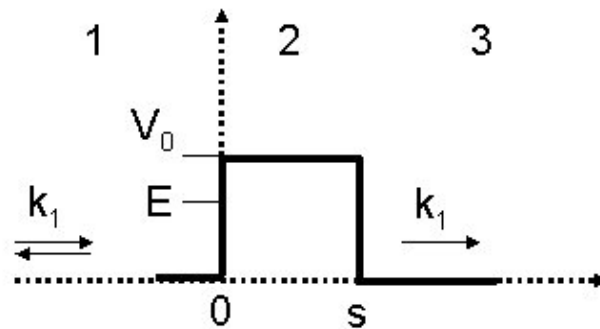


Abbildung 2.9 Eindimensionale Potentialbarriere in Rechteckform mit der Höhe V_0 und der Breite s .

Dabei ist für diese Arbeit das Modell des eindimensionalen Tunnelns von Elektronen in einem Metall-Isolator-Metall-System von besonderem Interesse. Durch die Verwendung der Schrödingergleichung und der den Elektronen zugehörigen Wellenfunktionen lässt sich das Verhältnis von der die Barriere durchdringender Stromdichte zu der die Barriere erreichender Stromdichte, der so genannte Transmissionskoeffizienten durch die Potentialbarriere T , berechnen:

$$T \approx \frac{16k^2\chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2} e^{-2\chi s} \quad (2.8)$$

Dabei beschreibt $\chi = [2m(V_0 - E)]^{1/2} / \hbar$ die Dämpfungsrate, wobei m und E die Masse und die Energie des auf die Barriere auftreffenden Elektrons und V_0 und s die Höhe und die Breite der Potentialbarriere sind. Der Parameter k^2 ist definiert durch $2mE / \hbar^2$. Formel (2.8) gilt dabei nur für die Grenzen einer stark gedämpften Barriere ($\chi s \gg 1$).

Die dominierende, da exponentielle Abhängigkeit des Koeffizienten T von der Breite der Potentialbarriere und der Wurzel aus der effektiven Barrierenhöhe ($V_0 - E$) (siehe Abbildung 2.9) sind hierbei typisch für das Tunneln, unabhängig von der Form der Potentialbarriere. Dies macht den Tunnelstrom extrem anfällig auf Änderungen der Barrierenbreite, weshalb durch Messung dieses Tunnelstromes eine sehr hohe Sensitivität für die Detektion sehr kleiner Abstandsänderungen erreicht wird. Aus diesem Grund soll die Änderung des Tunnelstroms in dieser Arbeit als Sensorsignal ausgenutzt werden.

Betrachtet man nun ein elastisches Tunneln in einem Metall-Isolator-Metall-Kontakt, kann dies durch ein eindimensionales Diagramm der potentiellen Energie dargestellt werden, wie es in Abbildung 2.10 gezeigt ist.

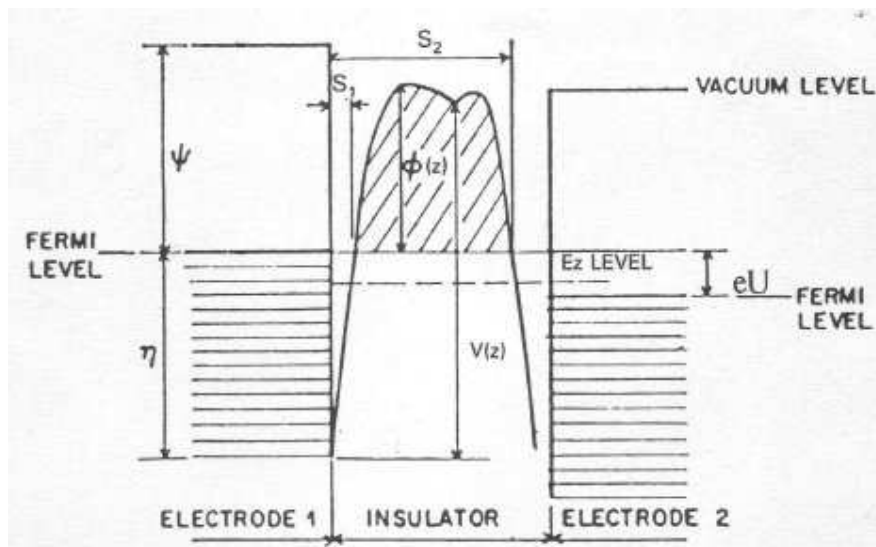


Abbildung 2.10 Allgemeine Darstellung einer Tunnelbarriere zwischen zwei Metallelektroden [Simmons1963].

Dabei werden gleichartige Metallkontakte und der Isolator als Vakuum vorausgesetzt. Zusätzlich sind die Metallkontakte im thermischen Gleichgewicht. Ein Tunnelstrom entsteht dabei durch den Unterschied der Anzahl der Elektronen, welche von der linken zur rechten Elektrode tunneln und der Anzahl von Elektronen, welche von der rechten zur linken Seite tunneln, nachdem eine Vorspannung U angelegt wurde.

Für die Region $eU \ll \bar{\phi}$ berechnet sich die Tunnelstromdichte zu

$$J = \frac{e^2}{8\pi^2\hbar} \frac{A\bar{\phi}^{1/2}}{\Delta s} U \exp(-A\bar{\phi}^{1/2}\Delta s). \quad (2.9)$$

Dabei ist $\bar{\phi}$ definiert als die mittlere Potentialbarrierenhöhe über dem Fermi-Niveau der negativ vorgeladenen Elektrode und Δs als $s_2 - s_1$ aus Abbildung 2.10.

2.5.1.1 Thermisch aktivierte Tunnelprozesse

Bei sehr geringen Abständen zwischen einzelnen Metallclustern in einer isolierenden Matrix spielen thermisch aktivierte Tunnelprozesse eine wesentliche Rolle für die Leitfähigkeit des Materials. Diese Situation liegt zum Beispiel dann vor, wenn die Metallcluster in der Polymermatrix kurz vor der Perkolationsgrenze stehen. Der Elektronentransfer zwischen zwei anfangs neutralen Metallpartikeln lässt sich durch einen empirischen Ansatz von Neugebauer und Webb [Neugebauer1962] wie folgt beschreiben.

$$\delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{ins}} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{2r+s} \right) \quad (2.10)$$

Die Aktivierungsenergie δE ist demzufolge abhängig von der dielektrischen Konstante ε_{ins} des die Cluster isolierenden Mediums (in dieser Arbeit also des Polymers), dem Clusterradius r und den Abständen s zwischen den Clustern. Das e im Zähler der Gleichung steht für die Elementarladung eines Elektrons, wobei in dieser Theorie von einer Einfachladung der Partikel ausgegangen wird. Wenige Jahre nach Neugebauer et al. haben Swanson und Mitarbeiter diese Theorie der Tunnelübergänge zwischen neutralen Partikeln auf Übergänge zwischen positiven und negativen Partikeln erweitert [Swanson1967]:

$$\delta E = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_{ins}r} \left[1 + \frac{r}{s} + \left(\frac{r}{s}\right)^2 + \left(\frac{r}{s}\right)^3 + 2\left(\frac{r}{s}\right)^4 + 3\left(\frac{r}{s}\right)^5 + \dots \right]^{-1} \quad (2.11)$$

Der Formel lässt sich entnehmen, dass mit steigender Dielektrizitätskonstante des isolierenden Mediums die Aktivierungsenergie für den Tunnelprozess abnimmt.

Nach [Heilmann2003] lässt sich die Aktivierungsenergie des Tunnelprozesses durch eine einfache Arrheniusbeziehung mit der Leitfähigkeit von Kompositmaterialien verbinden:

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T}\right) \quad (2.12)$$

Ausgehend von dieser Betrachtung lässt sich also sagen, dass unterhalb der Perkolationschwelle die Leitfähigkeit von Metall-Polymer-Kompositen mit steigender Temperatur zunimmt.

Bei einem rein thermisch aktivierten Prozess ist demzufolge eine lineare I-V-Charakteristik zu erwarten. Nimmt aber die Clustergröße so stark ab, dass die Cluster eine Kapazität kleiner als 10^{-19} F bei einer Temperatur von 293 K besitzen, kann eine Abweichung dieser Linearität gefunden werden. In diesen Clustern zeigt sich der Einfluss der elektrischen Ladung dadurch, dass die Gesamtenergie, welche für das Loslösen eines Elektrons aus dem Cluster benötigt wird, sich verändert. Dies drückt sich meistens durch eine größenabhängige Verschiebung (Coulomb-Verschiebung) $U_{Coulomb}$ in der I-V-Charakteristik der Probe aus. Dabei ist $U_{Coulomb}$ wie folgt definiert:

$$U_{Coulomb} = \frac{e}{2C} \quad (2.13)$$

Dabei ist $C = 4\pi\varepsilon r$, wobei ε die Dielektrizitätskonstante der Matrix, e die Elementarladung und r der Clusterradius ist. Unterhalb dieser Spannung kann eine Nichtlinearität der I-V-Kennlinie gefunden werden, da die Elektronen durch den Einfluss des äußeren elektrischen Feldes nicht in der Lage sind zwischen den Clustern zu springen [Salz2002].

In den hier verwendeten Systemen aus metallischen Nanoclustern in einer isolierenden Polymermatrix muss noch ein weiterer Faktor für den Hopping-Prozess beachtet werden. In solchen Systemen kann der Elektronentransport nicht nur von Metallcluster zu Metallcluster, sondern auch von Metallcluster zu Polymer und von dort zum nächsten Metallcluster stattfinden. Dieses Phänomen wurde für Messungen mit Gleichstrom von Mott als so genanntes "Variable Range Hopping" (VRH) beschrieben, welches einen phononengestützten Ladungsträgertransport beschreibt. Dabei springt ein Ladungsträger von einem lokalisierten Energiezustand zu einem benachbarten lokalisierten Energiezustand unterschiedlicher Energie oder zu einem Energiezustand gleicher Energie mit räumlichem Abstand zum Ausgangszustand. Nach Mott kann für die Übergangsrate Γ_{ij} (i und j stehen dabei für den Ausgangs- und den Endzustand) folgender Ausdruck verwendet werden.

$$\Gamma_{ij} = \nu_0 \exp(-2\alpha R_{ij}) \exp\left(-\frac{\Delta E_{ij}}{k_B T}\right) \quad (2.14)$$

Dabei ist α^{-1} die Zerfließlänge der lokalisierten Wellenfunktion, R_{ij} der Sprungabstand, ΔE_{ij} der Energieunterschied der beiden Zustände, k_B die Boltzmannkonstante und ν_0 eine Konstante, die von der Wechselwirkung zwischen Ladungsträgern und Phononen abhängt, welche auch als Sprungversuche pro Zeiteinheit angesehen werden kann.

Bei den hier größtenteils verwendeten amorphen Polymeren sind dabei eine Vielzahl von Energiezuständen im Polymer vorhanden, welche lokal unterschiedlich sein können. Dies bedeutet, dass bei Änderungen der Energiezustände des Polymers auch die Hoppingwahrscheinlichkeit verändert wird, wenn der Ladungstransport nicht direkt von Cluster zu Cluster stattfindet.

Daraus folgt, dass bei Änderungen der Energiezustände des Polymers eine eindeutige Zuordnung des Hopping-Mechanismus auf einen reinen Elektronenübertritt zwischen den Clustern nicht möglich ist, sondern immer auch die Möglichkeit besteht, dass die Elektronen zunächst von Metallcluster in das Polymer springen und von dort dann weiter zum nächsten Metallcluster [Psarras2006].

2.5.2 Elektrischer Durchschlag

Für die Einsatzmöglichkeiten von Metall-Polymer-Nanokompositen, wie sie in dieser Arbeit beschrieben werden, ist das elektrische Durchschlagverhalten eine wichtige begrenzende Größe. Denn schon bevor sich durch eine erhöhte Konzentration der Cluster ein Leitungspfad im Material durch Perkolation ausbildet, kann es durch hohe Spannungen bzw. hohe elektrische Felder zu einem so genannten elektrischen Durchschlag kommen. Dabei kommt es zur Ausbildung von Perkulationspfaden durch das gesamte Material, was zu einer starken Abnahme des elektrischen Widerstandes führt, so dass es zu einem ungewünschten Stromfluss durch das Material kommt.

Für Nylon 6 gibt ein Lieferant (Goodfellow) eine Durchschlagsfestigkeit von 25 kV/mm an. Dies bedeutet, dass für eine 100 nm dicke Schicht aus Nylon 6 es bereits bei einer Spannung von 2,5 V zu Durchschlägen kommen kann. In Nanokompositen können die lokalen Feldstärken durch die extrem kleinen Dimensionen der Metallcluster an diesen Clustern allerdings deutlich größer sein [Gusev2003], so dass es schon bei geringeren Spannungen zu Durchschlägen im Material kommen kann. Daraus folgt, dass die Durchschlagswahrscheinlichkeit mit steigender Clusterdichte und damit höherem Metallanteil ansteigt.

Für den Einsatzbereich von Nanokompositen muss also auch immer darauf geachtet werden, dass die verwendeten Messspannungen nicht zu Durchschlägen im Material führen.

2.6 Wechselwirkung zwischen Polymeren und Lösungsmitteln

Um als Sensoren für organische Lösungsmitteldämpfe zu fungieren, müssen die in dieser Arbeit hergestellten Komposite mit den zu detektierenden Gasspezies wechselwirken. In diesem Kapitel sollen die Bedingungen und Abhängigkeiten erklärt werden, unter welchen Gase in ein Polymer eindringen und darin gelöst werden können. Die nun folgenden theoretischen Betrachtungen dieser Wechselwirkungen beziehen sich zum größten Teil auf das Lehrbuch von Tim A. Osswald und Georg Menges [Osswald2003]. (Aus diesem Grund wird diese Referenz hier vorweg gestellt, und wird im folgenden Text nicht wieder erwähnt. Zusätzliche Literaturangaben sind wie gewohnt dem Text zu entnehmen.)

Prinzipiell sind Polymere aufgrund ihrer geringen Dichte relativ durchlässig für Gase und sogar Flüssigkeiten. Meistens wird in diesem Zusammenhang von Polymermembranen gesprochen, also von freistehenden Filmen, in welche Gase auf der einen Seite in das Polymer eindringen und auf der anderen Seite wieder aus dem Polymer austreten. In der hier vorliegenden Arbeit sind die Polymerfilme niemals freistehend, sondern immer auf einem gasundurchlässigen Substrat aufgebracht. Demzufolge sind in der allgemeinen Membranbetrachtung einige Einschränkungen zu machen, auf welche dann speziell im Text eingegangen wird.

Der Materialtransport durch bzw. in ein Polymer besteht aus mehreren Teilschritten. Zunächst muss das Molekül, welches in das Polymer eindiffundieren soll, an der Oberfläche des Polymers adsorbieren. Dies bedeutet, dass das Gasmolekül an der Oberfläche des Polymers zumindest zeitweise gebunden wird. Im Anschluss daran muss das Molekül mittels Diffusion in das Polymer eindringen. In einer Membran würde nun zusätzlich die Desorption der Gasmoleküle an der anderen Seite des Polymerfilmes folgen. Da dies in den hier verwendeten Proben allerdings nicht möglich ist, entfällt dieser Schritt hier. Die Gasmoleküle diffundieren also so lange in

das Material, bis der Konzentrationsgradient ausgeglichen ist, und es keine treibende Kraft für eine weitere Aufnahme von Gasmolekülen im Polymer gibt. Im Folgenden sollen nun die einzelnen Prozesse näher beschrieben werden.

2.6.1 Sorption

Die Adsorption von Molekülen an Oberflächen kann auf mehreren Wegen geschehen. Alle beschreiben den Vorgang, dass Material aus der Umgebung der betrachteten Oberfläche auf dieser abgelagert werden. Dabei können Grenzflächenkräfte die an die Oberfläche gelangenden Teilchen für eine gewisse Zeit "festhalten". Die Mechanismen, durch welche die Teilchen an der Oberfläche gehalten werden, sind dabei entweder van-der-Waals-Kräfte, welche für die physikalische Adsorption von Bedeutung sind, die chemische Affinität oder elektrostatische Kräfte. Bei Polymeren können dabei alle drei Arten entweder einzeln oder auch kombiniert auftreten. Im Folgenden wird in der Beschreibung der weiteren Prozesse davon ausgegangen, dass das zu transportierende Material aus Gasmolekülen organischer Lösungsmittel besteht, wie sie für diese Arbeit relevant sind.

Der bereits erwähnte Konzentrationsgradient führt nach der Adsorption der Moleküle zur so genannten molekularen Diffusion in das Polymer hinein. Dabei bewegen sich die artfremden Moleküle in Richtung des Konzentrationsgradienten entlang der inter- und intramolekularen Leerstellen im Polymer. Dabei ist die Wahrscheinlichkeit, dass ein Molekül in das Polymer eindiffundiert, stark von der Größe des eindringenden Moleküls abhängig. Im Falle einer Membran lässt sich nun die Permeationsrate, also die das Polymer durchdringenden Gasmoleküle pro Zeiteinheit definieren. Schematisch ist das in Abbildung 2.11a gezeigt. Die Permeationsrate \dot{m} lässt sich demnach nach dem ersten Fickschen Gesetz wie folgt definieren:

$$\dot{m} = -DA\rho \frac{dc}{dx} \quad (2.15)$$

Hierbei ist D der Diffusionskoeffizient, A die Fläche der Polymeroberfläche, welche dem Gas ausgesetzt ist, und ρ die Dichte des Polymers. Bei konstantem Diffusionskoeffizienten lässt sich daraus durch Integration folgende Beziehung ableiten:

$$\dot{m} = -DA\rho(c_1 - c_2) / L \quad (2.16)$$

Die Gleichgewichtskonzentrationen c_1 und c_2 können, unter Zuhilfenahme des Gasdrucks und der Sorptionsgleichgewichtskonstante S über die folgende Formel berechnet werden:

$$c = Sp \quad (2.17)$$

was oft als auch Henrys Gesetz bekannt ist.

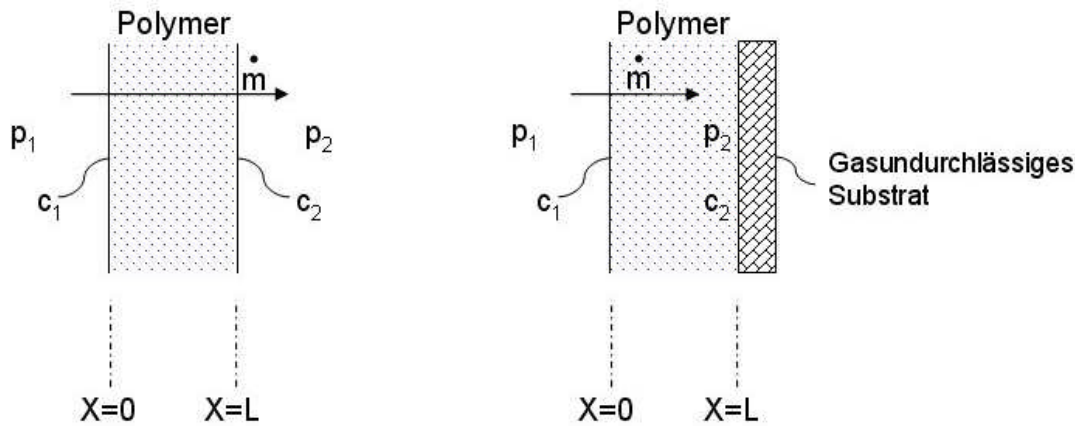


Abbildung 2.11 Schematische Darstellung der Permeabilität durch einen Film [nach Osswald2003] (a) und Anpassung an die Bedingungen der verwendeten Proben (b).

Für die in dieser Arbeit verwendeten Systeme gilt Abbildung 2.11a nur bedingt. Da die Gasmoleküle das Polymer nicht durchdringen, sondern in diesem gelöst werden, gibt es keinen Druck p_2 des Gases an der Rückseite des Polymers. Vielmehr wird durch das Lösen der Gasmoleküle im Polymer eine Konzentration der Moleküle im Polymer aufgebaut, welche so lange weiter steigt, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, bei dem der noch vorhandene Konzentrationsgradient nicht mehr ausreicht, um eine weitere Diffusion von Gasmolekülen von der Oberfläche ins Innere des Polymers zu ermöglichen, da durch Desorption bereits an der Polymeroberfläche adsorbierter Moleküle ebenso viele Gasmoleküle das Polymer wieder verlassen, wie neue Moleküle in das Polymer eindringen. Demzufolge ist die Gleichgewichtskonzentration c_2 nicht hinter, sondern im Polymerfilm zu finden. Die Permeationsrate \dot{m} beschreibt hier also den Materialfluss in das Polymer, und nicht durch das Polymer hindurch. Dies ist schematisch in Abbildung 2.11 b gezeigt. Über die in Gleichung (2.17) beschriebene Beziehung von Konzentration und Druck, lässt sich nun die Konzentration der im Polymer gelösten Gasmoleküle berechnen, welche im Sättigungszustand vorliegen. Dies setzt allerdings die Kenntnis der Sorptionsgleichgewichtskonstante voraus. Im Gegenzug kann man bei bekannter Konzentration und bekanntem Gasdruck die Sorptionsgleichgewichtskonstante bestimmen. Diese ist dabei abhängig vom verwendeten Polymer und variiert stark mit der Verwendung unterschiedlicher Gase und deren Siede- bzw. deren kritischer Temperaturen.

2.6.2 Diffusion und Permeation

Die Diffusion an sich kann als ein Teil der Permeation angesehen werden. Dabei dringt das Gasmolekül in die Oberfläche des Polymerfilms ein und wird von diesem absorbiert. In Membranen wird nun das Gasmolekül durch die Membran hindurchwandern und auf der anderen Seite wieder desorbieren. In den hier betrachteten Systemen entfällt dieser letzte Schritt, und das Gasmolekül verbleibt in dem Polymerfilm, es wird also in diesem gelöst. Unter Berücksichtigung der oben genannten Anpassungen von den Polymermembranen auf das in dieser Arbeit verwendete System eines einseitig undurchlässigen Polymerfilms, kann man aus der Kombination aus Gleichung (2.16) und (2.17) folgende Gleichung für das Sorptionsgleichgewicht aufstellen:

$$\dot{m} = -DS\rho A(p_1 - p_2) / L \quad (2.18)$$

Dabei ist das Produkt aus Sorptionsgleichgewichtskonstante und Diffusionskonstante als Permeabilität P eines Materials definiert. Allerdings zieht diese Betrachtungsweise die Druckabhängigkeit der Permeabilität nicht mit in Betracht und gilt somit nur für verdünnte Lösungen. Das *Henry-Langmuir-Modell* bietet eine Erweiterung der Gleichung aus Formel (2.18), welche auch die Druckabhängigkeit mit in Betracht zieht, und eignet sich sehr gut für die Beschreibung amorpher Thermoplaste.

$$P = DS \left(1 + \frac{KR'}{1 + b\Delta p} \right) \quad (2.19)$$

Dabei ist K definiert als $K = c'_H b / S$ wobei c'_H eine konstanten Faktor darstellt, welcher die Kapazität im Sättigungszustand beschreibt und b eine Affinitätskoeffizient ist. R' beschreibt den Mobilitätsgrad, welcher von 0 für komplette Immobilität bis 1 für eine vollständige Beweglichkeit reicht.

Sowohl die Gassorption, als auch die Diffusion und Permeation sind thermisch aktivierte Prozesse und weisen demnach ein Arrheniusverhalten auf. Aus diesem Grund lassen sich die Werte für S , D und P wie folgt bestimmen:

$$S = S_0 \exp(-\Delta H_S / RT) \quad (2.20)$$

$$D = D_0 \exp(-E_D / RT) \quad (2.21)$$

$$P = P_0 \exp(-E_P / RT) \quad (2.22)$$

Dabei beschreiben ΔH_s die Sorptionsenthalpie und E_D sowie E_p die Aktivierungsenergien von Diffusion und Permeation. R ist die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur.

Abschließend muss hier erwähnt werden, dass die hier beschriebenen Eigenschaften sich sehr stark ändern, sobald die Temperatur die Glasübergangstemperatur des Polymers überschreitet. Dies ist in Tabelle 2.1 für das Beispiel der Diffusionskonstante gezeigt, welche durch die veränderten physikalischen Eigenschaften des Polymers oberhalb T_g stark zunimmt. In der Tabelle 2.1 sind die Werte für D_0 und E_D für ausgewählte Polymere gegenüber Methanol gezeigt.

Polymer	T_g [°C]	D_0 [cm ² / s]		E_D [Kcal / mol]	
		T < T_g	T > T_g	T < T_g	T > T_g
Polymethylmethacrylat	90	0,37	110	12,4	21,6
Polystyrol	88	0,33	37	9,7	17,5
Polyvinylacetat	30	0,02	300	7,6	20,5

Tabelle 2.1 Änderung der Diffusionskonstante und der Aktivierungsenergie durch Überschreiten der Glasübergangstemperatur [van Krevelen1976].

Neben den bereits erwähnten Abhängigkeiten von der Temperatur, dem Gasmoleküldurchmesser und der Glasübergangstemperatur, hängt die Diffusionskonstante auch noch vom Kristallisationsgrad der Polymere ab, welche auch als ein Maß für die Dichte gesehen werden kann. Mit zunehmender Dichte des Polymers, sinkt die Diffusivität der Gasmoleküle in diesem, was durch ein Absinken des freien Volumens und damit der benötigten Leerstellen im Polymer erklärt werden kann.

2.6.3 Polymerquellung

Durch die oben beschriebenen Prozesse werden Moleküle flüchtiger Komponenten in dem Polymer aufgenommen, bis ein Gleichgewichtszustand erreicht ist (siehe Gleichung (2.19)). Dieser Prozess ist mit einer Volumenzunahme (Quellung) des Polymers verbunden, welche schematisch in Abbildung 2.12 gezeigt ist.

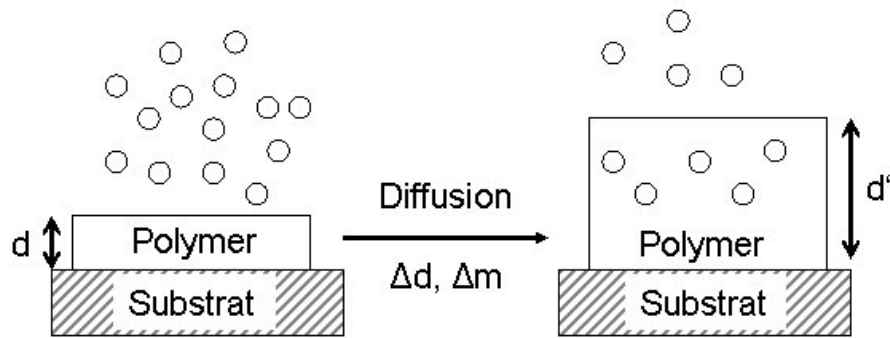


Abbildung 2.12 Schematische Darstellung der Quellung eines Polymerfilms durch Aufnahme flüchtiger organischer Moleküle. Die Ausdehnung durch die Aufnahme von Gasmolekülen ist stark übertrieben dargestellt.

Durch die Quellung des Polymerfilms kommt es zu einer Massenzunahme Δm und dadurch zu einer Zunahme der Schichtdicke Δd . Dabei ist die Änderung der Masse durch Messungen mit einer Quarzmikrowaage möglich, während die Änderung der Schichtdicke über optische Methoden, wie z.B. Ellipsometrie bestimmt werden muss, da mechanische Messmethoden, wie die Profilometrie den Gleichgewichtszustand der Probe verändern würden. Dieser Quelleffekt ist für diese Arbeit von besonderem Interesse, da er ausschlaggebend für die Funktionalität der in Kapitel 6 besprochenen Sensoren ist. Das Prinzip dieser Messungen beruht darauf, dass die Polymerfilme aufschwellen (durch Aufnahme von organischen Dämpfen), was zu einer veränderten Geometrie der auf der Oberfläche der Polymerfilme abgeschiedenen Metallcluster führt. Dies wiederum führt zu einer Änderung des Tunnelstroms zwischen den Clustern (siehe Kapitel 2.5.1), was als Messsignal für die Sensoren verwendet wird.

Aus diesem Grund ist ein Verständnis des Quellverhaltens von Polymeren fundamental wichtig für diese Untersuchungen, weswegen es hier näher beschrieben werden soll.

Generell wird für das Sorptionsverhalten von flüchtigen Komponenten in Polymeren zwischen drei Typen unterschieden.

Die erste Variante ist die Sorption nach Henry, wie sie bereits in Formel (2.17) beschrieben ist. Bei diesem Typ besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der sorbierten Stoffmenge c und dem Partialdruck p des organischen Dampfes über die Sorptionsgleichgewichtskonstante S ($c = S \cdot p$). Dieses Verhalten wird beobachtet, wenn die Wechselwirkungskräfte von flüchtiger Komponente-flüchtiger Komponente und flüchtige Komponente-Polymer kleiner sind als die zwischen Polymer-Polymer. In diesem Fall ist die Geschwindigkeit der Diffusionsprozesse viel kleiner als die Polymerrelaxation, so dass sich das Sorptionsgleichgewicht unabhängig von der Kinetik der Quellprozesse einstellt.

Der zweite Typ ist die Sorption nach Langmuir. Dieser Fall tritt auf, wenn bei einem Sorptionsvorgang eine Sättigung beobachtet wird. Dies geschieht dann, wenn in dem Polymer nur eine begrenzte Zahl an Bindungsstellen oder Poren auftritt, welche von den Molekülen der flüchtigen Komponente besetzt werden können. Die Konzentration c des sorbierten Stoffes ist dann wie folgt definiert:

$$c = \frac{c' \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.23)$$

Dabei ist c' die Sättigungskonzentration, b eine Affinitätskonstante, welche das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten für Adsorption und Desorption in den Poren angibt, und p der Partialdruck der flüchtigen Komponente. In diesem Fall ist die Diffusion der flüchtigen Moleküle viel schneller als die Relaxationsbewegung des Polymers (Case II Diffusion). Die Maximalkonzentration der zu lösenden Moleküle ist abhängig vom Quellverhalten des Polymers, da durch die Änderung der Polymerstruktur die Zahl der Bindungsstellen (bzw. Poren) im Polymer verändert werden kann.

Der dritte Sorptionstyp ist die Sorption nach Flory-Huggins. Bei diesem Typ liegen die Diffusionsgeschwindigkeit und die Polymerrelaxationsbewegung in der selben Größenordnung. Aus diesem Grund sind Sorption und Diffusion von der momentanen Mikrostruktur der Polymermatrix abhängig, welche sich während des Quellvorgangs verändert. Generell erhöht sich dabei die Löslichkeit der flüchtigen Komponente mit steigender Konzentration. Dies lässt sich bei Systemen beobachten, in denen die Wechselwirkungen zwischen flüchtiger Komponente-flüchtiger Komponente stark gegenüber den Wechselwirkungen von Polymer-flüchtiger Komponente ist. Für unpolare Systeme lässt sich dann das Sorptionsverhalten nach Flory-Huggins wie folgt beschreiben:

$$\ln \frac{p}{p_c} = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi(1 - \phi_1)^2 \quad (2.24)$$

Dabei ist p_c der Dampfdruck der flüchtigen Komponente, ϕ_1 der Volumenbruch der flüchtigen Komponente im Polymer, χ der Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter, welcher den Unterschied in der Energie eines zu lösenden Moleküls der flüchtigen Komponente in reinem Polymer und in reinem Lösungsmittel darstellt [Cowie2001] und p der Dampfdruck des im Polymer sorbierten organischen Dampfes.

Eine schematische Darstellung der Sorptionsisothermen für die drei beschriebenen Typen ist in Abbildung 2.13 gezeigt.

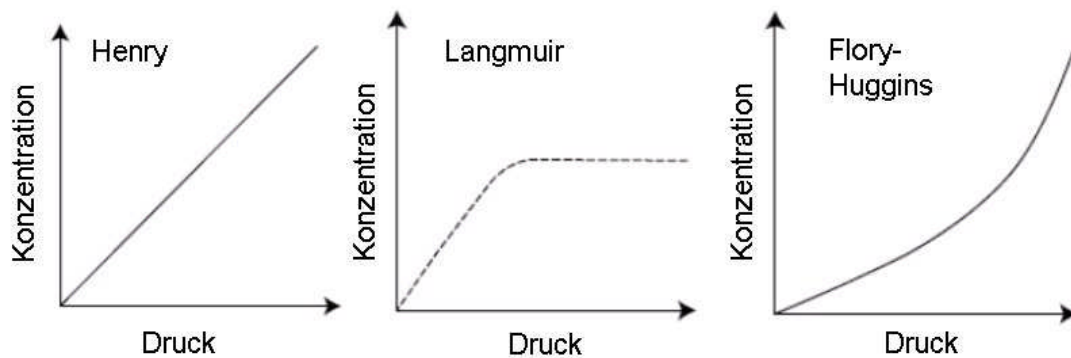


Abbildung 2.13 Schematische Darstellung des Sorptionsverhalten nach Henry, Langmuir und Flory-Huggins (von links nach rechts) [nach Klopffer2001].

2.6.3.1 Polymere oberhalb T_g

Betrachtet man Polymere oberhalb T_g , also im gummielastischen Zustand, zeigen sie ein nahezu ideales Verhalten der Gastransporteigenschaften für Gase mit geringer Löslichkeit und niedriger kritischer Temperatur. Für diesen Fall gilt das Henrysche Gesetz für die Gassorption und der Permeabilitätskoeffizient ist druckunabhängig [Ly1993].

Sind die Wechselwirkungen zwischen Gas und Polymer groß, lässt sich zumeist ein linearer Anstieg des Diffusionskoeffizienten mit der Konzentration beobachten, welcher für besonders starke Wechselwirkungen auch exponentiell werden kann. Um dieses Verhalten zu beschreiben, wurden mehrere Modelle entwickelt, welche sich in zwei Kategorien einteilen lassen: Die molekularen Modelle [Frisch1983], welche auf der Betrachtung der spezifischen Bewegungen der Gasmoleküle und der Polymerketten relativ zueinander unter Berücksichtigung der zwischenmolekularen Kräfte beruhen und die Modelle, welche den Diffusionskoeffizienten mit dem freien Volumen der Polymere korrelieren [Fujita1961] [Fujita1968]. Diese Modelle sollen in dieser Arbeit nicht näher behandelt werden, da hier nur mit Polymeren unterhalb T_g gearbeitet wurde. Details zu diesen Theorien sind den angegebenen Referenzen zu entnehmen.

2.6.3.2 Polymere unterhalb T_g

Im Glasartigen Zustand gelten die idealen Abhängigkeiten nicht mehr. Die Diffusions- und Permeabilitätskoeffizienten zeigen nun eine ausgeprägte Druck- bzw. Konzentrationsabhängigkeit. Generell nimmt der Permeabilitätskoeffizient mit steigendem Druck ab, während der Diffusionskoeffizient mit steigender Gaskonzentration im Polymer zunimmt. In glasartigen Polymeren gilt auch das Henrysche Gesetz nicht mehr, da die Gaskonzentration im Polymer nicht mehr linear mit dem Druck steigt. In diesen Systemen liegt bevorzugt Case II Diffusion vor, d.h. der Diffusionsprozess ist, bedingt durch die eingeschränkte Kettenbeweglichkeit der

Polymere, viel schneller als die Relaxationsprozesse, so dass keine schnelle Gleichgewichtseinstellung innerhalb der Polymermatrix nach Gasaufnahme erfolgen kann. Trotzdem finden im Polymer Relaxationsbewegungen statt, welche das Messergebnis beeinflussen können. Um dieses Verhalten zu beschreiben wurden die Modelle für Polymere oberhalb T_g an diese Systeme angepasst. Die bekanntesten daraus resultierenden Modelle sollen im folgenden kurz beschrieben werden [Kresse2000].

Dual-Mode-Sorption/Dual-Mode-Mobility Modell:

Nach diesem Modell existieren unterhalb der Glasübergangstemperatur in Polymeren neben fluktuierenden Hohlräumen aufgrund der stark eingeschränkten Kettenbeweglichkeit auch eingefrorene Mikrohohlräume, die keiner Fluktuation unterliegen [Vieth1976], [Michaels1963], [Vieth1965]. Demzufolge werden Gasmoleküle in diesen Polymeren nach zwei Mechanismen sorbiert. Für die fluktuierenden Hohlräume wird das Gas analog zu den gummielastischen Polymeren gemäß dem Henryschen Gesetz sorbiert. Die Konzentration c_D der gelösten Gasmoleküle ist also proportional zum Druck p in der Gasphase (siehe Gleichung (2.17)). Für die eingefrorenen Mikrohohlräume findet lediglich Adsorption an den inneren Oberflächen statt, so dass das Langmuirsche Verhalten gilt (siehe Gleichung (2.23)). Für die Konzentration der so sorbierten Moleküle wird die Abkürzung c_H verwendet (analog c'_H für die Sättigungskonzentration). Aus der Summe dieser beiden Anteile folgt für die Gesamtkonzentration an gelöstem Gas:

$$c = c_D + c_H = S \cdot p + \frac{c'_H \cdot b \cdot p}{1 + b \cdot p} \quad (2.25)$$

Die Druckabhängigkeit nach dem Dual-Mode-Sorptionsmodell ist in Abbildung 2.14 schematisch dargestellt.

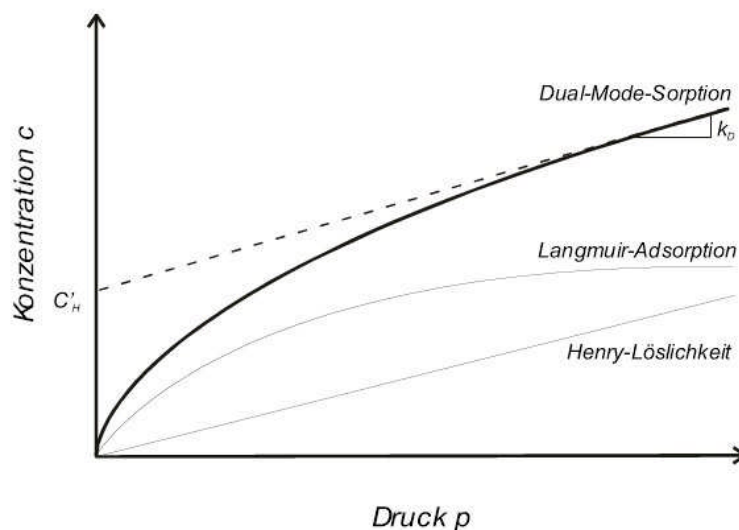


Abbildung 2.14 Druckabhängigkeit nach der Dual-Mode-Sorptionstheorie [Kresse2000].

Experimentell wurde festgestellt, dass der Permeationskoeffizient entgegen den Erwartungen eine Druckabhängigkeit aufweist. Dies widerspricht der Annahme, dass nur nach Henry sorbierten Gasmoleküle mobil sind, was einen konstanten Diffusionskoeffizienten D_D und damit auch eine konstante Gleichgewichtspemeabilität P nach sich ziehen würde. Daher wurde die Theorie von Paul und Koros [Paul1976] dahingehend erweitert, dass die Moleküle nur eine partielle Immobilität und damit einen Diffusionskoeffizienten D_H aufweisen. Da D_D als konstant angenommen wird, lässt sich so die Permeabilität in Abhängigkeit vom Grad der Immobilisierung $F = D_H / D_D$ wie folgt ausdrücken:

$$P = S \cdot D_D \cdot \left(1 + \frac{F \cdot K}{1 + b \cdot p} \right) \quad (2.26)$$

$$\text{mit } K = \frac{c_H \cdot b}{S}$$

Die Druckabhängigkeit des Permeabilitätskoeffizienten ist also auf das sich mit dem Druck verändernde Konzentrationsverhältnis der beiden Gaspopulationen zurückzuführen. Dabei sind die Diffusionskoeffizienten bei konstantem Druck konzentrationsunabhängig. Erhöht man die Temperatur über T_g existieren keine eingefrorenen Mikrohohlräume mehr, so dass auch der Permeabilitätskoeffizient druckunabhängig wird.

Sorptionsmodell nach Kirchheim:

Kirchheim geht in seinem Modell von einer kontinuierlichen Verteilung von Sorptionsenergien aus [Kirchheim1992], [Kirchheim1993]. Demnach löst sich das Gas im freien Volumen des Polymers und besetzt Sorptionsplätze mit unterschiedlichem Volumen nach steigendem Energiegehalt. Dabei werden die Plätze mit dem größten Volumen und der niedrigsten Energie zuerst besetzt.

Wird ein Gasmolekül des Volumens V_g in einem Loch des Polymers mit Volumen V_h gelöst, dann ist die Änderung des Volumens pro Molekül, welche gleich dem partiellen molaren Volumen ist, gegeben durch:

$$V_p = \gamma \cdot (V_g - V_h) \quad (2.27)$$

$$\text{mit } \gamma = 3 \cdot \frac{1 - \nu}{1 + \nu}$$

Die Querkontraktionszahl ν für Polymere oberhalb T_g beträgt $1/2$ und unterhalb T_g ungefähr $1/3$. Für die Gleichung (2.27) wird Kontakt zwischen den Oberflächen des Gasmoleküls und dem Hohlraum im Polymer vorausgesetzt. Demnach gilt für $V_g > V_h$, dass das Gasmolekül unter Dehnung der Polymermatrix gelöst wird,

während bei $V_g \leq V_h$ keine Dehnung stattfindet und V_p Null sein soll. Daraus folgt, dass für glasartige Polymere die Dehnung deutlich größer ist, als für gummielastische Polymere. Oberhalb der Glasübergangstemperatur kann durch Kettenverschiebungen die Besetzung eines Hohlrums durch die Schaffung eines neuen kompensiert werden, während dies bei glasartigen Polymeren nicht möglich ist und es deshalb zur Quellung kommt. Dadurch wird im Polymer eine elastische Energie gespeichert, welche von den gelösten Gasmolekülen aufgebracht werden muss, um im Polymer gelöst werden zu können.

Kirchheim geht in seinem Modell davon aus, dass das Gesamtvolumen aller Hohlräume dem freien Volumen entspricht. Dabei kommt es zu lokalen Fluktuationen um ein mittleres Hohlraumvolumen V_{h0} . Die Verteilungsfunktion der Hohlraumvolumina lässt sich demnach wie folgt beschreiben.

$$F(V_h) = f_0 \cdot \exp\left(-\frac{K \cdot (V_h - V_0)^2}{2 \cdot V_{h0} \cdot R \cdot T}\right) \quad (2.28)$$

Dabei ist K der Kompressionsmodul und f_0 ein konstanter Faktor. Die freie Enthalpie für die Lösung von Gasmolekülen aus der Gasphase in die Löcher des glasartigen Polymers soll nach Kirchheim einer Gauss-Verteilung gehorchen, wie sie in Gleichung (2.29) gezeigt ist.

$$n(G) = n_0 \cdot \exp\left(-\frac{(G - G_0)^2}{\sigma^2}\right) \quad (2.29)$$

$$\text{mit } \sigma = \frac{2 \cdot (V_g^2 - V_{h0}^2) - \mu_s}{3 \cdot V_{h0}} \cdot \sqrt{\frac{2 \cdot R \cdot T_g}{K \cdot V_{h0}}} \text{ und } n_0 = \frac{1}{\sigma \cdot \sqrt{\pi}}$$

Dabei beschreibt $n(G)$ die Anzahl der Sorptionsplätze mit der freien Enthalpie G . K ist der Kompressionsmodul der flüssigen Phase bei $T=T_g$ und μ_s der Schubmodul bei der Temperatur T . G_0 beschreibt die mittlere freie Enthalpie, welche die Änderung der Enthalpie durch die Lösung von 1 Mol Gas im glasigen Polymer mit dem mittleren Volumen V_{h0} ist.

Die partielle Konzentration c_G von Molekülen auf Plätzen im Intervall $[G + dG]$ kann als das Produkt aus der Anzahl der Plätze und der thermischen Besetzung wie folgt geschrieben werden:

$$c_G = n(G)dG \cdot \frac{1}{1 + \exp\left[\frac{(G - \mu)}{R \cdot T}\right]} \quad (2.30)$$

Dabei ist μ das chemische Potential oder das Fermi-Niveau des gelösten Gases, welches über die Gleichung

$$\mu = \mu_0 + R \cdot T \cdot \ln p \quad (2.31)$$

mit dem Gasdruck in Beziehung steht. Dabei ist μ_0 das chemische Potential bei $p = 1$ atm. Durch Aufsummieren aller partiellen Konzentrationen und Integration über alle Energien (unter Einbeziehung der Verteilungsfunktion (2.29)) erhält man die Gesamtkonzentration c .

$$c = \frac{1}{\sigma \sqrt{\pi}} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \left[\frac{\exp\left[-(G - G_0)^2 / \sigma^2\right]}{1 + \exp(G - \mu) / R \cdot T} \right] dG \quad (2.32)$$

Daraus ist zu erkennen, dass das Modell von Kirchheim eine Erweiterung des Dual-Mode-Sorptionsmodell von einem Zwei-Energie-Niveaus-System auf ein System mit unendlich vielen Energieniveaus ist.

2.6.3.3 Teilkristalline Polymere

Semikristalline Polymere zeigen gegenüber den amorphen glasartigen Polymeren eine reduzierte Permeabilität sowie reduzierte Sorptions- und Diffusionskoeffizienten. Diese Polymere werden üblicherweise über ein Zweiphasenmodell beschrieben [Paul1979], [Peterlin1975], [Michaels1961]. Dabei werden die kristallinen Bereiche aufgrund der hohen Packungsdichte und der geringen Beweglichkeit der Polymerketten als impermeabel angesehen. Der Gastransport erfolgt demzufolge nur in die die Kristallite umgebenden amorphen Phase. Dabei ist die Sorptionsgleichgewichtskonstante des semikristallinen Polymers proportional zum nichtkristallinen Volumenanteil Φ .

$$S = S_a \cdot \Phi \quad (2.33)$$

S_a ist dabei die Sorptionsgleichgewichtskonstante für das vollständig amorphe Polymer. Der Diffusionskoeffizient des semikristallinen Polymers D verringert sich gegenüber dem Koeffizienten D_a des amorphen Polymers um einen Tortuositätsfaktor τ und den Kettenimmobilisierungsfaktor β . Dabei gilt [Michaels1963]:

$$D = \frac{D_a}{\tau \beta} \quad (2.34)$$

τ resultiert aus den verlängerten Diffusionsweg der Gasteilchen um die kristallinen Bereiche herum und ist mit dem nichtkristallinen Volumenanteil über

$$\tau = \Phi^{-n} \quad (2.35)$$

verbunden. Der Exponent n liegt bei unorientierten Polymeren zwischen 1 und 2 [Michaels1961]. Der Kettenimmobilisierungsfaktor β berücksichtigt die Verringerung der Kettenbeweglichkeit der nichtkristallinen Phase durch die Kristallite. In erster Näherung kann $\beta = 1$ und auch $n = 1$ gesetzt werden, so dass

$$D = D_a \cdot \Phi \quad (2.36)$$

und damit über $P = DS$ der Permeabilitätskoeffizient wie folgt erhalten wird.

$$P = S_a \cdot D_a \cdot \Phi^2 \quad (2.37)$$

2.6.4 Lösen von Polymeren

Wie bei allen Lösungen gilt auch für das Entstehen einer Polymerlösung, dass die freie Energie des Mischens ΔG_m negativ wird. Dabei gilt generell:

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m \quad (2.38)$$

wobei ΔH_m und ΔS_m die Mischungsenthalpie bzw. Mischungsentropie beschreiben. Da bei dem Mischvorgang die Entropie stets zunimmt, muss die Enthalpie unter einen bestimmten Wert fallen, damit die Gesamtbilanz negativ wird, also die Lösung stattfindet.

Die Idee, die Löslichkeit mit den Kohäsionseigenschaften der Lösungsmittel zu koppeln wurde von Hildebrand untersucht, welcher als Löslichkeitsparameter oder auch Hildebrand-Parameter δ folgenden Zusammenhang aufstellte:

$$\frac{\Delta H_m}{V} = f_1 \cdot f_2 \cdot (\delta_1 - \delta_2) \quad (2.39)$$

wobei f_1 und f_2 die Volumenanteile der beteiligten Stoffe sind und δ die Löslichkeitsparameter bzw. die Kohäsionsenergiedichte darstellt. Lösung tritt ein, wenn die Gleichung negativ oder Null wird, d.h. $\delta_1 \leq \delta_2$ ist.

Der Löslichkeitsparameter von Polymeren kann zweckmäßig noch in einen Dispersions- einen polaren und einen Wasserstoffbrückenanteil aufgespalten werden, um die Unterschiede dieser Anteile (bis hin zu Größenordnungen) deutlich machen zu können. Generell ist das Lösungsverhalten von Polymeren schwer zu bestimmen, allerdings lässt sich aus der Gleichung (2.39) folgende Faustregel ableiten: Gleiches löst Gleiches. Das bedeutet, dass Polymere am ehesten von Lösungsmitteln gelöst werden können, deren Löslichkeitsparameter ähnlich dem des Polymeres ist.

2.7 Optisch schaltbare Moleküle

Für den Bereich der organischen Elektronik und die voranschreitende Miniaturisierung elektronischer Bauteile ist es seit Jahren das Ziel vieler Arbeitsgruppen, molekulare Maschinen zu entwickeln. Ein wesentliches Bauteil dieser molekularen Maschinen sind molekulare Schalter, also Arbeit verrichtende Bauteile im Bereich weniger Nanometer, welche z.B. als Motoren dienen können. Eine viel versprechende Materialklasse sind hierbei Moleküle, welche durch die Absorption von Licht unterschiedlicher Wellenlänge isomerisieren und dadurch Arbeit verrichten. Beispiele für diese Art der Moleküle sind unter anderem die Azobenzole und Diarylethene, wobei in dieser Arbeit nur Azobenzole verwendet wurden, da diese Materialklasse bereits ausgiebig in ihren Schalteigenschaften in Lösung untersucht wurde [Sekkat2002], so dass eine wissenschaftlich gesicherte Grundlage für die Untersuchungen an Festkörpern gegeben war. Erste Untersuchungen mit Polymeren, welche Azobenzole als Bestandteil der Hauptkette haben, sind ebenfalls in der Literatur beschrieben worden [Yager2006], [Ikeda2007]. Im Folgenden sollen die grundsätzlichen Eigenschaften der Azobenzole beschrieben werden, und eine Einteilung in die verschiedenen Gattungen der Azobenzolmoleküle vorgenommen werden.

2.7.1 Azobenzol

Abbildung 2.15a zeigt das Azobenzolmolekül in seinen beiden Isomerisationszuständen. Die Azogruppe des Moleküls ist bei moderaten Temperaturen chemisch stabil gegen UV-Strahlung und gegen sichtbares Licht. Durch den Isomerisationsvorgang von *trans* zu *cis* verschiebt sich die Strahlungsabsorption von 365 nm zu 440 nm um 95 nm. Dabei ist das *trans*-Isomer des Azobenzols um ca. 50 kJ/mol thermodynamisch stabiler als das *cis*-Isomer [Schulze1977], [Adamson1978]. Um in den angeregten Zustand zu gelangen muss eine Energiebarriere von ca. 200 kJ/mol überwunden werden. Aus diesem Grund liegen Azobenzole vorwiegend als *trans*-Isomer vor.

Die Aufnahme von Photonen im *trans*-Absorptionsband des Azobenzolmoleküls führt mit hoher Quantenausbeute zur Isomerisation zum *cis*-Isomer. Die Energiebarriere zur Isomerisation vom angeregten *cis*-Zustand in das *trans*-Isomer liegt dagegen lediglich bei ca. 96 kJ/mol [Hartley1938], [Andersson1982]. Die Energiezustände der einzelnen Isomere und ihrer angeregten Zustände sind in Abbildung 2.15b gezeigt. In der Reinform beträgt die Lebensdauer des *cis*-Isomers in Lösung bei Raumtemperatur ungefähr 2 bis 3 Tage [Sekkat2002], wenn sie dabei keiner Strahlung ausgesetzt werden.

Durch die Isomerisation des Moleküls verändert sich die Molekülstruktur (siehe Abbildung 2.15a). Dabei ändert sich der Abstand der *para*-Positionen (C-Atom

gegenüber der Azobindung) von 1,0 nm auf 0,59 nm. Daraus resultiert die Entstehung eines Dipolmomentes von ca. 3,0 Debye. Die Lebenszeit des *cis*-Isomers lässt sich durch geeignete Substitutionen sperriger Liganden oder durch die Verknüpfung an Oberflächen von Polymeren deutlich verlängern. [Sekkat2002], [Yager2006], [Halabieh2004].

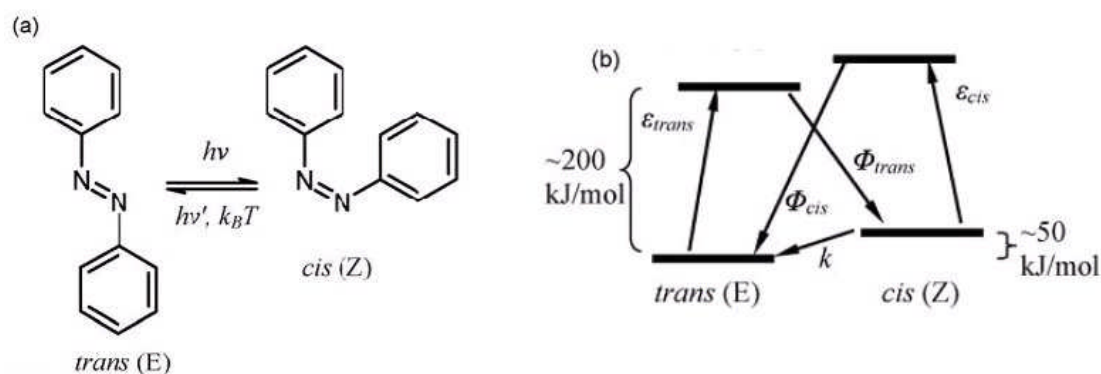


Abbildung 2.15 (a) Mechanismus der Isomerisation von Azobenzol. (b) Vereinfachtes Zustandsdiagramm für Azobenzolchromophore. ϵ beschreibt den Extinktionskoeffizienten, Φ steht für die Quantenausbeute und k stellt die Rate der thermischen Relaxation dar [nach Yager2006].

Die Isomerisation aus dem *trans*- in das *cis*-Isomer kann nur photochemisch über die Aufnahme von Strahlungsenergie vonstatten gehen. Die Rückisomerisation des instabilen *cis*-Zustandes in den stabilen *trans*-Zustand dagegen kann sowohl photochemisch als auch thermisch hervorgerufen werden. Hierbei ist der photochemische Prozess für diese Arbeit der relevantere, da er bedeutend schneller vonstatten geht als die thermische Rückisomerisierung. Das thermische Umschalten ist für diese Arbeit hauptsächlich als zeitlich begrenzender Faktor für die Stabilität des *cis*-Isomers zu sehen, welcher die Langzeitstabilität der Komposite maßgeblich beeinflusst. Wie der Isomerisationsprozess abläuft, ist eine Frage der dazu aufgewendeten Energie und des zur Verfügung stehenden freien Volumens. Der Hochenergetische $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang führt zu einer Rotation um die -N=N-Doppelbindung, während der niederenergetische $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang zu einer Inversion der beiden Stickstoffkerne führt. [Cojocariu2000], [Sekkat2002].

In Abbildung 2.16 sind die Absorptionsspektren der beiden Azobenzolisomere in Ethanol dargestellt. Die durchgezogene Linie beschreibt dabei das Absorptionsspektrum des *trans*-Isomers und die gestrichelte Linie die des *cis*-Isomers von reinem Azobenzol. Wird nun das Molekül durch aromatische Systeme erweitert, wird dadurch deren π -Elektronensystem vergrößert. Dies erhöht die Photostabilität der Moleküle und erniedrigt deren Anregungsenergie im Vergleich mit aliphatischen Azoverbindungen.

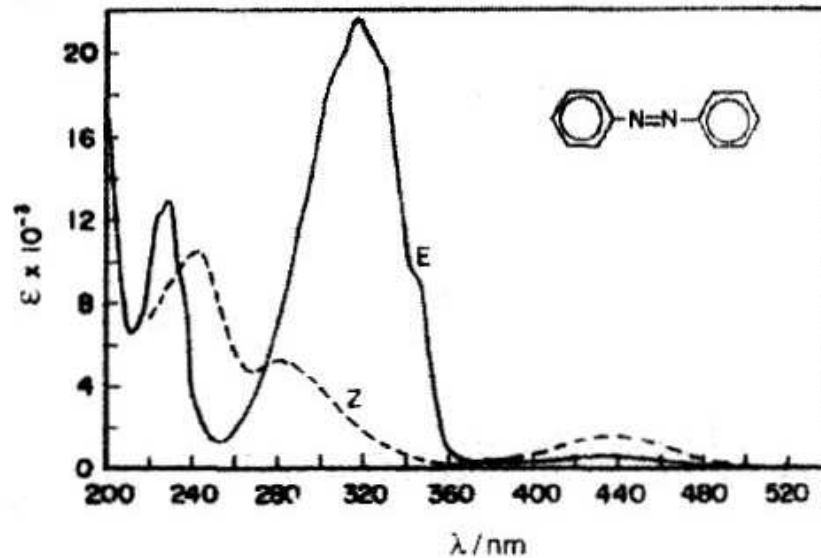


Abbildung 2.16 Absorptionsspektrum der beiden Azobenzolisomere in Ethanol. E entspricht dem *trans*- und Z dem *cis*-Isomerisationszustand [Sekkat2002].

Werden die Azobenzolmoleküle in einer festen Matrix wie z.B. einem Polymerdünnfilm eingebracht, können sich die spektroskopischen Eigenschaften verändern. Sind in einer homogenen Lösung noch alle photoschaltbaren Einheiten in ihrem Schaltverhalten als identisch anzusehen, kann sich dies durch eine feste Matrix verändern. Durch den Einbau in einen Dünnfilm, kann sich der Absorptionskoeffizient und/ oder die Quantenausbeute verändern. Besonders stark ist die Abweichung vom Verhalten in Lösung, wenn unterschiedliche molekulare Einheiten in der Matrix vorhanden sind, oder wenn es zu Komplexbildungen zwischen den photoaktiven Materialien und den Matrixmolekülen kommt.

Die $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge der aromatischen Azoverbindungen vollziehen sich im sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums. Die moderate Änderung der (n, π^*) -Anregungsenergie in den Übergangszustand und die starke Änderung der (π, π^*) -Anregungsenergie sind dabei gegenüber dem *trans*-Isomer verringert, was zu einer Gesamtreduktion der Bandlücke des Systems führt [Sekkat2002]. Diese Energielücke ist dabei sehr empfindlich gegenüber Substituenten, welche die spektroskopischen Eigenschaften der Azoaromaten beeinflussen. Da unterschiedliche Substituenten unterschiedliche Einflüsse auf das Verhalten der Azobenzolmoleküle zeigen, werden die Azoaromaten generell in drei Klassen unterteilt, nämlich den Azobenzol-Typ, den Aminoazobenzol-Typ und den Pseudostilben-Typ (siehe Abbildung 2.17). In dieser Arbeit wurde lediglich der Azobenzol-Typ verwendet, da die Moleküle dieses Typs gezielt in den *cis*- bzw. den *trans*-Zustand überführt werden können. Die Eigenschaften aller drei Typen von Azoaromaten werden im Anhang B näher beschrieben.

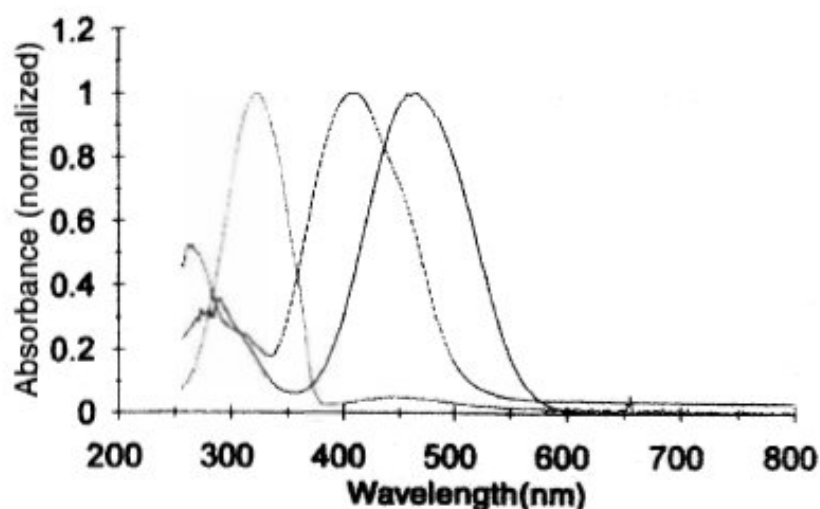


Abbildung 2.17 Absorptionsspektren von azobenzolartigen (gepunktete Linie), aminoazobenzolartigen (4-aminoazobenzol, gestrichelte Linie) und pseudostilbenen (4-nitro-4'-aminoazobenzol, durchgezogene Linie) in einer polaren Umgebung [Ho1995].

2.7.2 Kristallisation von Azobenzolmolekülen

Azobenzoleinheiten sind generell sehr sensitiv in Bezug auf dichteste Packungen und Aggregation. Bei geeigneten Bedingungen können sich die Moleküle bei der Kristallisation parallel zueinander anordnen (Kopf an Kopf). Diese Aggregate von Molekülen werden dann J-Aggregate genannt. Ebenso besteht die Möglichkeit, dass sich die Moleküle antiparallel zueinander anordnen (Kopf zu Schwanz). Diese Aggregate nennt man H-Aggregate [Yager2006].

Azobenzole tendieren besonders dann zur Kristallisation, wenn sich polare Gruppen in der Molekülstruktur befinden, welche dann untereinander Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden. Dadurch werden die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verstärkt und die Kristallisation wird begünstigt. Die Kristallisationsfähigkeit der Moleküle hängt dabei stark von der Linearität der Moleküle ab. Je symmetrischer und linearer die Ketten sind, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit der Kristallisation. Bei stark verzweigten Molekülen mit großen Seitengruppen ohne funktionelle Gruppen ist die Kristallisation deutlich erschwert, bzw. sie kann durch die entsprechende Wahl von Seitengruppen gänzlich unterdrückt werden. Durch die großen Seitengruppen wird die Wechselwirkung der funktionellen Gruppen durch die sterischen Hinderungen unterdrückt, und somit die Kristallisation erschwert. Auch bei der Kristallisation gilt Formel (2.38). Das System versucht ein Minimum an freier Enthalpie zu erreichen, um somit die Gesamtenergie auf ein Minimum zu reduzieren. Da durch die Kristallisation die Entropie des Systems sinkt, muss die Reduzierung der Enthalpie diese Entropiereduzierung übersteigen, um die freie Enthalpie des Systems in den negativen Bereich zu bringen. Dies ist die Voraussetzung, um eine Kristallisation der Moleküle anzuregen. In Lösungen ist der

Entropieterm maximal, da die Moleküle komplett durchmischt vorliegen. Demzufolge überwiegt bei Molekülen in Lösung der Entropieterm, was eine Kristallisation der Moleküle in Lösung verhindert.

2.8 Optische Eigenschaften der Nanokomposite

Die meisten organischen Verbindungen, die Doppelbindungen oder freie Elektronen beinhalten, absorbieren Licht oberhalb von 180 nm. Um die Änderung der Molekülstruktur organischer Verbindungen zu detektieren wird klassischerweise UV-Vis-Spektroskopie angewandt. Die Änderungen der Struktur beziehen sich hierbei auf die Anregung von Elektronen aus dem Grundzustand in einen energetisch höheren. Ein qualitatives quantenchemisches Modell beschreibt die Lichtanregung als Übergang eines Elektrons aus dem Grundzustand in ein antibindendes Molekülorbital (siehe Abbildung 2.18). Diese antibindenden Orbitale werden generell mit einem * gekennzeichnet.

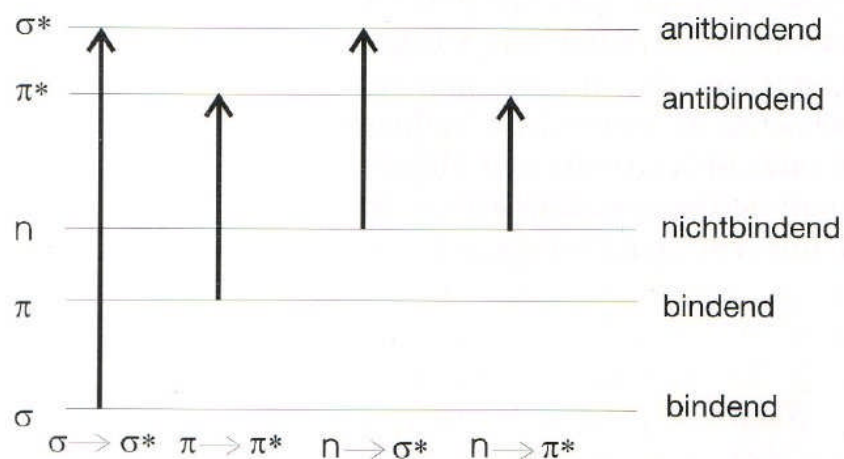


Abbildung 2.18 Elektronenübergänge in Molekülen mit σ -, n - und π -Elektronen [Otto1995].

Die Unterscheidung in n -, π - und σ -Elektronen ergibt sich aus der Elektronendichteverteilung der Molekülorbitale. Schematisch sind die unterschiedlichen Verteilungen in Abbildung 2.19 gezeigt.

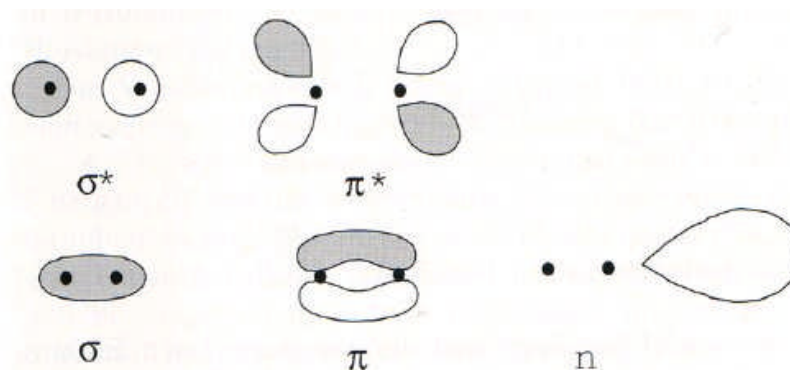


Abbildung 2.19 Elektronendichteverteilung in verschiedenen Molekülorbitalen, bezogen auf ein zweiatomiges Molekül. Die Unterscheidung grau hinterlegter und weißer Orbitale bezieht sich auf die Symmetrie der Wellenfunktion [Otto1995].

Für die Messung von Interesse sind die Übergänge aus den n -, π - und σ -Grundzuständen in die in Abbildung 2.18 bereits gezeigten angeregten Zustände.

σ - σ^* -Übergänge sind die energiereichsten Elektronenübergänge. Normalerweise werden für diese Energien im Vakuum - UV ($\lambda = 100 - 200$ nm) benötigt, um diese Übergänge anzuregen. Daher spielen sie für die Analytik nur eine sehr untergeordnete Rolle.

n - σ^* -Elektronenübergänge absorbieren bei etwas höheren Wellenlängen. Die Absorptionscharakteristik dieser Übergänge hängt von der Elektronegativität und den Bindungscharakteren der Heteroatome des untersuchten Moleküls ab.

n - π^* - und π - π^* - Übergänge haben für die UV-Vis-Spektroskopie die größte Bedeutung. Dies liegt zum einen daran, dass die Anregungswellenlängen höher sind als bei den vorher beschriebenen Übergängen und zum anderen daran, dass ihre Absorptionsbanden sehr stark ausgeprägt sind. Hierbei gilt, dass die n - π^* -Übergänge bei höheren Wellenlängen auftreten als die π - π^* -Übergänge, dabei aber geringere Intensitäten aufweisen. Diese unterschiedlichen Intensitäten der Absorptionsbanden beruhen dabei hauptsächlich darauf, dass die Elektronenbandübergänge Symmetriebedingungen unterliegen. Hierbei unterscheidet man zwischen erlaubten (Absorptionskoeffizient $\epsilon > 10^4$ cm²/mol) und verbotenen Übergängen (Absorptionskoeffizient $\epsilon < 10^4$ cm²/mol). Auf die Auswahlregeln zur Bestimmung welche Art des Elektronenübergangs die zu messenden Moleküle aufweisen soll in hier nicht näher eingegangen werden, da dies sehr gut in der Literatur dokumentiert ist [Otto1995], [Becker1993].

Bei der Auswertung der Messergebnisse muss bei Messungen in Lösung darauf geachtet werden, dass die unterschiedlichen Banden anhängig von der Lösungsmittelpolarität verschoben werden können. Dabei werden die gewöhnlich stärker polaren π - π^* -Übergänge mit steigender Lösungsmittelpolarität zu niedrigeren Energien (höheren Wellenlängen) und die weniger stark polaren n - π^* -Übergänge zu

höheren Energien (niedrigeren Wellenlängen) hin verschoben. Diese Verschiebungen werden bathochrome bzw. hypsochrome Verschiebung genannt.

Betrachtet man nun Systeme in denen dielektrische Materialien wie Polymere und Metalle zusammenkommen, beruhen Teile des Absorptionsspektrums des Materials auf anderen Phänomenen.

Trifft eine elektromagnetische Welle auf die Grenzfläche zwischen einem Metall, welches freie Elektronen enthält, und einem dielektrischen Material, wie z.B. Polymere, werden die Elektronen des Metalls zu kollektiven Schwingungen angeregt. Diese Schwingungen in der Dichte der Oberflächenelektronen werden Oberflächenplasmonen (engl: surface plasmons) genannt. Die Frequenz, bei welcher diese Schwingungen in Resonanz gehen (engl: surface plasmon resonance kurz SPR) liegt für Edelmetalle im sichtbaren Frequenzbereich [Kreibig1995]. Trifft also eine elektromagnetische Welle auf die Grenzfläche, wird Licht dieser Resonanzfrequenz (Wellenlänge) absorbiert, was zu einem Farbeffekt führt. Die Schwingungen der Elektronen sind an der Grenzfläche maximal und fallen in Richtung normal zur Oberfläche exponentiell ab. Für das in dieser Arbeit vorkommende System von kleinen Metallpartikeln in einer dielektrischen Matrix gilt für die Plasmonenresonanz der Spezialfall der Partikelplasmonenresonanz (PPR vom englischen particle plasmon resonance). Die hier auftretenden Wechselwirkungen zwischen Metallpartikel und elektromagnetischer Welle sind in Abbildung 2.20 schematisch gezeigt.

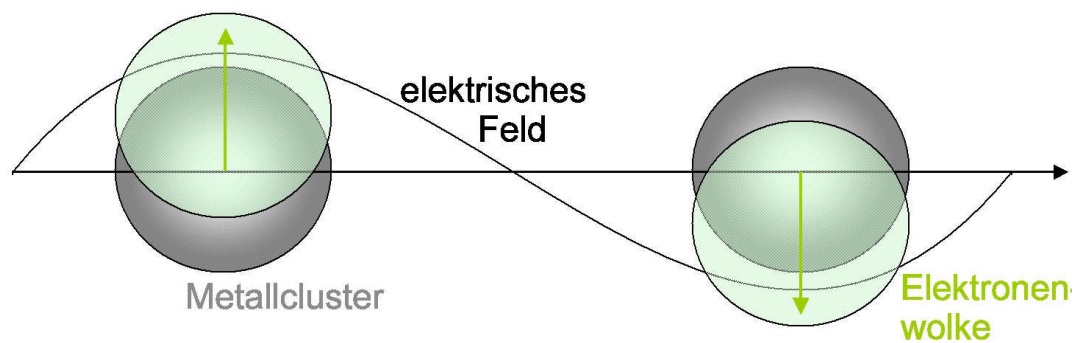


Abbildung 2.20 Schwingungen der freien Elektronen der Metallcluster, angeregt durch ein elektrisches Feld [Schürmann2006].

Die Resonanzfrequenz hängt in diesem Spezialfall von mehreren Faktoren ab. Einen wesentlichen Beitrag leisten die dielektrischen Funktionen der verwendeten Materialien. Des Weiteren würden Streuungseffekte im Material einen Einfluss auf die Position der Resonanzfrequenz ausüben. Da die in dieser Arbeit vorkommenden Metallpartikel aber alle sehr viel kleiner sind als die Lichtwellenlängen, kann dieser Effekt vernachlässigt werden, so dass bei der Betrachtung der kollektiven Schwingung der Oberflächenelektronen vereinfacht von einer Dipolschwingung ausgegangen werden kann. Es sei an dieser Stelle noch einmal ausdrücklich darauf

hingewiesen, dass die folgenden Berechnungen alle nur für Teilchen gelten, die sehr viel kleiner sind als die Wellenlänge des Lichts. Allerdings dürfen die Teilchen eine bestimmte Minimalgröße von etwa 5 nm nicht unterschreiten, damit "Quantum-Size"-Effekte unberücksichtigt bleiben können. Nach [Heilmann2003] haben die Teilchen der Größe R eine Polarisierbarkeit von α mit

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\hat{\epsilon}_{met} - \hat{\epsilon}_{pol}}{\hat{\epsilon}_{met} + 2\hat{\epsilon}_{pol}} \quad (2.40)$$

wobei $\hat{\epsilon}_{met}$ und $\hat{\epsilon}_{pol}$ die dielektrischen Funktionen des Metalls bzw. der Polymermatrix sind. Aus Gleichung (2.40) folgt, dass die Polarisation maximal ist, wenn

$$\hat{\epsilon}_{met} + 2\hat{\epsilon}_{pol} = 0 \quad (2.41)$$

ist. Daraus folgt also, dass die Resonanzbedingung für die Oberflächenplasmonen sphärischer Metallpartikel mit

$$2\hat{\epsilon}_{met} \approx -2\hat{\epsilon}_{pol} \quad (2.42)$$

beschrieben werden kann.

Diese Herleitung der Resonanzposition über die Teilchenpolarisation wird als direkter Weg angesehen. Ein weiterer Ansatz geht über die Berechnung der effektiven dielektrischen Funktionen $\hat{\epsilon}(\nu)$ aus den dielektrischen Funktionen des Metalls und des Isolators. Dabei wird ein statistischer Weg verwendet, dessen Formeln eine Theorie des effektiven Mediums verwenden (engl: *effective medium theory*). Die so errechneten Funktionen können dann mit experimentell ermittelten Daten verglichen werden. Die am häufigsten verwendeten Theorien sind dabei die Maxwell-Garnett-Theorie und die Bruggemann-Theorie, welche in den Formeln (2.43) und (2.44) wiedergegeben sind. Die von Garnett entwickelte Formel für kugelförmige Partikel berücksichtigt allerdings keine Wechselwirkungen zwischen den Metallpartikeln, weshalb sie nur für geringe Füllmengen f des Metalls im Polymer von unter 30 % angewendet werden kann. In der Bruggemann-Theorie dagegen sind beide Materialien gleichberechtigt. Hierbei wird ebenfalls von kugelförmigen Partikeln ausgegangen, welche im Gegensatz zur Maxwell-Garnett-Theorie allerdings nicht durch das andere Material eingeschlossen sind. Demzufolge lassen sich die dielektrischen Funktionen der Formel auch symmetrisch gegeneinander austauschen. Auch für diese Theorie ist die Gültigkeit auf niedrige Füllmengen beschränkt.

$$\frac{\hat{\epsilon}_{eff} - \hat{\epsilon}_{pol}}{\hat{\epsilon}_{eff} + 2\hat{\epsilon}_{pol}} = f \frac{\hat{\epsilon}_{met} - \hat{\epsilon}_{pol}}{\hat{\epsilon}_{met} + 2\hat{\epsilon}_{pol}} \quad (2.43)$$

$$\frac{\hat{\epsilon}_{met} - \hat{\epsilon}_{eff}}{\hat{\epsilon}_{met} + 2\hat{\epsilon}_{eff}} = (f - 1) \frac{\hat{\epsilon}_{pol} - \hat{\epsilon}_{eff}}{\hat{\epsilon}_{pol} + 2\hat{\epsilon}_{eff}} \quad (2.44)$$

3 Schichterzeugung

Es sind diverse Techniken bekannt, mit denen sich Filme aus Metallen, Keramiken oder Polymeren abscheiden lassen. Darunter findet sich das Abscheiden aus Lösungen, wie das in dieser Arbeit verwendete *Spin-Coating*, oder das *Drop-Coating* für Polymere, sowie diverse Arten der Abscheidung als Resultate chemischer Reaktionen, welche unter dem Sammelbegriff chemische Gasphasenabscheidung (CVD: *chemical vapor deposition*) geführt werden. Für die Herstellung von Polymer-Metall-Kompositen, welche Metallcluster enthalten, wird häufig eine Methode verwendet, in welcher die Metalle als Salze den in organischen Lösungsmitteln gelösten Polymeren zugeführt werden und erst durch anschließende Reduktion der Salze die Metallcluster erzeugt werden.

Zur Herstellung der Polymerfilme wurde in dieser Arbeit vornehmlich das *Spin-Coating* verwendet, welches im folgenden Kapitel näher beschrieben wird.

Den genannten Abscheideverfahren stehen die Methoden der physikalischen Gasphasenabscheidung (PVD: *physical vapor deposition*) gegenüber, wie das thermische Verdampfen und das Sputtern, welche für diese Arbeit verwendet wurden, um metallische und organische Filme abzuscheiden.

Hierbei werden einzelne Atome, Moleküle oder kleine Gruppen von Atomen durch physikalische Prozesse, wie das Zuführen von thermischer oder kinetischer Energie aus dem Ausgangsmaterial herausgelöst, welche dann auf dem gewünschten Substrat wieder abgeschieden werden. Die Unterschiede zwischen den genannten Verfahren liegen zum einen an der geringeren kinetischen Energie der verdampften Atome im Vergleich zu den gesputterten. Zum anderen wird die Sputterabscheidung normalerweise bei deutlich höheren Prozessdrücken (10^{-3} - 10^{-4} mbar) durchgeführt als das thermische Verdampfen (10^{-6} - 10^{-10} mbar), was zu einer deutlich reduzierten freien Weglänge der gesputterten Atome (vergleichbar mit dem Abstand Target zu Substrat) gegenüber den verdampften Atomen (normalerweise größer als der Abstand Target-Substrat) führt.

Die Prozesse des thermischen Verdampfens von Metallen und Polymeren wird in Kapitel 3.2 näher beschrieben. Die Schichterzeugung metallischer Schichten durch DC-Sputtern wird dann anschließend in Kapitel 3.3 beschrieben.

3.1 *Spin-Coating*

Das *Spin-Coating* ist ein nasschemisches Verfahren, welches hauptsächlich zur Herstellung von homogenen Polymerschichten angewandt wird. Hierfür wird das gewünschte Substrat entweder direkt auf einem Vakuumchuck, oder auf einem Siliziumwafer befestigt, welcher dann auf dem Vakuumtisch befestigt wird.

Dann wird mittels einer Vakuumpumpe das Substrat auf dem Tisch fixiert und der Tisch selbst in Rotation versetzt. Während der Beschleunigungsphase wird eine Polymerlösung auf das Substrat aufgebracht. Eine Rotation des Substrates ist hierbei vorteilhaft, um einen möglichst gleichmäßigen Film zu gewährleisten.

Der eigentliche *Spin-Coat*-Prozess kann dann in vier verschiedenen Abschnitte eingeteilt werden:

Abschnitt 1: Aufbringen der Lösung zur Schichterzeugung auf das Substrat. Dies kann direkt entweder durch Auftropfen oder Aufsprühen geschehen. Generell unterscheidet man zwischen zwei Arten des Aufbringens der Lösung. Beim statischen Verteilungsprozess wird das Substrat komplett mit der Polymerlösung bedeckt, bevor dieses in Rotation versetzt wird. Diese Methode wird angewandt, wenn die Viskosität der Lösung sehr groß oder wenn die Probengeometrie sehr unregelmäßig ist, um eine komplette Beschichtung der Proben während der Rotation bei Endgeschwindigkeit zu gewährleisten. Beim so genannten dynamischen Verteilungsprozess, wird die Lösung während der Beschleunigungsphase des Rotationstisches auf das Substrat aufgebracht, um die Lösung über das gesamte Substrat zu verteilen. Durch die Anwendung dieses Prinzips kann viel Material eingespart werden, da weniger Lösung benötigt wird, um das gesamte Substrat zu benetzen.

Abschnitt 2: Beschleunigen des Substrates bis zur Endgeschwindigkeit. In diesem Abschnitt wird ein Großteil der aufgetragenen Lösung vom Substrat geschleudert, da während der Rotation Adhäsionskräfte an der Flüssigkeit-Substrat-Grenzfläche und Zentrifugalkräfte auf die Lösung einwirken, welche eine Scherung bewirken und somit eine radiale Ausbreitung der Lösung zur Folge haben. Während der Rotation bilden sich, verursacht durch die Drehbewegung, Ringe unterschiedlicher Höhe in der Lösung. Dieses Phänomen beruht auf der Trägheit der Lösung, welche dafür sorgt, dass die Oberfläche der Lösung unbewegt bleibt, während sich das Substrat immer schneller dreht. Nach einer bestimmten Zeit ist der Flüssigkeitsfilm dann so dünn, dass die Flüssigkeit zusammen mit dem Substrat rotiert und keine Schichtdickenunterschiede mehr vorhanden sind.

Abschnitt 3: Das Substrat rotiert bei einer Endgeschwindigkeit, um die endgültige Schichtdicke zu erreichen. Dieser Abschnitt zeichnet sich durch ein graduelles Abnehmen der Schichtdicke aus. Die Abnahme der Schichtdicke ist in dieser Phase recht homogen. Allerdings können die Polymerfilme mit zunehmender Dicke leichte Unregelmäßigkeiten aufweisen. Wie bei [Norman2005] beschrieben, ist dies in den unterschiedlichen Kettenmobilitäten innerhalb der Lösung begründet. Sind die Wechselwirkungen an der Substrat-Film-Grenzfläche in derselben Größenordnung wie die intermolekularen Kräfte im Film, wird hierdurch die Kettenmobilität abgesenkt. Dem entgegengesetzt ist die Kettenmobilität an der

Grenzfläche Film-Luft am größten, während die Mobilität im Volumen unabhängig von der Schichtdicke ist. Demzufolge haben flüssige Filme unterschiedliche Fließeigenschaften zwischen Oberfläche und Volumen, was zu Unregelmäßigkeiten in der Filmstruktur führen kann. Bei sehr dünnen Filmen dagegen überwiegen die Grenzflächenkräfte zwischen Substrat und Film, was zu einer höheren Gleichmäßigkeit des Films führt.

Die endgültige Schichtdicke des Films ist abhängig von der Drehgeschwindigkeit und der Rotationszeit des Substrates. Generell gilt, dass die Filme bei höheren Drehgeschwindigkeiten und längeren Rotationszeiten dünner werden.

Abschnitt 4: Während der konstanten Rotation bei der Endgeschwindigkeit kann das Lösungsmittel aus der Lösung abdampfen. Während Abschnitt 3 des Prozesses erreicht der flüssige Film eine kritische Dicke, an der die Viskosität des Films nur noch eine untergeordnete Rolle spielt und dadurch nur noch eine geringe Bewegung des flüssigen Films möglich ist. Ab diesem Punkt dominiert das Abdampfen des flüchtigen Lösungsmittels im *Spin-Coating*-Prozess. An diesem Punkt geliert der Film quasi, da durch die Ausdampfung des Lösungsmittels die Viskosität des Films steigt, und dadurch die abzuschneidende Schicht quasi eingefroren wird [Meyerhofer1978]. Abschnitt 3 und 4 treten gleichzeitig auf, weswegen es schwierig ist die Grenze zwischen den beiden genau zu definieren. Im ingenieurischen Sinne dominiert der viskose Fluss am Anfang des Prozesses, während das Abdampfen des Lösungsmittels am Ende des Beschichtungsprozesses dominiert. Eine schematische Darstellung des gesamten *Spin-Coat*-Prozesses ist in Abbildung 3.1 gezeigt.

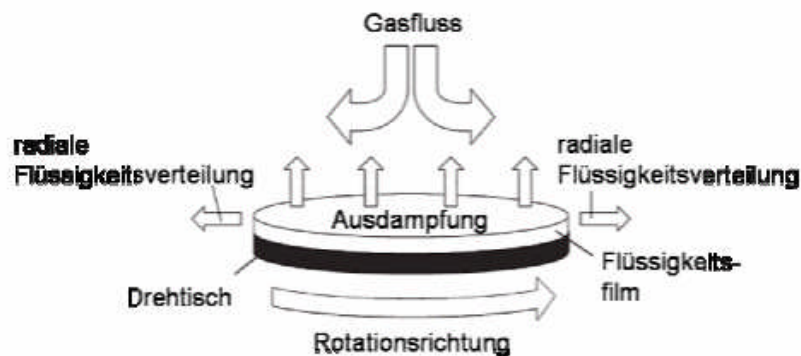


Abbildung 3.1 Schematische Darstellung des Spin-Coat-Prozesses [Norrman2005].

Die endgültige Schichtdicke hängt beim *Spin-Coating* hauptsächlich von der Rotationsgeschwindigkeit und der Konzentration bzw. der Viskosität der Lösung ab, was in Abbildung 3.2 dargestellt ist. Bei höheren Geschwindigkeiten sinkt die

Schichtdicke des Polymerfilms ab, da mehr Lösung vom Substrat heruntergeschleudert wird. Inverses gilt für die Viskosität der Lösung, da die Fließgeschwindigkeit mit steigender Viskosität herabgesetzt wird und so bei höheren Schichtdicken der Übergang zwischen Abschnitt 3 und 4 erreicht wird. Dies hat zur Folge, dass die Lösung bei höheren Schichtdicken "eingefroren" wird.

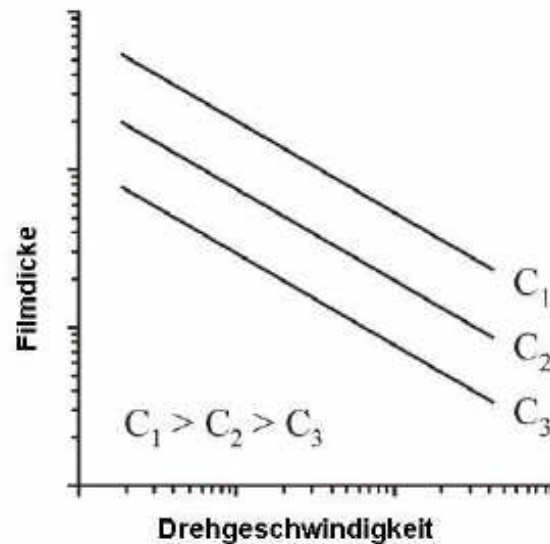


Abbildung 3.2 Abhängigkeit der Filmdicke von der Winkelgeschwindigkeit für unterschiedliche Lösungskonzentrationen [Norrman2005].

3.1.1 Drop-Coating

Neben dem *Spin-Coating* wurde ein weiteres, ähnliches Verfahren angewandt, um organische Dünnschichten zu erzeugen. Das so genannte *Drop-Coating* verwendet dabei ebenfalls Lösungen der Bestandteile, aus welchen der Film am Ende bestehen soll. Anders als beim *Spin-Coating*, wird hier die Lösung allerdings auf das Substrat aufgetropft (engl: drop, daher *Drop-Coating*), ohne dass das Substrat rotiert. Dadurch entsteht ein flüssiger Film auf dem Substrat, welcher durch langsames Abdampfen des Lösungsmittels einen festen organischen Film bildet. Dabei ist darauf zu achten, dass das Substrat absolut horizontal ausgerichtet ist, so dass kein Gefälle auf der Oberfläche entsteht, was zu einem großen Schichtdickengradienten führen würde. Der Vorteil dieser Methode gegenüber dem *Spin-Coating* ist, dass so sehr viel dickere Schichten hergestellt werden können, da der Schleuderprozess entfällt, und somit mehr Material auf dem Substrat verbleibt. Dies geht mit einer deutlichen Abnahme der Filmhomogenität einher, was sich durch eine sehr viel stärkere Oberflächenrauigkeit bemerkbar macht, da keine gleichmäßige Abdampfung des Lösungsmittels stattfindet. In dieser Arbeit wurde die Methode verwendet, um gezielt ungleichmäßige Filme herzustellen, welche die Schalteffekte der photoschaltbaren Moleküle beeinflussen sollten. Näheres dazu wird in Kapitel 5.2.2 beschrieben.

3.2 Thermisches Verdampfen

In dieser Arbeit wurde das thermische Verdampfen sowohl zum Erzeugen metallischer Schichten verwendet, als auch zur Herstellung von Polymerschichten und Metall-Polymer-Nanokompositen.

Grundsätzlich findet der Verdampfungsprozess im Hochvakuum (Druck $< 10^{-6}$ mbar) statt, da bei zu hohen Drücken die mittlere freie Weglänge der verdampften Spezies kleiner wäre als die Entfernung des Verdampfertiegels zum Substrat und somit nur eine ungenügende Abscheidungsrate möglich wäre. Zudem würden reaktive Materialien während des Übergangs vom Tiegel zum Substrat mit den Teilchen der Umgebung reagieren können und somit das Abscheiden z.B. reiner Metallfilme nahezu unmöglich machen.

Der schematische Aufbau eines Verdampfers nach Art einer Knudsenzelle, der über eine Widerstandsheizung betrieben wird, ist in Abbildung 3.3 gezeigt.

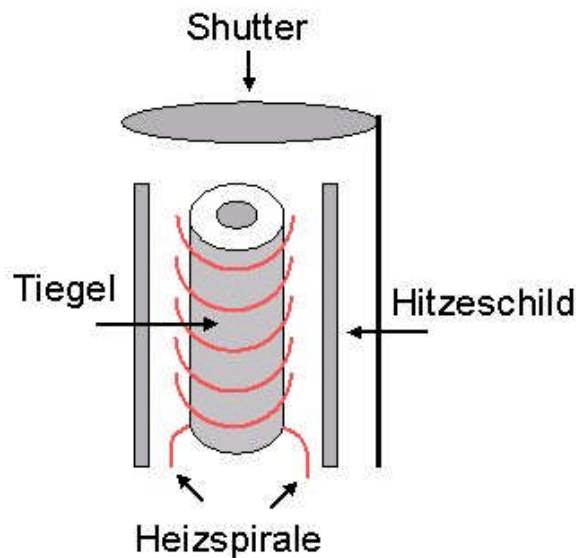


Abbildung 3.3 Schematische Darstellung eines Verdampfers mit Widerstandsheizung.

Beim Verdampfen von Metallen werden einzelne Atome des Materials in die Gasphase überführt, zum Substrat hin beschleunigt und auf diesem wieder abgeschieden. Die Abscheiderate der verdampften Spezies auf dem Substrat hängt hierbei von der Lage des Verdampfers relativ zum Substrat, der Entfernung Verdampfer-Substrat und der Austrittsöffnung des Verdampfers ab.

Die verdampften Atome oder Moleküle gehen mit der Substratoberfläche verschiedene Wechselwirkungen ein, welche im Folgenden näher erklärt werden und in Abbildung 3.4 schematisch dargestellt sind.

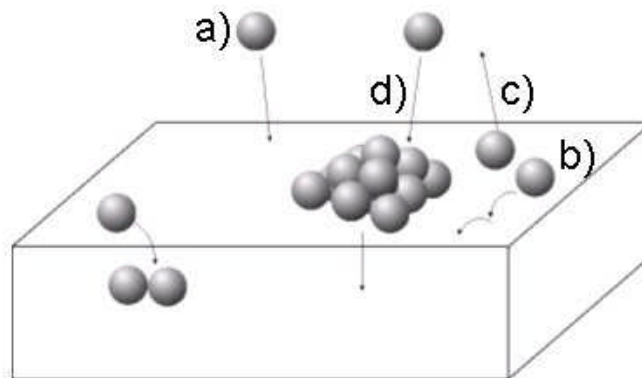


Abbildung 3.4 Darstellung der ablaufenden Prozesse beim Filmwachstum. a) Physisorption an der Oberfläche, b) Oberflächendiffusion, c) Desorption, d) Chemisorption an Defektstellen oder vorhandenen Clustern. Parallel können Atome oder Cluster in das Substrat eindiffundieren.

Die an der Substratoberfläche auftreffenden Moleküle oder Atome werden zunächst physisorbiert (a), d.h. sie werden an der Oberfläche über physikalische Wechselwirkungen adsorbiert. Darauf folgend findet eine Oberflächendiffusion (b) der Teilchen statt. Während der Diffusion desorbiert (c) ein gewisser Teil der adsorbierten Teilchen wieder ins Vakuum, während andere chemisch an das Substrat gebunden werden, indem sie sich entweder an Defektstellen oder an bereits vorhandene Metallcluster (d) oder Polymerfragmente anlagern. Des Weiteren können einzelne Atome, Moleküle oder Cluster in das Substrat eindiffundieren. Je nachdem, wie das Verhältnis von Oberflächenenergien des abgeschiedenen Materials γ_f und des Substrates γ_s zur Grenzflächenenergie γ_i zwischen diesen beiden ist, wachsen nun die Filme in verschiedenen Moden auf, welche im Anschluss näher beschrieben werden. Einzelne Teilchen des sich bildenden Films können dabei durch Oberflächendiffusion die, für das vorliegende Verhältnis der Oberflächenenergien, energetische günstigste Position einnehmen.

Im Wesentlichen lassen sich drei Arten des Schichtwachstums unterscheiden, die in Abbildung 3.5 gezeigt sind. Der Layer-bei-Layer-Modus, auch Frank-van-der-Merwe-Wachstum genannt, bei dem die Filme Monolage für Monolage übereinander wachsen. Um dies zu gewährleisten, muss die Summe der Oberflächenenergie des Filmes und der Grenzflächenenergie kleiner sein als die Oberflächenenergie des Substrates. Ist die Grenzflächenenergie zwischen Substrat und aufwachsendem Film ungefähr gleich oder größer als die Summe der Oberflächenenergien, wächst der Film in Inseln oder Clustern auf, was auch Volmer-Weber-Wachstum genannt wird. Im so genannten Stranski-Krastanov-Wachstum wächst der Film zunächst auf wie im Falle des Frank-van-der-Merwe-Wachstums. Durch innere Spannungen in kristallinen Filmen, hervorgerufen meist durch eine Gitterverspannung bei nicht ideal

epitaktischem Aufwachsen des Filmes auf dem Substrat, verändert sich nun die Energiebilanz der drei Oberflächenenergien insoweit, dass nach wenigen Monolagen ein Inselwachstum energetisch günstiger ist. Zusammengefasst, lassen sich die drei Wachstumsarten energetisch wie folgt darstellen:

Frank-van-der-Merwe-Wachstum: $\gamma_i + \gamma_f < \gamma_s$

Volmer-Weber-Wachstum: $\gamma_i \approx \gamma_f + \gamma_s$

$\gamma_i > \gamma_f + \gamma_s$

Stranski-Krastanov-Wachstum: Diese Wachstumsart ist nicht nur von der Oberflächenenergie abhängig, sondern auch von mechanischen Spannungen und wird mit der Epitaxie verbunden.

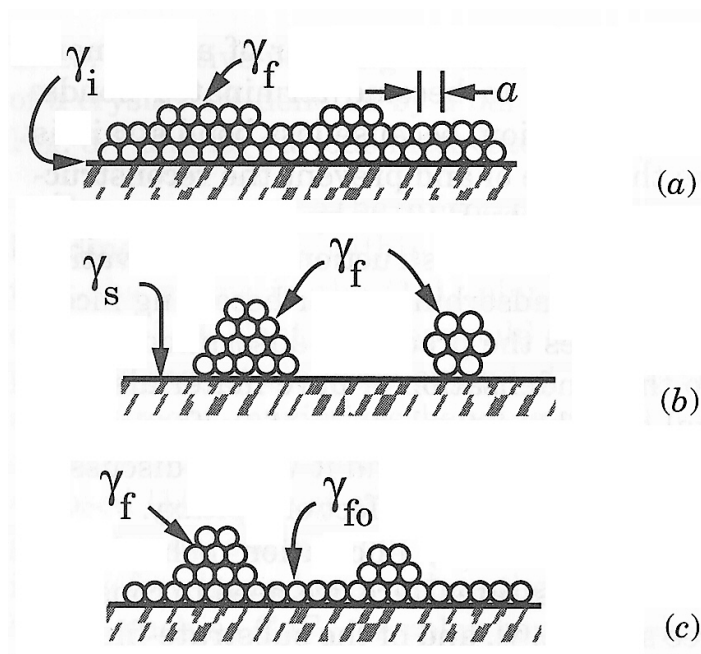


Abbildung 3.5 Wachstumsarten von dünnen Filmen in Abhängigkeit der Oberflächenenergien γ_x : a) Frank-van-der-Merwe-Wachstum (Layer by Layer), b) Volmer-Weber-Wachstum (Inselwachstum) und Stranski-Krastanov-Wachstum [Smith1995].

Beim thermischen Verdampfen von Metallen ist der Materialtransport atomar, d.h. die Metallatome kondensieren einzeln aus der Gasphase auf dem Substrat. Das Verdampfen von Polymeren dagegen ist ein sehr viel komplexerer Vorgang, sowohl was die Überführung in die Gasphase als auch was das Aufwachsen des späteren Filmes auf dem Substrat betrifft.

Anders als bei Metallen, ist bei Polymeren immer ein gewisser thermischer Abbau der Struktur beim Übergang in die Gasphase verbunden. Je nachdem, welche chemischen oder physikalischen Prozesse dabei im Polymer ablaufen, entscheidet sich, wie gut ein Polymer thermisch verdampfbar ist. Die im Folgenden beschriebene

Theorie zum thermischen Abbau von Polymeren kann im Detail bei [Beyler1995] nachgelesen werden.

Wie schnell eine Flüssigkeit verdampft, hängt von ihrer momentanen Temperatur ab. Bei steigenden Temperaturen nimmt der Dampfdruck der Flüssigkeit zu und ihre Moleküle (oder bei Metallen Atome) verdampfen mit der Geschwindigkeit, die benötigt wird, um diesen Druck an der Oberfläche konstant zu halten. Bei Polymeren verhält sich dies anders, da die Makromoleküle selbst nicht flüchtig sind. Demzufolge zersetzen sich die Moleküle zunächst in kleinere Fragmente, wie z.B. Monomere oder kleinere Moleküle und diese gehen dann in die Gasphase über. Dabei zerfallen die meisten Polymere in unterschiedliche Bestandteile, welche alle einen unterschiedlichen Dampfdruck aufweisen. Demzufolge verdampfen die leichteren Moleküle schneller, als Monomere oder gar Oligomere, wobei letztere länger in der kondensierten Phase verbleiben.

Ein weiteres Phänomen bei der thermischen Verdampfung von Polymeren ist, dass sich nur sehr wenige Polymere, wie z.B. das Teflon-AF [Biswas2003], vollständig thermisch abbauen lassen. Bei den meisten Polymeren verbleibt ein fester Rückstand nach dem Verdampfungsprozess, welcher sowohl organischer als auch anorganischer Natur sein kann. Zusätzlich kann beim Verdampfen von Polymeren eine Kohleschicht an der Oberfläche des Materials gebildet werden, welche die flüchtigen Bestandteile des zersetzten Polymers daran hindert, den Tiegel zu verlassen. Dies führt in der Regel zu einer drastischen Abnahme der Verdampfungsraten und kann den ganzen Prozess so stark beeinflussen, dass eine sinnvolle Fortsetzung der Abscheidung nicht mehr möglich ist. Dasselbe gilt für die Bildung organischer Abbaustoffe, deren glasartige Struktur undurchdringlich für die Gasteilchen sein kann.

Während des Erhitzens von Polymeren können verschiedene physikalische Prozesse ablaufen, bei denen einige bei allen Polymeren vorkommen und andere von der Art des Polymers abhängen. In Duroplasten findet auf Grund der starken Vernetzung der Polymerketten kein Phasenübergang statt, bevor die Zersetzung des Materials beginnt. Demgegenüber stehen die Thermoplaste und Elastomere, welche vor ihrer irreversiblen Zersetzung in einen reversiblen, gummielastischen Zustand übergehen. Einige Thermoplaste weisen sogar einen reversiblen Schmelzprozess auf, wobei die amorphen Teile einen Schmelzbereich aufweisen und die kristallinen Bereiche eine recht genau definierte Schmelztemperatur besitzen. Generell kann bei allen Polymeren eine Desorption von Wasser stattfinden, welches sowohl chemisch als auch physikalisch vom Polymer absorbiert sein kann. Allerdings hängt die Desorptionsrate und -temperatur dabei wieder von der Art des Polymers ab. Indirekt kann auch die eigentlich chemisch gebildete poröse Kohleschicht hier mit aufgeführt

werden, da deren physikalische Eigenschaften, wie die schlechte thermische Leitfähigkeit, einen großen Einfluss auf die weitere Zersetzung des Polymers haben.

Im chemischen Sinne ist die Zersetzung der Polymerketten gleichbedeutend mit der Bildung vieler, hochreaktiver Kettenenden oder Radikale. Daher führt die Zersetzung von Polymeren normalerweise zu einer Vielzahl von Oxidationprozessen. Da die Zersetzung beim thermischen Verdampfen im Hochvakuum stattfindet, ist eine Oxidation der Kettenenden allerdings stark reduziert. Der Abbau findet fast ausschließlich durch den Eintrag von Wärme in das Material ab. Hierbei laufen die folgenden chemischen Prozesse im Polymer ab. Die Spaltung der Polymerketten, die Abspaltung von Seitenketten, die Reaktion von Seitenketten untereinander und die Vernetzung der Polymerketten. Diese Prozesse sind eingeteilt in solche, bei denen die Atome der Hauptkette beteiligt sind und solche bei denen nur Atome der Seitenketten teilnehmen, wobei diese oft auch in Kombination auftreten können. Eine Übersicht über diese Reaktionen ist in Abbildung 3.6 gegeben. Während sich durch die Spaltung der Polymerketten kleinere und somit leichtere Moleküle bilden, welche schneller in die Gasphase übergehen können, wirkt sich die Vernetzung gegenteilig aus, und erhöht das Molekulargewicht, was den Übertritt in die Gasphase erschwert.



Abbildung 3.6 Übersicht der chemischen Prozesse, welche während des thermischen Abbaus von Polymeren auftreten können [nach Beyler1995]

Neben den oben beschriebenen Unterschieden beim Übertritt in die Gasphase, gibt es auch beim Filmwachstum verdampfter Polymere einige gravierende Unterschiede im Vergleich zu Metallen oder Halbleitern. Die Unterschiede sind dabei nicht in der

Kondensation der Teilchen zu finden, sondern im Nukleations- und Wachstumsprozess. Während bei Metallen die auf dem Substrat auftreffenden Atome sich direkt an ein anderes schon adsorbiertes Atom anlagern können, und somit ein dicht gepackter Film entsteht, reagieren bei Polymeren lediglich die Kettenenden der verdampften Fragmente miteinander (Repolymerisation). Hierbei können die gasförmigen Polymerfragmente über zwei chemische Reaktionen in den entstehenden Film eingebaut werden. Dies sind zum einen die Initiation oder Neubildung von Polymerketten, und zum anderen die Propagation, also Verlängerung bereits bestehender Ketten. Bei der Bildung von Polymerfilmen spielen neben der auch bei Metallen stattfindenden Oberflächendiffusion vor allem die intramolekularen Wechselwirkungen und Kettenrelaxation eine entscheidende Rolle für das Wachstum und die Morphologie der Filme [Zhao2000a].

Den größten Anteil am Wachstum der Filme liefern die Polymerfragmente, deren chemische Struktur während des thermischen Abbaus nicht verändert wurde. Die entstehenden Filme enthalten also genau dann Makromoleküle, die denen des Ausgangsmaterials ähneln, wenn zum einen keine Verunreinigungen durch zum Beispiel Monoradikale oder Fremdatome in der Gasphase vorhanden sind. Diese verhindern bei ihrer Anlagerung das weitere Wachstum der Polymerketten, da das Endsegment der Kette durch diese abgesättigt wird, und es somit keine weitere chemische Reaktion mehr eingehen kann. Zum anderen müssen die Polymerfragmente, welche freie Radikale enthalten, eine ausreichende Mobilität an der Substratoberfläche besitzen, um mit andern Kettenenden reagieren zu können. Die Mobilität der Fragmente nimmt allerdings mit zunehmender molarer Masse im Film ab, so dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein reaktives Endsegment durch umgebende unreaktive Moleküle an der Diffusion gehindert wird, während des Filmwachstums immer größer wird. Aus eben diesem Grund haben die meisten thermisch aufgedampften Polymerfilme eine geringere molare Masse als die Ausgangsmaterialien [Krasovsky2003]. Die Mehrzahl der Polymere weist in einem thermisch aufgedampften Film auch eine starke Abweichung vom Vernetzungsgrad bezogen auf das Ausgangsmaterial auf. Dadurch können sich auch die physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Permeabilität oder auch thermische und elektrische Leitfähigkeit stark durch den Verdampfungsprozess ändern, so dass genau geprüft werden muss, ob sich das Verfahren des thermischen Verdampfens für den gewünschten Zweck einsetzen lässt. Polymere, die ohne eine deutliche Änderung der meisten physikalischen Eigenschaften auf diese Art und Weise verdampft werden können, sind zum Beispiel das bereits erwähnt Teflon-AF [Nason1992], Poly- α -methylstyrol [Takele2006], fluoriniertes Ethylenpropylen (FEP) oder Nylon 6 [Takele2006a]. Allerdings verringert sich durch den Verdampfungsprozess das

Molekulargewicht der Polymerketten deutlich, so dass sich die mechanischen Eigenschaften der Polymere verschlechtern.

Die Morphologie der entstehenden Filme hängt stark von den Verdampfungs- und Kondensationsbedingungen sowie von der Zeit ab, da sich viele Filme direkt nach der Abscheidung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden. Eventuelle Kristallstrukturen teilkristalliner Polymere hängen dagegen hauptsächlich von der molaren Masse, der dreidimensionalen Molekülstruktur und der Wechselwirkungen der Moleküle untereinander ab [Krasovsky2003].

3.2.1 Metallisierung von Polymeren

Auch Kompositmaterialien, wie die in dieser Arbeit verwendeten Metall-Polymer-Nanokomposite, welche aus metallischen Clustern in einem Größenbereich auf Nanometerskala und einem Matrix- oder Substratpolymer bestehen, können durch das thermische Verdampfen abgeschieden werden. Hierfür werden in der Regel mehrere Quellen entweder gleichzeitig oder alternierend in derselben Vakuumanlage betrieben, um die gewünschten Strukturen zu erhalten.

Metalle und Polymere sind in ihrer Bindungsstruktur sehr verschieden. Polymere werden entlang der Kette durch kovalente Bindungen zusammengehalten, und zwischen den einzelnen Polymerketten wirken schwache van-der-Waals-Bindungen. Bei Metallen wirken im gesamten Kristall starke metallische Bindungen. Aus diesem Grund sind die Oberflächenenergien von Metallen und Polymeren sehr unterschiedlich. Bringt man nun Metallatome auf einen Polymerfilm auf, ist die Oberflächenenergie des Metalls γ_m viel größer als die des Polymers γ_p oder der Grenzfläche zwischen den beiden Materialien γ_i . Da die Metallatome nur schwach an das Polymer gebunden werden, würde bei einem Wachstum im Frank-van-der-Merwe-Modus (Schicht für Schicht) die Grenzflächenenergie mit dem doppelten der Oberflächenenergie zunehmen [Smith1995], so dass es energetisch am günstigsten ist, dass die Metalle in Clustern, also im Volmer-Weber-Modus aufwachsen. Dies gilt auch dann, wenn die Metallatome gleichzeitig mit den Polymerfragmenten aufgedampft werden. In diesem Fall tendieren die Metallatome im Rahmen einer möglichen Oberflächendiffusion dazu, zu metallischen Clustern zusammenzuwachsen, um die Energie des Systems zu minimieren. Die Cluster werden aber von nachträglich auf dem Substrat auftreffenden Polymerfragmenten überdeckt und somit eingebettet. Durch diesen Prozess entsteht ein dreidimensionales Clusternetzwerk [Biswas2004], [Takele2006a], [Biswas2003], [Schürmann2005]. Die Mikrostruktur der so entstehenden dünnen Filme, zu der z.B. die Größe und der Füllgrad der Metallcluster gehören, hängt dabei stark von der Substrattemperatur, dem Abscheideratenverhältnis, den absoluten Aufdampfraten und dem im Folgenden näher beschriebenen Haftkoeffizienten ab.

Ein weiterer wichtiger Punkt bei der Metallisierung von Polymeren ist der so genannte Haftkoeffizient. Der Haftkoeffizient beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass auf das Substrat auftreffende Metallatome auch an diesem adsorbiert werden. Werden Metalle auf Metallsubstrate aufgedampft, beträgt der Haftkoeffizient auch bei erhöhten Substrattemperaturen nahezu eins. Aufgrund der nur sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen Metallen und Polymeren ist dies bei einem Aufwachsen von Metallen auf Polymeren nicht der Fall. In diesen Systemen ist der Haftkoeffizient meistens deutlich geringer und kann in Extremfällen wie dem Aufwachsen von Silber auf Teflon - $AF < 1\%$ sein [Zaporojtchenko2002].

Die Größe und Dichte der auf einem Polymer aufwachsenden Metallcluster ist dabei von mehreren Faktoren abhängig. Eine geringere Wechselwirkung, höhere Substrattemperaturen und/oder niedrigere Abscheideraten führen zu größeren Clustern und umgekehrt. Zudem hat die Oberflächenbeschaffenheit des Substrates starken Einfluss auf das Clusterwachstum, da an der Oberfläche Einfangzentren für Metallatome vorhanden sein können, an denen sich die Metalle bevorzugt anlagern und nukleieren. Diese Einfangzentren können z.B. chemisch aktive Polymerendgruppen oder Verunreinigungen sein. Durch ein gezieltes Einbringen solcher Einfangzentren, z.B. durch Ionenbestrahlung [Zaporojtchenko1999], [Zaporojtchenko2005] kann also die Dichte der Metallcluster auf einigen Polymeren gezielt gesteuert werden. Eine detaillierte Beschreibung zur Metallisierung von Polymeren kann dem Übersichtsartikel von Faupel et al. [Faupel2002] entnommen werden.

3.3 Kathodenzerstäubung

Zur Erzeugung metallischer Nanocluster auf den organischen Substraten wurde zusätzlich zum thermischen Verdampfen auch das Prinzip der Kathodenzerstäubung (im folgenden nach dem englischen *Sputtern* genannt) angewandt. Auch dieses Verfahren ist eine Methode aus der Familie der physikalischen Gasphasenabscheidung. Hierbei wird ein Reaktionsgas (in dieser Arbeit Argon) in einer Ultrahochvakuumkammer zu einem Plasma gezündet. Die so erzeugten Argonionen werden auf ein Festkörpertarget beschleunigt, wo sie Teile des Targetmaterials herausschlagen, welches sich wiederum auf dem Substrat niederschlägt.

In dieser Arbeit wurden unterschiedliche Sputterquellen verwendet. Zum Erzeugen der AuPd-Nanocluster auf den photoschaltbaren Filmen wurde ein DC-Magnetron verwendet, welches durch Anlegen eines negativen Potentials an den Halter des Sputtertargets (Kathode) und der Erdung der als Anode dienenden Präparationskammer ein Plasma erzeugt. Dies geschieht durch inelastische Stöße der Elektronen mit den Atomen, welche entweder zu einer Ionisierung des Atoms oder zu

einer Anregung in einen energetisch höheren Zustand führen kann. Wird ein Elektron angeregt, so wird die dadurch eingebrachte Energie durch die Emission eines Photons wieder freigesetzt, wodurch das charakteristische Glühen des Plasmas erzeugt wird. Die erzeugten Ionen werden durch den sehr hohen Potentialabfall auf das Target beschleunigt und können dort Teilchen herausschlagen. Die bei der Ionisierung frei werdenden Elektronen werden zur Anode hin beschleunigt und können auf ihrem Weg dahin wieder andere Atome ionisieren. Je mehr Atome ionisiert werden, desto mehr Elektronen werden generiert, welche wiederum zur Anode hin beschleunigt werden. Dadurch entsteht eine stetig wachsende Anzahl an Stößen (elastisch und inelastisch), bis sich ein Gleichgewichtszustand eingestellt hat. Nachdem dieser Gleichgewichtszustand erreicht ist, kann mit einer konstanten Rate gesputtert werden. Das in dieser Arbeit verwendete Argon hat eine Ionisationsenergie von $11,5 \text{ eV} < E < 15,7 \text{ eV}$. [Heilmann2003]. Neben der Erzeugung der Nanocluster, wurde dieses Verfahren auch verwendet, um metallische Kontakte herzustellen, zwischen denen die Leitfähigkeitsänderungen der erzeugten Komposite gemessen wurden.

4 Analysemethoden

Zur Analyse aller hergestellten Proben wurden diverse Charakterisierungsmethoden verwendet. In diesem Kapitel sollen nur die jeweiligen Messprinzipien, sowie die Besonderheiten, die für die Messungen an dünnen Filmen notwendig waren, eingegangen werden. Ausführliche Beschreibungen über die theoretischen und physikalischen Hintergründe sind in den jeweiligen Fachbüchern zu finden, welche in den Unterkapiteln angegeben sind, und sollen hier nicht näher betrachtet werden.

4.1 Profilometrie

Die Profilometrie ist ein mechanisches Verfahren zur Bestimmung der Dicke und der Oberflächentopographie eines dünnen Filmes. Hierbei wird eine sehr feine Diamantspitze mit einem Spitzenradius von ungefähr $12,5 \mu\text{m}$ mit einem definiertem Anpressdruck von ca. $7,8 \text{ MPa}$ über den Film gezogen, um die Höhenstufen exakt aufzunehmen. Möchte man mit dieser Methode die Filmdicke bestimmen, benötigt man eine Stufenkante, an der das Substrat nicht vom Film bedeckt ist, und die z.B. durch eine Maske bei der Filmherstellung erzeugt werden kann. Dieses Verfahren ist nicht universell einsetzbar, da die Filme der mechanischen Belastung durch die Spitze standhalten müssen. Sind die erzeugten Filme zu weich, dringt die Spitze während der Messung in den Film ein und verändert die Topographie der Probe, wodurch keine zerstörungsfreie Messung mehr möglich ist. Dies wurde bei den in dieser Arbeit hergestellten Filmen nicht beobachtet. In dieser Arbeit wurde ein *Dektak 8000 Surface Profile Measuring System* verwendet.

4.2 Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)

Die Transmissionselektronenmikroskopie wird verwendet, um Informationen über die Struktur von Festkörpern zu erhalten. Dazu müssen die verwendeten Proben dünn genug sein, d.h. maximal einige hundert Nanometer, damit von einer Elektronenkanone auf mehrere hundert Elektronenvolt beschleunigte Elektronen die Probe durchdringen können. Das in dieser Arbeit verwendete *Philips CM 30 Elektronenmikroskop* wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV betrieben. In dieser Arbeit wurden Hellfeldaufnahmen verwendet, um die Morphologie der Metallcluster in den erzeugten Nanokompositen zu untersuchen. Diese Untersuchungen beinhalteten die Bestimmung der Größe, der Form und der Verteilung der Cluster in oder auf dem organischen Film. Dunkelfeldaufnahmen dagegen können dafür verwendet werden, Zonen gleicher kristalliner Ordnung abzubilden. Dafür wird nur ein bestimmter abgelenkter Strahl verwendet, während der Primärstrahl und die weiteren abgelenkten Strahlen ausgeblendet werden. Für die physikalischen Hintergründe und den zum Teil sehr komplexen Aufbau des

Transmissionselektronenspektroskops sei hier auf weiterführende Literatur wie [Flegler1995], [Fuchs1990] oder [Williams1996] verwiesen.

Entscheidend für die Abbildung metallischer Cluster in einer Polymermatrix ist die unterschiedliche Dichte sowie die Atommassen der beiden Materialien. Der daraus resultierende Streukontrast macht die Abbildung erst möglich. Zusätzlich zur Masse der Atome hat auch die Probendicke einen Einfluss auf die Streuung der Elektronen, so dass der Streukontrast und damit die Auflösung mit steigender Probendicke abnimmt. Ein weiterer wichtiger Grund dafür, dass die Probendicke in dieser Arbeit möglichst dünn gewählt wurde, ist, dass bei dicken Proben der Wärmetransport des Elektronenstrahls in das Material durch inelastische Streuung erhöht wird, was zur Zerstörung des Polymers führen kann. Bei Aufsichtsaufnahmen waren sogar Probendicken unter 50 nm anzustreben, damit die Metallcluster nicht in mehreren Ebenen übereinander liegen, und somit durch die Projektion eine höhere Clusterdichte oder sogar die Perkolation vortäuschen.

4.3 Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS)

In dieser Arbeit wurde die Röntgenphotoelektronenspektroskopie hauptsächlich dafür verwendet, um die Änderungen der Konformation der Chromophore an der Probenoberfläche nach der Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen zu untersuchen. Dabei ist diese Methode auf den äußersten Oberflächenbereich beschränkt, was diese Untersuchung erst möglich machte.

Bei der Röntgenphotoelektronenspektroskopie wird die Probenoberfläche mit Röntgenquanten einer definierten Energie $h\nu$ beschossen. Trifft ein Röntgenquant auf ein Atom, werden bei ausreichender Energie Elektronen angeregt und emittiert. Da das Photon bei dem Stoßprozess vernichtet wird, erhält das emittierte Elektron, das so genannte Photoelektron, die Differenz zwischen der Photonenergie der verwendeten Röntgenstrahlung und der Ionisationsenergie als kinetische Energie E_{Kin} . Die Ionisationsenergie setzt sich dabei aus der Bindungsenergie des Elektrons im Festkörper E_B und einer Austrittsarbeit Φ zusammen. Demzufolge setzt sich die kinetische Energie des Photoelektrons wie folgt zusammen:

$$E_{Kin} = h\nu - \Phi - E_B \quad (4.1)$$

Die emittierten Elektronen werden dann in einem Energieanalysator in Abhängigkeit ihrer Bindungsenergien detektiert. Dabei ist die vom Detektor bestimmte kinetische Energie $E_{Kin}^{(*)}$ von der für den Analysator spezifischen Austrittsarbeit $\Phi^{(*)}$ abhängig, die durch eine Kalibrierung für jedes Gerät bestimmt werden muss. Demnach erhält man folgende Beziehung, aus welcher die ursprüngliche Bindungsenergie bestimmt werden kann:

Grund liegt die freie Weglänge der für eine XPS-Analyse verwertbaren Elektronen materialabhängig nur bei 2 bis 10 nm. Auch in diesem Bereich können einige der Elektronen gestreut werden, verlieren dabei allerdings nur einen Teil ihrer kinetischen Energie und können die Probe trotzdem verlassen. Diese Elektronen können nicht mehr eindeutig einem Element zugeordnet werden und tragen somit zum Untergrund des Messsignals bei.

Zur Bestimmung der Elementzusammensetzung an der Oberfläche wurden die Integrale unter den Peaks der jeweiligen Elemente als Maß für ihre Intensität I_i miteinander verglichen. Um aus den Intensitäten nun die Konzentration c_i der Elemente an der Oberfläche bestimmen zu können, müssen die so genannten Sensitivitätsfaktoren S_i mit in die Rechnung einbezogen werden. Die Sensitivitätsfaktoren sind ein Korrekturfaktor, durch welchen die verschiedenen Intensitäten miteinander vergleichbar gemacht werden können. Sie sind von verschiedenen Faktoren abhängig, zu denen unter anderem auch die Bildung der Photoelektronen in den einzelnen Elementen gehört. Somit ergibt sich als Berechnungsgrundlage für die Konzentration c_x eines einzelnen Elementes x an der Oberfläche folgende Formel:

$$c_x = \frac{I_x / S_x}{\sum_{i=1}^n I_i / S_i} \quad (4.3)$$

In dieser Arbeit wurde zur Analyse ein in ein Hochvakuumssystem mit zusätzlich integrierten Komponenten (Massenspektrometer, Metallverdampfer, Sputterionenkanone) integriertes XP-Spektrometer (*Omicron FullLab*) verwendet. Die Untersuchungen wurden mit Röntgenlicht einer Aluminiumanode ($E_{K\alpha} = 1486,6 \text{ eV}$) durchgeführt.

4.4 Elektronenanregungsspektroskopie (UV-Vis)

UV-Vis-Spektroskopie ist ein zerstörungsfreies Verfahren, welches hauptsächlich zur Bestimmung organischer Strukturen, bzw. deren Änderung durch Reaktionen aller Art in Lösung zu bestimmen. In dieser Arbeit wurde das Verfahren dagegen zu einem Großteil an Feststoffen verwendet, um eine qualitative und quantitative Änderung der Isomerie der verwendeten Azobenzolmoleküle in einer Polymermatrix zu dokumentieren. Zusätzlich dazu kann mittels UV-Vis-Spektroskopie auch die so genannte Plasmonenresonanz von Metallclustern aufgenommen werden, welche zur Bestimmung von Konzentration und Größe der Cluster verwendet werden kann. Im folgenden Abschnitt wird kurz das Messprinzip des UV-Vis beschrieben und danach auf die unterschiedlichen Methoden zur Spektrenbildung in organischen Materialien

und auf die Plasmonenresonanz eingegangen. Auf Beschreibungen zur Messung von organischen Substanzen in Lösung soll hier nicht eingegangen werden, da diese für diese Arbeit nur von sehr geringem Interesse waren.

Generell gilt für die UV-Vis-Spektroskopie, dass die aufgenommenen Spektren durch elektronische Übergänge im untersuchten Material hervorgerufen werden. Alle Proben in dieser Arbeit wurden in Transmission gemessen, d.h. der Ausgangsstrahl durchdringt die Probe und wird auf der Probenrückseite wieder gemessen. Beim Durchgang durch das Material schwächt sich die Lichtintensität gemäß des Lambert-Beer-Gesetzes ab, welches auch dafür verwendet werden kann, die Konzentrationen der zur Absorption führenden Stoffe zu ermitteln:

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)xc} \quad (4.4)$$

dabei ist I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, $\alpha(\lambda)$ der molare Extinktionskoeffizient, c die Konzentration des Stoffes und x die Schichtdicke. Für die Absorption $A(\lambda)$ gilt:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} = \alpha(\lambda)xc \quad (4.5)$$

Beim Durchgang durch das Material kann das Licht allerdings nicht nur durch Absorption nach dem eben beschriebenen Lambert-Beer-Gesetz abgeschwächt werden, sondern zusätzlich durch Streuung und Reflexion. Dies kann zu Abweichungen im gemessenen Spektrum führen. Aus diesem Grund versteht man unter der Extinktion $E = \log I_0 / I$ die Gesamtlightschwächung durch die Probe [Schmidt1994]. Bei Betrachtungen von Metall-Polymer-Kompositen wird allerdings davon ausgegangen, dass die Extinktion im überwiegenden Maße durch die Absorption gebildet wird, weswegen in der Literatur oftmals von Absorption gesprochen wird, auch wenn Extinktionskurven gezeigt werden.

Die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten UV-Vis-Messungen wurden mit einem *Perkin Elmer UV-Vis-NIR Spectrometer Lambda 900* in einem Spektralbereich von 800 bis 280 nm durchgeführt. Als Hintergrundspektrum wurde das jeweilige Substrat des zu messenden Filmes aufgenommen und von den Messungen abgezogen. Das genutzte Wellenlängenfenster betrug 2 nm um die eingestellte Wellenlänge herum. Die Messpunkte wurden in einem Anstand von 1 nm aufgenommen bei einer Integrationszeit von 0,2 Sekunden. Die UV-Vis-Messungen wurden hauptsächlich dafür genutzt, das Absorptions- und Schaltverhalten der chromophorhaltigen Metall-Polymerdünnfilme auch unter Berücksichtigung der

Plasmonenresonanz zu untersuchen. Der schematische Aufbau eines klassischen UV-Vis-Spektrometers ist in Abbildung 4.2 gezeigt.

Das aus der Strahlungsquelle WI emittierte Licht wird über die Spiegel M1 und M2 und den Eintrittsspalt S1 in den Monochromator projiziert. Von dort über den Austrittsspalt S2 und Spiegel M5 auf den halbdurchlässigen Spiegel M6 geleitet, wo der Strahl aufgespalten wird. Danach gelangt ein Teilstrahl durch die Probe, der andere Teilstrahl über eine Referenzzelle zunächst in einen Photomultiplier und anschließend in den Detektor. Die Aufspaltung des monochromatisierten Strahls ist nötig, da durch die Referenzmessung Fehler im Spektrum vermieden werden, welche sich durch Veränderungen in der Intensität des Ausgangsstrahls ergeben können.

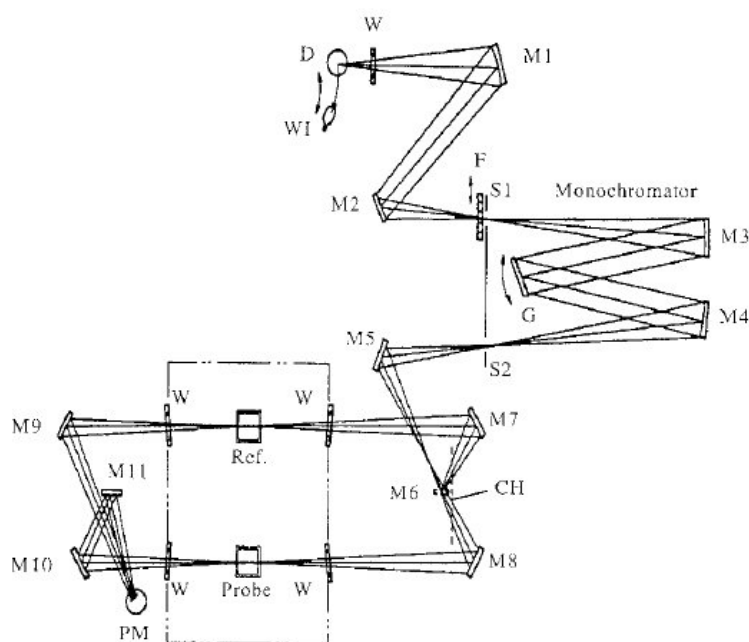


Abbildung 4.2 Schematischer Aufbau eines UV-Vis-Spektrometers. Die Beschreibung der einzelnen Komponenten ist dem Fließtext zu entnehmen [Pakula2008].

4.5 Quarzmikrowaage

Für diese Arbeit wurde eine Quarzmikrowaage für zwei unterschiedliche Anwendungen verwendet. Zum einen wurde die Depositionsrate der thermisch verdampften Materialien während des Abscheideprozesses mit Hilfe eines Schwingquarzes gemessen. Zum anderen wurde diese Methode angewandt, um eine von den elektrischen Eigenschaften unabhängige Kontrollmethode zu haben, mit welcher die Absorptiongeschwindigkeit von organischen Lösungsmitteldämpfen in ein Polymer bestimmt werden konnte.

Das Wirkprinzip der Quarzmikrowaage beruht auf der klar definierten Schwingfrequenz des verwendeten piezoelektrischen Quarzkristalls. Diese Schwingfrequenz ist sehr empfindlich gegenüber kleinsten Änderungen in der Masse

des Kristalls. Wenn z.B. bei der thermischen Verdampfung Material auf den Quarz abgeschieden wird, ändert sich die Schwingfrequenz des Piezokristalls und ermöglicht so einen Rückschluss auf die Masse des abgeschiedenen Materials. Ist die Dichte des abgeschiedenen Materials ebenfalls bekannt, kann man aus der Masse und eben der Dichte die Dicke des abgeschiedenen Films bestimmen. Durch eine zeitabhängige Messung kann mit dieser Methode auch *in-situ* die Abscheiderate des Materials bestimmt werden. Dieses Messprinzip bleibt auch dann erhalten, wenn die Piezokristalle mit einer Polymerschicht beschichtet werden. Demzufolge ist auch eine Massenaufnahme durch im Polymer gelöste Lösungsmittel mit der Mikrowaage zu messen.

Soll die Waage für die Bestimmung der Abscheideraten genutzt werden, muss das Messsignal noch mit einem so genannten *tooling factor* multipliziert werden. Dieser Faktor dient dazu, die Unterschiede in den Abscheideraten auf dem Quarz und der Probe in die Messung zu integrieren. Dieser Unterschied ergibt sich dadurch, dass das Substrat und der Schwingquarz unterschiedliche Positionen in der Abscheidekammer haben. Demzufolge ergeben sich unterschiedliche Abscheideraten des deponierten Materials auf dem Substrat und dem Quarz. Um den *tooling factor* zu bestimmen ist eine Kalibrierungsmessung notwendig, durch welche der Unterschied der von der Mikrowaage angezeigten Schichtdicke und der tatsächlichen Schichtdicke auf dem Substrat z.B. durch eine Profilometermessung bestimmt wird.

Formell lässt sich die Bestimmung der abgeschiedenen Filmdicke wie folgt bestimmen [Sycon1997]:

$$Af = \left[\frac{(N_q D_q)}{\pi D_f Z F_c} \right] \arctan \left[Z \tan \left[\frac{\pi(F_q - F_c)}{F_q} \right] \right] \quad (4.6)$$

Hierbei stehen Af für die Filmdicke in Å,

N_q für die Frequenzkonstante des Quarzkristalls,

D_q für die Dichte des Quarzes ($2,648 \text{ g/cm}^3$),

Z für den so genannten Z-Faktor, welcher die Quadratwurzel aus dem Verhältnis $[(D_q U_q) / (D_f U_f)]$ ist,

D_q und D_f sowie U_q und U_f beschreiben die Dichte bzw. die Schermodule von Quarz und Film. Diese Werte sind für die meisten Materialien tabellarisch gelistet und der Literatur zu entnehmen.

F_q steht für die Schwingfrequenz des Quarzes vor der Materialabscheidung und

F_c für die Schwingfrequenz des Beschichteten Quarzes.

Die relativ komplexe Formel beruht darauf, dass eine einfache Messung der Masse korreliert mit einem sich linear ändernden Sensitivitätsfaktor nur für rigide Substrate

seine Richtigkeit hat. Um also eine allgemeingültige Formel zu erhalten war eine Erweiterung auf die oben gegebene Formel notwendig.

In dieser Arbeit wurde ein Quarzmikrowaagensystem *STM-100/MF* der Firma *Sycon Instruments* verwendet.

5 Experimentelles

5.1 Materialien

5.1.1 Substratmaterialien

Je nach Anwendungszweck wurden in dieser Arbeit verschiedene Materialien als Substrate verwendet. Für Untersuchungen, bei denen eine möglichst geringe Oberflächenrauigkeit benötigt wurde, wurde Silizium der Orientierung (100) verwendet. Für die Untersuchungen bei denen es ausschließlich darauf ankam, ein rigides Substrat zu haben, wurden Glas-Objektträger der Firma Eydam verwendet, und für die optischen und elektrischen Untersuchungen, bei denen eine UV-Durchlässigkeit des Substrates benötigt wurde, wurde reines Quarz aus der Quarzschmelze Ilmenau verwendet. Darüber hinaus wurde auch PMDA-ODA, besser bekannt unter dem Handelsnamen Kapton, als Substrat verwendet. Die Strukturformel dieses Polymers ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

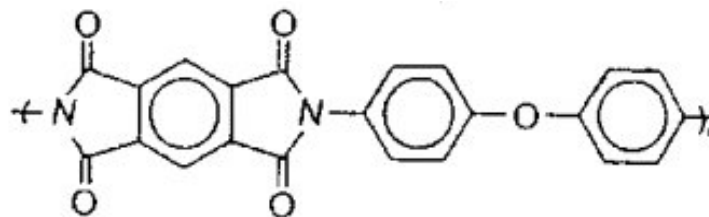


Abbildung 5.1 Strukturformel von Kapton [Osswald1996].

Kapton ist ein temperaturstabiles Polymer, welches laut Herstellerangaben bei Langzeitanwendungen bis zu 230 °C seine Eigenschaften beibehält und kurzzeitig bei bis zu 400 °C stabil bleibt. Hauptsächlich Einsatz fand das Kapton bei Versuchen, bei denen nach der Porbenpräparation noch eine weitere Strukturierung des Substrates vorgenommen werden musste, da es problemlos und ohne zu brechen mit einfachen Hilfsmitteln geteilt werden kann, ohne die präparierten Filme zu beschädigen. Die genaue Verwendung wird in Kapitel 5.2.2 beschrieben.

5.1.2 Dünnschichtmaterialien

In der vorliegenden Arbeit wurden hauptsächlich zwei Arten von Materialien zur Probenherstellung verwendet. Zum einen Polymere, welche sowohl als Substratmaterial für metallische Nanocluster, als auch als Matrixmaterial für dreidimensionale Metall-Polymer-Nanokomposite dienen, und zum anderen Metalle, welche sowohl als Material zur Herstellung elektrischer Kontakte als auch zur Bildung der Cluster in den Nanokompositen dienen. Zusätzlich dazu wurden für die Herstellung der lichtsensitiven Sensoren drei azobenzolhaltige Moleküle verwendet, nämlich 4,4'-Azobenzoldicarbonsäuredioctylester (Azobenzol-1), 4'-Hexyl-4-

octoxyazobenzol (Azobenzol-2) und (4'-Hexyl-phenyl)-[4(propyl-butoxy)-phenyl]-Diazen (Azobenzol-3). Die Strukturformeln der Moleküle sind Abbildung 5.2 zu entnehmen. Diese Moleküle wurden von Dr. Claudia Bornholdt und M.Sc. Dordaneh Zargarani aus der Arbeitsgruppe von Prof. Herges in der Organischen Chemie der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel während ihrer Doktorarbeiten synthetisiert und im Rahmen einer Kooperation des Sonderforschungsbereichs 677 Funktion durch Schalten zur Verfügung gestellt. Die Schritte zur Synthese der Moleküle sind im Anhang C dieser Arbeit zu finden.

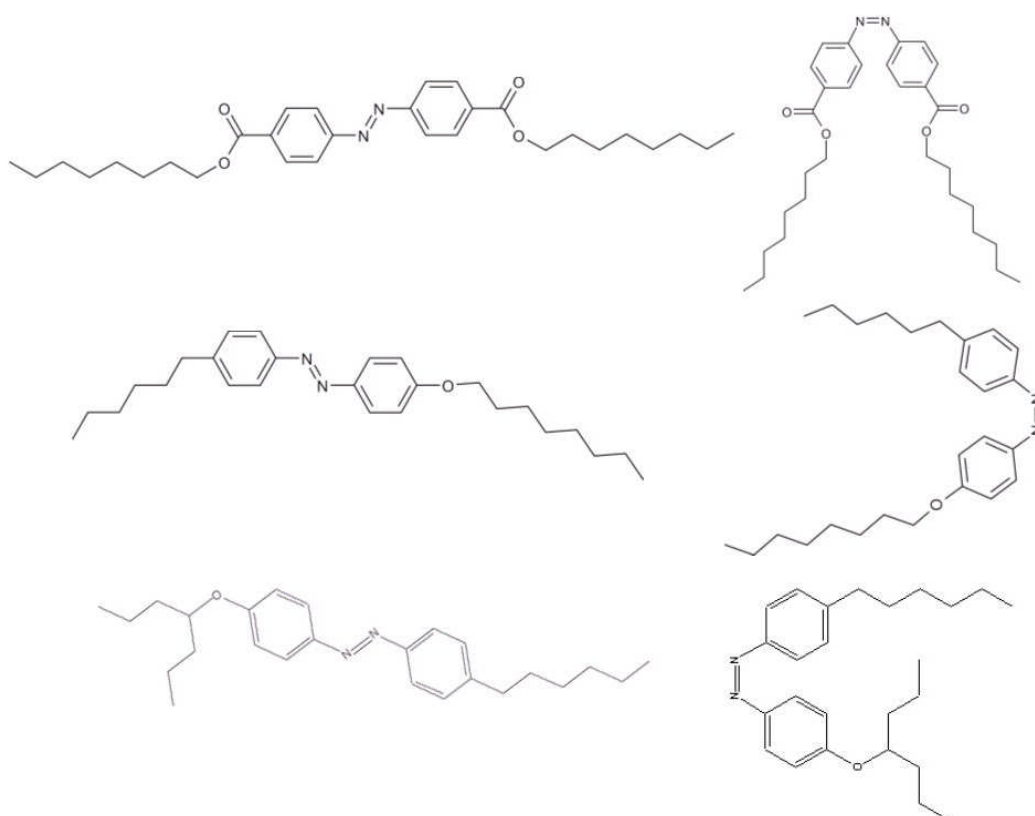


Abbildung 5.2 Strukturformeln der in der Arbeit verwendeten azobenzolhaltigen Moleküle in ihrer *cis*- und *trans*-Form. Von oben nach unten: 4,4'-Azobenzoldicarbonsäuredioctylester (Azobenzol-1), 4'-Hexyl-4-octoxyazobenzol (Azobenzol-2) und (4'-Hexyl-phenyl)-[4(propyl-butoxy)-phenyl]-Diazen (Azobenzol-3)

In Tabelle 5.1 sind die zur Filmherstellung verwendeten thermoplastischen Polymere zusammengefasst. Ebenfalls angegeben ist die Bezugsquelle der Polymere, ihre Darreichungsform und ihre chemische Struktur, sowie, soweit bekannt, das Molekulargewicht (M_w) und die Molekulargewichtsverteilung (M_w/M_n).

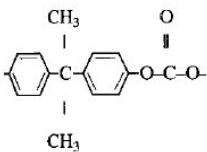
Polymer	Strukturformel	Bezugsfirma / Darreichungsform	Verwendungszweck
Polymethylmethacrylat-1 (PMMA) M _w : 35 kg/mol Polydispers	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\begin{array}{c} \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}}{\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}} \right]_n$	Aldrich Pulver	Schichterzeugung durch <i>Spin-Coating</i>
Polymethylmethacrylat-2 M _w : 9,85 kg/mol M _w /M _n : 1,09		Polymer Source Pulver	Schichterzeugung durch <i>Spin-Coating</i>
Polymethylmethacrylat-3 M _w : 21,40 kg/mol M _w /M _n : 1,07		Aldrich Pulver	Schichterzeugung durch <i>Spin-Coating</i>
Polymethylmethacrylat-4 M _w : 8,07 kg/mol M _w /M _n : 1,06		Aldrich Pulver	Schichterzeugung durch <i>Spin-Coating</i>
Polystyrol (PS) M _w : 214,00 kg/mol M _w /M _n : 1,03	$\left[\text{CH}_2 - \underset{\text{C}_6\text{H}_5}{\text{CH}} \right]_n$	Polymer Source Pulver	Schichterzeugung durch <i>Spin-Coating</i>
Bisphenol-A-Polycarbonat (BPA-PC) M _w ca. 32,00 kg/mol		Bayer Pellets	Schichterzeugung durch <i>Spin-Coating</i>
Nylon-6	$\left[(\text{CH}_2)_5 - \underset{\text{O}}{\overset{\text{H}}{\text{C}}} - \text{N} \right]_n$	Pellets	Schichterzeugung durch thermisches Verdampfen

Tabelle 5.1 Auflistung der in der Arbeit für die Dünnschichtherstellung verwendeten Polymere sowie deren Bezugsquellen und Verarbeitungsprozesse.

Neben den eben beschriebenen Polymeren wurden noch verschiedene Metalle für die Herstellung der Proben verwendet. Zur Herstellung der elektrischen Kontakte wurde zum einen eine Gold-Palladium-Legierung und zum anderen Gold verwendet. Zur Herstellung der Nanocluster wurde vornehmlich Gold in einem Reinheitsgrad von

99,99 % der Firma *Goodfellow* verwendet. Gold bietet als Edelmetall den Vorteil der chemischen Inertheit und wird daher vorwiegend in der Forschung eingesetzt, um Nebenreaktionen des Metalls mit anderen Stoffen zu verhindern. Für einige Untersuchungen wurde auch AuPd verwendet, um Nanocluster mittels Sputterverfahren auf den Substraten abzuschneiden. Zur Verbesserung der Haftung der Edelmetalle auf den Polymeroberflächen wurde in einigen Fällen Chrom verwendet, welches für seine Haftungssteigernden Eigenschaften bekannt ist.

5.2 Probenherstellung

5.2.1 Spin-Coating

Abgesehen vom Nylon-6 wurden alle anderen Polymere mittels *Spin-Coating* als dünne Schichten auf diverse Substrate abgeschieden. Dabei wurde ein Spincoater Modell P6700 der Firma *Specialty Coating Systems Inc.* verwendet, welcher bei allen Proben mit einer Maximalgeschwindigkeit von 1000 Umdrehungen pro Minute betrieben wurde. Bei allen Proben wurde die Polymerlösung erst auf das Substrat getropft, nachdem der Probenstisch die maximale Drehzahl erreicht hatte. Im Anschluss an das Aufbringen der Lösung wurde der Probenstisch mindestens 30 Sekunden lang auf maximaler Drehzahl gehalten, damit ein durchgehend homogener, fester Film entstehen konnte.

Zum Herstellen der Lösungen, wurde sowohl für das PMMA, das PS als auch die Azobenzolmoleküle wasserfreies Toluol mit einer Reinheit von 99,8 % der Firma *Aldrich* verwendet. Zum Lösen des BPA-PC wurde Dichlormethan verwendet. Um die richtige Zusammensetzung der Lösung zu bestimmen wurde für PMMA und Polystyrol auf die von Dr. Jurgita Zekonyte experimentell ermittelte Abhängigkeit von Schichtdicke und Konzentration zurückgegriffen, welche in Abbildung 5.3 dargestellt ist. Für die BPA-PC-Filme wurden Mischverhältnisse von 0,03 g BPA-PC zu 15 ml Dichlormethan bis 0,16 g BPA-PC zu 25 ml Dichlormethan verwendet, um Schichtdicken zwischen 70 und 300 nm zu erzeugen. Nach der Herstellung der Filme wurden die für die sensorischen Anwendungen verwendeten Filme in einem Vakuumofen bei ca. 50 °C für 5 Stunden ausgeheizt, um Lösungsmittelreste zu entfernen. Bei den Filmen für die photoschaltbaren Untersuchungen wurde auf diesen Schritt verzichtet, um eine Anreicherung der Moleküle an der Oberfläche zu vermeiden, welche durch die erhöhten Temperaturen im Vakuum möglich ist. Des Weiteren wurden die Filme für die elektrischen Messungen nach der Herstellung ins Hochvakuum eingeschleust, um die Goldcluster aufzubringen. Die Zeit für das Erreichen des Prozessdruckes in der Vakuumkammer wurde durch diese Filme nicht erhöht, so dass davon ausgegangen werden kann, dass keine Lösungsmittelreste im organischen Film vorhanden sind.

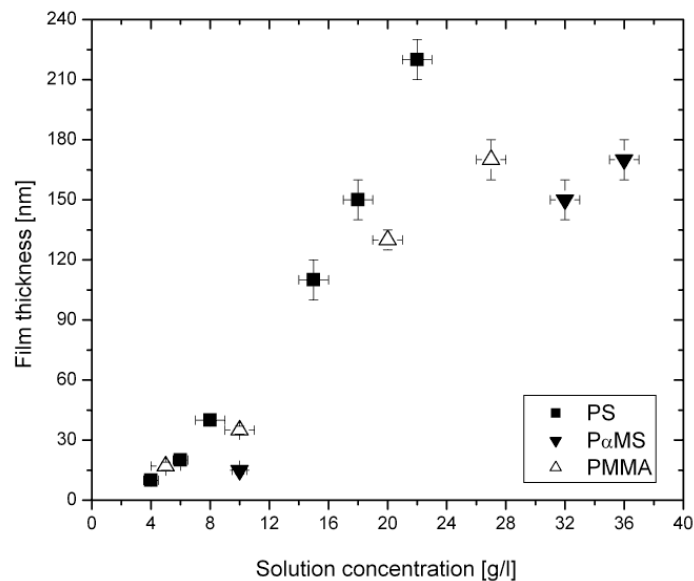


Abbildung 5.3 Abhängigkeit der Schichtdicke nach dem Spin-Coat-Prozess in Abhängigkeit von der Konzentration der Lösung [Zekonyte2005].

Die so erzeugten Schichten wurden nach der Herstellung mit einem Profilometer auf ihre genaue Schichtdicke hin vermessen. Dafür wurde mit einer Pinzette oder einem Skalpell ein Riss im Film erzeugt und dann die so entstandene Höhenstufe vermessen.

Zur Herstellung der durch Licht schaltbaren Komposite wurden zunächst die "trockenen" Bestandteile in Pulverform vermischt, und dann gemeinsam in Toluol gelöst.

5.2.2 Drop-Coating

Dieses Verfahren wurde angewandt, um auf bereits durch *Spin-Coating* abgeschiedene Filme aus Azobenzol-3 und PMMA-2, welche zusätzlich mit zwei Kontakten versehen wurden, zusätzliches Material derselben Lösung zwischen diese Kontaktflächen aufzubringen. Dadurch, dass bereits eine Schicht aus Azobenzol-3 und PMMA-2 abgeschieden war, blieb der aufgebraute Tropfen als Kugel auf der Oberfläche, so dass nach der Trocknung eine Art "Hügel" auf dem Substrat lag. Wichtig dabei ist, dass der Tropfen die gesamte Probenbreite abdeckte, dabei aber die aufgesputterten Metallkontakte aus AuPd nicht berührte. Die bei der Kontaktabscheidung nicht beschichtete Fläche wurde dabei durch einen Silberdraht oder Aluminiumfolie abgedeckt, welche verhinderten, dass das AuPd die gesamte Probenoberfläche bedeckte. Die Dicke der Metallkontakte lag bei ca. 50 nm. Nachdem der Tropfen eingetrocknet war, wurde durch DC-Sputtern AuPd auf das Substrat abgeschieden, welches sich als Clusterfilm über die gesamte Fläche erstreckt. Die so hergestellten Proben wurden dann alternierend mit UV- und Weißlicht bestrahlt, um den Einfluss der veränderten Probengeometrie auf das Schaltverhalten der elektrischen Eigenschaften hin zu untersuchen. Als Substrate für diese Versuche

wurden Kapton und Quarzglas verwendet. Eine Schemazeichnung der Probengeometrie ist in Abbildung 5.4 gezeigt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Kapitel 7.4 gezeigt.

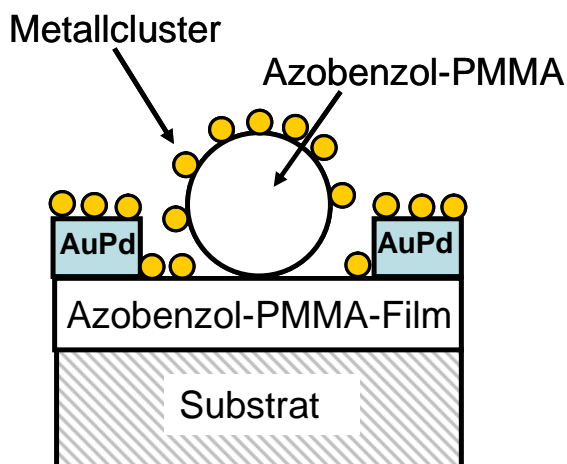


Abbildung 5.4 Schemazeichnung der durch *Drop-Coating* hergestellten Proben. Der Azobenzol-PMMA-Film wurde mittels Spin-Coating hergestellt und die Metallcluster durch DC-Sputtern auf die Probe aufgebracht. Durch Abschattungseffekte an den Rändern des Tropfens sind die Clusterabstände dort größer.

5.2.3 Thermisches Verdampfen

Das thermische Verdampfen wurde hauptsächlich zur Herstellung von metallischen Nanoclustern verwendet. Dabei stand die Abscheidung von Gold im Vordergrund, welches in einer im Lehrstuhl selbst entworfenen und gebauten Vakuumkammer abgeschieden wurde. Die verwendete Kammer ist in Abbildung 5.5 dargestellt. In derselben Kammer wurde auf machen Proben zunächst auch Chrom als Haftvermittler abgeschieden, um das unterschiedliche Wachstum der Goldcluster zu untersuchen. Die Aufdampfraten wurden dabei mithilfe einer Quarz-Mikrowaage *in-situ* kontrolliert, nachdem durch eine vorangegangene Kalibrierung der Korrekturfaktor für die Quarzposition bestimmt wurde.

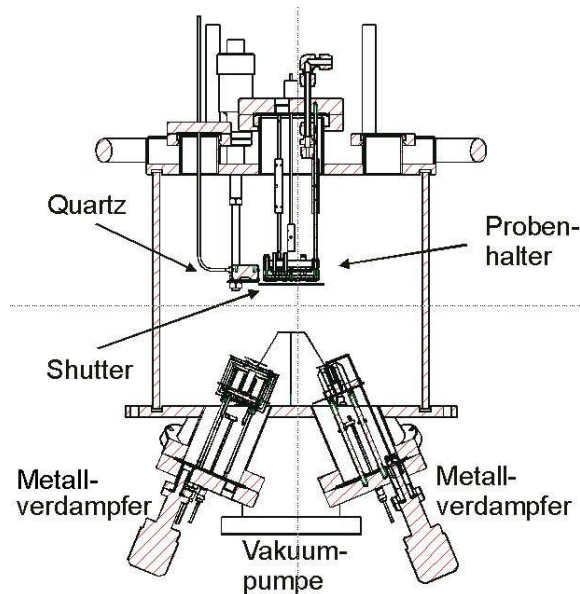


Abbildung 5.5 Querschnitt, der für die Abscheidung der Metallcluster verwendeten Kammer [Zeichnung und Konstruktion von Stefan Rehders].

Die Metallverdampfer wurden mittels Widerstandsheizung betrieben. Die für das Verdampfen von Gold verwendete Leistung betrug bei den in dieser Arbeit durchgeführten Versuchen 68-70 W, was zu einer durchschnittlichen Depositionsrate von 1,4-1,8 Å/min führte. Diese niedrigen Raten wurden gewählt, da keine geschlossenen Metallschichten benötigt wurden, sondern eine definierte Clusterschicht auf den organischen Substraten abgeschieden werden sollte. Das Chrom wurde mit einer Leistung von 64,8 W und einer daraus resultierenden Abscheiderate von 0,54 Å/min abgeschieden. Die Menge an deponiertem Chrom lag nominell bei ca. 0,02 nm, was in etwa einer zehntel Monolage entspricht. Die Menge wurde so gering gewählt, da das Chrom nur als Nukleationszentrum für die später abgeschiedenen Goldatome dienen sollte, und keinen Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften des Komposites nehmen sollte.

Bei einigen Proben wurden vor dem Aufdampfen der Goldcluster durch eine Maske Metallkontakte durch das Sputterverfahren abgeschieden. Dabei standen zwei Methoden zur Auswahl, wobei zum einen eine Niederdruck-Beschichtungsanlage (Sputter Coater SCD 050 der Firma *Balzer*), welche zur leitfähigen Beschichtung von Proben für ein Rasterelektronenmikroskop eingesetzt wird, verwendet wurde. In dieser Anlage wurde Gold/Palladium mit einer Rate von ca. 60 nm/min bei einem Druck von etwa $5 \cdot 10^{-2}$ mbar abgeschieden. Zum anderen wurde eine Hochvakuumanlage verwendet, in welcher durch Magnetronsputtern Gold abgeschieden wurde. Die Dicke der Kontakte lag bei allen Proben zwischen 150 und 200 nm. Die verwendeten Masken sowie eine Schemazeichnung einer Probe sind in Abbildung 5.6 dargestellt.

$$\rho = 2Rw / 2w = R \quad (5.2)$$

Dies gilt mit analogen Rechnungen auch für die Verbreiterung des Widerstandes, welche als zwei parallel geschaltete Widerstände mit gleichem Widerstand angesehen werden kann. Demzufolge kann der spezifische Widerstand einer Oberfläche mit angenommener Einheitsdicke $t = 1$ durch den Widerstand der Probe auf einer quadratischen Fläche wiedergegeben werden. Dies wird allgemein durch die Einheit Ω/\square ausgedrückt. Die in dieser Arbeit ermittelten Widerstände müssen also alle mit einem konstanten Faktor multipliziert werden, welcher sie auf eine quadratische Einheitsfläche normiert. Aus der in Abbildung 5.6 gezeigten Probengeometrie lässt sich ein Korrekturfaktor von 33,33 (Anzahl der größtmöglichen Quadrate zwischen zwei Leiterbahnen der Länge 1 cm und dem Abstand 0,03 cm) für die gemessenen Widerstände berechnen.

Für die Kontaktierung der Metallkontakte wurden Federelemente aus Gold verwendet, da durch diese ein reproduzierbarer Anpressdruck der Kontaktstifte auf die Leiterbahn möglich war, und so ein Messfehler, welcher aus unterschiedlichen Kontaktwiderständen herrührt minimiert werden konnte. Die Federelemente sind mit Kupferkabeln versehen, welche dann mit dem zur Messung der sehr kleinen Ströme verwendeten Picoamperemeters der Firma *Keithley, Modell 6485* verbunden wurden. Mit diesem Messgerät ist es möglich, Ströme im Bereich weniger Nanoampere auch bei normalen Umweltbedingungen zu messen, was eine genaue Kontrolle der abzuscheidenden Goldmenge ermöglichte, um an jeden gewünschten Punkt der Perkolationskurve die Abscheidung stoppen zu können. Die Messung wurde zunächst mit Hilfe eines selbst gebauten Spannungsreglers durchgeführt, dessen Ersatzschaltbild schematisch in Abbildung 5.8 gezeigt ist. Ziel dieser Schaltung war hauptsächlich, eine konstante Gleichspannung zu erzeugen, mit welcher dann der Stromfluss durch die Kontakte gemessen wurde. Im Verlauf der Arbeit, wurde dieser Aufbau durch ein kommerzielles System der Firma *Meilhaus* ersetzt, da die Eigenkonstruktion nicht für den Einsatz in einem computergesteuerten Messsystem vorgesehen war, welches im späteren Verlauf der Arbeit eingesetzt wurde.

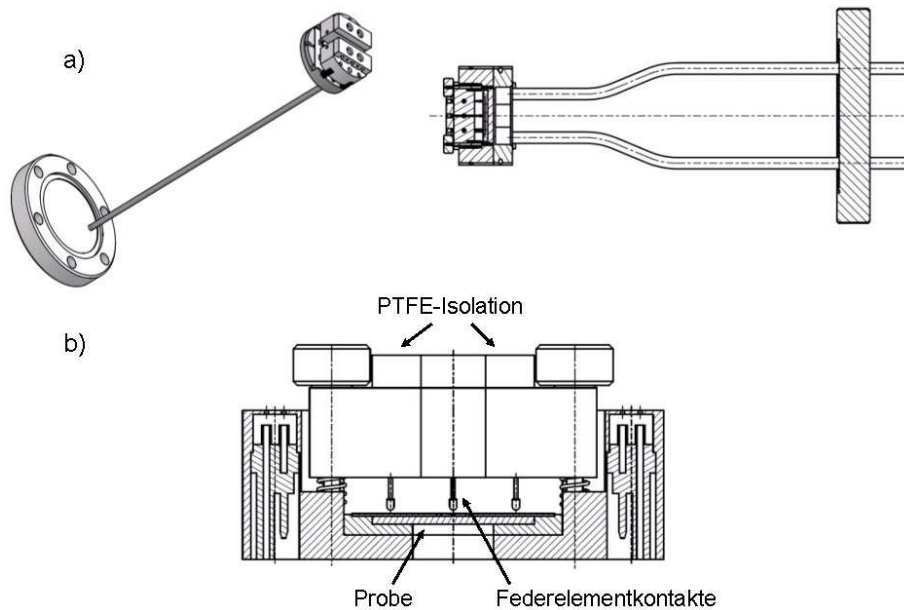


Abbildung 5.7 Schemazeichnungen der verwendeten Probenhalter für die *in-situ*- Messungen des elektrischen Widerstandes. Links der Probenhalter, welcher für die Sensormessungen verwendet wurde, zur Anwendung mit dem selbst gebauten Spannungsregler, rechts der Probenhalter für die Verwendung der computergestützten Messungen (a); Messkopf für die verwendeten Probenhalter. Gezeigt sind die Messkontakte, die Probenposition und die Isolation der Kontakte gegen das aufgedampfte Gold (b) [Zeichnungen und Konstruktion von Stefan Rehders].

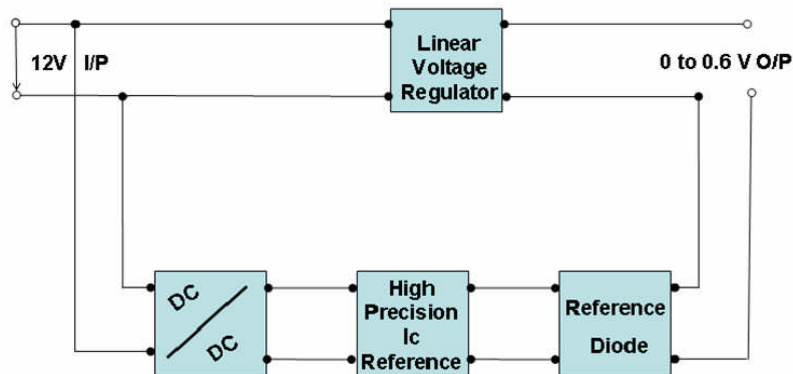


Abbildung 5.8 Schematisches Ersatzschaltbild des verwendeten Spannungsreglers.

Neben der reinen Metallabscheidung wurden auch Nylon-6-Filme als reine Polymerfilme, Multilagenfilme aus Nylon-6 und Gold sowie dreidimensionale Komposite aus Gold und Nylon-6 bzw. Gold, Nylon-6 und Azobenzol-2 hergestellt. Besonders für die Herstellung der Komposite war das thermische Verdampfen das Verfahren der Wahl, da hier eine homogene Verteilung der Metallcluster und/oder des Azobenzols angestrebt war, was durch ein *Spin-Coat*-Verfahren mit kolloidal gelösten Metallen nur sehr schwer zu verwirklichen ist. Für diese Experimente wurde bewusst Nylon-6 gewählt, da dies ebenfalls ein thermoplastisches Polymer ist, welches eine

relativ niedrige Glasübergangstemperatur von 60-75 °C [Brandrup1999] besitzt, so dass auch an diesem Polymer eine Temperaturbehandlung, wie sie in Kapitel 5.2.5 beschrieben ist, durchgeführt werden konnte. Zusätzlich wurde Nylon-6 schon hinreichend auf die Möglichkeit hin untersucht, durch thermisches Verdampfen abgeschieden zu werden [Wang2005], so dass auf eine große Erfahrung in der Arbeitsgruppe zurückgegriffen werden konnte. Das Nylon-6 wurde bei einer Temperatur von 240-260 °C abgeschieden, was zu Abscheideraten von 2,6-3,65 nm/min führte. Das Azobenzol-2-Molekül wurde bei Temperaturen zwischen 87 und 96 °C bei Raten von 0,25-0,7 nm/min verdampft. Die so hergestellten Proben wurden alle in einer im Lehrstuhl entworfenen Hochvakuumkammer durchgeführt, welche in Abbildung 5.9 schematisch dargestellt ist. Wie der Abbildung zu entnehmen ist, kann während der Deposition des Filmes das Substrat rotiert werden, um eine möglichst homogene Filmmorphologie zu erzielen.

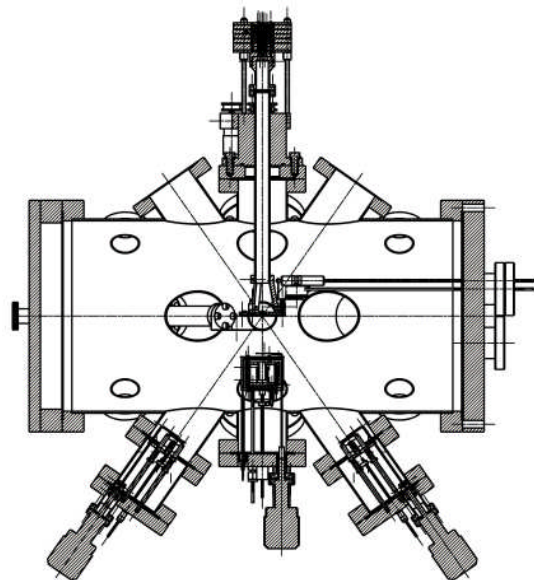


Abbildung 5.9 Querschnitt der für das simultane oder alternierende Verdampfen von Azobenzol-2, Nylon-6 und Edelmetallen verwendeten Kammer [Zeichnung und Konstruktion von Stefan Rehders]

Zur Untersuchung der Morphologie der hergestellten Proben wurden Aufnahmen mit einem Transmissionselektronenmikroskop (TEM) angefertigt. Bei den aufgedampften Kompositen wurden dafür kohlenstoffbeschichtete TEM-Netze der Firma *Plano* bei den selben Parametern bedampft, wie die zur weiteren Analyse hergestellten Proben. Dabei musste allerdings darauf geachtet werden, dass die Filme nicht dicker als 50 nm waren, da sonst der Kontrast im TEM nicht ausreichend für eine genaue Analyse war. Bei den aufgeschleuderten Filmen wurde mit einem Skalpell ein speziell für diesen Zweck abgeschiedener, sehr dünner Film auf dem Glassubstrat in kleine Bereiche zerschnitten. Dann wurde das gesamte Substrat in eine Petrischale mit

deionisiertem Wasser gegeben. Da die verwendeten Polymere nicht wasserlöslich sind, schwammen die Stücke des Polymerfilms an der Wasseroberfläche auf, und wurden dann mit einem unbeschichteten TEM-Netz ebenfalls der Firma *Plano* aufgenommen. Dabei legte sich das Polymer auf das Netz und konnte so auf die selbe Art wie alle anderen Proben mit Gold bedampft werden, um eine möglichst realitätsnahe Morphologieuntersuchung durchzuführen. Das Wirkprinzip des Transmissionselektronenmikroskops ist bereits im Kapitel 4.2 näher beschrieben worden.

5.2.4 Sputtern

Neben den im vorigen Kapitel beschriebenen Kontakten wurden auch AuPd-Nanocluster mittels Sputterverfahren abgeschieden. Dafür wurde ebenfalls der Sputter Coater SCD 050 der Firma Balzer verwendet. Das Prozessgas war Argon, und die Sputterrate betrug ca. 14 nm/min. Durch Einstellen der Sputterzeit am Gerät selbst, konnten die gewünschten Mengen sehr reproduzierbar abgeschieden werden, was besonders für die Herstellung der Nanocluster von Bedeutung war.

5.2.5 Temperaturbehandlungen der Komposite

Nach dem Bedampfen mit Gold wurden einige der hergestellten Komposite zur Untersuchung des Leitungsmechanismus und zur Stabilisierung der Clustermorphologie getempert. Hierfür wurden die Proben auf einem regelbaren Heiztisch platziert und bis kurz oberhalb der Oberflächenglastemperatur erhitzt. Dabei wurde während der Messung *in-situ* die Änderung des Widerstandes der Komposite gemessen. Die verwendete Messapparatur ist in Abbildung 5.10 schematisch abgebildet.

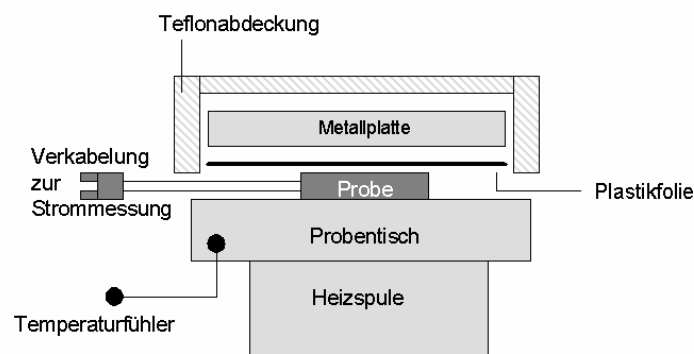


Abbildung 5.10 Schemazeichnung des verwendeten Heiztisches. Gezeigt sind die Probenposition, die Position des Temperaturfühlers und die Isolation gegen die Umgebungsluft.

Zur Temperung wurde die Probe auf dem Heiztisch mit einer Metallplatte und einer Teflonkappe abgedeckt, um eine stabile Probentemperatur bezogen auf den Temperaturregler des Heiztisches zu erhalten.. Dieser Aufbau war notwendig, da ohne

diese Abdeckung die Unterschiede zwischen der Temperatur des Heiztisches und der Probenoberfläche erheblich waren, was in Abbildung 5.11 gezeigt ist.

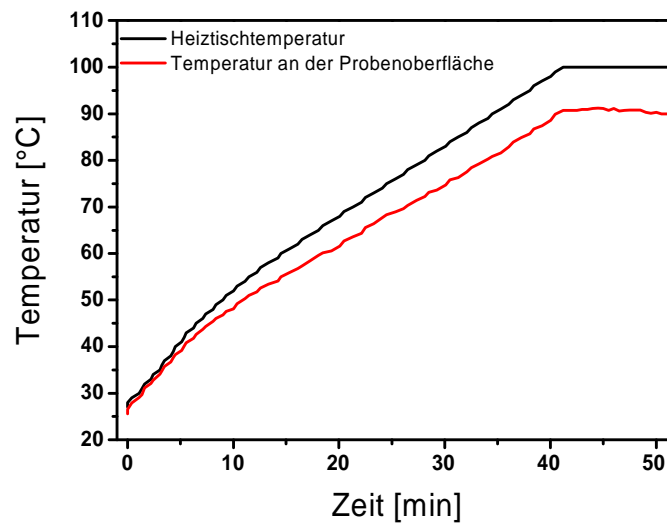


Abbildung 5.11 Unterschied der Probenoberflächentemperatur gegenüber der eingestellten Temperatur des Heiztisches.

Die Unterschiede der Probenoberflächentemperaturen der abgedeckten und der nicht abgedeckten Probe beruhen dabei auf Wärmeverlusten an der Probenoberfläche, welche durch den Kontakt zur Umgebungsluft zustande kommen. Da die Wärmeleitung des Glassubstrates und des Polymerfilms deutlich schlechter ist als die eines Metalls, kann die Temperatur des Metalltisches auf der Polymeroberfläche nicht erreicht werden, da auch immer ein Teil der Wärme an die Umgebung abgeführt wird. Durch das Abdecken der Probe mit einer Polymerfolie wird ein Luftpolster oberhalb der Probe geschaffen, welches sich mit der Probe zusammen erwärmt, so dass kein, bzw. ein deutlich verringerter Wärmeverlust auftritt.

Zur Messung des Stroms, welcher durch die Probe fließt, wurde ebenfalls das Picoamperemeter verwendet, welches auch bei der Herstellung der Proben verwendet wurde. Während der Messungen wurde immer eine Gleichspannung von 600 mV verwendet, um zu hohe Stromdichten zu vermeiden, welche das Komposit zerstören könnten. Zur Generierung der Messspannung wurde auch hier, wie bereits zur Herstellung der Komposite, zunächst ein selbstgebaute Spannungsregler verwendet, welcher später durch das bereits erwähnte kommerzielle System der Firma *Meilhaus* ersetzt wurde, um auch hier das Computer gestützte Messverfahren einsetzen zu können.

5.2.6 Ionenbehandlung der Polymeroberflächen

Um Einfluss auf die Clustermorphologie zu nehmen, bietet es sich bei einigen Polymeren an, durch eine Ionenbestrahlung der Oberfläche ein Netzwerk an Defekten

zu erzeugen, an welchen sich dann die Metallcluster anlagern. Dies soll eine höhere Reproduzierbarkeit der Clustermorphologie und eine bessere Steuerung der Clustergrößen zur Folge haben, was für den Fall von Polystyrol bereits gezeigt wurde [Zaporojtchenko2003], [Zekonyte2003]. Aus diesem Grund wurde auch hier bei einigen Proben eine Ionenbehandlung der Oberfläche durchgeführt, um die eben beschriebenen Einflüsse zu untersuchen. Für diese Untersuchungen wurden Polystyrol- und PMMA-Proben verwendet, welche mit Ar^+ -Ionen beschossen wurden. Hierfür wurden die Argonionen in einer Ionenquelle des Typs ISE 10 der Firma *Omicron* erzeugt und mit einer Energie von 1 keV bei einem Ionenfluss von 5×10^{12} Ionen/cm² auf die Polymeroberfläche beschleunigt. Eine Zeichnung der verwendeten Ionenquelle ist in Abbildung 5.12 abgebildet.

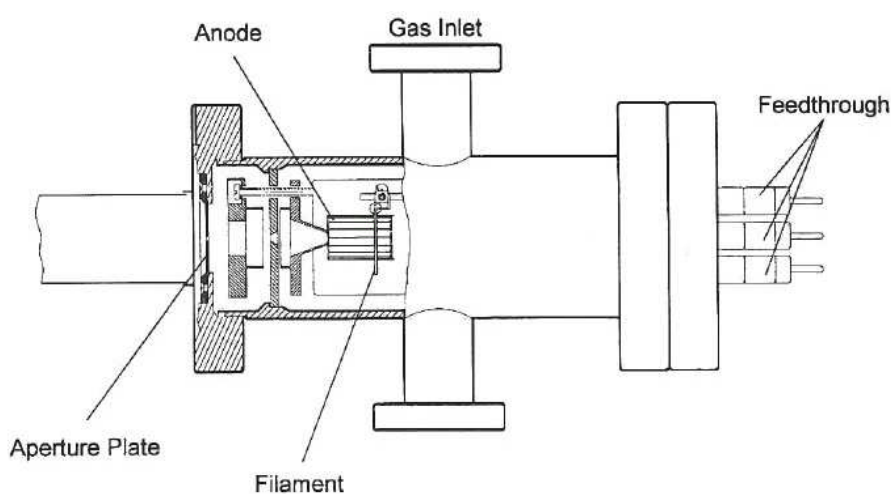


Abbildung 5.12 Querschnitt durch die verwendete Ionenkanone. Abgebildet sind die Positionen des Filaments, der Anode und der Lochblende, durch welche die Ionen auf die Probe beschleunigt werden [Omicron1996].

5.3 Probencharakterisierung

5.3.1 Sensoren für organische Dämpfe

Für die Untersuchungen der Gassensoren wurde eine separate Vakuumkammer verwendet, welche in Abbildung 5.13 schematisch gezeigt ist. Die Kammer besteht aus drei voneinander durch Ventile getrennte Volumina und ist mit einer Drehschieberpumpe ausgestattet, welche ein maximales Vakuum von ca. 1×10^{-2} mbar erzeugen kann. In der mit 1 bezeichneten Kammer des Gesamtaufbaus kann ein flüssiges Lösungsmittel in Sacklochbohrungen in einem Edelstahlblock eingebracht werden. Dieser Block ist auf einem Peltierelement angebracht, mit welchem die Temperatur des Lösungsmittels gesteuert werden kann. Abhängig von der Temperatur stellt sich so ein Gleichgewichtsdampfdruck des Lösungsmittels über der Flüssigkeit ein. Zusätzlich konnte durch das Peltierelement gewährleistet werden, dass die Temperatur des organischen Dampfes in Kammer 1 kleiner ist, als die

Temperatur des restlichen Versuchsaufbaus, wodurch eine Adsorption an den Kammerwänden oder der Probenoberfläche durch Kondensation des Dampfes verhindert werden kann. Nachdem die Kammern 2 und 3, sowie die Zuleitungen bis hin zur Kammer 1 evakuiert worden sind, wird die Pumpe mittels Ventil 3 vom System abgesperrt. Ebenfalls wurde die Probe, welche sich im Volumen 3 befindet durch Schließen des Ventils 4 vom Rest der Anlage getrennt. Nun wurde Ventil 1 geöffnet, und der Gleichgewichtsdampfdruck stellte sich im Gesamtvolumen von Kammer 1 und 2 ein. Dieser wurde mit Hilfe einer kapazitiven Messröhre der Firma *Pfeiffer* gemessen, und der Gasdruck somit auch noch unabhängig von der Temperatur überprüft. Nach Einstellen des Maximaldrucks, wurde Ventil 1 wieder geschlossen. Durch Öffnen des Ventils Nummer 4 konnte nun der Lösungsmitteldampf mit der Probe in Kontakt gebracht werden. Dabei sank der Druck des Lösungsmitteldampfes ab, da sich die vorhandene Menge gleichmäßig über das nun größere Volumen verteilte. Auch diese Druckabnahme wurde mit der kapazitiven Messröhre überprüft. Diese Absolutmessung des Drucks war deshalb nötig, da geringe Mengen des Dampfes mit den Kammerwänden reagieren (Adsorption, Reaktion mit Verunreinigungen) und somit der Dampfdruck im Messaufbau nicht dem Druck entspricht, welcher durch die Volumenvergrößerung berechnet werden kann. Während des gesamten Prozesses wurde der Stromfluss durch die Probe mittels der bereits in Kapitel 5.2.3 erwähnten selbst kreierte Gleichspannungsquelle und des Picoamperemeters gemessen. Nachdem sich eine Sättigung in der Signaländerung eingestellt hatte, wurde die Kammer wieder ausgepumpt. Auch hierbei wurde weiterhin der Strom durch die Probe gemessen. Dieser Zyklus konnte nun beliebig häufig wiederholt werden.

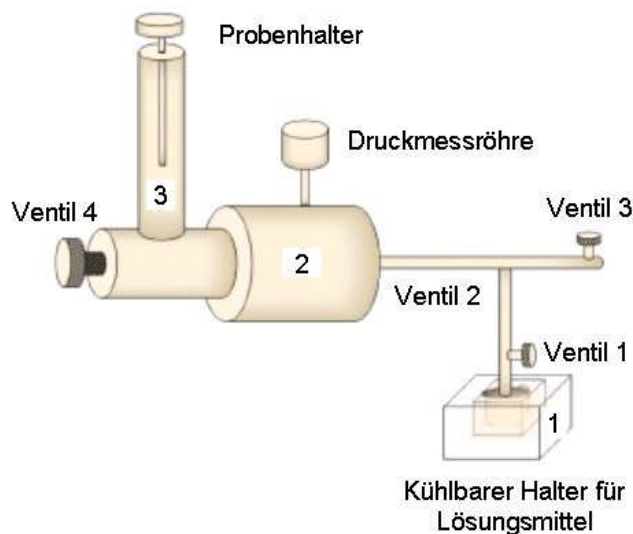


Abbildung 5.13 Zeichnung der Vakuumkammer, mit welcher die Gastests durchgeführt wurden. In Kammer 1 befindet sich das flüssige Lösungsmittel auf einem Peltier-Element mit Sacklochbohrungen. Die Kammer ist durch Ventil 1 von Kammer 2 getrennt, in welcher das Gasvolumen für die Versuche aufgebaut wird. Ventil 4 trennt die Probe in Kammer 3 vom Gasvolumen in Kammer 2, bis zum Start der Messung. Über die Ventile 2 und 3 kann die Kammer ent- bzw. belüftet werden. Eine Messröhre überprüft unabhängig den Druck in Kammer 2, bzw. Kammer 2 + 3.

5.3.2 Optoelektronische Untersuchungen

Zur Untersuchung der Änderungen der elektronischen Eigenschaften der Komposite durch Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen wurde zum einen eine Handlampe der Firma *Labino Typ H 135 Spotlight* verwendet (um die Komposite mit UV-Licht zu bestrahlen). Das Intensitätsmaximum dieser Lampe liegt bei einer Wellenlänge von 365 nm. Dabei hat die Lampe laut Herstellerangaben eine Maximalleistung von mehr als 50 mW/cm^2 im idealen Arbeitsabstand von 30 cm zur Probe. Für die Beleuchtung mit Licht im sichtbaren Spektralbereich wurde eine Schwanenhalslampe Typ *jenalux20* der Firma *Jenalux* benutzt, die polychromatisches Licht (Weißlicht) ausstrahlt, wobei deren genaue spektrale Verteilung nicht bekannt ist. Zum anderen wurde eine optische Bank verwendet, deren Bestandteile von der Firma *Newport* bezogen wurden. (Des Weiteren wurde für die rein optische Charakterisierung der Komposite ein *Perkin Elmer UV/Vis/NIR Spectrometer Lambda 900* verwendet.)

Die Handlampe wurde für die ersten Versuche mit den chromophorhaltigen Kompositen verwendet, um eine erste Charakterisierung vornehmen zu können. Laut Herstellerangaben hat die Lampe einen starken Intensitätspeak bei 365 nm, um welchen die Leistung schnell abfällt. Die Beleuchtungsstärke nimmt mit steigendem Abstand zum Strahlmittelpunkt sehr schnell ab, so dass eine effektive Beleuchtungsfläche in Kreisform mit einem Durchmesser von ca. 15 cm entsteht. Von dieser Gesamtfläche ist allerdings nur ein ca. 5 cm durchmessender Fleck intensivem

UV-Licht ausgesetzt. Die Intensitätsverteilung der Handlampe ist in Abbildung 5.14 gezeigt.

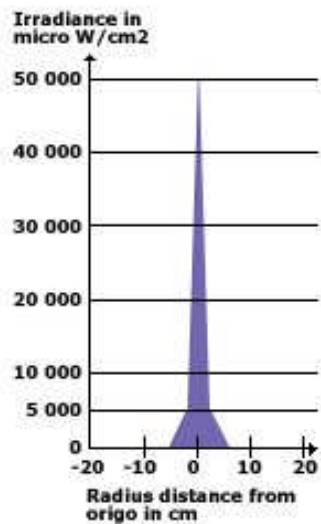


Abbildung 5.14 Intensitätsverteilung der Handlampe mit wachsendem Abstand vom Strahlmittelpunkt [nach Labino2005].

Für systematischere Untersuchungen der optisch schaltbaren Komposite wurde die optische Bank verwendet, welche aus einer 1000-Watt starken Xenonlampe, einem Monochromator sowie einem optional zu nutzenden Polarisator besteht. Des Weiteren wurde ein Rotationstisch verwendet, auf dem mehrere Probenhalter montiert werden konnten, um ohne Umbauten eine Referenzprobe zusätzlich zur aktuellen Probe messen zu können. Zur Bestimmung der optischen Leistungen wurde ein Leistungsdetektor verwendet, welcher am Ende des Strahlengangs aufgebaut war. Mit Ausnahme der Lichtquelle waren alle Bauteile auf einer schwingungsdämpfenden Aluminiumplatte aufgebaut. Zusätzlich wurde mit Hilfe eines regelbaren Durchlaufkühlers bzw. -erhitzers der Firma *Lubano* die Möglichkeit geschaffen die Proben während der Messungen auf einer konstanten Temperatur zu halten. Der Aufbau der Messanlage ist als Flussdiagramm in Abbildung 5.15 gezeigt.

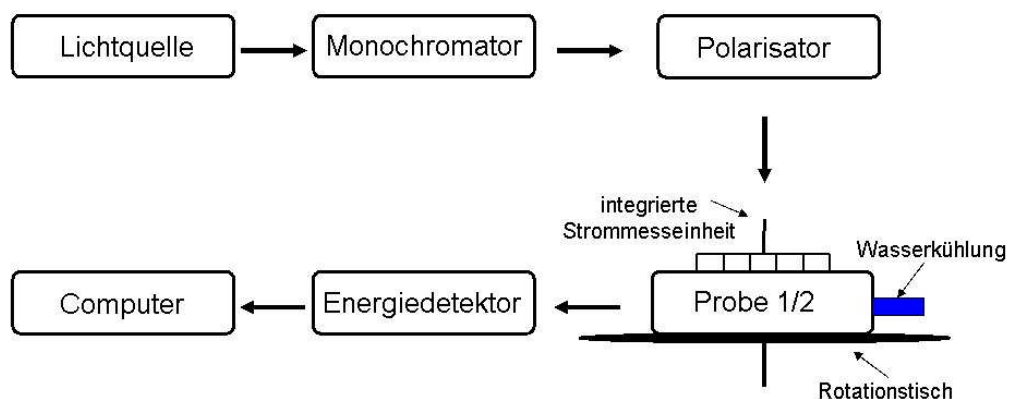


Abbildung 5.15 Flussdiagramm der Komponenten der optischen Bank. Die Verwendung des Polarisators ist optional, ebenso kann variabel zwischen 2 Proben gewechselt werden.

In den Ein- und Ausgang des Monochromators konnten wahlweise zwei unterschiedliche Schlitzblenden eingebaut werden, welche die Bandbreite des transmittierten Lichtes auf 20 bzw. 2 nm begrenzten. Das Auslesen des Energiedetektors, sowie die Steuerung des Monochromators und des Rotationstisches wurden durch ein Computerprogramm durchgeführt. Ebenfalls konnte durch die Verwendung spezieller Probenhalter ähnlich denen in der Aufdampfanlage der Strom über die Probe während der Beleuchtung gemessen und computergesteuert ausgelesen werden. Hierfür, sowie für die Erzeugung der Messspannung wurde ein Picoamperemeter mit integrierter Spannungsquelle der Firma *Keithley, Modell 6487* verwendet. Durch diesen Aufbau konnte demnach *in-situ* die Änderung des Probenstroms, die in der Probe aufgenommene Lichtenergie und die aktuelle Wellenlänge zeitaufgelöst aufgenommen werden. Dabei war eine stufenlose Regelung der Wellenlänge während der gesamten Messung möglich.

Die eingestrahelten Energien der verwendeten Wellenlängen an der Probenposition betragen bei Verwendung der größeren Bandbreite $4,72 \text{ mW/cm}^2$ für 350 nm und $10,8 \text{ mW/cm}^2$ für 450 nm. Bei Verwendung der kleinen Bandbreite sanken die eingekoppelten Energien auf $9,2 \cdot 10^{-2} \text{ mW/cm}^2$ bzw. $0,22 \text{ mW/cm}^2$ ab. Auch die Handlampe und die Schwanenhalslampe wurden auf ihre Leistungen in den benötigten Wellenlängen von 350 und 450 nm hin untersucht. Dabei wurde für die Handlampe bei einem optimalen Arbeitsabstand von 30 cm eine Leistung von 63 mW/cm^2 gemessen, wobei der Detektor auf eine Wellenlänge von 355 nm kalibriert war. Für die Weißlichtlampe wurde eine Leistung von 45 mW/cm^2 bei einem Abstand von 3,5 cm gemessen. Der Detektor war hierbei auf eine Wellenlänge von 458 nm kalibriert. Dabei muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Detektor keinen eigenen Wellenlängenfilter beinhaltet, so dass bei beiden Messungen nicht nur die Leistungen an der eingestellten Wellenlänge zum Messergebnis mit beitragen, sondern auch alle anderen Wellenlängen, die von den Lampen ausgestrahlt werden. Den genauen Einfluss dieser anderen Wellenlängen kann man nicht genau bestimmen, da der Detektor im Moment der Messung auf die Kalibrierung für 350 bzw. 450 nm eingestellt war, und somit die anderen Wellenlängen einen nicht bekannten Einfluss auf das Messsystem ausübten. Demzufolge sind diese Messungen mit einem großen Fehler behaftet, so dass diese Werte nur als Vergleichswerte gesehen werden dürfen.

Für die Untersuchungen der Änderungen in der optischen Absorption der Komposite wurden UV-Vis-Messungen durchgeführt. Hierfür wurde zunächst ein Untergrundsignal eines reinen Quarzplättchens gemessen, welches als Substrat für die Proben diente. Dieser Untergrund wurde später von den Messungen subtrahiert. Da die für diese Messungen relevanten Wellenlängen alle im Bereich unter 800 nm lagen,

wurden die Messungen von 800 bis 280 nm durchgeführt. 280 nm beschreibt hierbei das untere Messlimit des verwendeten Gerätes *Lambda 900* von *Perkin Elmer*. Durch diese Messungen konnten sowohl Änderungen in der Konformation der Chromophore, als auch eventuelle Änderungen in der Plasmonenresonanz der Goldcluster festgestellt werden.

Für diese Untersuchungen wurden Proben verwendet, welche durch *Spin-Coating* aus den unterschiedlichen Azobenzolmolekülen und PMMA-1 bzw. PMMA-2 in diversen Konzentrationen hergestellt wurden. Des Weiteren wurden hier Proben untersucht, welche durch *Drop-Coating* von Lösungen aus PMMA-2 und Azobenzol-3 hergestellt wurden. Die genauen Konzentrationen der einzelnen Proben sind aus Gründen der Übersichtlichkeit dem Ergebnisteil zu entnehmen, so dass hier auf eine Auflistung der unterschiedlichen Proben verzichtet wird. Für die Simulation der durch die Isomerisation der Azobenzolmoleküle hervorgerufenen Änderungen in den Kompositen wurden Schichten aus PMMA-2 und Azobenzol-3 Molekülen auf Kapton mittels *Spin-Coating* abgeschieden. Darauf wurden mittels DC-Sputterns von 120 s bei 30 mA ca. 280 nm dicke Kontakte abgeschieden, welche durch einen 2 mm dicken Spalt voneinander getrennt waren. Dieser Spalt wurde durch das Abdecken der Oberfläche mit Aluminiumfolie erzeugt. Danach wurde ein Silberdraht mit einem Durchmesser von 0,125 mm mittig in dem so entstanden Spalt befestigt und erneut AuPd, diesmal für 25 s bei 30 mA abgeschieden. Anschließend wurden die Kontaktflächen abgedeckt und über der noch freien organischen Schicht AuPd mittels DC-Sputterns für 12 s bei 30 mA als Clusterfilm abgeschieden, wie bereits in Kapitel 5.2.2 beschrieben. Diese recht komplexe Probenpräparation sollte gewährleisten, dass der Strom durch die Cluster nur über den organischen Film hinweg fließen kann, und nicht über die metallischen Kontaktflächen direkt abfließt. Anstatt nun durch die Bestrahlung mit Licht wurde eine Dehnung des Substrates und damit auch des darauf befindlichen Filmes durch das Anhängen von Gewichten an das Kaptonsubstrat hervorgerufen. Währenddessen wurde der Stromfluss durch die Oberfläche gemessen, so dass die Änderungen in der Leitfähigkeit *in-situ* mitgeschrieben worden sind. Diese Versuche wurden für unterschiedliche Ausdehnungen mit Gewichten von 3 bis 50 g durchgeführt. Die verwendeten Kaptonstreifen waren ca. 2 mm breit und 2 cm lang.

6 Sensoren für flüchtige organische Verbindungen

6.1 Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Goldbedeckung

Um die Aufnahme der organischen Dämpfe zu messen, wurden zunächst Goldcluster auf die zuvor durch *Spin-Coating* abgeschiedenen Polymerfilme aufgedampft. Um zu verhindern, dass während der Abscheidung eine geschlossene Goldschicht auf der Polymeroberfläche entsteht, wird während der Goldabscheidung die Änderung des elektrischen Widerstandes gegen die nominelle Schichtdicke des Goldes auf dem Polymer *in-situ* aufgezeichnet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6.1 beispielhaft für Gold auf PMMA-3 gezeigt.

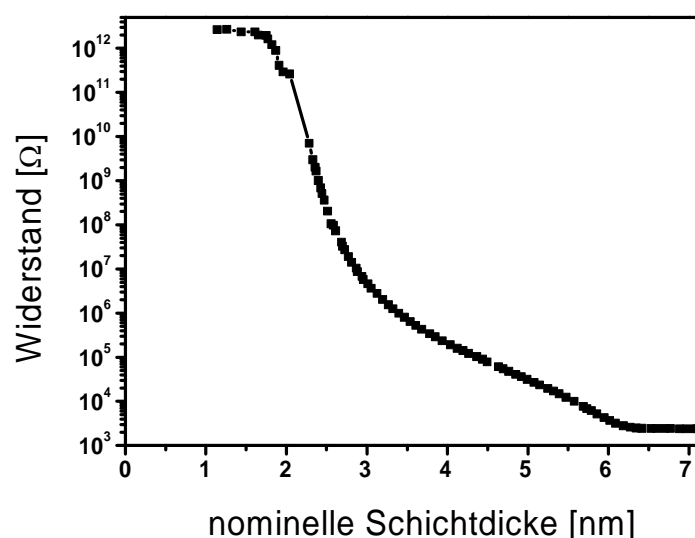


Abbildung 6.1 Änderung des elektrischen Widerstandes mit steigender nomineller Goldschichtdicke auf PMMA-3.

Zu erkennen ist, dass der elektrische Widerstand zunächst konstant im isolierenden Bereich ist. Dies entspricht dem intrinsischen Widerstand des Substratpolymers. Nach ca. 1 nm nomineller Schichtdicke Golds sinkt der Widerstand mit dem Anstieg der nominellen Schichtdicke um einen weiteren Nanometer um 5 bis 6 Größenordnungen ab. Danach fällt der Widerstand mit geringerer Steigung weiter mit steigender Golddicke ab, bis er bei einer nominellen Schichtdicke von ca. 6 nm die metallische Leitfähigkeit erreicht. Im Graphen ist die Sättigung des Widerstandes bei 2 kΩ angezeigt. Dies entspricht einer metallischen Leitfähigkeit an der Probenoberfläche, da das Messsystem mit einem Schutzwiderstand von 2 kΩ ausgestattet ist, um einen Defekt des Messgerätes bei einem unerwarteten Kurzschluss zu vermeiden. Die Abnahme der Leitfähigkeit lässt sich dabei durch den hier vermuteten Leitungsmechanismus des thermisch aktivierten Tunnelns der Elektronen zwischen den Clustern erklären. Durch das Wachstum der Cluster nehmen die Abstände zwischen diesen ab, was wiederum die Tunnelwahrscheinlichkeit erhöht (siehe

Gleichung (2.8)). Nähere Untersuchungen zum Leitungsmechanismus werden später in Kapitel 6.5 gezeigt.

Dieser Effekt soll auch für die Detektion der organischen Dämpfe verwendet werden. Werden Gasmoleküle in einem thermoplastischen Polymer gelöst, führt dies zum Aufquellen des Polymers, wie es in Kapitel 2.6.3 beschrieben ist. Die so hervorgerufene Volumenänderung des Polymers führt zu einer Ausdehnung der Polymeroberfläche, was gleichzeitig zu einer Vergrößerung der Clusterabstände führt. Dies resultiert in einer Änderung der Tunnelwahrscheinlichkeit und damit in einer Änderung der Oberflächenleitfähigkeit durch den Clusterfilm.

6.2 Ansprechverhalten der Sensoren

In Abbildung 6.2 ist beispielhaft die Änderung des Oberflächenwiderstandes eines 250 nm dicken PMMA-3-Films durch den Kontakt zu Isopropanoldampf bei 30 mbar gezeigt. Die Messspannung betrug dabei 0,6 V. Die Pfeile im Graphen indizieren den Gaseinlass (\uparrow) bzw. das Auspumpen des organischen Dampfes (\downarrow) in die Testkammer mit dem Komposit.

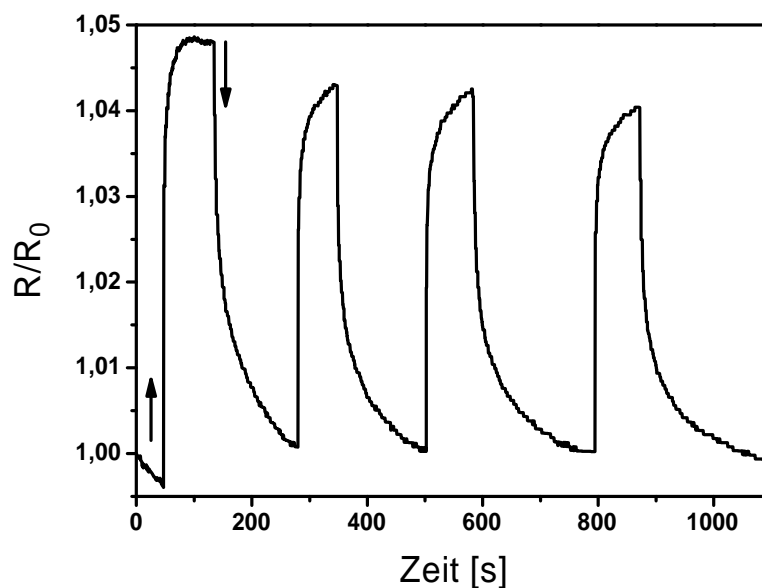


Abbildung 6.2 Änderung des Widerstandes des Goldclusterfilms auf einem 250 nm dicken PMMA-3-Film durch den Kontakt zu Isopropanoldampf bei 30 mbar.

Die dem Graphen zu entnehmende Änderungen der Leitfähigkeit lässt sich dabei in vier Bereiche unterscheiden. Bei Kontakt zum Isopropanoldampf (\uparrow) sieht man einen spontanen starken Anstieg des Widerstandes. Dieser ist dadurch begründet, dass die Gasmoleküle im Polymer gelöst werden, und dadurch ein Quellen des Polymerfilms hervorrufen. Da das Polymer unterhalb T_g ist, ist die Diffusion der Gasmoleküle in das Polymer viel schneller als etwaige Relaxationsbewegungen der Polymerketten (siehe Kapitel 2.6.3). Zum Ende des Widerstandsanstieges lässt sich kurz vor der Sättigung eine Änderung der Steigung im Graphen erkennen. Dieser kann durch

Relaxationsbewegungen des Polymers erklärt werden, welche nach und während der Diffusion der Gasmoleküle in das Polymer auftreten. Diese führen zu einer dem Quellen des Polymerfilms entgegengesetzten Bewegung der Polymerketten, welche dazu führt, dass die Steigung geringer wird, bis die Änderung der Oberflächenleitfähigkeit eine Sättigung erreicht. Dabei steigt die Kettenbeweglichkeit mit der Konzentration der im Polymer gelösten Gasmoleküle, da diese im Polymer als Weichmacher fungieren. Dadurch erhöht sich die Kettenbeweglichkeit ab einer bestimmten Konzentration gelöster Moleküle, was die Relaxationsbewegung des Polymers erleichtert. Die Sättigung des Messsignals ist dadurch begründet, dass mit der Zeit so viele Gasmoleküle im Polymer gelöst wurden, dass der Konzentrationsgradient zwischen im Polymer gelösten Gasmolekülen und den Gasmolekülen der Umgebung gegen Null geht. Dadurch ist keine treibende Kraft für eine gerichtete Diffusion der Moleküle in das Polymer mehr gegeben und ein Sättigungszustand stellt sich ein.

Beim Auspumpen des Gases (\downarrow) erkennt man dieses generelle Verhalten wieder. Zunächst ist ein steiler Abfall der Leitfähigkeit zu erkennen, welcher nach ungefähr der Hälfte des Prozesses die Steigung zu geringeren Geschwindigkeiten der Widerstandsänderung wechselt. Auch hier sind wieder Relaxationsbewegungen des Polymers der Grund für die Änderung der Steigung. Dass dieser Einfluss beim Auspumpen des Gases früher auftritt, als beim Quellen des Polymerfilms ist dabei in der Geometrie des Komposites begründet. Die gemessene Leitfähigkeit der Komposite kommt lediglich aus der Goldclusterschicht auf der Oberfläche des Polymers. Demzufolge hat die Ausdehnung des Polymers an der Oberfläche einen stärkeren Effekt auf die Leitfähigkeit des Komposites als das Schwellen des Polymervolumens. Dadurch kommt es beim Eindiffundieren der Gasmoleküle gleich zu einer starken Änderung des Messsignals, welche durch weitere in das Polymer eindiffundierende Gasmoleküle aufrechterhalten wird. Erst nachdem die Diffusionsgeschwindigkeit, durch eine Änderung des Konzentrationsgradienten, deutlich abnimmt, kann das Polymer durch Relaxationsbewegungen an der Oberfläche den Einfluss abmildern. Beim Auspumpen dagegen werden die Gasmoleküle im oberflächennahen Bereich zuerst aus dem Komposit entfernt. Dies führt zu einer Abnahme der Oberflächenausdehnung und damit zu einer schnellen Reduktion des Widerstandes. Zusätzlich reduziert sich der erweichende Effekt der Gasmoleküle auf das Polymer, so dass die Polymerketten steifer werden und so die Diffusion der Gasmoleküle durch das Polymer erschwert wird. Aus diesem Grund brauchen die tiefer in das Polymer eindiffundierten Moleküle mehr Zeit, um aus dem Polymer heraus zu diffundieren, als sie für das Eindringen benötigt haben. Dadurch

kommt es zu der beobachteten früheren Änderung der Steigung beim Auspumpen des Gases aus dem Komposit.

Des weiteren lässt sich dem Graphen eine gute Reproduzierbarkeit der Messsignale durch wiederholten Kontakt zum Isopropanoldampf entnehmen, was durch die 4 gezeigten Messzyklen deutlich wird. Auf die Reproduzierbarkeit der Messergebnisse wird in Kapitel 6.5 noch detaillierter eingegangen.

6.3 Morphologie der Komposite

Um nun die optimale Goldbedeckung für den Nachweis von organischen Dämpfen zu bestimmen, wurden mehrere Versuche bei verschiedenen Goldmengen durchgeführt. Dabei wurden Widerstandswerte im Bereich von $3 \cdot 10^5$ bis $4 \cdot 10^7 \Omega$ ausgewählt. Diese entsprechen nach den in Kapitel 5.2.3 gezeigten Berechnungen spezifischen Widerständen von ca. $1 \cdot 10^7$ bis $1,3 \cdot 10^9 \Omega/\square$. Im folgenden werden aus Gründen der besseren Lesbarkeit anstatt der Oberflächenwiderstände Ω/\square die gemessenen Widerstände in Ω angegeben. Diese lassen sich einfach durch Multiplikation mit 33,33 in die Widerstände pro Quadrat umrechnen, wie in Kapitel 5.2.3 erklärt.

Die ausgewählten Widerstände decken den gesamten Bereich der abfallenden Leitfähigkeit bis hin zur Perkolation ab, um festzustellen, welcher Bereich am sensitivsten für die Ausdehnung des 250 nm dicken Polymersubstrates (PMMA-3) durch das aufgenommene Gas ist. Die Ergebnisse der Änderungen durch den Kontakt mit Isopropanoldampf bei 30 mbar sind in Abbildung 6.3 gezeigt. Die Messspannung betrug dabei 0,6 V.

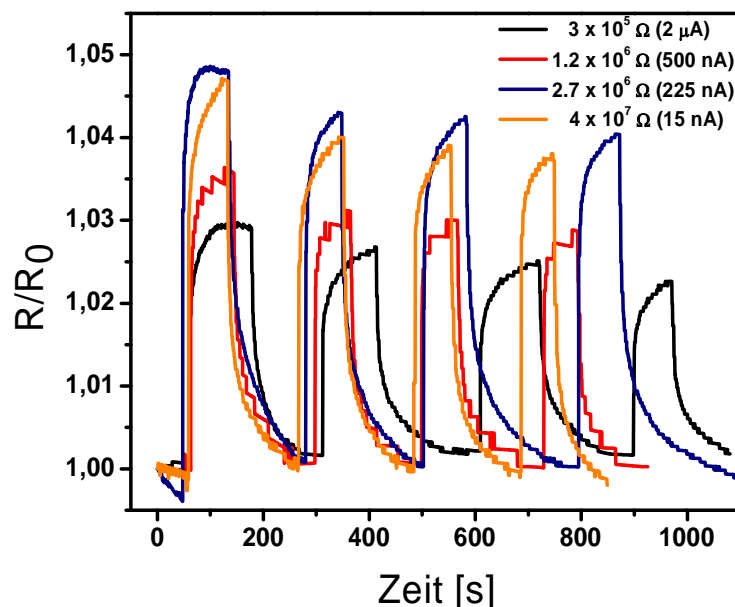


Abbildung 6.3 Änderung des Widerstandes durch Kontakt zu Isopropanoldampf bei einem Druck von 30 mbar für unterschiedliche Widerstände von Goldclustern auf einem 250 nm dicken PMMA-3-Film.

Es ist deutlich zu sehen, dass die Änderung der Leitfähigkeit zunächst mit steigenden Widerständen ansteigt, bis zu einem Ausgangswert von $2,7 \cdot 10^6 \Omega$. Eine weitere Erhöhung des Widerstandes auf $4 \cdot 10^7 \Omega$ zeigte einen kleinen Abfall in der Signaländerung, welcher aber vernachlässigbar klein ist. Untersuchungen mit Proben deren Widerstand unter $\approx 1 \cdot 10^5 \Omega$ lagen zeigten, verglichen mit eben diesen Proben, keine signifikanten Änderungen in der Leitfähigkeit mehr.

Abbildung 6.4 zeigt TEM-Hellfeldaufnahmen, um die Clustermorphologie auf der Oberfläche für drei verschiedene nominelle Goldschichtdicken vor dem Kontakt zu den organischen Dämpfen zu zeigen. Im Bereich von 2,5 nm nomineller Goldschichtdicke (ca. $1 \cdot 10^8 \Omega$) sind die Cluster noch deutlich voneinander getrennt. Der Ladungstransport erfolgt durch thermisch aktiviertes Hopping der Elektronen zwischen den Clustern. Dieser Effekt ist exponentiell vom Abstand der Cluster abhängig, was zu dem hohen Widerstand dieser Probe führt. Die Morphologie der Proben, welche die größten Änderungen in der Leitfähigkeit durch die Aufnahme von Isopropanoldampf zeigten, ist in Abbildung 6.4 b gezeigt. Die nominelle Goldmenge beträgt hier 3,5 nm. Es ist deutlich zu sehen, dass die Cluster zum Teil schon zusammengewachsen sind, es aber noch keine geschlossenen Leitungspfade durch das Material gibt. Der durchschnittliche Abstand zwischen den Clustern ist gegenüber der vorangegangenen Aufnahme stark gesunken, was zu einer Erniedrigung des Widerstandes führt. Abbildung c zeigt, dass im Bereich von 5,4 nm Goldschichtdicke (ca. $3 \cdot 10^5 \Omega$) nur noch sehr wenige Cluster voneinander isoliert sind. Bei einer so hohen Goldbedeckung ist eigentlich eine stärkere Änderung der Leitfähigkeit zu erwarten als bei den beiden vorher gezeigten Clustergeometrien. So kurz vor der Perkolationschwelle sind nur noch wenige Lücken in den Leitungspfaden vorhanden, welche sich durch das Quellen des Polymerfilms aufweiten. Dies müsste, durch die in Formel (2.8) gezeigte exponentielle Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Clusterabstand, zu einer starken Änderung der Leitfähigkeit führen. Dass dies hier nicht der Fall ist, lässt sich mit den von Kiefer et al. [Kiefer2008] veröffentlichten theoretischen Betrachtung von Sensoren, bei denen das Messsignal durch die Änderung der Leitfähigkeit in einem Netzwerk von Leiterbahnen mit Lücken im Nanometerbereich hervorgerufen wird, erklären. Hier wurde durch Simulation und Berechnung gezeigt, dass das zu erwartende Messsignal stark von der Geometrie des Leiterbahnnetzwerks abhängt. Ist nur eine Leiterbahn vorhanden, ist die größte Änderung direkt an der Perkolationschwelle zu erwarten, da hier der Übergang zur metallischen Leitfähigkeit erfolgt. Sind aber mehrere gleichberechtigte Leiterbahnen vorhanden, wie es in den hier gezeigten Kompositen der Fall ist, ist die Änderung der Leitfähigkeit von der Anzahl von Verbindungen unter diesen abhängig. Während sich Kiefer mit der Abhängigkeit der Perkolationsgrenze von diesen Verbindungsstellen

beschäftigt, kann man die Ergebnisse dieser Gruppe für das hier gezeigte System wie folgt erweitern. Sind sehr viele Leiterbahnen vorhanden, welche untereinander stark verknüpft sind, bzw. welche eine hohe Anzahl an Lücken zu verschiedenen Leiterbahnen haben, dann kann die durch das Quellen des Polymers hervorgerufene Änderung der Clustermorphologie dazu führen, dass einige dieser Lücken verbreitert werden, während andere, vorher größere Lücken kleiner werden. Diese konkurrierenden Prozesse mindern die Änderung der Leitfähigkeit in den hier gezeigten Systemen ab, so dass der zu erwartende große Abfall der Leitfähigkeit für den nahezu vollständig perkolierten Goldfilm (Abbildung 6.4 c) nicht eintritt. Aus dem selben Grund ist die Änderung für Proben mit einer Clustergeometrie wie sie in Abbildung 6.4 b gezeigt ist am stärksten, da hier die Kombination aus untereinander durch Spalten im Nanometerbereich verknüpften Leitungspfaden mit der Geometrieänderung der Cluster durch das Quellen des Polymerfilms einen maximalen Einfluss auf die Leitfähigkeit des Clusterfilmes hat. Bei den in Abbildung 6.4 a gezeigten Clusterfilmen sind die Abstände untereinander so groß, dass durch das Quellen des Polymerfilms keine ausreichend große Geometrieänderung hervorgerufen werden kann, um die Tunnelwahrscheinlichkeit signifikant zu erhöhen.

Demzufolge sind Proben mit einer nominellen Goldbedeckung von 3,5 nm bzw. einem elektrischen Widerstand von ca. $1\text{M}\Omega$ für die detaillierteren Untersuchungen für den Nachweis von flüchtigen organischen Verbindungen am besten geeignet.

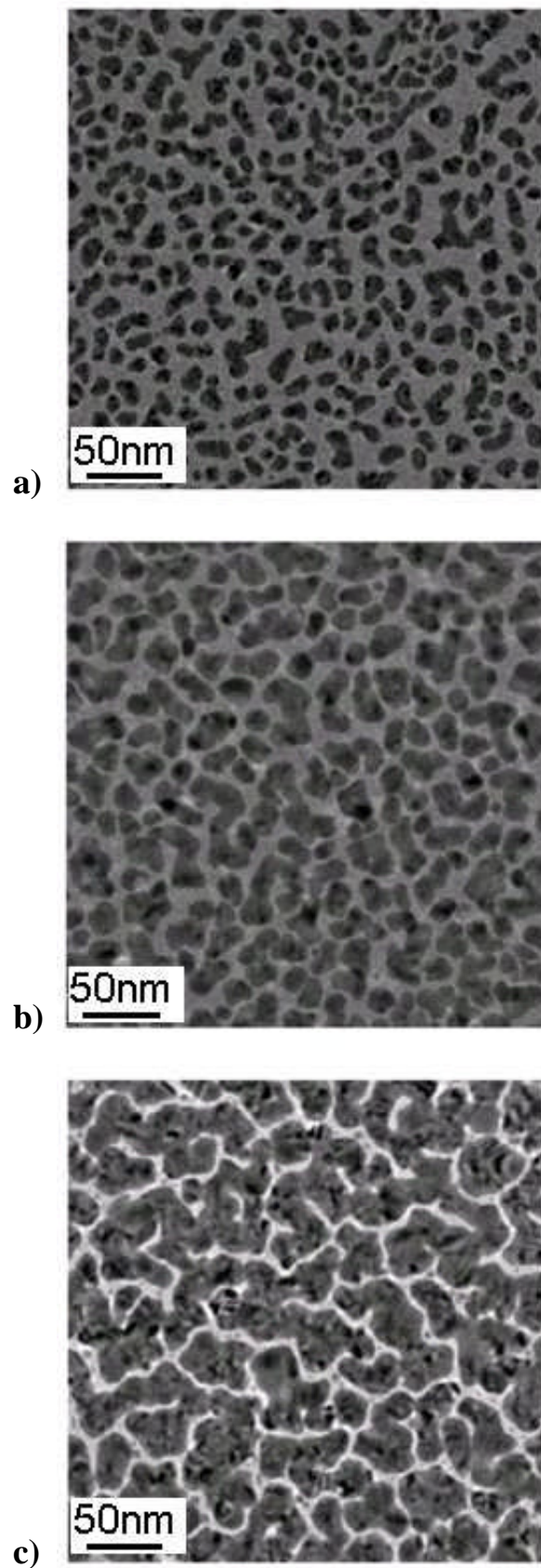


Abbildung 6.4 TEM-Hellfeldaufnahmen der Clustermorphologie von (von oben nach unten) 2,5, 3,5 und 5,4 nm Au auf PMMA-3.

Da das Wachstum der Metallcluster auf einer Polymeroberfläche stark von der Defektdichte an der Oberfläche abhängt, variiert die abzuscheidende Menge Gold von Probe zu Probe, um eine gleich bleibende Leitfähigkeit aller Proben zu gewährleisten. Um die Abweichung der Goldmenge zu minimieren, wurden einige Polymeroberflächen vor der Metallisierung mit einem Argonionenstrahl behandelt, um eine gleichmäßige Defektdichte zu erhalten [Zekonyte2003], [Bertrand1997]. Es ist bekannt, dass für PS diese Behandlung zu einem erhöhten Kondensationskoeffizienten des Metalls auf dem Polymer führt [Zekonyte2003], was sich durch eine Erhöhung der Clusterdichte ausdrückt. Ziel dieser Behandlung war es, die Morphologie der Cluster reproduzierbarer zu machen, und durch einen gleichmäßigen Clusterabstand den Effekt der Leitfähigkeitsänderung durch Gasaufnahme des Polymers zu verstärken. Abbildung 6.5 zeigt TEM-Hellfeldaufnahmen von PS vor und nach der Behandlung mit Ar^+ -Ionen mit einem Fluss von $10^{12} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$. Es ist deutlich zu sehen, dass nach der Ionenbehandlung die Clustergröße abgenommen hat, bei einer deutlichen Zunahme der Dichte. Die Abstände zwischen den Clustern und deren Größe sind deutlich homogener als bei nicht behandelten Proben.

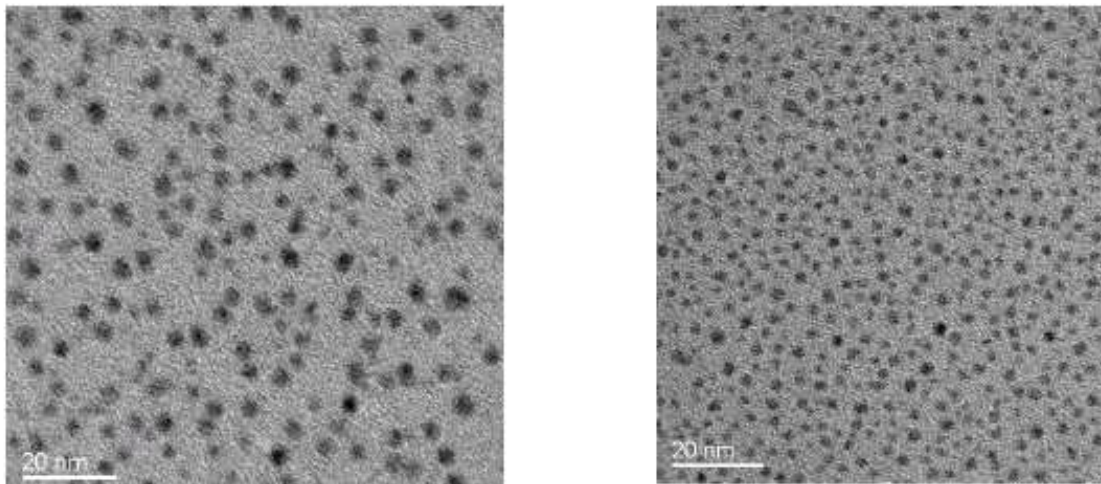


Abbildung 6.5 TEM-Hellfeldaufnahmen der Clustermorphologie auf einer Polystyrolprobe vor (links) und nach (rechts) einer Ionenbehandlung mit einem Fluss von $10^{12} \text{Ar}^+/\text{cm}^2$. Die nominell abgeschiedene Goldmenge beträgt 0,3 nm [Zekonyte2005].

Durch diese Ionenbehandlung konnte keine nennenswerte Steigerung der Sensoreigenschaften hervorgerufen werden, allerdings wurde die Reproduzierbarkeit der Leitfähigkeit auf der Polymeroberfläche mit wachsender nomineller Goldschicht verbessert. Somit bestand für diese Proben die Möglichkeit mehrere Substrate zur selben Zeit zu beschichten, ohne dass bei allen Proben eine *in-situ* Kontrollmessung des Widerstandes nötig war.

Im Gegensatz dazu zeigten Ionenbehandlungen an PMMA-3- und Nylonproben keine Verbesserung in der Reproduzierbarkeit der Clusterschichten, bzw.

sogar eine Verschlechterung des Nachweises organischer Dämpfe. Dies ist graphisch in Abbildung 6.6 gezeigt, in welcher deutlich zu sehen ist, dass der Effekt durch die Ionenbehandlung bei PMMA-3 keinen nennenswerten Effekt aufweist. Dies ist beispielhaft für eine Messung mit Ethanol bei 30 mbar gezeigt. Bei der gezeigten Messung mit Nylonproben, welche Acetondampf bei 30 mbar ausgesetzt wurden, ist sogar eine deutliche Verschlechterung der Leitfähigkeitsänderung zu erkennen.

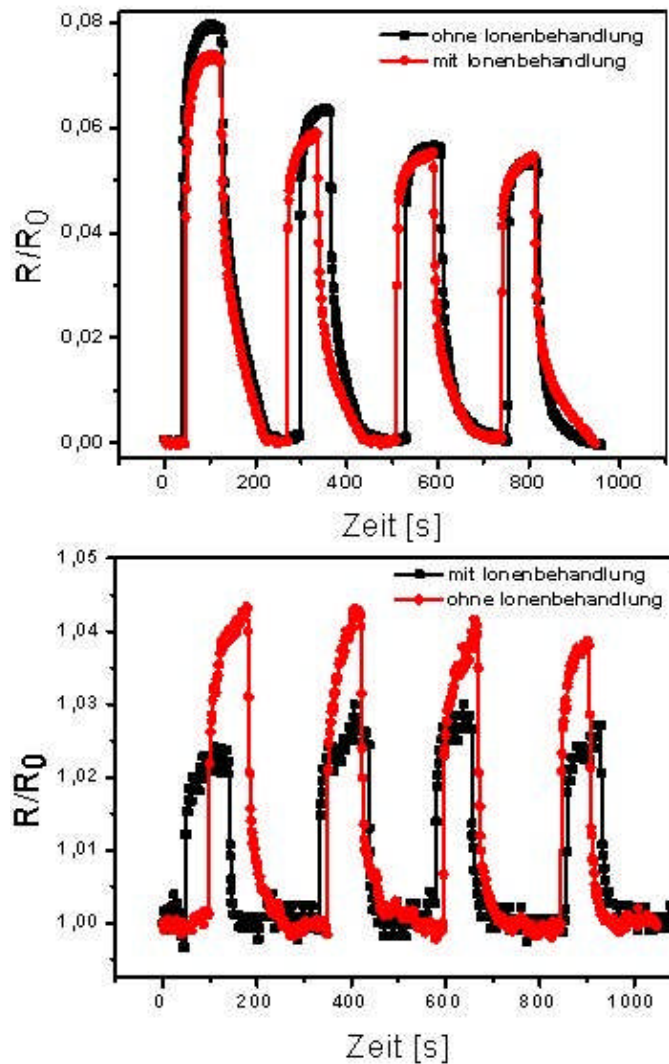


Abbildung 6.6 Vergleich der Widerstandsänderung für PMMA-3- (oben) und Nylon-6-Au-Komposite (unten) vor und nach einer Ionenbehandlung mit 10^{12} Ar-Ionen/cm². Getestet wurde gegen Ethanol (PMMA-3) und Aceton (Nylon-6) bei jeweils 30 mbar.

Das für das PMMA nahezu keine Änderung nachzuweisen ist, ist nicht überraschend. Jurgita Zekonyte [Zekonyte2005] hat gezeigt, dass bei PMMA Ionendosen unter 10^{13} Ar⁺/cm² keinen großen Effekt auf die Anzahl an Defektstellen auf der Polymeroberfläche haben. Unterhalb dieser Ionendosis führt die Bestrahlung von PMMA mit Ar⁺-Ionen dazu, dass die Polymerketten aufgespaltet (englisch: *chain scission*), und die kurzen Kettenfragmente von der Oberfläche abgesputtert werden.

Dies führt dazu, dass durch die Ionenbehandlung lediglich der Polymerfilm leicht in der Dicke abnimmt, aber keine Änderungen in der Filmoberfläche stattfindet. Zu diesen Änderungen gehört auch die Funktionalisierung der Oberfläche durch die Erzeugung von Radikalen, wie sie beim PS beobachtet wurde. Höhere Ionendosen verändern dagegen stark die chemische Zusammensetzung des PMMA, weshalb in dieser Arbeit keine Versuche mit höheren Dosen als $10^{12} \text{ Ar}^+/\text{cm}^2$ durchgeführt wurden. Da keine positiven Veränderungen durch die Ionenbehandlung auftraten, wurde bei den PMMA-Proben auf diese verzichtet.

Die Verschlechterung der Gasnachweisbarkeit des Nylons lässt sich dadurch erklären, dass durch die Ionenbehandlung eine starke Vernetzung des Polymers hervorgerufen wurde, welche die Diffusion der Gasmoleküle in das Polymer erschwert und gleichzeitig das freie Volumen reduziert. Diese Effekte haben zur Folge, dass weniger Gas im Polymer gelöst werden kann und der zu messende Effekt geringer ausfällt als ohne die Ionenbehandlung. Da durch die Ionenbehandlung aber auch keine bessere Reproduzierbarkeit der Clustermorphologie erreicht werden konnte, wurden nur die PS-Proben vor der Metallisierung einer Ionenbehandlung unterzogen, um die Reproduzierbarkeit des fertigen Komposites zu verbessern.

6.4 Ansprechzeit

Neben der Optimierung der Signalintensität der Sensoren durch eine optimale Clustermorphologie ist für einen anwendungsfähigen Sensor auch die Ansprechzeit von großer Wichtigkeit. Die Ansprechzeit beschreibt die Zeit, die das Sensormaterial braucht, um nach dem Kontakt zu den organischen Dämpfen eine auswertbare Signaländerung zu erzeugen. In den hier entwickelten Sensoren ist dies die Zeit, die benötigt wird, um eine stabile Widerstandsänderung in den Kompositen einzustellen. Um diese Zeit zu bestimmen, wurde besonders der Bereich bis hin zur Sättigung der Widerstandsänderung betrachtet. In Abbildung 6.7 ist dies für das System Nylon-Au bei verschiedenen Schichtdicken für unterschiedliche organische Dämpfe gezeigt. 90 % der Signaländerung wurden innerhalb von 15 s für einen 50 nm dicken Nylonfilm gegen Toluol bei 30 mbar festgestellt. Für dasselbe Komposit gegen Isopropanol bei 30 mbar wurden für eine 90 %ige Signaländerung bereits 40 s benötigt und für einen 250 nm dicken Nylonfilm ebenfalls gegen 30 mbar Isopropanol erhöhte sich diese Zeit auf 70 s.

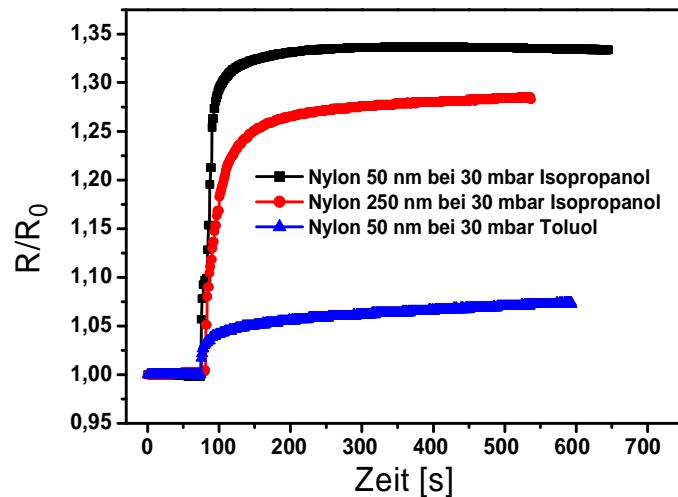


Abbildung 6.7 Änderung des Widerstandes verschiedener Sensoren gegen unterschiedliche organisch Dämpfe bei 30 mbar gegen die Zeit.

Die gemessenen Zeitkonstanten können gut mit der Diffusionszeit τ der Gasmoleküle durch das Polymer, und damit mit der dem Diffusionskoeffizienten korreliert werden. Nach Fick ist τ mit dem Diffusionskoeffizienten über die Gleichung

$$\tau = \frac{l^2}{D} \quad (6.1)$$

verbunden. Hierbei beschreibt τ die Diffusionszeit (in s), l die Diffusionslänge (in m) und D den Diffusionskoeffizienten (in m^2/s). Aus der Literatur kann man die Größenordnung des Diffusionskoeffizienten als $1 \cdot 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ abschätzen [Ogawa1997]. Unter Berücksichtigung der Polymerschichtdicken, welche in dieser Arbeit verwendet wurden, kann man Diffusionszeiten von 10 bis 100 s errechnen. Diese Zeiten stimmen in erster Näherung mit den experimentell gemessenen Ansprechzeiten überein, so dass man sagen kann, dass die Ansprechzeit der Sensoren stark von der Diffusionskinetik der Gasmoleküle im verwendeten Polymer abhängt.

In diesen Messungen fällt auf, dass eine Unterscheidung der Ansprechzeiten erst nach dem Beginn der Relaxationsbewegung möglich ist. Dies drückt sich in der Messkurve durch den Wechsel der Steigung aus. Dies begründet sich dadurch, dass die Diffusion der Gasmoleküle so schnell ist, dass sie mit der sekundengenauen Auflösung des verwendeten Messsystems nicht detektiert werden kann. Demzufolge ist für die Ansprechzeiten der verschiedenen Komposite nur ein Vergleich der Sättigungszustände möglich. Für die dickeren Schichten ist dabei ein stärkerer Einfluss der Polymerrelaxation zu beobachten, da für diesen Effekt die Gesamtdiffusion der Gasmoleküle in das Volumen des Polymerfilms betrachtet werden muss. Dickere Polymerfilme bestehen aus mehr Polymerketten als dünnere, weswegen sich auch mehrere Ketten gegeneinander verschieben bzw. umlagern

können. Diese Prozesse benötigen Zeit, weswegen bei den dickeren Filmen auch länger ein Einfluss dieser Kettenbewegungen beobachtet werden kann.

Durch das Verschieben der Polymerketten ändert sich die Gesamtkonzentration der im Polymer löslichen Gasmoleküle, da durch die Bewegung der Polymerketten das freie Volumen und damit auch die Anzahl an fluktuierenden und eingefrorenen Mikrohohlräumen im Polymer verändert wird (siehe Kapitel 2.6.3). Aus diesem Grund lässt sich ein Sättigungszustand erst nach der Beendigung der Relaxationsbewegung erreichen, was zu den erhöhten Ansprechzeiten der Komposite mit steigender Schichtdicke führt.

Um den direkten Zusammenhang zwischen Diffusionszeit und Ansprechzeit des Sensors zu bestätigen, wurden Messungen mit einer Quarzmikrowaage durchgeführt.

Das Prinzip dieser Messungen ist es, die Änderung der Schwingfrequenz durch die Massenzunahme der Polymerfilme zu messen. Diese Massenänderung wird dabei durch die Aufnahme bzw. Abgabe der Gasmoleküle hervorgerufen und ist daher ein direkter Nachweis für die Gasaufnahme des Polymers und demzufolge für die daraus resultierende Quellung des Polymerfilms. Diese Änderungen wurden zeitaufgelöst gemessen und konnten so mit den Ergebnissen der Widerstandsänderungen verglichen werden. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Man sieht deutlich die Massenzunahme des Polymerfilms bei Kontakt zu organischen Dämpfen. Die Änderung der Masse ist reversibel, wenn das Gas wieder aus der Testkammer ausgepumpt wird. Das gesamte Verhalten der Messung entspricht der der Widerstandsänderungen, was das Prinzip der Gasaufnahme in den Polymerfilm (und die damit verbundene Quellung des Films) als treibende Kraft für die Sensoreigenschaften der Komposite bestätigt. Betrachtet man die Steigung der Massenaufnahme bis zur Sättigung genauer, sieht man, dass die Zeiten in guter Übereinstimmung mit den Ansprechzeiten der Sensoren sind. Da die Massenaufnahme des Polymers von der Gasaufnahme, also der Diffusion der Moleküle in das Polymer abhängt, bestätigt diese Messung, dass die Diffusionskinetik der Gasmoleküle die bestimmende Komponente für die Ansprechzeit der Sensoren ist. Allerdings konnte mit dem hier zur Verfügung stehenden Messsystem auch bei diesen Messungen die Sorptionskinetik der Gasmoleküle vor dem Einsetzen der Relaxationsbewegungen des Polymers nicht gemessen werden. Die Sorption der Gasmoleküle in das Polymer erfolgt so schnell, dass eine Unterscheidung der Kinetik dieses Vorgangs für unterschiedliche Gase in unterschiedlichen Polymeren nicht möglich war. Demzufolge konnte auch in diesen Messungen nur das Erreichen des Sättigungszustandes (wie bereits bei den Leitfähigkeitsmessungen beschrieben) miteinander verglichen werden.

Betrachtet man das Auspumpverhalten bei diesen Messungen fällt allerdings ein Unterschied zu den Widerstandsmessungen auf. Bei den Quarzmessungen ist der Steigungswechsel erst später festzustellen, als bei den zuvor gezeigten Messungen der Leitfähigkeitsänderungen. Dies liegt daran, dass die Quarzmessungen nur die Massenänderung der Komposite anzeigt, nicht aber den Einfluss der Relaxationsbewegung der Polymerketten. Während diese Kettenbewegungen zu einer Änderung des Clusterabstands führen, auch nachdem die Gasmoleküle wieder nahezu vollständig aus dem Komposit entfernt worden sind, spielt dieser Effekt für die Messung mit der Quarzmikrowaage nur eine sehr untergeordnete Rolle (siehe Kapitel 4.5). Die mit der Quarzmikrowaage gemessene Steigungsänderung beim Auspumpen des Gases zeigt noch mal den bereits erwähnten Effekt, dass die in die Tiefe des Polymers eindiffundierten Gasmoleküle durch die ansteigende Versteifung der Polymerketten während des Auspumpens mehr Zeit benötigen, um das Komposit zu verlassen. Dies gilt nur für einen kleinen Teil der Gasmoleküle, so dass die Steigungsänderung in diesen Messungen erst später auftritt als bei den Leitfähigkeitsmessungen.

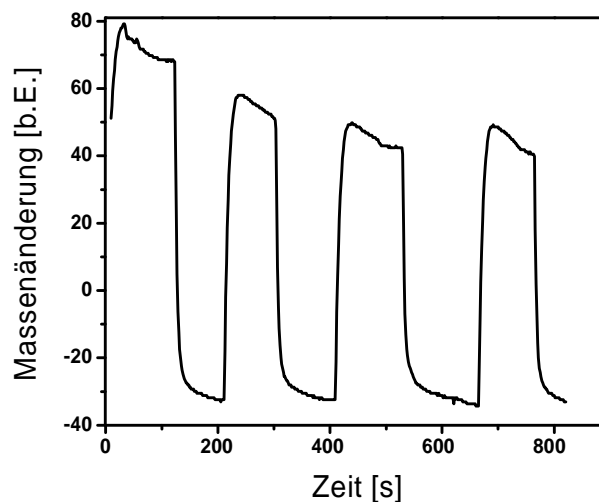


Abbildung 6.8 Änderung der Schwingfrequenz eines mit PMMA-3 beschichteten Schwingquarzes in Kontakt zu Aceton (42 mbar) gegen die Zeit. Die Frequenzänderung ist als Massenzunahme ohne kalibrierte Einstellungen dargestellt.

6.5 Reproduzierbarkeit der Messergebnisse

Nach der Herstellung der Komposite, wurden diese zunächst ohne weitere Behandlungen auf ihre Sensoreigenschaften getestet. Wie aus der schwarzen Kurve in Abbildung 6.9 ersichtlich ist, lässt sich eine Widerstandsänderung durch den Kontakt zu organischen Dämpfen (hier Isopropanol) feststellen. Allerdings ändert sich nach jedem Testzyklus, in welchem die Probe dem Dampf ausgesetzt ist, der Sättigungswiderstand nach dem Auspumpen des Gases aus dem System, von dem aus

die nächste Messung gestartet wird. Zusätzlich dazu ergeben sich aus diesem Anstieg auch unterschiedliche Werte für die jeweiligen Maxima der Leitfähigkeitsänderungen.

Die Werte für diesen stabilen Grundwiderstand steigen mit jedem Zyklus an, was darauf schließen lässt, dass die Cluster durch die im Polymer gelösten Gasmoleküle auf der Oberfläche mobil werden, bzw. teilweise in das Polymer eingebettet werden. Dies begründet sich darin, dass die Glasübergangstemperatur des Polymers durch die Aufnahme der Gasmoleküle herabgesetzt wird, und dadurch das Polymer aus dem glasartigen Zustand in den viskoelastischen Zustand übergehen kann. In diesem Zustand versucht das System die Oberflächenenergie zu minimieren, indem die Goldcluster in das Polymer einsinken oder zusammenwachsen, um so eine möglichst geringe freie Goldoberfläche zu erhalten. Da die Cluster erst nach Erreichen der Glasübergangstemperatur in das Polymer einsinken können (siehe Kapitel 2.3), ist die bei allen Polymeren beobachtete Abnahme der Leitfähigkeit am ehesten auf eine Koaleszenz der Cluster an der Oberfläche zurückzuführen.

Durch die Mobilität der Cluster an der Oberfläche verändert sich die Clustermorphologie nach mehreren Zyklen in der Art, dass nur noch wenige Cluster mit großen Abständen zueinander auf der Oberfläche zu finden sind. Dies ist vergleichbar mit der Morphologie aus Abbildung 6.4 a im vorigen Kapitel. Das bedeutet, dass sich das zu messende Signal im Vergleich zum Anfangswert sehr stark abschwächt, und sich somit die Sensoreigenschaft mit der Zeit sehr verschlechtern, bis hin zur Untauglichkeit für die gewollten Anwendungen.

Um diesen Ausfall des Sensors zu vermeiden, wurden die Komposite nach der Herstellung einer Temperaturbehandlung unterzogen, welche die Cluster im Komposit stabilisieren sollen. Dabei wird das Komposit über die Oberflächenglastemperatur des Polymers geheizt, um ein Einsinken der Cluster in das Polymer bzw. ein Umwachsen der Cluster durch das Polymer zu ermöglichen. Dadurch werden die Cluster im oberflächennahen Bereich des Polymers stabilisiert, so dass eine Agglomeration der Cluster, welche die Sensoreigenschaften ohne diesen Temperaturschritt mit jedem Messzyklus verschlechterte, nahezu vollständig verhindert wurde, was aus der roten Kurve in Abbildung 6.9 deutlich zu sehen ist.

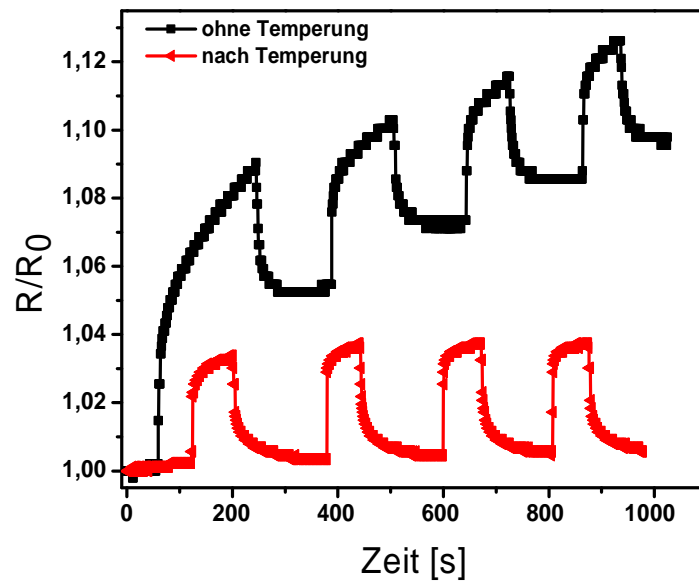


Abbildung 6.9 Änderung des Widerstandes durch mehrere Messzyklen von Isopropanoldampf gegen 250 nm dicke PMMA-3-Au-Komposite direkt nach der Herstellung und nach einem Tempervorgang.

Vergleicht man die beiden Kurven miteinander, kann man deutlich erkennen, dass die Änderungen des Grundwiderstandes durch den Temperschnitt nahezu aufgehoben ist. Auffällig ist auch, dass das Maximum der Leitfähigkeitsänderung des Komposits immer denselben Wert erreicht, was bei den Messungen ohne Temperaturbehandlung nicht der Fall war. Durch diesen Temperurschritt ist also gewährleistet worden, dass die Sensoren auch nach mehreren Belastungszyklen immer noch dieselben Messergebnisse liefern, was z.B. für eine Anwendung mit automatischer Regelung unumgänglich ist. Diese Signalstabilisierung bleibt auch nach mehreren Wochen erhalten, so dass eine lange Einsatzzeit des Sensors gewährleistet werden kann.

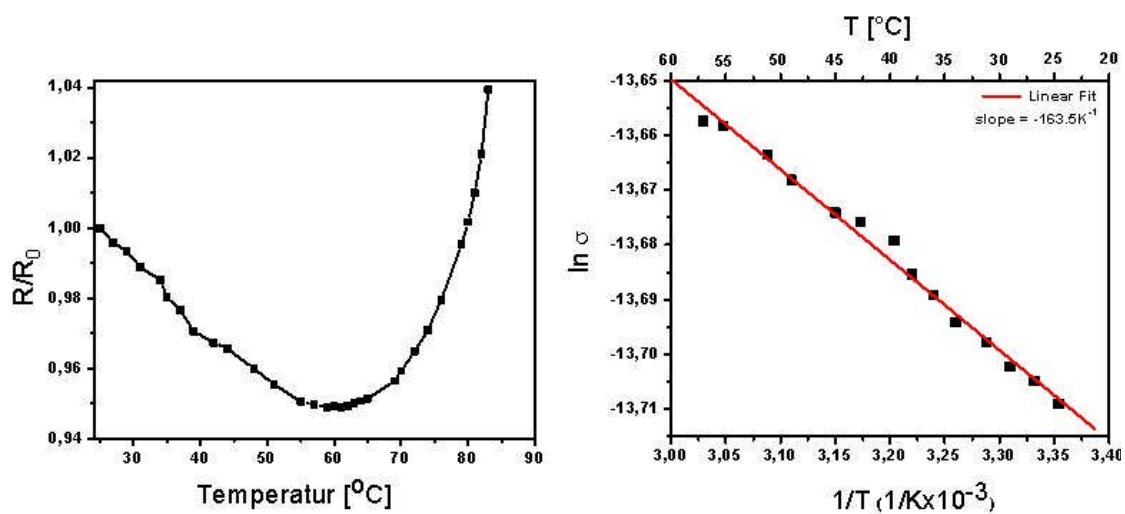


Abbildung 6.10 Links: Änderung des elektrischen Widerstandes mit steigender Temperatur eines 250 nm dicken PMMA-Gold-Komposites. Rechts: Arrheniusdarstellung des Leitfähigkeitsanstiegs von 30 bis 60 °C desselben Komposites.

In Abbildung 6.10 ist beispielhaft die Änderung der Leitfähigkeit eines 250 nm dicken PMMA-Au-Komposites während eines Temperschnittes gezeigt.

Auffällig in der linken Abbildung sind die zwei unterschiedlichen Steigungen während der Messung. Zunächst steigt die Leitfähigkeit mit der Temperatur an. Nach Erreichen von 60 °C fällt die Leitfähigkeit dann sehr stark ab. Dieser Abfall ist wahrscheinlich durch den beginnenden Einbettprozess der Cluster in das Polymer bedingt. Dadurch vergrößern sich die Abstände zwischen den Clustern, was zu einem Abfall der Leitfähigkeit führt. Der gezeigte Anstieg ist ein Indiz dafür, dass der angenommene Leitungsmechanismus des thermisch aktivierten Elektronenhoppings in diesem System der vorherrschende ist. Genauer gesagt muss die Arrheniusauftragung des natürlichen Logarithmus der Leitfähigkeit gegen den Kehrwert der Temperatur in Kelvin eine Gerade ergeben, wie in der rechten Abbildung gezeigt ist. Durch den Heizprozess unterhalb der Einsinktemperatur lässt sich also der Leitungsmechanismus zwischen den Metallclustern als Hopping-Mechanismus nachweisen. Aus der Steigung der Arrhenius-Geraden lässt sich die Aktivierungsenergie bestimmen, welche benötigt wird, um die Elektronen zwischen den Clustern tunneln zu lassen. Die Werte für die Aktivierungsenergien bei unterschiedlichen Widerständen vor der Temperaturbehandlung sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst. Aus der Tabelle lässt sich entnehmen, dass die Aktivierungsenergien für Proben mit steigenden Widerständen ansteigen. Dies lässt sich sehr gut mit der Morphologie der Proben erklären, da bei höheren Widerständen der Probe der Abstand der Cluster zueinander ebenfalls größer ist. Dies schlägt sich in einer erhöhten Aktivierungsenergie nieder, da diese nach Gleichung (2.11) mit steigendem Clusterabstand größer wird. Um also einen Sprungprozess der Elektronen zwischen den Clustern zu ermöglichen, ist eine erhöhte Aktivierungsenergie, wie sie auch experimentell bestätigt wurde, unerlässlich. Dies bedeutet, dass sich die Aktivierungsenergie auch durch den Temperschnitt erhöht, da dabei die Cluster weiter voneinander entfernt werden. Dieser Effekt hat allerdings keinen großen Einfluss auf die Sensorempfindlichkeit, da der exponentielle Einfluss des sich bei Gasaufnahme ändernden Clusterabstandes auf die Tunnelwahrscheinlichkeit deutlich stärker ist, als der Effekt der sich leicht erhöhenden Aktivierungsenergie (siehe Gleichung (2.8)).

Ab einer Temperatur von ca. 60 °C steigt der Widerstand der Probe stark an. Diese Temperatur liegt deutlich unterhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers. Da die Cluster aber nur in die äußerste Oberfläche des Polymers einsinken, reicht es aus, das Polymer bis zur Oberflächenglastemperatur zu heizen, welche deutlich unterhalb der Volumenglastemperatur liegen kann. Dies kann den Abfall der Leitfähigkeit schon bei relativ niedrigen Temperaturen erklären. Der Anstieg des Widerstandes begründet sich dadurch, dass zum einen durch das Polymer eine

Isolationsschicht um das Metall gebildet wird, welche den Übertritt der Elektronen zwischen den Clustern weiter erschwert. Zusätzlich verändert sich durch den Einsinkprozess die Geometrie der Clusterschicht von einer quasi-zweidimensionalen Schicht auf dem Polymer, zu einer dreidimensionalen Verteilung in dessen oberflächennahen Bereich. Dabei entfernen sich die Cluster durch einem so genannten "random walk"-Prozess, wie er z.B. auch bei der Diffusion zu finden ist, weiter voneinander, was ebenfalls zu einem Anstieg des Widerstandes führt.

Probenwiderstand vor dem Temperschnitt [Ω]	Steigung der Arrheniusgeraden [K^{-1}]	Aus der Steigung errechnete Aktivierungsenergie [eV]
8.99×10^5	-164	0.014
8.76×10^6	-244	0.021
1.55×10^7	-665	0.057

Tabelle 6.1 Errechnete Aktivierungsenergien für Proben mit unterschiedlichen Ausgangswiderständen.

6.6 Signalabhängigkeiten

6.6.1 Schichtdickenabhängigkeit

Um eine maximale Signalstärke zu erhalten, wurde untersucht, welchen Einfluss die Schichtdicke der verwendeten Polymere auf die Sensoreigenschaften der Komposite haben. Dazu wurden Komposite mit Schichtdicken zwischen 10 und 250 nm hergestellt, welche dann unter gleichen Bedingungen getestet wurden.

In Abbildung 6.11 sind die Widerstandsänderungen für Nylon in den Schichtdicken 10 nm, 50 nm und 250 nm dargestellt. Die Komposite wurden jeweils Isopropanoldampf bei einem Druck von 30 mbar ausgesetzt.

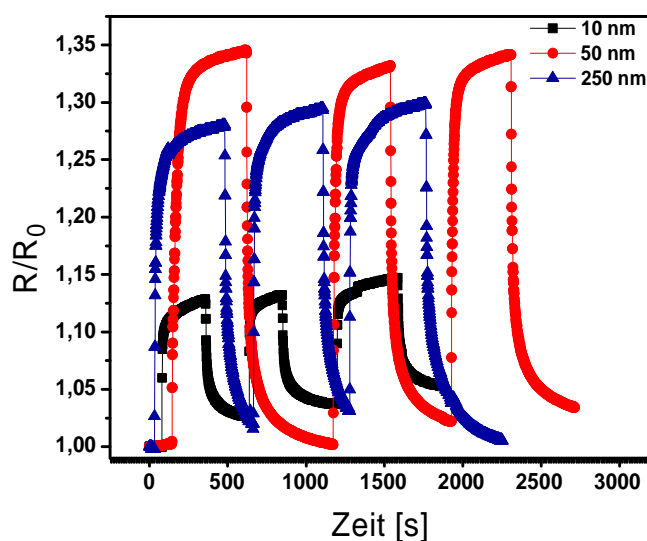


Abbildung 6.11 Abhängigkeit der Widerstandsänderung von Nylon-6-Au-Nanokompositen gegen Isopropanoldampf bei 30 mbar von der Polymerschichtdicke.

Es ist deutlich zu erkennen, dass die Änderung des Widerstandes von der 10 nm Probe zur 50 nm Probe stark zunimmt. Dies ist zunächst ungewöhnlich, da mit zunehmender Polymerdicke zwar mehr Gasmoleküle im Polymer gelöst werden können, was aber durch das zusätzliche Volumen des Polymers nicht zu einer deutlich stärkeren Schwellung des Polymers und somit zu einer stärkeren Abstandsänderung zwischen den Clustern führen sollte. Um also den deutlichen Anstieg der Widerstandsänderung zu erklären, muss man den Einfluss der Wechselwirkung zwischen Substrat und Dünnsfilm auf das Schwellverhalten des Filmes betrachten.

Da die Filme auf einem rigiden Substrat abgeschieden wurden, ist die Ausdehnung in der Ebene der Substratoberfläche sehr stark eingeschränkt, da dieses nicht durch die organischen Dämpfe aufquillt. Bei sehr dünnen Filmen ist demzufolge nur eine Ausdehnung in die Richtung senkrecht zur Substratoberfläche möglich, was zu einer Verbiegung der Oberfläche und somit zu einer vergleichsweise starken Änderung der Clusterabstände führt. Aus diesem Grund führt die erhöhte Aufnahme von Gasmolekülen im 50 nm dicken Film zu einer verstärkten Verbiegung der Polymeroberfläche, was zu den deutlich stärkeren Widerstandsänderungen führt.

Vergleicht man nun die 50 nm Probe mit der 250 nm Probe würde man ebenfalls einen Anstieg der Signaländerung mit steigender Schichtdicke erwarten. Wie aus der Abbildung ersichtlich sinkt die Widerstandsänderung allerdings wieder um ca. 20 % ab. Dieser Trend zeigt sich auch für PMMA-3, wie aus Abbildung 6.12 zu sehen ist. Hier ist ebenfalls ein Abfall der Widerstandsänderung zu sehen, wenn die Schichtdicke des Polymers von 65 nm auf 250 nm erhöht wird. Auch in diesem Versuch wurde die Probe Isopropanoldampf mit einem Druck von 30 mbar ausgesetzt.

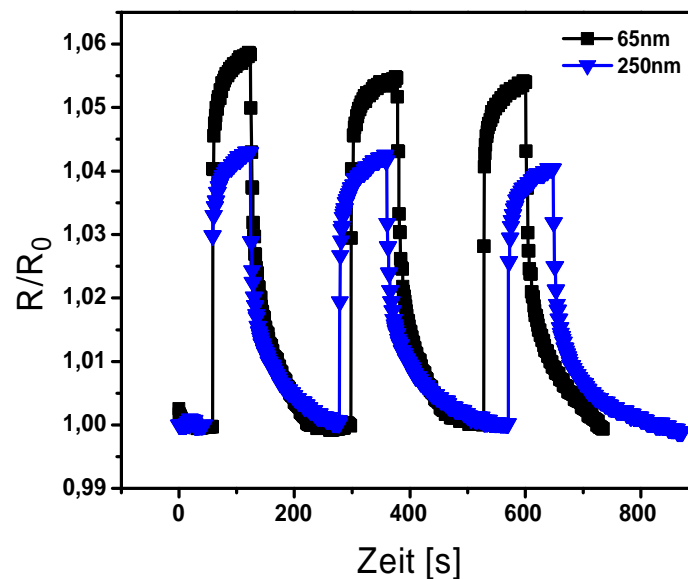


Abbildung 6.12 Abhängigkeit der Widerstandsänderung von PMMA-3-Au-Nanokompositen gegen Isopropanoldampf bei 30 mbar von der Polymerschichtdicke.

Der Abfall der Signalintensität mit hohen Schichtdicken widerspricht den Erwartungen, da auch hier grundsätzlich gilt, dass mit steigender Schichtdicke mehr Gas im Polymer gelöst werden kann, und somit eine stärkere Verbiegung des Polymerfilms die Folge sein sollte. Dieses unerwartete Verhalten kann darin begründet liegen, dass bei dünnen Polymerfilmen die Glasübergangstemperatur niedriger ist als bei dicken Filmen. Dadurch können die Polymerketten bereits bei Raumtemperatur eine erhöhte Beweglichkeit aufweisen. Dadurch wird der Widerstand der Polymerketten gegen das Aufschwellen (welches eine Reduzierung der Entropie darstellt) reduziert, so dass der Film stärker aufschwellen kann, als ein vergleichbar dicker Film mit höherer Glasübergangstemperatur. Dieser Effekt der T_g -Erniedrigung wurde für Filme gefunden, die dünner waren als 40-70 nm [Forrest1996]. Oberhalb dieser Schichtdicken hat der Film die Glasübergangstemperatur dicker Filme. Dies kann zumindest eine Abschwächung des Signalanstiegs mit Schichtdicken oberhalb dieser kritischen Dicke, bis hin zu einer Sättigung erklären. Dass die Intensität der Widerstandsänderung allerdings abfällt, lässt sich durch diesen Effekt alleine nicht erklären. Im Unterschied zu den Proben mit deutlich geringeren Schichtdicken, ist bei dickeren Filmen eine leichte Ausdehnung in der Ebene der Substratoberfläche nicht mehr ganz auszuschließen, da hier zwischen der gepinnten Polymerlage auf dem Substrat und der Oberfläche noch genug Filmvolumen zur Verfügung steht, dass zwischen der Grenzfläche Film-Substrat und der Filmoberfläche eine leichte Ausdehnung parallel zur Substratoberfläche möglich ist. Dies führt zu einer geringeren Verbiegung der Oberfläche und somit zu einem geringeren Messsignal. Durch eine Kombination dieser beiden Effekte lässt sich erklären, dass trotz einer höheren Gasaufnahme, die Signalintensität oberhalb einer kritischen Polymerfilmdicke abnimmt, da für die Signaländerung die Änderung des Clusterabstandes von Bedeutung ist, und nicht die absolute Gasaufnahme im Komposit.

6.6.2 Dampfdruckabhängigkeit

Neben der Schichtdicke des Polymers spielt auch der Dampfdruck des zu detektierenden organischen Dampfes eine wesentliche Rolle für die Signalstärke in der Widerstandsänderung des Komposites. Um die Abhängigkeit dieser Änderung mit dem Dampfdruck zu untersuchen, wurden verschiedenen Komposite unterschiedlichen Dampfdrücken verschiedener organischer Dämpfe ausgesetzt, und die Änderungen im Widerstand der Probe aufgezeichnet. In Abbildung 6.13 sind beispielhaft zwei solcher Messserien gezeigt. In Abbildung 6.13 a ist das Verhalten von PMMA-4 mit wechselnden Drücken von Isopropanol und in Abbildung 6.13 b das Verhalten von Nylon-6 in Kontakt zu Acetondampf unterschiedlicher Drücke gezeigt. Die Schichtdicken beider Komposite betragen bei den Messungen 250 nm.

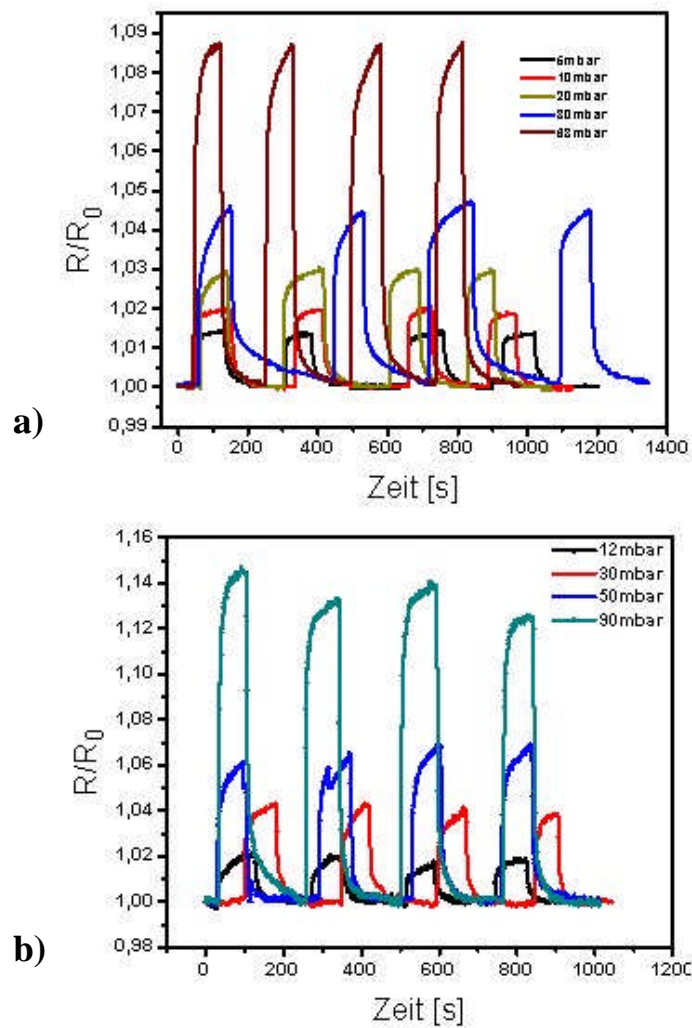


Abbildung 6.13 Abhängigkeit der Widerstandsänderung vom Dampfdruck für Komposite aus 250 nm dicken Filmen aus PMMA-4 (a) und Nylon-6 (b) mit Gold. Getestet wurde gegen Isopropanol bzw. Aceton bei verschiedenen Drücken.

Es ist klar zu sehen, dass die Änderungen der Widerstände mit zunehmendem Dampfdruck steigen. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen, da mit zunehmendem Druck auch mehr Gasmoleküle in das Polymer eindiffundieren können und somit auch eine stärkere Schwellung des Polymerfilms auftritt. Dabei gilt grundsätzlich, dass mit stärkerem Gasdruck in der Kammer, auch die Ansprechzeit des Sensors erhöht wird, da durch den stärkeren Konzentrationsgradienten die Diffusionsgeschwindigkeit heraufgesetzt wird (siehe Kapitel 2.6.3). Allerdings ist die Diffusionsgeschwindigkeit der verwendeten Gasmoleküle in allen getesteten Polymeren so hoch, dass die Sorptionskinetik mit den zur Verfügung stehenden Messsystemen nicht nachvollzogen werden konnte, da in diesen Systemen die Diffusion der Gasmoleküle viel schneller ist, als die Relaxationsbewegung des Polymers (siehe Kapitel 2.6.3). Der geringste zeitliche Abstand sowohl bei den Leitfähigkeitsmessungen, als auch bei den Messungen mit der Quarzmikrowaage

zwischen zwei Messpunkten war so groß, dass die Diffusion der Gasmoleküle schon sehr weit fortgeschritten war, bevor der zweite Messpunkt aufgenommen werden konnte. Demzufolge ließ sich, wie bereits in Kapitel 6.4 beschrieben, nur der Einfluss der Polymerrelaxation durch die zeitaufgelösten Messungen nachweisen, da durch die langsamere Bewegung der Polymerketten das freie Volumen und damit auch die Anzahl an fluktuierenden und eingefrorenen Mikrohohlräumen im Polymer verändert wird. Dadurch ergibt sich eine Änderung der maximal im Polymer löslichen Konzentration von Gasmolekülen, welche sich bis zum Erreichen des Sättigungszustandes verändert. Mit den hier verwendeten Methoden konnte also nur ein Vergleich der Zeiten bis zum Erreichen des Sättigungszustandes vorgenommen werden, nicht aber eine komplette Analyse der Sorptionskinetik. Dies gilt nicht nur für unterschiedliche Dampfdrücke eines Gases, sondern auch für den Vergleich unterschiedlicher organischer Dämpfe. Da alle Gase einen leicht unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten in den verschiedenen Polymeren haben, ist auch hier von einer unterschiedlichen Sorptionskinetik auszugehen, welche allerdings ebenfalls nicht mit den zur Verfügung stehenden Messsystemen gemessen werden konnte.

Da aber für die Sensoren der Sättigungszustand der Leitfähigkeitsänderungen entscheidend ist, wurde auf eine detailliertere Untersuchung der Sorptionskinetik vor der Polymerrelaxation verzichtet, da diese bereits in der Literatur dokumentiert ist [Russel2001], [Sabzi2005], [Sabzi2005a].

Wie aus Abbildung 6.13 ersichtlich, ist das Erreichen des Sättigungszustandes nahezu Gasdruckunabhängig. Dies liegt daran, dass bei konstanter Polymerschichtdicke die Relaxationsbewegung der Ketten auch bei unterschiedlichen Mengen gelöster Moleküle im gleichen Zeitrahmen liegen. Demzufolge ist durch eine Änderung des Gasdrucks zwar eine deutliche Änderung der Signalintensität zu erwarten, aber kein Einfluss auf das Zeitverhalten zur Erreichung des Sättigungszustands.

Die Eigenschaft, dass sich der Widerstand durch die Clusterschicht mit dem Dampfdruck ändert kann in späteren Anwendungen dafür genutzt werden, nicht nur die Anwesenheit eines organischen Dampfes zu detektieren, sondern auch den Partialdruck desselben zu bestimmen.

Insgesamt wurden 7 Proben auf ihr Verhalten mit wechselnden Dampfdrücken getestet. Bei den meisten Wechselwirkungen von Kompositen und organischen Dämpfen konnte ein annähernd lineares Verhalten der Leitfähigkeitsänderung mit dem Dampfdruck festgestellt werden. Dies ist in Abbildung 6.14 a zusammenfassend dargestellt. Allerdings wurde in den Fällen Nylon-Au mit Isopropanol und PMMA-4-Au mit Toluol ein nicht lineares Verhalten beobachtet, welches in Abbildung 6.14 b zu sehen ist.

Betrachtet man die Theorie der Gassorption in thermoplastischen Polymeren unterhalb der Glasübergangstemperatur (siehe Kapitel 2.6.3) ist eine nichtlineare Druckabhängigkeit für die hier getesteten Polymere zu erwarten. Da in diesen Polymeren nicht nur ein Sorptionsmechanismus vorliegt, sondern zwei (Dual-Mode-Sorptionsmodell) oder mehrere (Kirchheim-Sorptionsmodell) Mechanismen vorhanden sind, kommt es zu einer Überlagerung der Sorption nach Henry für die fluktuierenden Hohlräume im Polymer und einer Sorption nach Langmuir für die eingefrorenen Mikrohohlräume (siehe Kapitel 2.6.3). Dies führt zu einer nichtlinearen Druckabhängigkeit für die Quellung der Polymere (siehe Abbildung 2.13, Kapitel 2.6.3), welche sich wiederum in einer nichtlinearen Abhängigkeit der Widerstandsänderung in den hier durchgeführten Messungen bemerkbar macht. Betrachtet man sich die Druckabhängigkeit der Polymerquellung aber genauer (Abbildung 2.13) sieht man, dass ab einem bestimmten Druck eine lineare Änderung der Polymerquellung mit dem Gasdruck vorliegt. Dies liegt an der Tatsache, dass das Polymer durch die gelösten Gasmoleküle aufweicht, und so die Anzahl eingefrorener Mikrohohlräume durch immobilisierte Polymerketten immer weiter abnimmt. Ab einem bestimmten Partialdruck ist der Einfluss dieser Mikrohohlräume dann so gering, dass das Sorptionsverhalten nach Henry dominiert, und eine lineare Änderung der im Polymer gelösten Gasmoleküle mit dem Gasdruck vorliegt. Dieser kritische Druck ist für jedes System Polymer-organischer Dampf unterschiedlich, so dass der Übergang vom nichtlinearen in den linearen Verlauf für jedes hier getestete Komposit mit jedem verwendeten organischen Dampf bei einem anderen Gasdruck stattfindet. Dies wurde in der Literatur bereits beschrieben [Russel2001]. Russel et al. haben gezeigt, dass sich das lineare Verhalten für Methanol quasi über den gesamten Druckbereich erstreckt, wohingegen es bei Hexan erst ab einer bestimmten, aber relativ geringen Konzentration im Polymer gelöster Gasmoleküle eintritt. Das für die meisten hier gezeigten Polymere also ein lineares Verhalten der Widerstandsänderung mit dem Gasdruck festzustellen ist, liegt mit großer Wahrscheinlichkeit daran, dass in diesen Systemen der kritische Gasdruck schon erreicht ist, so dass bereits das Sorptionsverhalten nach Henry dominiert. Für die in Abbildung 6.14 b gezeigten Kombinationen aus Polymer und organischen Dämpf hingegen liegt der kritische Druckbereich höher als bei den anderen Systemen, so dass hier der Übergang von der nichtlinearen in die lineare Änderung der Gassorption im Messbereich liegt.

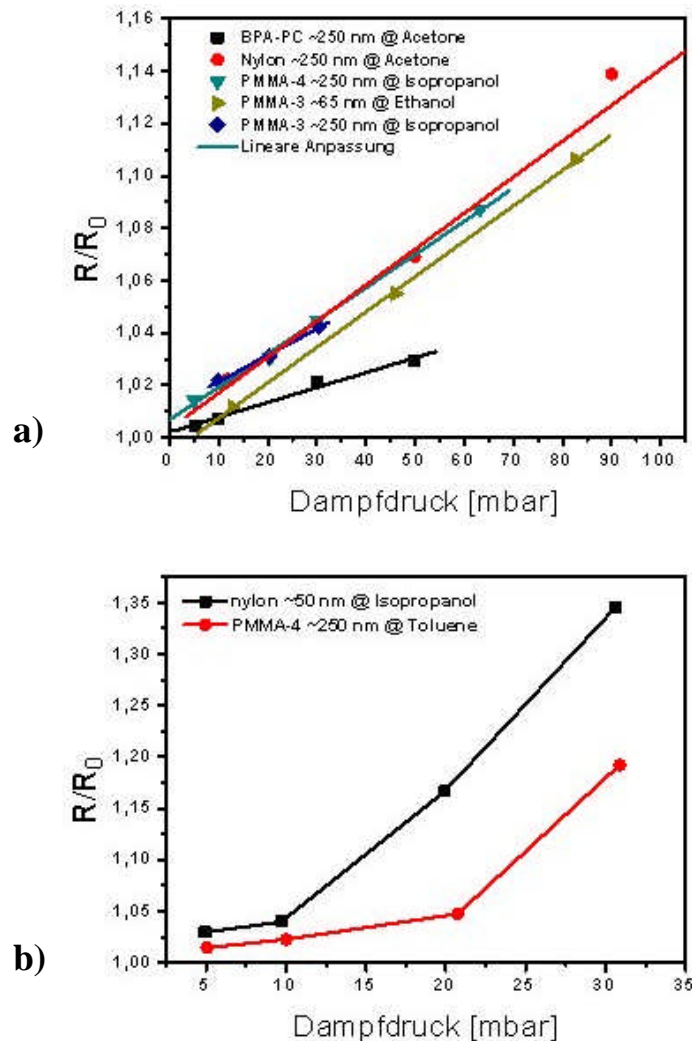


Abbildung 6.14 Abhängigkeit der Widerstandsänderung von unterschiedlichen Polymersubstraten und Schichtdicken. a: Lineare Abhängigkeiten, b: nichtlineare Abhängigkeiten.

6.6.3 Detektion von Spurenelementen

In Zusammenhang mit der Partialdruckabhängigkeit wurden auch Untersuchungen durchgeführt, bei denen die Mindestkonzentration organischen Dampfes gefunden werden sollte, die mit der entwickelten Methode noch eindeutig nachzuweisen ist. Hierfür wurden der Partialdruck des zu messenden Systems immer weiter erniedrigt, bis das apparative Minimum des Versuchsaufbaus erreicht war. In Abbildung 6.15 ist dies für ein Nylon-Au-Komposit gezeigt, welches in Kontakt zu Isopropanoldampf gebracht wurde. Der niedrigste zu erreichende Druck für Isopropanol betrug 0,14 mbar. Niedrigere Drücke konnten mit der verwendeten Messapparatur nicht erzielt werden, weshalb keine Messpunkte unterhalb dieses Druckes verfügbar sind. Man sieht, dass auch in diesem Druckbereich noch Änderungen des Widerstandes im System deutlich messbar sind. Zusätzlich ist dem Diagramm zu entnehmen, dass die Änderung der Kompositleitfähigkeit nicht linear mit steigendem Druck ist. Dies

entspricht den Erwartungen, da das hier verwendete Komposit zu denen gehört, welche auch in einem höheren Druckbereich eine Nichtlinearität der Leitfähigkeitsänderung mit steigendem Druck aufwiesen (siehe Abbildung 6.14 b). Demzufolge ist auch bei geringeren Drücken eine Nichtlinearität, wie sie hier gefunden wurde, zu erwarten.

Um trotz der apparativen Grenzen des Messaufbaus eine Abschätzung für die Sensorantwort auf noch niedrigere Drücke machen zu können, wurde eine Extrapolation der gemessenen Daten für Drücke unterhalb 0,5 mbar durchgeführt. Diese ist durch den Pfeil in Abbildung 6.15 angedeutet. Hierfür wurde eine lineare Extrapolation der Daten unterhalb 0,5 mbar durchgeführt, welche trotz der eigentlich nichtlinearen Abhängigkeit der Sensorantwort vom Partialdruck in erster Näherung ausreichend für eine erste Abschätzung ist. Aus dieser Extrapolation lässt sich schließen, dass auch für noch niedrigere Partialdrücke immer noch ein eindeutiges Signal vom Sensor zu erwarten ist. Diese Vermutung ließ sich allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigen, da der zur Verfügung stehende Messaufbau nicht in der Lage ist, so niedrige Drücke zu erzeugen, so dass dieser Wert nur einen vermuteten Trend wiedergeben kann.

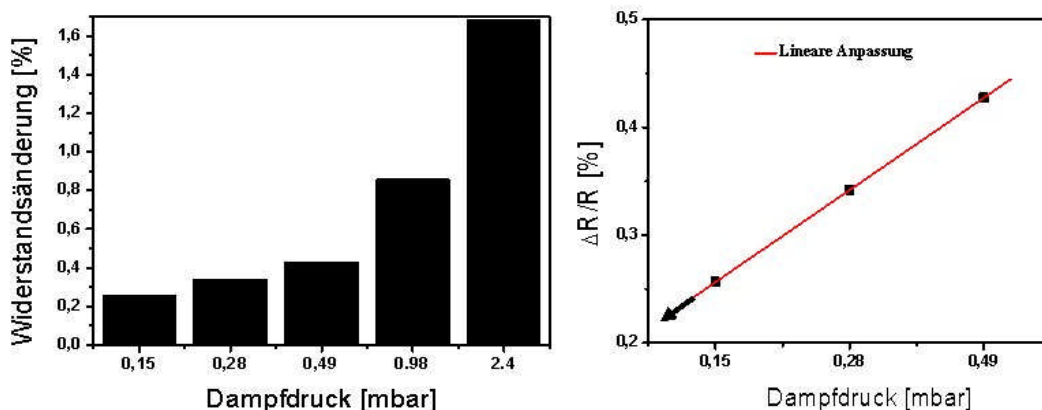


Abbildung 6.15 Links: Widerstandsänderung eines 50 nm dicken Nylon-6-Au Komposits für Isopropanoldampfdrücke unterhalb 3 mbar. Rechts: Abhängigkeit unterhalb 0,5 mbar mit angedeuteter Extrapolation für noch niedrigere Drücke.

Da die Antwortsignale, besonders bei sehr geringen Partialdrücken der zu messenden Gase, zum Teil relativ gering ausfallen, kann die Intensität des Messsignals durch die Verwendung einer Messbrücke noch gesteigert werden. Dabei werden zwei identische Komposite verwendet, von denen eines als Referenzprobe verwendet wird, welche sich außerhalb der Gasatmosphäre befindet. Das andere Komposit wird normal als Sensoreinheit verwendet, und die Änderungen der Leitfähigkeit mit dem Referenzwert verglichen. Dadurch lassen sich Messungenauigkeiten, welche aus dem Aufbau des Komposites stammen, eliminieren, und somit der minimal noch zu detektierende Partialdruck noch weiter herabsetzen.

6.7 Sensorempfindlichkeiten

Nachdem die Morphologie der Cluster und die Dimensionen des Polymersubstrates optimiert worden, und die Abhängigkeiten von Polymerschichtdicke und Dampfdruck untersucht worden sind, ist eine detaillierte Untersuchung von Sensitivität und Selektivität, d.h. die Signalstärke in Abhängigkeit des Dampfdrucks und die Unterscheidungsmöglichkeit zwischen verschiedenen organischen Dämpfen, der unterschiedlichen Komposite für unterschiedliche organische Dämpfe durchgeführt worden. In Abbildung 6.16 sind die Änderungen der Leitfähigkeit eines Nylon-Au-Komposites für unterschiedliche organische Dämpfe jeweils bei 30 mbar Druck gezeigt.

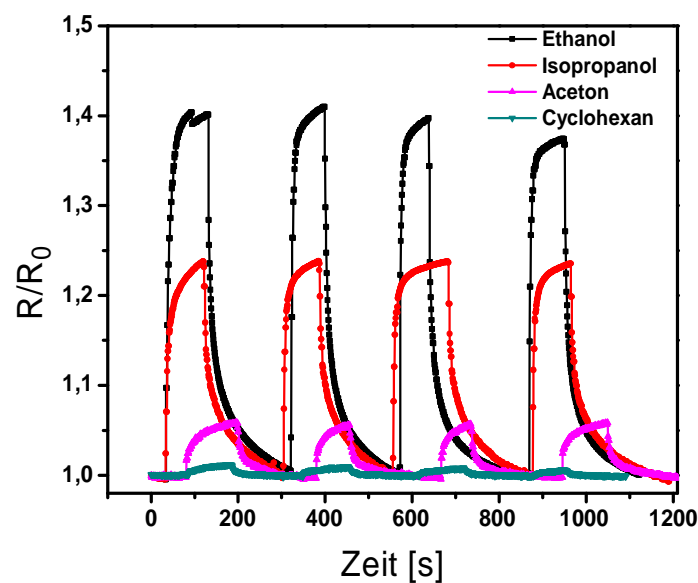


Abbildung 6.16 Änderung des Widerstandes für ein 250 nm dickes Nylon-6-Au Komposit gegenüber unterschiedlichen Dämpfen bei 30 mbar.

Der Abbildung ist deutlich zu entnehmen, dass die unterschiedlichen organischen Dämpfe deutlich voneinander differenzierbare Änderungen des Widerstandes hervorrufen. Dies beruht mit hoher Wahrscheinlichkeit auf der Tatsache, dass Polymere eine einzigartige Sensitivität zu unterschiedlichen organischen Dämpfen aufweisen [vanKrevelen1976]. Zur Erklärung dieses Verhaltens bietet sich die Faustregel an, dass die Löslichkeit umso stärker ist, je ähnlicher sich die Hildebrandt- (oder auch Löslichkeits-) Parameter von Polymer und dem im Polymer zu lösenden Material sind [Menges1990]. Basierend auf diesem Prinzip sollte jedes in dieser Arbeit verwendete Polymer bei gleich bleibenden äußeren Bedingungen unterschiedliche Mengen verschiedener organischer Dämpfe aufnehmen. Dies führt zu den beobachteten starken Unterschieden in der Reaktion des Komposites auf verschiedene organische Dämpfe, welche wiederum für die Selektivität der Sensoren verantwortlich ist.

Diese Untersuchungen wurden auch für die anderen getesteten Komposite durchgeführt, und sind in Abbildung 6.17 a als Balkendiagramm für Komposite auf 250 nm dicken Polymersubstraten zusammengefasst. Um die Abhängigkeit der Signalstärke von den Hildebrandt-Parametern besser mit den Messergebnissen vergleichen zu können, sind in Tabelle 6.2 zusätzlich die Hildebrandt-Parameter der verwendeten Materialien angegeben. Zur Veranschaulichung sind die daraus zu erwartenden Empfindlichkeiten der Sensoren in Abbildung 6.17 b als Balkendiagramm aufgetragen. Für eine bessere Anschaulichkeit ist hierbei auf der Y-Achse der Betrag der Differenzen der Hildebrandt-Parameter wie folgt aufgetragen:

$$\frac{1}{|\delta_{Pol} - \delta_{LM}|}$$

wobei δ_{Pol} und δ_{LM} die Hildebrandt-Parameter von Polymer und dem zu detektierendem Material darstellen, wie sie in Tabelle 6.2 gezeigt sind.

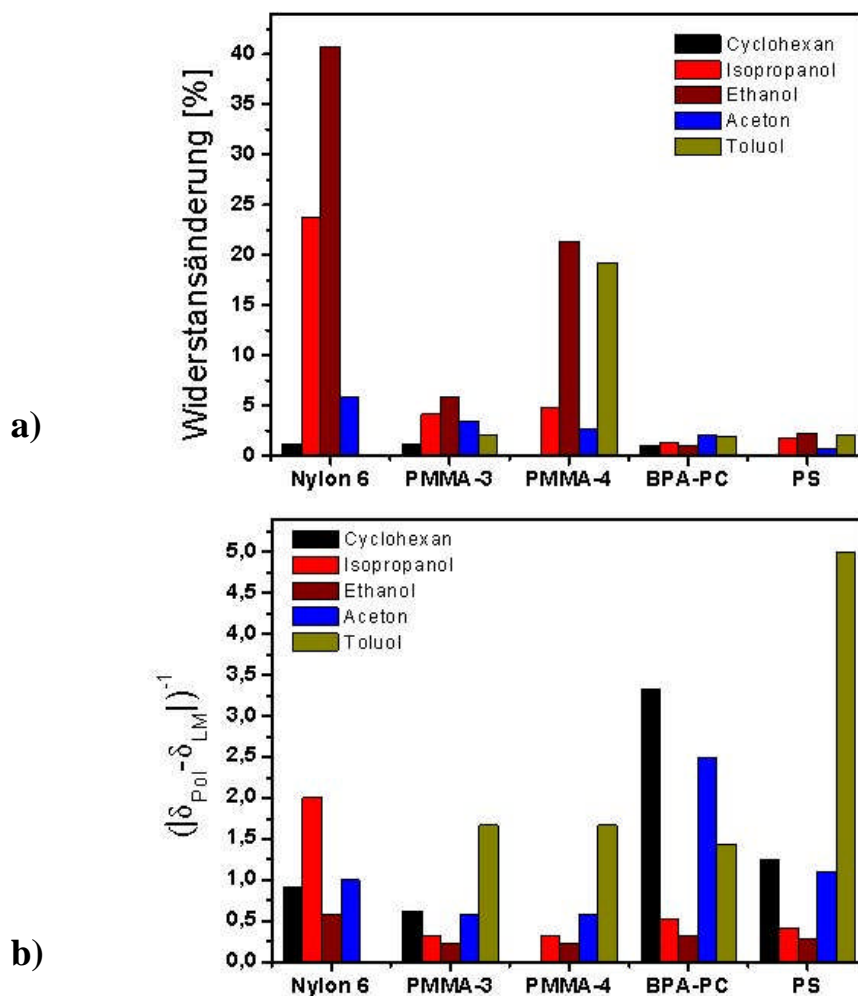


Abbildung 6.17 Zusammenfassung der Empfindlichkeit unterschiedlicher Polymersubstrate gegenüber verschiedenen organischen Dämpfen. a: Experimentell ermittelte Daten für Polymersubstrate mit einer Dicke von 250 nm. b: Erwartetes Verhalten nach Vergleich der Hildebrandt-Parameter δ für Polymere (Pol) und organische Dämpfe (LM).

Material	Löslichkeitsparameter δ
Nylon	11,0
PMMA	8,3
PS	9,1
BPA-PC	9,6
Ethanol	12,7
Isopropanol	11,5
Aceton	10,0
Toluol	8,9
Cyclohexan	9,9

Tabelle 6.2 Auflistung der Hildebrandt-Parameter für die verwendeten Polymere und die zu detektierenden organischen Materialien [nach Osswald2003].

Für eine bessere Vergleichbarkeit der Komposite untereinander sind in Abbildung 6.18 die Daten aus Abbildung 6.17 a noch einmal auf den jeweiligen Maximalwert normiert dargestellt.

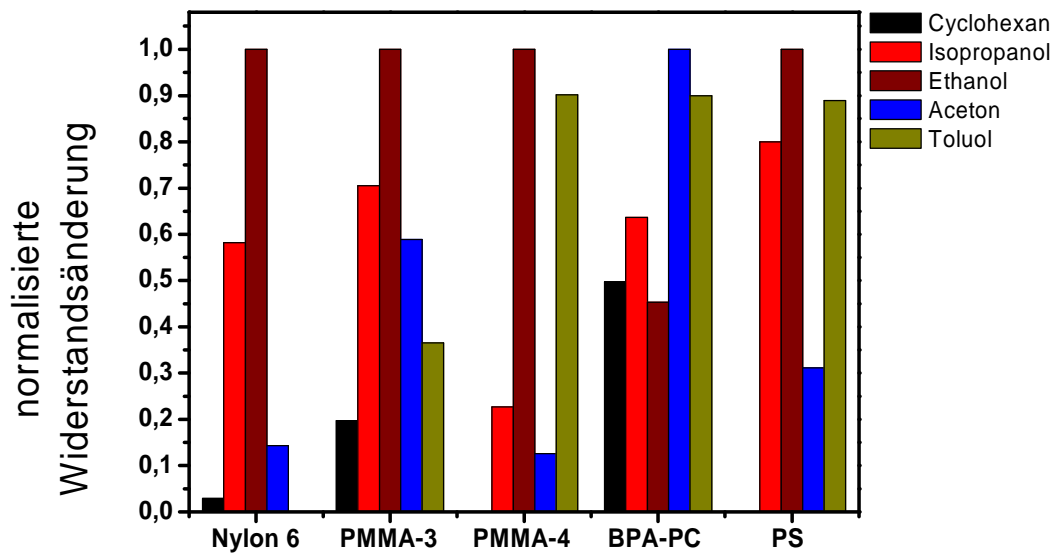


Abbildung 6.18 Normalisierte Änderungen der in Abbildung 6.15 a gezeigten Daten. Für jedes Polymer wurden die Daten auf den Maximalwert der Änderung normiert.

Aus dem Vergleich der Balkengrafiken in Abbildung 6.17 und 6.18 lässt sich sagen, dass die Verhältnisse der Hildebrandt-Parameter von Polymer und den zu detektierenden organischen Materialien den Trend der Widerstandsänderung nicht sehr gut wiedergeben. Eine deutliche Abweichung von dem beschriebenen Verhalten bildet z.B. das Cyclohexan, welches aber auch in anderer Hinsicht eine Ausnahme zu den ansonsten verwendeten organischen Dämpfen darstellt, da es als einziges unpolar ist.

Diese Abweichung vom allgemeinen Trend durch das unpolare Cyclohexan zeigt, dass nicht nur die Hildebrandt-Parameter ausschlaggebend für die zu erwartende Signalstärke sind, sondern auch die Struktur des Polymers und dem zu lösendem Molekül dabei eine Rolle spielen. Aber auch in der Betrachtung einzelner Polymere ist keine direkte Abhängigkeit der Signalstärke des Komposites von dem Verhältnis der Hildebrandt-Parameter zu erkennen. Es ist deutlich zu erkennen, dass nur das relativ unpolare BPA-PC-Au-Komposit dem erwarteten Trend folgt (mit Ausnahme des Cyclohexans) mit zunehmender Ähnlichkeit der Hildebrandt-Parameter auch eine höhere Löslichkeit des organischen Dampfes im Polymer hervorzurufen, und damit eine stärkere Änderung des Widerstandes zu erzielen. Die anderen Komposite weisen zumindest eine deutliche Abweichung auf (Nylon-Au), und im Falle des PMMA-3-Au-Komposites ist der Trend nahezu komplett umgekehrt. Dies macht deutlich, dass das Verhalten zwischen Komposit und organischem Dampf deutlich komplexer ist, wie bereits in Kapitel 2.6 beschrieben. Allerdings muss dabei berücksichtigt werden, dass die Hildebrandt-Parameter nur gültig sind, wenn die untersuchten Systeme unpolar, bzw. nur leicht polar sind. Demzufolge ist eine Abweichung der Ergebnisse von dem Vergleich der Hildebrandt-Parameter für die polaren Lösungsmittel bzw. Polymere nicht sehr überraschend.

Zusätzlich zu den Hildebrandt-Parametern müssen für die Voraussage des Verhaltens auch die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Gasmolekül betrachtet werden, wie z.B. die Möglichkeit der Wasserstoffbrückenbildung, Polarisierbarkeit oder die Dipoleigenschaften der Materialien. Beispielsweise kann die in Abbildung 6.18 gezeigte starke Signaländerung von Nylon gegenüber Isopropanol und Ethanol dadurch begründet werden, dass die Amid-Gruppe des Nylons Wasserstoffbrücken zu den OH-Gruppen der Alkohole bilden kann, und somit die Löslichkeit gegenüber anderen organischen Dämpfen verbessert wird. Auch die Dipoleigenschaften der Materialien können gut mit den Ergebnissen korreliert werden. Die stärksten Signaländerungen durch Ethanol in PMMA und Nylon gegenüber der schwächsten Signaländerung in BPA-PC sind direkt mit dem starken Dipolmoment des Ethanols von 1,69 [Snow2005] verknüpft. Die polaren Polymere Nylon und PMMA haben demnach eine höhere Affinität zu diesem stark polaren Molekül als zum unpolaren Cyclohexan (Dipolmoment 0). Auf der anderen Seite hat das durch seine symmetrischere Monomerstruktur deutlich weniger polare BPA-PC keine deutliche Verstärkung der Löslichkeit durch das stark polare Ethanol zu erwarten. Aus diesem Grund ist BPA-PC auch deutlich sensitiver zu Cyclohexan, da hier die Hildebrandt-Parameter eine größere Rolle spielen, als bei den polaren Polymeren. Die hier beschriebenen Einflüsse werden generell in den so genannten Hansen-Löslichkeitsparametern berücksichtigt, bei welchen sich der Löslichkeitsparameter

aus einem Dispersionsteil, einem polaren Teil und einem Teil der die Wasserstoffbrückenbildung berücksichtigt zusammensetzt. Da aber nicht für alle hier verwendeten Systeme diese Parameter zur Verfügung standen, wurde auf einen direkten Vergleich dieser Systeme, wie er für die Hildebrandt-Parameter durchgeführt wurde, verzichtet.

Als weiterer wichtiger Parameter für die Sensitivität der Sensoren lässt sich die Oberflächenglastemperatur anführen. Die Glastemperatur von Nylon liegt deutlich unterhalb der von PMMA, PS, und BPA-PC. Demzufolge ist auch die Oberflächenglastemperatur niedriger als in den anderen in dieser Arbeit verwendeten Polymeren. Die Temperaturuntersuchungen an Nylon zeigten, dass die Cluster schon bei Temperaturen ab 38 °C in das Polymer eingebettet wurden, entgegen den ca. 60 °C bei z.B. PMMA. Diese Temperatur liegt also nur wenig oberhalb der Raumtemperatur, bei welcher die Messungen durchgeführt wurden. Durch das Eindiffundieren von organischen Dämpfen kann die Oberflächenglastemperatur noch weiter herabgesetzt werden, so dass das Nylon während den Belastungszyklen eine im Vergleich zu den anderen Polymeren höhere Kettenbeweglichkeit besitzen kann, was das Aufschwellen des Polymers erleichtern kann. Dabei ist zu beachten, dass es sich beim Nylon-6 um das einzige teilkristalline Polymer dieser Versuchsreihe handelt. Dadurch ändern sich die Löslichkeitseigenschaften der Gase im Nylon gegenüber den anderen Polymeren, da im Nylon die Gasmoleküle nur in die amorphen Bereiche eindiffundieren und damit zu einer Quellung führen können. Dies resultiert in einer geringeren Gasaufnahme im Polymer, welche grundsätzlich eine geringere Quellung des Polymerfilms zur Folge hat. Dass das Nylon trotzdem eine grundsätzlich sehr starke Änderung in den Leitfähigkeitswerten zeigt, liegt daran, dass das Messsignal hier nur indirekt vom Quellen des Polymerfilms abhängt. Für die Änderung der Leitfähigkeit ist nur die Abstandsänderung der Metallcluster bedeutend, welche nicht auf der gesamten Polymeroberfläche stattfinden muss. Durch das Quellen der amorphen Bereiche an der Oberfläche des Polymerfilms ändert sich der Clusterabstand in diesem Bereich des Komposites, was zu der gemessenen Signaländerung führt. Dies bedeutet, dass durch die indirekte Messung des Quellens des Polymerfilms durch die Änderung der Leitfähigkeit der Metallclusterschicht eine erwartete Einschränkung des Sensoreigenschaften teilkristalliner Polymere nicht auftritt. Dadurch erweitert sich die Auswahl an Matrixpolymeren, welche für die Anwendung als Sensoren ausgewählt werden können von den rein amorphen auch zu den teilkristallinen Thermoplasten, so dass für eine breite Palette an organischen Dämpfen sensible Sensorkomposite gefunden werden können.

Als letzten Punkt für die Abweichung vom Trend der Hildebrandt-Parameter kann auch noch der Ladungstransport in den Kompositen angeführt werden. Durch

die Aufnahme der Gasmoleküle im Polymer können sich die Energiezustände an der Polymeroberfläche verändern, so dass das Elektronenhopping dadurch beeinflusst werden kann. Springen die Elektronen nicht direkt von Cluster zu Cluster, sondern sind auch Sprungprozesse durch das Polymer beteiligt (siehe Kapitel 2.5.1.1), hat nicht nur die durch das Schwellen des Polymers hervorgerufene Abstandsänderung der Cluster einen Einfluss auf die Leitfähigkeitsänderung, sondern auch die veränderte Sprungwahrscheinlichkeit der Elektronen auf der Polymeroberfläche.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Selektivität der Komposite sich nicht durch eine einfache Betrachtung der Hildebrandt-Parameter vorhersagen lässt. Vielmehr ist eine Kombination vieler Faktoren zu berücksichtigen. Dadurch bietet sich die Möglichkeit, durch eine Funktionalisierung bestimmter Polymere sehr sensitive Sensoren für ausgewählte Gase herzustellen.

Eine weitere Auffälligkeit des Diagramms in Abbildung 6.18 ist, dass die Signaländerung des PMMAs mit dem niedrigeren Molekulargewicht generell höher ist, als die des PMMAs mit höherem Molekulargewicht. Dies kann in der Mikrostruktur der Polymere begründet liegen. Bei Polymeren mit niedrigerem Molekulargewicht sind die Kettenlängen entsprechend kürzer als bei Polymeren mit hohem Molekulargewicht. Kürzere Ketten bedeuten eine geringere Verschlaufung der Polymerketten untereinander, was zu einer höheren Kettenbeweglichkeit führt. Diese erhöhte Kettenbeweglichkeit kann das Eindiffundieren der Gasmoleküle in das Polymer erleichtern. Zudem fällt auf, dass für das PMMA mit niedrigem Molekulargewicht die Affinität zu Toluol sehr viel stärker ist, als für das PMMA mit hohem Molekulargewicht. Auch hier kann das Argument der höheren Kettenbeweglichkeit diesen Effekt erklären. Die Toluolmoleküle sind deutlich größer als die der anderen organischen Dämpfe. Deswegen ist die Aufnahme dieser Moleküle in das hochmolekulare PMMA sehr gering, auch wenn die Löslichkeitsparameter sich sehr ähneln. Im niedermolekularen PMMA ist durch die erhöhte Kettenbeweglichkeit eine Diffusion der Toluolmoleküle deutlich erleichtert, was den deutlich Anstieg der Sensitivität zu Toluol für das Komposit basierend auf dem niedermolekularen PMMA erklärt.

Generell zeigt der Vergleich der in Abbildung 6.18 gezeigten Daten deutlich, dass jedes Polymer ein einzigartiges Antwortsignal auf verschiedene organische Dämpfe zeigt. Dieser "Fingerabdruck" der Komposite für die jeweiligen Lösungsmittel kann also dazu genutzt werden die Art und Menge des in der Umgebung vorhandenen Gases zu detektieren. Je nach Anwendungsfall kann durch eine Kombination mehrerer Sensorkomposite eine sichere Aussage über die flüchtige Spezies getroffen werden, indem man die Verhältnisse der jeweiligen Sensorantworten miteinander vergleicht, und damit die gemessenen Werte sicher den

vorhandenen Gasen zuordnen kann. Demzufolge eröffnen die hier entwickelten Sensoren die Möglichkeit, durch ein Netzwerk unterschiedlicher Komposite eine Sensoreinheit aufzubauen, die gleichzeitig sehr sensitiv für unterschiedliche organische Dämpfe ist. Zusammen mit der Möglichkeit auch die Drücke der gemessenen Dämpfe zu bestimmen, ist mit der hier entwickelten Methode ein Ansatz geschaffen worden, Dünnschichtsensoren zu realisieren, welche auch in integrierte Schaltungen Anwendung finden können.

Abbildung 6.19 zeigt zur Veranschaulichung der Idee noch einmal die Antwortsignale verschiedener Polymere auf unterschiedliche organische Dämpfe. In Kombination mit einem guten Messstatistik könnte die Genauigkeit dieser Messung noch verstärkt werden, da die Geometrie der Metallcluster auf der Polymeroberfläche nicht zu 100 % reproduzierbar ist.

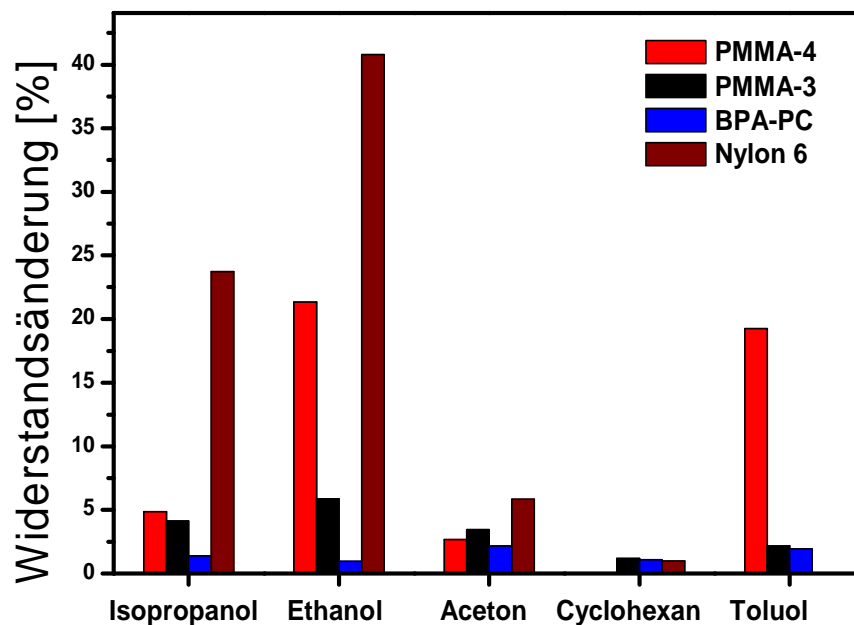


Abbildung 6.19 Antwortsignale verschiedener Polymere auf unterschiedliche organische Dämpfe.

6.8 Vergleich zwischen zwei- und dreidimensionalen Clusterverteilungen

Der Übergang vom isolierenden in den metallisch leitenden Zustand in dreidimensionalen Kompositen ist deutlich schärfer als in den hier untersuchten quasi-zweidimensionalen Goldclusterschichten (siehe Abbildung 6.20) [Takele2006a]. Aus diesem Grund wurde das Verhalten gegenüber organischen Dämpfen auch in dreidimensionalen Kompositen getestet.

Um eine Vergleichbarkeit der Messung gewährleisten zu können, wurden nur Nylon-Au-Komposite in einer dreidimensionalen Clustergeometrie durch simultanes thermisches Verdampfen von Gold und Nylon aus zwei separaten Quellen hergestellt, da auch die Nylonschichten der quasi zweidimensionalen Clusterschichten durch

thermisches Verdampfen erzeugt wurden. Der Füllfaktor der dreidimensionalen Komposite lag dabei kurz unterhalb der Perkulationsgrenze. Für den Vergleich der zwei- und dreidimensionalen Systeme wurden Komposite unterschiedlicher Schichtdicken hergestellt, und diese dann in Kontakt mit verschiedenen organischen Dämpfen gebracht, um die Sensoreigenschaften zu überprüfen. In Abbildung 6.21 sind die Ergebnisse für 3 Versuche gezeigt. Abbildung a zeigt den Vergleich zwischen 250 nm dicken Kompositen in Kontakt mit Ethanolampf bei 30 mbar. Abbildung b zeigt dasselbe Komposit in Kontakt zu 30 mbar Acetondampf. In Abbildung c beträgt die Schichtdicke des Komposites nur noch 50 nm. Gezeigt ist das Verhalten der Komposite in Kontakt mit 30 mbar Toluoldampf.

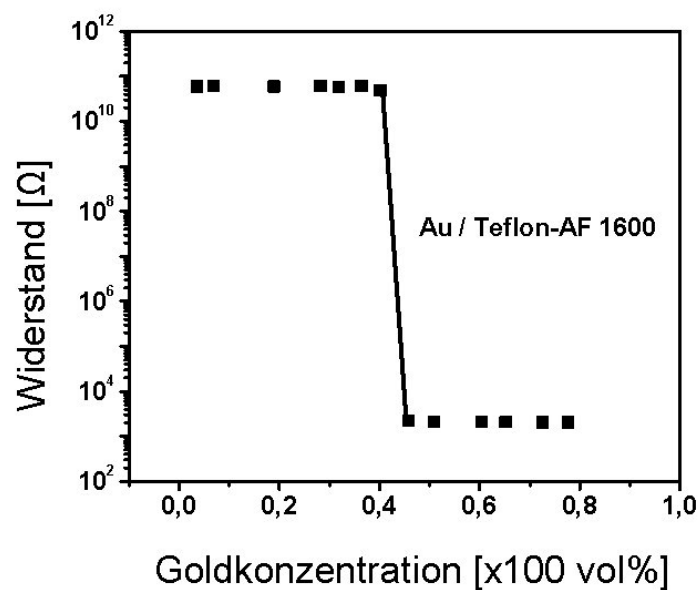


Abbildung 6.20 Änderung des Widerstandes eines Komposites aus Teflon-AF 1600 und Gold, in dem die Cluster dreidimensional verteilt sind mit steigender Goldfüllmenge [nach Takele2008]. Die Sättigung bei 2 kΩ begründet sich dabei durch einen Schutzwiderstand, welcher das Messgerät vor Kurzschlüssen schützt.

Aus den Grafiken ist zu sehen, dass die Signaländerungen in den dreidimensionalen Kompositen die der zweidimensionalen übersteigt. Der Grund kann in dem bereits erwähnten schärferen Perkulationsübergang der dreidimensionalen Komposite liegen. Die gleiche Ausdehnung des Polymers führt also in den dreidimensionalen Kompositen zu stärkeren Änderungen in der Leitfähigkeit als bei den zweidimensionalen. Zusätzlich dazu trägt bei den zweidimensionalen Kompositen nur die Abstandsänderung der Cluster auf der Oberfläche des Polymers zum Signal bei. Das heißt, dass die gesamte Ausdehnung des Polymers unterhalb der Oberflächenschicht nur noch durch eine Verbiegung auf dem rigiden Substrat zu der Abstandsänderung der Cluster beiträgt. Der größte Teil des Messsignals kommt daher aus der Ausdehnung der Oberflächenschicht. In den dreidimensionalen Kompositen

dagegen hat auch die Ausdehnung der tiefer liegenden Polymerschichten einen großen Effekt auf die Leitfähigkeitsänderung, da überall im Polymer Cluster vorhanden sind, die durch die Ausdehnung der Matrix voneinander entfernt werden. Besonders deutlich wird dies in Abbildung 6.21 c. Hier ist die Schichtdicke des Polymers sehr klein (50 nm) im Vergleich zu den anderen Messungen. Demzufolge ist der Einfluss der tiefer liegenden Polymerschichten im zweidimensionalen Komposit besonders klein, was sich in einer nur geringen Änderung des Widerstandes darstellt. Im dreidimensionalen Komposit dagegen trägt das gesamte Volumen zur Widerstandsänderung bei, was sich in einem deutlich größeren Messsignal gegenüber dem zweidimensionalen Komposit äußert.

Obwohl die Signalstärke der dreidimensionalen Komposite die der zweidimensionalen Komposite übersteigt und auch das direkte Herstellen der Komposite auf einem Chip durch den Verdampfungsprozess leichter ist als durch den *Spin-Coat*-Prozess, sind die zweidimensionalen Systeme für die kommerzielle Anwendung zu bevorzugen. Dies begründet sich dadurch, dass durch die Kombination aus nasschemisch hergestellten Polymerfilmen mit anschließender Goldbeschichtung nahezu jede Kombination aus Polymer und Metall möglich ist. Für die dreidimensionalen Komposite gilt diese Universalität nicht, da nur wenige Polymere für den Prozess des thermischen Verdampfens geeignet sind. Daraus folgt, dass man mit dem zweidimensionalen Ansatz für jedes zu detektierende Gas ein optimales Komposit designen kann, was für die dreidimensionalen Komposite nicht möglich ist.

Dazu kommt, dass die Herstellung der zweidimensionalen Komposite durch die deutlich einfachere Prozesskontrolle kostengünstiger ist. Während bei der Herstellung der zweidimensionalen Systeme durch das *Spin-Coating* leicht große Stückzahlen hergestellt werden können, sind die dreidimensionalen Systeme ausschließlich durch thermisches Verdampfen entstanden, was einen hohen Energieaufwand und damit auch höhere Kosten bedeutet.

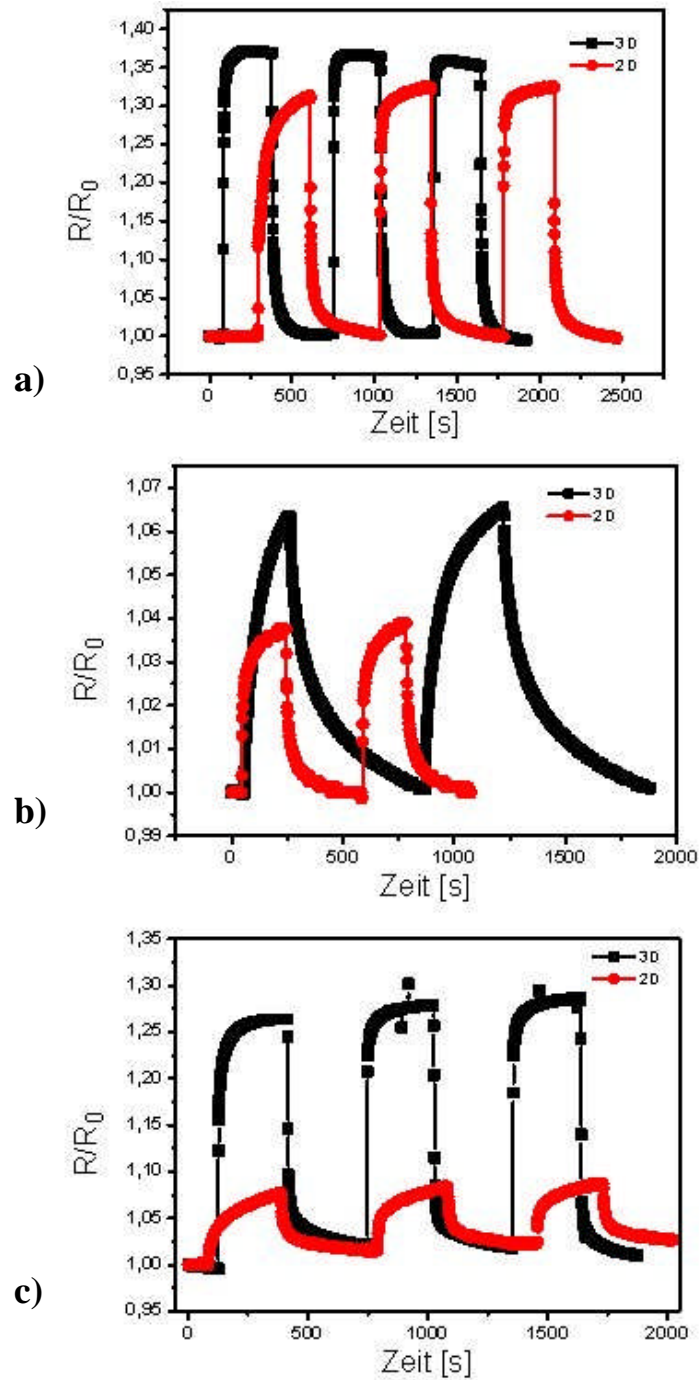


Abbildung 6.21 Gezeigt ist der Vergleich zwischen 2- und 3-dimensionalen Kompositen aus Nylon-6 und Au gegen verschiedene organische Dämpfe. Oben: 250 nm Filmdicke gegen Ethanol bei 30 mbar, Mitte: 250 nm Filmdicke gegen Aceton bei 30 mbar, Unten: 50 nm Filmdicke gegen Toluol bei 30 mbar.

7 Voruntersuchungen an molekularen Schaltern

In diesem Kapitel werden erste Untersuchungsergebnisse an den photochromen Kompositen basierend auf Polymeren, Azobenzolmolekülen und Edelmetallen gezeigt und diskutiert. Diese Arbeiten wurden zur Vorbereitung und zu Beginn des SFB 677-Funktion durch Schalten durchgeführt. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den optischen Untersuchungen, die das prinzipielle Schalten und damit einen Einsatz der Komposite als Sensoren generell klären sollen. Im Anschluss daran werden die Untersuchungen zur Schaltung des elektrischen Widerstandes dargelegt und die Eignung der Komposite für Sensoren oder auch andere Anwendungen diskutiert. Als Matrixpolymer für diese Untersuchungen wurde PMMA verwendet, da dieses Polymer für die benötigten Wellenlängen eine sehr hohe Transmission aufweist. Diese Untersuchungen dienten dazu, eine Übersicht über die Anwendungsmöglichkeiten dieser Art von Kompositen zu schaffen, welche dann ausführlich in einer weiteren Doktorarbeit untersucht werden sollen.

7.1 Optische Eigenschaften der Komposite

7.1.1 Mischbarkeit von Polymeren und Molekülen

Für die angestrebten elektrooptischen Untersuchungen war es zunächst das Ziel, ein Substrat zu schaffen, welches aus einem möglichst homogenen Gemisch aus Polymer und Azobenzolmolekülen besteht. Hierfür wurden Azobenzolmoleküle zusammen mit PMMA verschiedener Molekulargewichte und Molekulargewichtsverteilungen im trockenen Zustand gemischt, in Toluol gelöst und dann gemeinsam durch *Spin Coating* auf verschiedenen Substraten abgeschieden. Nach dem Trocknen der Filme wurde zunächst überprüft, ob die Moleküle ihre in Lösung vorhandenen Schalteigenschaften auch in einem dünnen Film beibehalten haben. Die Strukturformeln der im folgenden erwähnten unterschiedlichen Azobenzolmoleküle sind Abbildung 5.2 zu entnehmen.

Abbildung 7.1 a zeigt die UV-Vis-Aufnahmen in Absorption eines ca. 10 nm dicken Films mit 10 w% Azobenzol-1 in PMMA-1 direkt nach der Herstellung und nach der Bestrahlung mit UV-Licht. Dem Graph ist zu entnehmen, dass die 30-minütige UV-Bestrahlung ein Absinken des Peaks bei 350 nm um ca. 16 % zur Folge hat. Dieser Peak ist dem *trans*-Zustand des Azobenzols zuzuordnen, demzufolge lässt sich sagen, dass durch die Bestrahlung die Konzentration der Azobenzolmoleküle im *trans*-Zustand abgenommen hat. Die Änderung ist allerdings nur sehr gering, was darauf schließen lässt, dass nur ein kleiner Teil der Moleküle tatsächlich eine Konformationsänderung durchgeführt hat. Der Grund für diese nur sehr geringe Änderung kann in der Struktur des Azobenzolmoleküls liegen. Wie aus Abbildung 5.2

bereits ersichtlich, ist das Molekül vollständig symmetrisch. Dadurch können sich die Moleküle dicht aneinander anlagern, und sich somit gegenseitig an der Konformationsänderung hindern. Diese Überlegung wird dadurch gestützt, dass durch eine Erhöhung der Konzentration der Azobenzolmoleküle, das Schaltverhalten weiter verschlechtert wird, was in Abbildung 7.1 b für einen Film mit 20 w% Azobenzol-1 gezeigt ist.

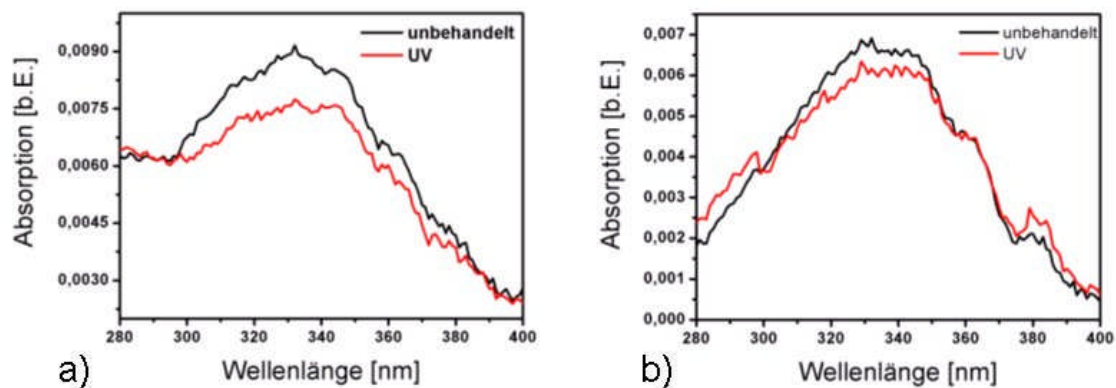


Abbildung 7.1 Absorptionsspektren von Azobenzol-1 Molekülen in einer PMMA-1 Matrix vor und nach UV-Bestrahlung. a) 10 w% Azobenzol-1, b) 20 w% Azobenzol-1.

Dieser Effekt lässt sich durch den Isomerisationsvorgang erklären. Für das Umschalten der Moleküle von der *trans*- in die *cis*-Konformation wird schon für das reine Azobenzol ein relativ hohes freies Volumen von $0,12 \text{ nm}^3$ bzw. $0,28 \text{ nm}^3$ für den Prozess der Inversion bzw. der Rotation benötigt [Yager2006]. Sind also die Moleküle sehr dicht aneinander angelagert (bis hin zum Kristall), so steht nicht genug freies Volumen für eine Konformationsänderung zur Verfügung.

Um eine höhere Ausbeute an umgeschalteten Molekülen zu erhalten, wurde das Azobenzol-1 so verändert, dass ein unsymmetrisches Molekül (Azobenzol-2) entstand. Die Synthese dieser beiden Azobenzolmoleküle wurde im Rahmen der Doktorarbeit von Dr. Claudia Bornholdt durchgeführt [Bornholdt2008]. Mit diesem neuen Molekül wurden wie zuvor Dünnschichten mit unterschiedlichen Konzentrationen von Azobenzolmolekülen hergestellt und die optischen Untersuchungen der zuvor beschriebenen Proben mit dem neuen Molekül wiederholt. Abbildung 7.2 zeigt das UV-Vis-Spektrum eines 580 nm dicken Dünnschichtes aus 10 w% Azobenzol-2 in PMMA-1 wieder direkt nach der Herstellung, nach UV-Bestrahlung und nach der Bestrahlung mit Weißlicht. Es ist im Vergleich zu Abbildung 7.1 sehr gut zu erkennen, dass die Änderungen in diesem Komposit deutlich ausgeprägter sind. Die Intensität des *trans*-Peaks bei 350 nm nimmt nach UV-Bestrahlung stark ab und wird daher im Spektrum vom *cis*-Peak überlagert. Zudem kann man bei 450 nm die Ausprägung eines neuen Peaks erkennen. Dieser Peak gehört zur *cis*-Konformation des

Azobenzols und war vor der UV-Bestrahlung zu schwach, um gegen das Hintergrundrauschen detektiert zu werden. Dies sind deutliche Hinweise darauf, dass mit dem Azobenzol-2 eine sehr hohe Rate von Molekülen eine Konformationsänderung durchlaufen, und somit ein effektives Schalten der Moleküle im Festkörper möglich ist. Nach der anschließenden Bestrahlung mit Weißlicht wird das Ausgangsspektrum nahezu vollständig wiederhergestellt. Es ist aber auch zu erkennen, dass die Rückschaltung nicht komplett vollzogen worden ist, d.h. ein kleiner Teil der Azobenzolmoleküle konnte nicht in den thermodynamisch stabileren *trans*-Zustand zurückversetzt werden. Die Ursache hierfür kann in einer sterischen Behinderung der Moleküle liegen, welche durch die langen Ketten der verwendeten Polymermatrix verursacht werden kann. Nach dem Schalten der Moleküle von der *trans*- in die *cis*-Konformation kann es passieren, dass die Polymerketten die beim Isomerisationsvorgang entstehenden kleinen Hohlräume im Dünnsfilm wieder auffüllen, um dadurch innere Spannungen des Filmes abzubauen. Diese Polymerrelaxation kann dazu führen, dass eine Rückschaltung des Moleküls in den *trans*-Zustand nicht mehr möglich ist, da kein freies Volumen für die dafür notwendige Bewegung vorhanden ist, und die Moleküle nicht die Kraft aufbringen können, um die langen Polymerketten zu verschieben. Dabei ist zu beachten, dass durch das Verändern des Isomerisationszustands das Azobenzolmolekül von einer planaren Struktur (*trans*) in eine mehr kugelförmige Struktur (*cis*) übergeht. Dies liegt daran, dass durch den Isomerisationsprozess einer der Phenylringe des Azobenzols sich um einen Winkel von 90° gegenüber der planaren Achse des *trans*-Zustands verdreht [Yager2006]. Nach der Umschaltung liegt also eine völlig veränderte geometrische Struktur der Azobenzolmoleküle in der Polymermatrix vor. Wenn sich nun die Polymerketten um diese kugelförmige Struktur schließen, kann dies dazu führen, dass sich die Moleküle nicht mehr in den planaren Zustand zurückschalten lassen.

Wie sich dieser Effekt auf das Volumen dünner Filme auswirkt ist in der Literatur kontrovers diskutiert. Die meisten Untersuchungen dazu wurden an Polymerfilmen durchgeführt, in welchen Azobenzol als Teil der Molekülkette kovalent in diesen gebunden ist. Aus den Ergebnissen lässt sich aber kein einheitliches Bild für das Verhalten der Filme ableiten. Ellipsometrische Untersuchungen haben ergeben, dass sich das Volumen der Polymerfilme um bis zu 4 % ausdehnt [Tanchak2005]. Dem gegenüber stehen Untersuchungen, in denen eine Kontraktion der Filme nachgewiesen wurde [Yager2006]. Weiterhin wurden bei Untersuchungen zum freien Volumen mittels Positronenannihilationsspektroskopie gezeigt, dass sich das freie Volumen der Filme nicht wesentlich verändert [Algers2004], was darauf schließen lässt, dass kein Volumeneffekt durch den

Isomerisationsprozess auftritt. Eigene Untersuchungen, die auch diesen Effekt mit betrachten sollen, werden im Kapitel 7.4 zu den elektrischen Eigenschaften dieser Komposite detailliert beschrieben. Zunächst wurde aber versucht, der Behinderung der Moleküle durch das Polymer entgegenzuwirken. Dafür wurden die Moleküle in der selben Art wie vorher beschrieben in PMMA mit deutlich niedrigerem Molekulargewicht (PMMA-2, 9,85 kg/mol) zusammen zu einem ca. 300 nm dicken Dünnsfilm prozessiert. Die optischen Untersuchungen sind in Abbildung 7.2 (rechts) zu sehen. Man kann deutlich erkennen, dass in diesem Komposit das Rückschalten der zuvor durch UV- Licht in den *cis*-Zustand überführten Azobenzolmoleküle durch Weißlicht eine komplette Rückführung in den Ausgangszustand zur Folge hat. Die Behinderung der Moleküle wurde also höchstwahrscheinlich durch die langkettigen Polymerketten des PMMA-1 hervorgerufen, so dass durch eine geeignete Wahl des Molekulargewichtes des Matrixpolymers dieses Problem behoben werden kann. Die beim Isomerisationsprozess auftretenden Kräfte sind also ausreichend groß, um die kürzeren Ketten des PMMA-2 zu verschieben, um den angestrebten Isomerisationszustand zu erreichen.

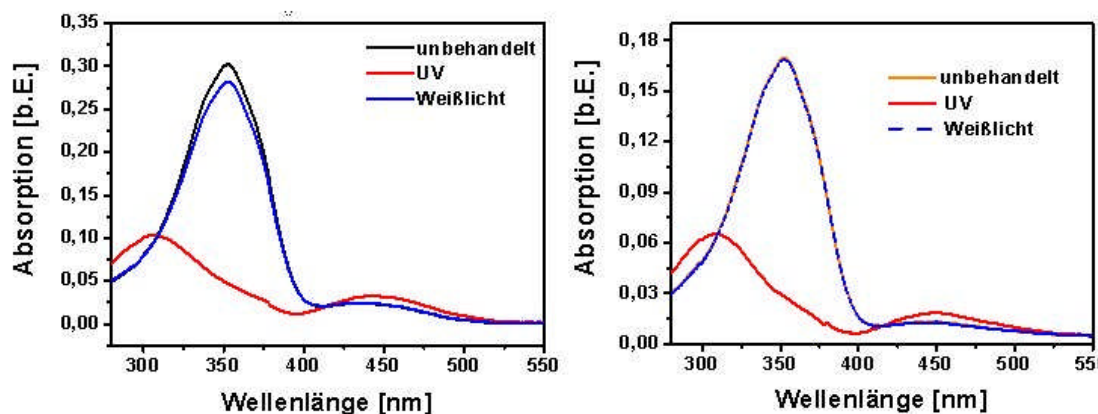


Abbildung 7.2 Absorptionsspektren von 10 w% Azobenzol-2 in PMMA-1 (links) und in PMMA-2 (rechts) direkt nach der Herstellung, nach UV- und nach Weißlichtbestrahlung.

Nachdem eine durch optische Untersuchungen nachgewiesene Umschaltung eines großen Anteils der Azobenzolmoleküle im Kompositfilm nachgewiesen wurde, war das nächste Ziel, den schaltbaren Anteil im Dünnsfilm zu maximieren, um eine möglichst große Ausdehnung des Kompositfilms durch das Umschalten der Moleküle zu erzielen. Hierfür wurde graduell der prozentuale Anteil der Azobenzolmoleküle im Film erhöht, um zu sehen, welchen Einfluss dies auf das Schaltverhalten des Komposites hat. In Abbildung 7.3 sind die Änderungen des Absorptionsspektrums für Filme mit 10- bis 70 w% Azobenzolmolekülen in PMMA-1 gezeigt.

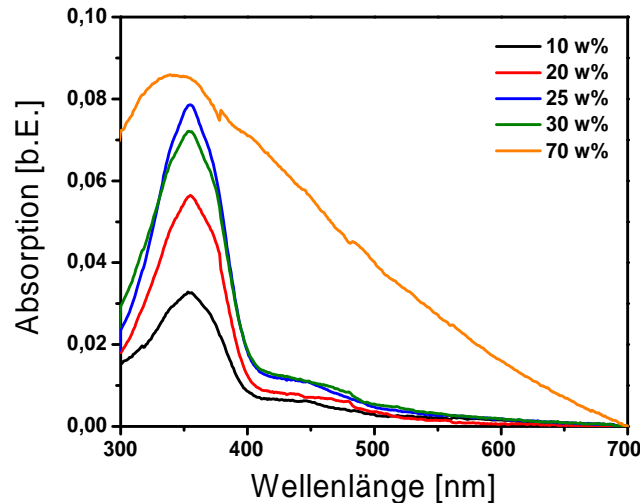
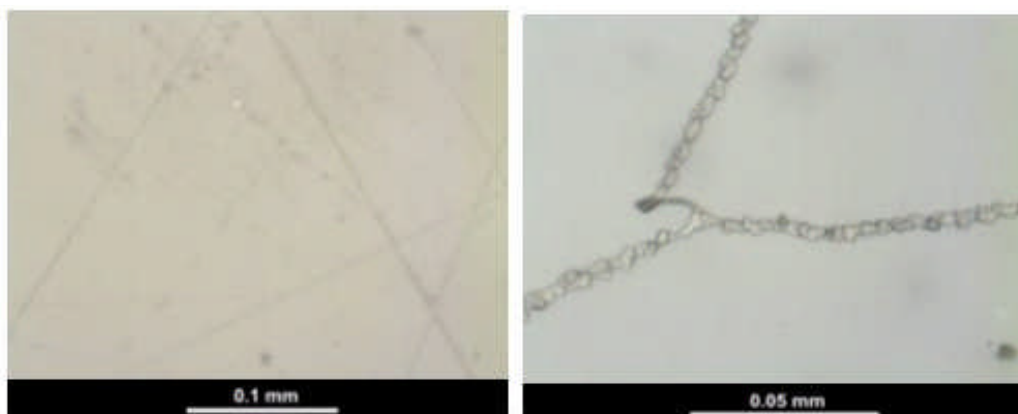


Abbildung 7.3 Änderung des Absorptionsverhalten mit steigendem Anteil von Azobenzol-2 in PMMA-1.

Aus dem Graph lässt sich entnehmen, dass bis zu einem Anteil von 25 w% Molekülen in PMMA-1 eine nahezu linearer Anstieg der *trans*-Absorptionsbande vorliegt. Dabei ändert sich die Peakbreite nur geringfügig. Übersteigt der Azobenzolanteil allerdings die 25 w%-Marke, sinkt zunächst der Absorptionspeak in seiner Intensität ab (30 w%), ohne die Peakform zu verändern. Bei weiter steigendem Azobenzolanteil verbreitert sich der Peak immer weiter, bis bei 70 w% nur noch ein kleiner Peak auf einer sehr breiten Flanke im Absorptionsspektrum zu erkennen ist.

Um dieses ungewöhnliche Verhalten zu verstehen, wurden zusätzlich Untersuchungen mit optischer Mikroskopie durchgeführt. Wie in Abbildung 7.4 zu sehen ist, ergaben sich aus diesen Untersuchungen, dass ab einem Anteil von 25 w% Azobenzol-2 sich im Dünnsfilm Kristalle ausbilden. Mit zunehmendem Anteil von Molekülen im Film nimmt die Kristalldichte immer weiter zu.



20 w-%, 200x

30 w-%, 500x

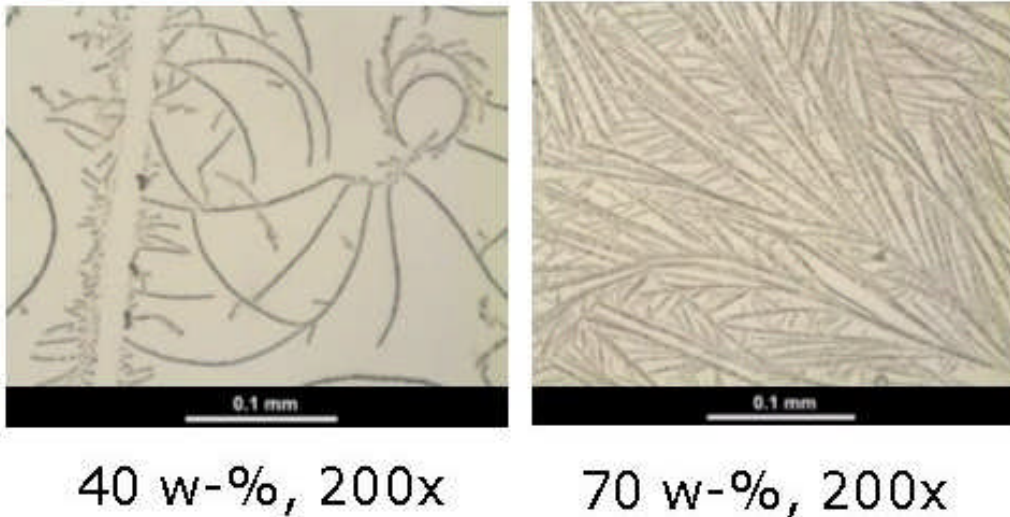


Abbildung 7.4 Mikroskopische Aufnahmen von Azobenzol-2 in PMMA-2 mit steigendem Gewichtsanteil des Azobenzol-2.

Die Ausbildung der Kristalle aus den Azobenzolmolekülen trotz der unsymmetrischen Molekülform erklärt auch das unerwartete Absorptionsverhalten aus Abbildung 7.3. Die Kristallform der Moleküle hat ein anderes Absorptionsverhalten, als die Einzelmoleküle. Dies bedeutet, dass der Peak für die Anregungsenergie der Einzelmoleküle im *trans*-Zustand bei 350 nm bei beginnender Kristallisation zunächst leicht abnimmt, da weniger Moleküle zu diesem Peak beitragen. Die Ausbreitung des Peaks mit steigender Kristalldichte lässt sich durch die zufällige Orientierung der Kristalle im Film begründen. Da unterschiedliche Kristallebenen das einfallende Licht unterschiedlich streuen, weitet sich der Peak immer weiter auf, bis eine breite Schulter entsteht, wie sie für die Probe mit 70 w%- Azobenzol-2 in Abbildung 7.3 zu sehen ist. Die Größe der Kristalle überschreitet mit ca. 300 nm deutlich die Schichtdicke des Dünnsfilms, was bedeutet, dass die Molekülkristalle dreidimensional aus der Polymermatrix herauswachsen.

Um den Einfluss der Kristallisation auf das Schaltverhalten zu überprüfen, wurden sowohl Proben mit 20 w% und mit 50 w% Azobenzol-2 auf ihr Verhalten bezüglich der Bestrahlung mit UV-Licht hin untersucht. Die Absorptionsspektren dieser Untersuchungen sind in Abbildung 7.5 gezeigt. Man kann klar erkennen, dass die prozentuale Änderung der Peakintensität für die nicht kristallisierte Probe deutlich stärker ist als die für die teilkristalline Probe. Bei der teilkristallinen Probe nimmt der *trans*-Peak deutlich schwächer ab als bei der nicht kristallisierten Probe. Dies bedeutet, dass die kristallisierten Moleküle so dicht gepackt sind, dass sie keiner Photoisomerisation mehr unterliegen können, da die Beweglichkeit der Moleküle zu stark eingeschränkt ist. Auch wenn eine höhere Konzentration der Azobenzolmoleküle in den teilkristallisierten Proben vorhanden ist, ist das effektiv schaltbare Volumen maximal genau so groß, wenn nicht sogar geringer als bei den

nicht kristallisierten Proben. Aus diesem Grund wurden die folgenden Untersuchungen mit diesem Molekül größtenteils mit Proben durchgeführt, welche einen Gewichtsanteil von maximal 20% Azobenzol-2 nicht überschritten.

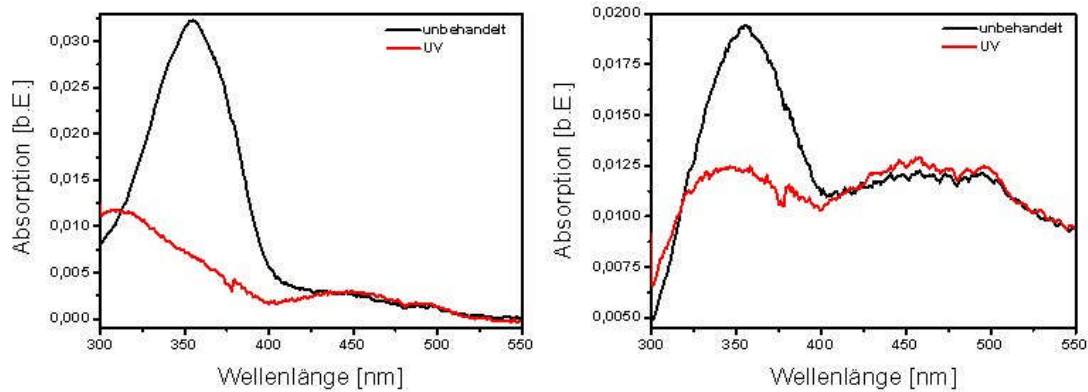


Abbildung 7.5 Änderung des Absorptionsverhaltens nach UV-Bestrahlung einer Probe mit 20 w% Azobenzol-2 in PMMA-1 (links) und einer 50 %-igen Probe Azobenzol-2 in PMMA-1 (rechts).

7.1.2 Zeitabhängigkeit der Umschaltvorgänge

Für spätere Anwendungen ist die Umschaltgeschwindigkeit der Moleküle in der Polymermatrix von großer Bedeutung, da die Ansprechgeschwindigkeiten späterer Sensoren oder anderer Bauteile sehr stark von dieser beeinflusst wird. Aus diesem Grund wurden zeitabhängige Messungen durchgeführt, bei welchen die Komposite unterschiedlich langen Bestrahlungsdauern ausgesetzt wurden, um zu untersuchen, wie lange die Konformationsänderung zwischen den Zuständen der Azobenzolmoleküle im Dünnsfilm dauert.

Für die Untersuchungen der Zeitabhängigkeit wurde die Änderung des *trans*-Peaks einer 20 w% Azobenzol-2 enthaltenden Kompositprobe mit PMMA-1 verwendet, da der *trans*-Peak deutlich stärkere Intensitäten aufweist und für beide Bestrahlungsarten ein gutes Maß für die Umschaltung darstellt. In Abbildung 7.6 sind die Änderung der Peakintensitäten unter UV-Bestrahlung (Abbildung a) und unter anschließender Weißlichtbestrahlung (Abbildung c) gezeigt. In Abbildung 7.6 a kann man sehr gut einen exponentiellen Abfall der Intensitäten durch die Bestrahlung mit UV-Licht erkennen. Dies entspricht dem erwarteten Verlauf für eine ungehinderte Schaltung der Moleküle im Polymer. Durch eine einfache exponentielle Näherung der gemessenen Werte (Abbildung 7.6 b) lässt sich eine Umschaltzeit von ca. einer Sekunde berechnen. Nach gut einer Sekunde ist bei der verwendeten Handlampe (63 mW/cm^2) die Umschaltung der Moleküle vom *trans*- in den *cis*-Zustand abgeschlossen. Diese Umschaltzeit ist dementsprechend nur für das verwendete Beleuchtungssystem gültig, da durch eine Änderung der UV-Intensität auch die Umschaltzeit der Moleküle beeinflusst wird.

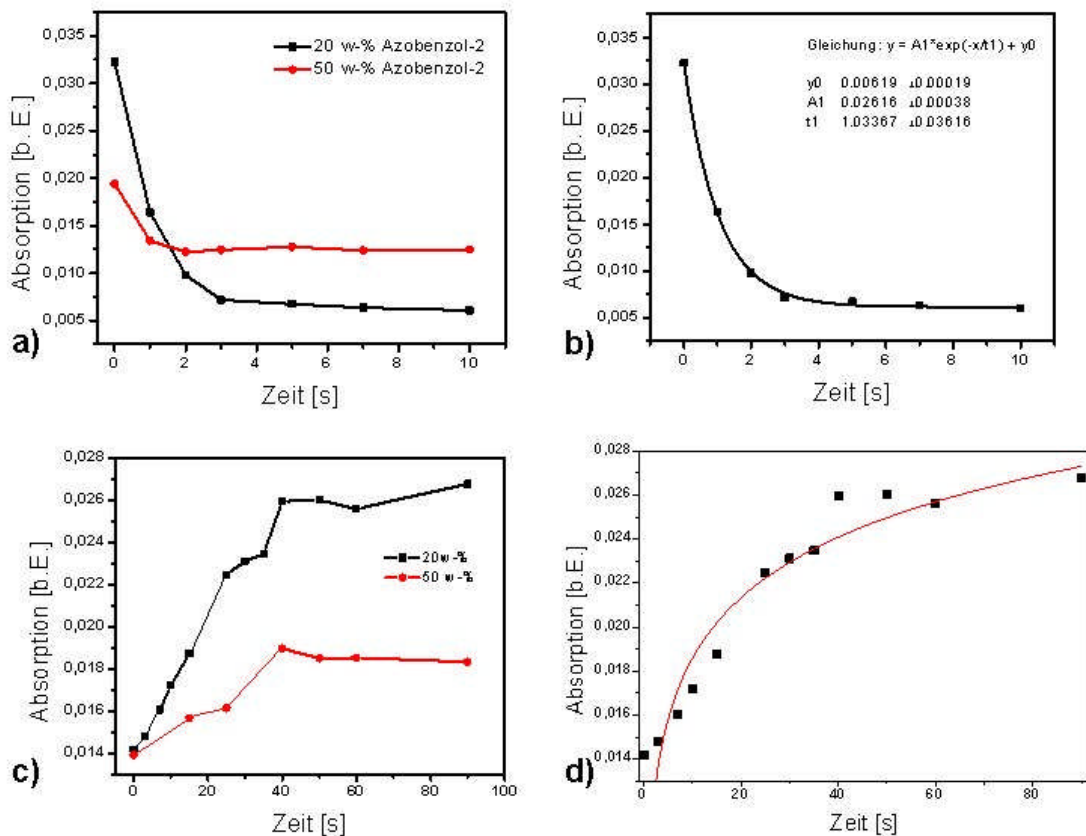


Abbildung 7.6 Gezeigt ist die Zeitabhängigkeit der Isomerisationsvorgänge von Azobenzol-2 in PMMA-1. Abbildung a zeigt den Verlauf für die *trans*- zu *cis*- Isomerisation von 20 und 50 w% Azobenzol-2. Abbildung b stellt die exponentielle Anpassung an den Zeitverlauf der 20 w%- Probe dar. Abbildung c zeigt den zeitlichen Verlauf der Rückisomerisation beider Komposite und Abbildung d die exponentielle Anpassung an die 20 w%- Probe.

Die Schaltzeit von einer Sekunde ist, verglichen mit den Schaltzeiten der Moleküle in Lösung, sehr groß. Während der Isomerisationsprozess der Moleküle in Lösung in ca. einer Picosekunde abgeschlossen ist [Sekat2002], brauchen die Moleküle im Festkörper eine um viele Größenordnungen höhere Zeit, um umgeschaltet zu werden. Dies kann durch zwei Effekte begründet werden.

Zum einen ist die Anzahl der für die Umschaltung benötigten Photonen gegenüber der Anzahl vorhandener Moleküle im beleuchteten Probenvolumen so gering, dass nicht alle Moleküle in der Probe zur selben Zeit geschaltet werden können. Berechnet man die Molekülanzahl auf 1 cm^2 Grundfläche der in Abbildung 7.6 gezeigten Probe erhält man eine Menge von ca. $1 \cdot 10^{15}$ Molekülen. Ausgehend von den gemessenen Energien pro cm^2 ergibt sich für die verwendeten Lampen eine Anzahl von ca. $1 \cdot 10^{17}$ Photonen/Sekunde für die UV-Handlampe ($8 \cdot 10^{15}$ Photonen/Sekunde für $\lambda = 350 \text{ nm}$ in der optischen Bank) bzw. $1 \cdot 10^{17}$ Photonen/Sekunde für die Schwanenhalslampe ($2,5 \cdot 10^{16}$ Photonen/Sekunde für $\lambda = 450 \text{ nm}$ in der optischen Bank). Für die Berechnung der Photonenzahl wurde

dabei für die UV-Handlampe eine Wellenlänge von 350 nm und für die Schwanenhalslampe eine Wellenlänge von 450 nm angenommen. Vergleicht man die Werte der vorhandenen Photonen mit der Anzahl der Moleküle, so sieht es zunächst so aus, als ob alle Moleküle zur selben Zeit umgeschaltet werden können. Da aber nicht jedes Photon einen Isomerisationsprozess hervorruft, sondern dieser nur mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit auftritt, muss u. a. noch die Quantenausbeute bei der Betrachtung berücksichtigt werden. Sie beschreibt das Verhältnis von absorbierten Photonen zu stattgefundenen Umschaltprozessen. In Lösung liegt dieser Wert bei ca. 0,1 [Knoll2003], [Sekkat2002] für die Wahrscheinlichkeit, dass der angeregte Zustand π^* für die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 313 nm erreicht wird. Allerdings fallen von diesem angeregten Zustand nicht alle Moleküle in den metastabilen *cis*-Zustand, so dass hier eine weitere Reduzierung der Wahrscheinlichkeit vorgenommen werden muss. Hinzu kommt, dass auch die Polymermatrix einen gewissen Teil der Photonen absorbiert, was ebenfalls zu einer Reduzierung der Umschaltwahrscheinlichkeit führt. Die Zeitabhängigkeit der Umschaltung lässt sich also als Änderung der Moleküle darstellen, welche in einer bestimmten Zeit vom *trans*- in den *cis*-Zustand überführt werden. Mathematisch lässt sich dies wie folgt darstellen:

$$\frac{dN}{dt} \sim NP \frac{F_0}{\tau} \quad (7.1)$$

Hierbei ist N die Anzahl der Moleküle im *trans*-Zustand, t die Zeit, P die Umschaltwahrscheinlichkeit und F_0/τ die Anzahl der zur Verfügung gestellten Photonen pro Sekunde. Dies lässt sich zu

$$\frac{dN}{N} \sim P \frac{F_0}{\tau} dt \quad (7.2)$$

umstellen. Durch Integration erhält man dann folgende Abhängigkeit der Anzahl Moleküle, welche sich in der *trans*-Konformation befinden:

$$N \sim N_0 \exp\left(-P \frac{F_0 t}{\tau}\right) \quad (7.3)$$

Der genaue Wert für P lässt sich in dem hier vorliegenden System allerdings nur schwer berechnen, da dieser nicht nur von der Quantenausbeute abhängt, sondern auch stark von der Morphologie des organischen Kompositfilmes. Die Polymerketten verringern, wie bereits beschrieben, die Wahrscheinlichkeit, dass sich die Moleküle in ihrer Struktur ändern dadurch, dass sie ein Hindernis gegen die Isomerisationsbewegung bilden. Dies bedeutet, dass zwar die Anregung in den

angeregten Zustand π^* nicht vom Polymer beeinflusst wird, allerdings die Wahrscheinlichkeit, dass die Moleküle ihre Isomerisationszustände ändern deutlich herabgesetzt wird. Aus den oben genannten Gründen ist also die mittlere Schaltzeit der Moleküle für den Wechsel der Isomerisationszustände gegenüber dem Verhalten in Lösung stark heraufgesetzt.

Einen weiteren Einfluss auf die Umschaltwahrscheinlichkeit hat die Tatsache, dass bei den verwendeten Azobenzolen bei allen Wellenlängen beide Umschaltvorgänge angeregt werden. Dies geschieht, abhängig von der Wellenlänge, mit einem bestimmten Verhältnis der Umschaltvorgänge zueinander, so dass auch immer die Möglichkeit besteht, dass ein umgeschaltetes Molekül von einem weiteren Photon wieder zurückgeschaltet wird [Sekkat2002]. Dieser Vorgang hat einen Gleichgewichtszustand, so dass dadurch bei gleich bleibender Wellenlänge ein weiterer konstanter Faktor entsteht, der sich auf die Umschaltwahrscheinlichkeit P auswirkt.

Die zweite in Abbildung 7.6 a gezeigte Kurve beschreibt das Umschaltverhalten eines Komposites mit einem Anteil von 50 w% Azobenzol-2 Molekülen. Es ist gut zu erkennen, dass das generelle Verhalten der Schaltung der des Komposites mit 20 w% Azobenzol-2 Molekülen entspricht. Allerdings ist die prozentuale Änderung der Intensität der Probe mit einem hohen Azobenzolanteil im Vergleich deutlich schwächer. Dies bestätigt noch einmal die Annahme, dass die kristallinen Anteile der Komposite nicht am Schaltvorgang teilnehmen können, was zu einer geringeren prozentualen Änderung der Peakintensitäten durch UV-Bestrahlung führt. Anhand der gezeigten Schaltgeschwindigkeiten sowie aus dem Kurvenverlauf der Probe mit hohem Azobenzolanteil lässt sich schließen, dass nicht alle Moleküle der Probe kristallisiert sind, sondern immer noch ein gewisser Anteil schaltfähiger Moleküle in der Probe vorhanden ist. Diese Moleküle können immer noch ungehindert schalten, was durch den ebenfalls exponentiellen Verlauf der Intensitätsänderung belegt wird. In Abbildung 7.6 c ist das zeitabhängige Schaltverhalten unter Weißlichtbestrahlung für die beiden Komposite gezeigt. Zur Veranschaulichung des Schaltverhaltens ist in Abbildung 7.6 d zusätzlich eine Ausgleichskurve für das Komposit mit 20 w% Azobenzol-2 gezeigt. Auch für diesen Schaltvorgang lässt sich ein exponentieller Verlauf erkennen.

Die deutlich höheren Umschaltzeiten gegenüber der Bestrahlung mit UV-Licht lässt sich zum einen durch die geringere Intensität der verwendeten Weißlichtlampe erklären. Zwar ist die Anzahl der berechneten Photonen dieser Lampe in etwa gleich der der UV-Handlampe, allerdings ist die gemessene Leistung über das gesamte optische Spektrum verteilt. Dadurch reduziert sich die Anzahl der für den Isomerisationsprozess verwendbaren Photonen. Zieht man zusätzlich in Betracht, dass

in diesen Kompositen keine komplette Rückschaltung durch Weißlichtbestrahlung möglich war (Vergleich Abbildung 7.2), scheint es, dass die Moleküle nicht ungehindert in ihrem thermodynamisch stabileren Zustand rückisomerisieren können.

Dies legt den Schluss nahe, dass, wie bereits beschrieben, durch Relaxationsprozesse des Polymers nach oder während der UV-Bestrahlung die sich bildenden kleinen Hohlräume, welche durch die Änderung der Molekülgeometrie bei der Isomerisationsänderung entstehen, geschlossen werden, so dass die Moleküle nicht einfach wieder rückisomerisieren können. Durch die Relaxation des Polymers wird das freie Volumen um die Moleküle im *cis*-Zustand herabgesetzt, so dass die Moleküle nun unter Weißlichtbestrahlung einem stärkeren Widerstand durch die Polymerketten ausgesetzt sind, als es die Moleküle im *trans*-Zustand waren. Um in den angestrebten, großvolumigeren Zustand zu gelangen, muss zusätzliche Energie aufgebracht werden, welche sich auch in dem veränderten Zeitverhalten bei der Rückisomerisation, wie in Abbildung 7.6 c und d gezeigt, bemerkbar macht. Dieser Effekt erklärt auch, warum bei hohem Molekulargewicht des Matrixpolymers nach der UV-Bestrahlung keine komplette Rückschaltung des Azobenzol-2 durch Bestrahlung mit Weißlicht erreicht wird. Durch die langen Ketten des PMMA-1 können nicht alle Azobenzolmoleküle genug Kraft aufbringen, um eine Rückisomerisierung durchzuführen. Durch das hohe Gewicht der Polymerketten wird also nach dem ersten Umschalten mit UV-Licht ein metastabiler Zustand eingefroren, der sich bei Raumtemperatur nicht durch einfaches Bestrahlen mit Weißlicht vollständig in den Ausgangszustand überführen lässt. Reduziert man die Kettenlänge des Matrixpolymers, reicht die Energie der Moleküle aus, um in den thermodynamisch stabilen Isomerisationszustand zurückzukehren. Durch eine geeignete Wahl des Polymers kann also die Schaltintensität bzw. die Vollständigkeit der Schaltung beeinflusst werden.

Um diesen Einfluss genauer zu analysieren, wurden ebenfalls zeitabhängige Messungen an Kompositen aus 20 w% Azobenzol-2 enthaltenden PMMA-2 Filmen durchgeführt. In Abbildung 7.7 sind die aufgenommenen Daten zusammen mit einer Ausgleichskurve gezeigt, welche die Datenpunkte mit einer Funktion annähert.

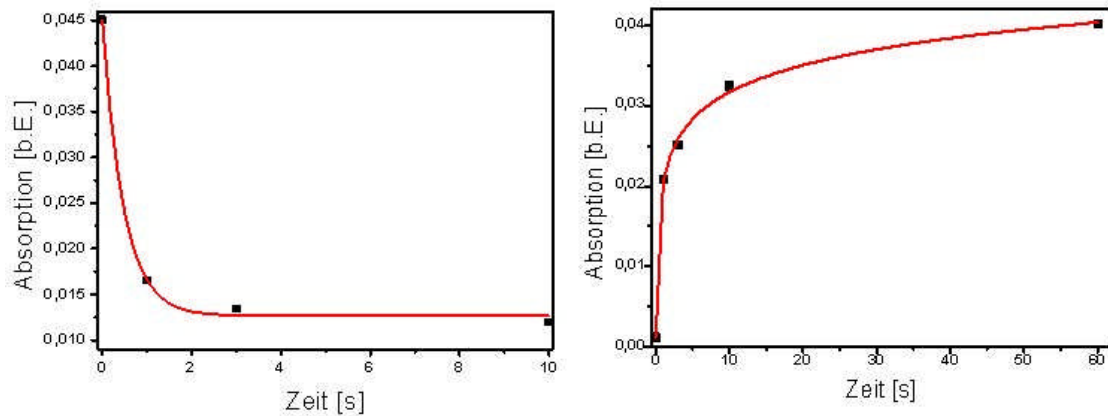


Abbildung 7.7 Zeitabhängigkeit der Isomerisationsprozesse eines 20 w% Azobenzol-enthaltenen PMMA-2 Films. Links: Isomerisation von trans zu cis, rechts Isomerisation von cis zu trans.

Aus der Abbildung ist zu entnehmen, dass sich das Schaltverhalten unter UV-Beleuchtung in der Zeitkonstante des Umschaltens verändert. In der Matrix aus kürzeren PMMA-Ketten verkürzt sich die Umschaltzeit auf ca. 0,5 s, also ca. auf die Hälfte der vorher benötigten Zeit. Dies belegt den Einfluss der Matrix auf die Isomerisationswahrscheinlichkeit. Durch das Verändern der Polymermatrix hin zu kürzeren Ketten wird also den Molekülen das Umschalten erleichtert, da die zu bewegendenden Polymerketten des PMMA-2 deutlich weniger Widerstand gegen die Isomerisationsbewegungen aufbringen als die viel längeren Ketten des PMMA-1.

Dies bestätigt noch einmal die Annahme, dass durch eine geeignete Wahl des Matrixpolymers die Schalteigenschaften der Azobenzolmoleküle stark beeinflusst werden können. Betrachtet man die Rückisomerisation sieht man deutlichere Unterschiede zu den vorher gezeigten Proben in PMMA-1. Die Näherungskurve in Abbildung 7.7 belegt zwar weiterhin ein exponentielles Verhalten des Isomerisationsvorganges, allerdings ist in den Proben mit PMMA-2 das Schaltverhalten unter Weißlicht deutlich stärker beschleunigt als die Isomerisation durch UV-Bestrahlung. Diese deutlich stärkere Änderung in der Umschaltzeit lässt sich nicht nur mit der Erleichterung der Isomerisationsbewegung erklären. Zwar ist die Rückisomerisation hin zum *trans*-Isomer stärker erschwert, als die zum *cis*-Isomer, da das Polymer die *cis*-Konformation der Moleküle durch Relaxationsbewegungen stärker umschließen kann, so dass ein stärkerer Einfluss auf die Schaltgeschwindigkeit zu erwarten ist, als bei der *trans-cis*-Isomerisation. Allerdings ist dieser Effekt wahrscheinlich nicht ausreichend, um einen so starken Unterschied zu erklären. Eine weitere große Rolle spielt die Anzahl der zur Verfügung gestellten Photonen für den Umschaltprozess. Die hier gezeigten Versuche wurden mit den Handlampen durchgeführt, wobei die UV-Lampe immer in der selben Position verblieb, so dass hier keine großen Schwankungen in der Beleuchtungsintensität zu

erwarten sind. Die Schwanenhalslampe dagegen musste jedes mal neu auf die Probe ausgerichtet werden, so dass hier zum Teil große Schwankungen in der Beleuchtungsintensität nicht zu vermeiden waren. Diese haben dann einen direkten Einfluss auf die Umschaltwahrscheinlichkeit, welche sich dann in der geänderten Zeitkonstante niederschlägt. Um also genaue Aussagen über den Einfluss der Polymermatrix treffen zu können, müssen diese Versuche systematisch mit der jetzt zur Verfügung stehenden optischen Bank wiederholt werden.

Mehrere Arbeitsgruppen haben bereits beschrieben, dass durch die Substitution von sperrigen Seitenketten in *ortho*-Positionen die Kristallisation von Azobenzolmolekülen deutlich reduziert werden kann [Nagamani2005]. Aus diesem Grund wurde zur weiteren Erhöhung des Schaltvolumens im Komposit in Zusammenarbeit mit Frau M.Sc. Dordaneh Zargarani, ebenfalls aus der Arbeitsgruppe von Prof. Herges, ein weiteres Azobenzolderivat (Azobenzol-3) untersucht. Der maßgebliche Unterschied zwischen den vorigen Molekülen und dem Azobenzol-3 ist der, dass nun eine Seitenkette von der Hauptkette des Azobenzolmoleküls abzweigt. Diese Seitenkette soll die Möglichkeit der Kristallisation des Moleküls unterbinden, so dass ein größerer Anteil schaltbarer Moleküle in das Komposit eingebracht werden kann, ohne dass sie sich gegenseitig im Schaltverhalten beeinflussen oder behindern.

Um zu untersuchen, ob das neue Molekül die erwarteten Verbesserungen erzielt, wurden zunächst wieder Proben mit verschiedenen Konzentrationen von Azobenzol-3 in PMMA-2 hergestellt. Die maximale Konzentration der Moleküle betrug dabei 60 w%. Nach der Herstellung wurde zunächst überprüft, ob die Proben Kristallisation aufweisen. Dazu wurde, wie schon zuvor, optische Mikroskopie verwendet. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7.8 gezeigt. Zusätzlich zu dem Mikroskopiebild einer 60 w%-igen Azobenzol-3 Probe in PMMA-2 sind die Absorptionsspektren einer 20 w%- und einer 60 w%- Azobenzol-3 Probe in PMMA-2 direkt nach der Herstellung der Dünnschichten in Abbildung 7.8 gezeigt.

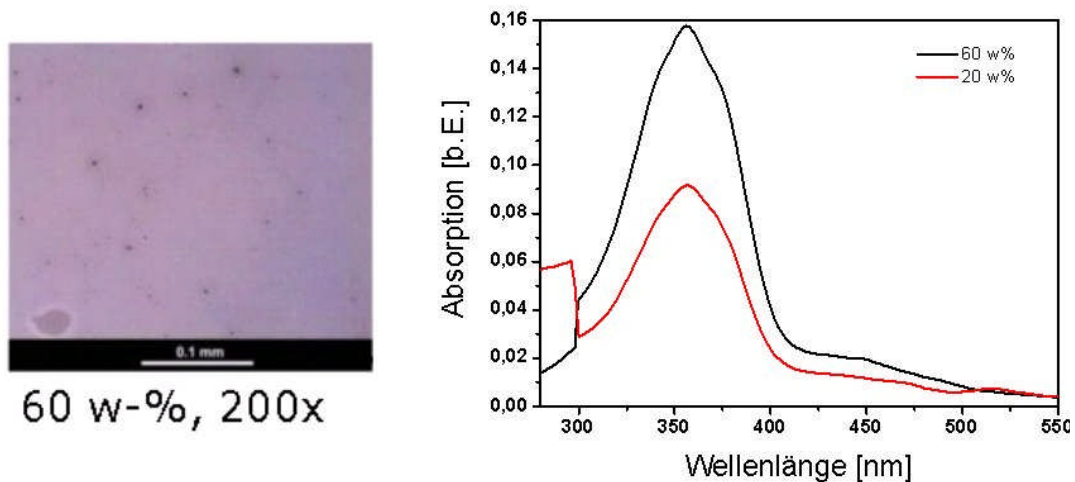


Abbildung 7.8 Links: Optische Mikroskopieaufnahme von 60 w% Azobenzol-3 in PMMA-2. Rechts: Absorptionsspektrum eines 20 und eines 60 w% Azobenzol-3 enthaltenden PMMA-2 Films nach der Herstellung.

Man kann deutlich erkennen, dass selbst bei sehr hohen Konzentrationen des Azobenzol-3 Moleküls (60 w%) keine Kristallisation der Moleküle im Komposit auftritt. Durch die zusätzliche Seitenkette in der Molekülstruktur wird ein dichtes Anlagern der Moleküle untereinander verhindert und damit auch eine Kristallisation der Moleküle unterbunden. Die Absorptionsspektren in Abbildung 7.8 bestätigen diese Beobachtungen zusätzlich. Man kann sehr gut erkennen, dass mit steigender Konzentration bei diesem Komposit der Absorptionspeak wie erwartet in seiner Intensität deutlich ansteigt, aber keine deutliche Peakverbreiterung wie beim Azobenzol-2 auftritt. Durch das Einbringen einer Seitenkette in der Molekülstruktur lässt sich also das aktive Schaltvolumen in den Kompositen deutlich erhöhen.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen wurde zunächst das zeitabhängige Schaltverhalten der Moleküle unter Verwendung der optischen Bank untersucht. Abbildung 7.9 zeigt das Absorptionsspektrum einer 20 w% und einer 60 w% Azobenzol-3 enthaltenden Probe in PMMA-2. Man kann deutlich erkennen, dass in beiden Konzentrationen eine nahezu komplett reversible Schaltung der Molekülzustände möglich ist. Die Umschaltzeiten im UV-Licht betragen dabei für beide Konzentrationen 3 Sekunden, während das Rückschalten der Moleküle in den *trans*-Zustand bei geringerer Molekülkonzentration mit 60 Sekunden 10 Sekunden schneller ist als bei der höher konzentrierten Probe. Dies bestätigt noch einmal die Annahme, dass die Polymermatrix einen entscheidenden Einfluss auf das Schaltverhalten ausübt, da die Anzahl der Photonen in der optischen Bank für die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 450 nm höher ist als die bei Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 350 nm. Die höhere Umschaltzeit hin zum *trans*-Isomer lässt sich wiederum durch den vorher beschriebenen Effekt erklären, dass die

Moleküle bei der Umschaltung vom der *cis*- in die *trans*-Konformation zusätzliche Arbeit gegen das relaxierte Polymer verrichten müssen, um die Konformationsänderung durchführen zu können. Bei höheren Konzentrationen mit statistisch verteilten Molekülen müssen die Moleküle das Polymer teilweise in entgegengesetzte Richtungen "verschieben", was zu einer nochmals erhöhten Umschaltdauer führt, was den Anstieg der Schaltzeiten mit steigender Molekülkonzentration erklären kann.

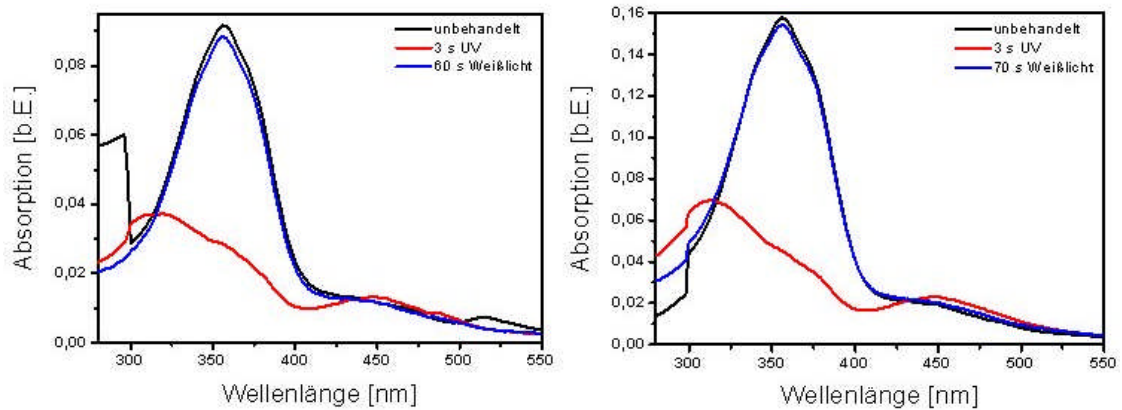


Abbildung 7.9 Zeitabhängiges Schalten von Azobenzol-3 in PMMA-2 mit unterschiedlichen Volumenanteilen. Links: 20 w% Azobenzol-3, rechts 60 w% Azobenzol-3.

Um den zeitlichen Verlauf der Isomerisation noch einmal zu verdeutlichen, sind in Abbildung 7.10 die Intensitätsänderungen des *trans*-Absorptionspeaks noch einmal gegen die Zeit aufgetragen. Man kann sehr gut erkennen, dass auch in diesem System die Isomerisationsänderung von *trans* zu *cis* ebenso wie die Rückisomerisation einem exponentiellen Verlauf folgt.

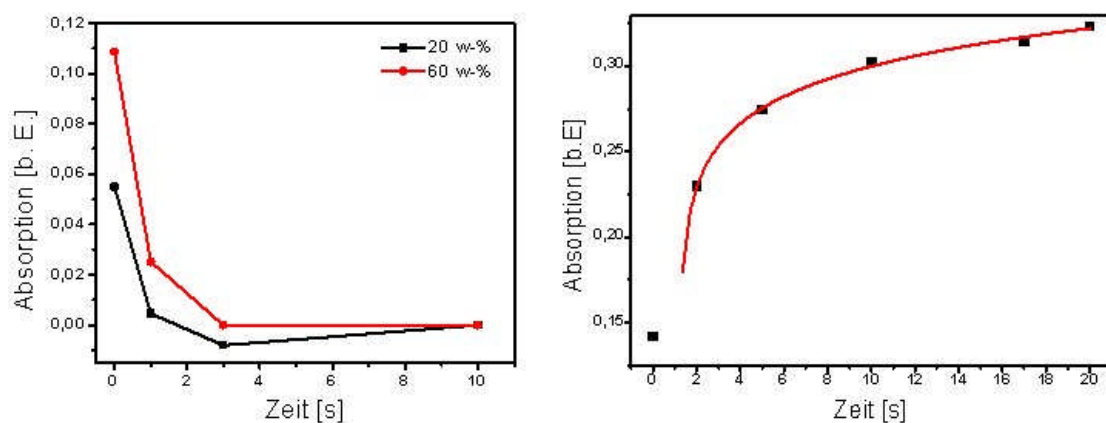


Abbildung 7.10 Zeitabhängigkeit der Konformitätsänderung von *trans* zu *cis* für Komposite bestehend aus 20 und 60 w% Azobenzol-3 in PMMA-2 (links) und von *cis* zu *trans* für ein Komposit aus 40 w% Azobenzol-3 in PMMA-2 (rechts).

Aus der linken Abbildung ist ersichtlich, dass die Umschaltdauer durch UV- Licht bei den untersuchten Schichtdicken und Azobenzolmolekülkonzentration nahezu

unabhängig von der Molekülkonzentration im Komposit ist. Dies bestätigt die Annahme, dass nach der Umschaltung in die *cis*-Konformation die Polymermatrix einen stärkeren Einfluss auf das Schaltverhalten ausübt als vorher. Dies kann durch Relaxationsprozesse des Polymers um nun nicht mehr lineare (*trans*-Isomer) sondern verstärkt dreidimensionale (*cis*-Isomer) Moleküle erklärt werden. Vergleicht man die Umschaltzeiten von Azobenzol-2 und Azobenzol-3 miteinander, so kann man sagen, dass die Schaltzeiten sich nur geringfügig voneinander unterscheiden. Dies gilt ebenfalls für den Vergleich der Isomerisationbewegung vom *cis*- in den *trans*-Zustand. Auch hier haben die Umschaltzeiten für das selbe Matrixpolymer eine vergleichbare Größenordnung. Für die Isomerisationsvorgänge unter UV-Licht ist dies nicht weiter überraschend, da die verwendeten Lampen nahezu dieselbe Intensität aufweisen. Zwar ist die Leistung der Handlampe um eine Größenordnung höher als die der monochromatisierten Quelle in der optischen Bank, allerdings ist die Bandbreite der Handlampe auch deutlich größer, was im Endeffekt zu einer vergleichbaren Anzahl an Photonen führt. Anders ist dies für die Bestrahlung mit sichtbarem Licht. Hier ist die Anzahl der Photonen der benötigten Wellenlänge für die Lichtquelle der optischen Bank deutlich höher einzuschätzen als für die Schwanenhalslampe. Folglich sollte ein stärkerer Effekt, bzw. eine beschleunigte Umschaltung die Folge sein. Das dies nicht der Fall ist lässt darauf schließen, dass der Einfluss der Polymermatrix auf das Zeitverhalten der Isomerisation größer ist als der Effekt der zur Verfügung stehenden Anzahl an Photonen. Diese Aussage gilt allerdings nur für einen bestimmten Unterschied der zur Verfügung stehenden Photonen, denn auch für dieses System gilt, dass die angegebenen Zeiten für die Umschaltgeschwindigkeiten nur für die verwendete Lampe gelten. Eine deutlich geänderte Intensität der Umschaltwellenlänge (zum Beispiel durch die Verwendung von Laserlicht) würde sich direkt auf die Schaltzeiten auswirken.

7.1.3 Thermisches Verdampfen von Chromophoren

Ein weiterer Ansatz zur Erzeugung der organischen Komposite bestand darin, die Chromophore zusammen mit dem Matrixpolymer durch thermisches Verdampfen auf dem Substrat direkt aus der Gasphase abzuscheiden. Hierfür wurde zum einen der Ansatz gewählt, Azobenzol-2-Moleküle zusammen mit Nylon 6 aus unabhängigen Verdampfern simultan zu verdampfen, um einen Dünnsfilm zu erhalten, in welchem die Chromophore homogen verteilt sind. Ziel dieser Art der Abscheidung war es, die Konzentration der Chromophore im Polymer erhöhen zu können, ohne dass es zu einer Kristallisation der Moleküle kommt. Des Weiteren sollte dadurch geprüft werden, ob diese Art der Abscheidung generell möglich ist, um später Komposite herstellen zu können, in welchen Metallcluster dreidimensional im Gemisch aus Polymer und Chromophoren verteilt sind. Zum anderen wurden die Chromophore auf bereits

vorher durch *Spin-Coating* hergestellte PMMA-2-Filme aufgedampft und später durch Tempern mit dem Polymer vermischt. Dieser zweite Ansatz sollte dazu dienen, die Konzentration der Chromophore an der Oberfläche zu erhöhen, um den Effekt auf die auf der Oberfläche abzuscheidenden Goldclusternetzwerke für spätere elektrische Messungen zu erhöhen.

Zunächst soll hier die zweite Variante besprochen werden, bei welcher Azobenzol-2-Moleküle auf eine PMMA-Schicht aufgedampft werden. Während des Aufdampfprozesses wurde das Substrat rotiert, um eine isotrope Verteilung der Chromophore auf der Oberfläche zu gewährleisten. Abbildung 7.11 zeigt das Absorptionsspektrum einer 21 nm dicken Azobenzol-2-Schicht auf einer PMMA-2-Schicht. Abgebildet sind die Spektren für die Probe nach der Herstellung und nach einem Tempersschritt von 91 °C für 20 Minuten. Bei der unbehandelten Probe kann man keinen ausgebildeten Peak im Absorptionsspektrum erkennen. Vielmehr ist eine ausgeprägte Schulter zu erkennen, die mit sinkenden Wellenlängen weiter ansteigt. Nach dem Tempern allerdings lässt sich ein Absorptionspeak erkennen. Der Peak hat eine breite, steile zu höheren Wellenlängen hin abfallende Flanke und liegt bei einem Maximum von 350 nm. Vergleicht man diesen Peak mit den Absorptionspeaks der aufgeschleuderten Filme lässt sich sagen, dass der Peak weniger deutlich ausgeprägt ist, bzw. dass ein stärkeres Hintergrundsignal bei den aufgedampften Filmen zu erkennen ist als bei den nasschemisch abgeschiedenen.

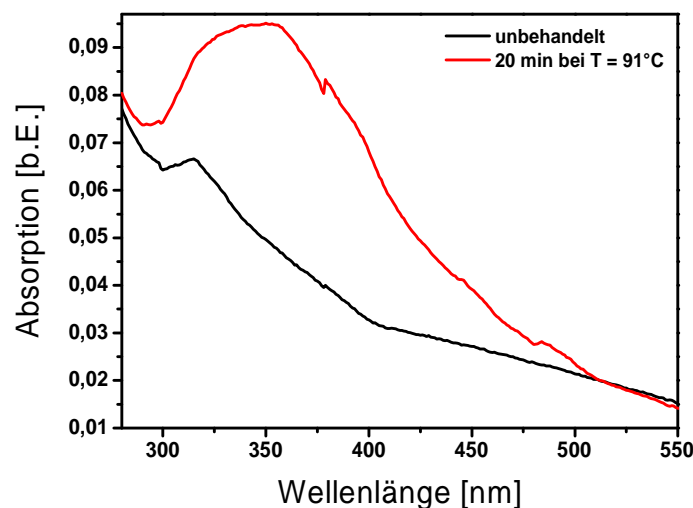


Abbildung 7.11 Absorptionsspektrum von 21 nm Azobenzol-2 auf PMMA-2. Gezeigt ist das Verhalten direkt nach der Herstellung und nach einem Tempersschritt von 20 min bei 91 °C.

Dass das Absorptionsspektrum vor dem Tempern keinen Peak aufweist, lässt sich darauf zurückführen, dass eine reine Azobenzol-2-Schicht auf der Oberfläche nahezu vollständig kristallisiert. Da keine Vorzugsrichtung der Kristalle vorliegt, bildet sich, wie bereits beschrieben, eine breite Schulter anstatt eines klaren Absorptionspeaks aus. Dabei ist zu beachten, dass die Kristalle nicht die gesamte Oberfläche bedecken,

sondern als bis zu 300 nm dicke Kristalle auf der Oberfläche verteilt sind. Das nach der Temperaturbehandlung ein deutlicher Absorptionspeak vorliegt, lässt sich dadurch erklären, dass beim Tempern im Bereich der Verdampfungstemperatur des Azobenzolmoleküls einzelne Moleküle den Kristallverbund verlassen können und sich in den Zwischenräumen zwischen den Kristallen auf dem Polymer anlagern. Ebenfalls möglich ist, dass die einzelnen Moleküle zu einem gewissen Grad in das Polymer eindiffundieren und sich im oberflächennahen Bereich niederlassen. Diese These lässt sich durch Untersuchungen der Filme mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie stützen. XPS-Messungen vor und nach dem Tempern zeigen einen Anstieg des Stickstoffsignals. Dies lässt sich auf den oben beschriebenen Effekt zurückführen, dass beim Heizen Moleküle den Kristallverbund verlassen und sich auf der noch freien Polymeroberfläche anlagern. Dies führt zu einer großflächigeren Verteilung der Moleküle auf der Polymeroberfläche, was durch die oberflächensensitive XPS-Analyse gemessen werden kann. Dies bedeutet, dass durch thermisches Verdampfen Azobenzol-2-Moleküle auf einem Polymersubstrat abgeschieden werden können, welche durch eine entsprechende Temperaturbehandlung auch ein Schaltverhalten zeigen.

Nachdem diese prinzipielle Möglichkeit festgestellt wurde, wurde das Schaltverhalten der so gewonnenen Komposite im Vergleich zu den nasschemisch hergestellten Kompositen untersucht. Abbildung 7.12 zeigt das Schaltverhalten der Komposite nach dem Tempern unter UV- und Weißlichtbestrahlung. Es ist zu erkennen, dass die nach dem Tempern stark ausgeprägte Absorptionsbande der in der *trans*-Konformation vorliegenden Moleküle durch die Bestrahlung mit UV-Licht wie erwartet deutlich abnimmt. Allerdings lässt sich auch nach mehreren Minuten der Weißlichtbestrahlung der Ausgangszustand nicht wieder herstellen. Es bildet sich nach der Bestrahlung mit Weißlicht zwar wieder ein Peak aus, aber dieser ist gegenüber dem Ausgangszustand deutlich abgeschwächt. Dies könnte bedeuten, dass einige der durch das Tempern frei gewordenen Moleküle nach der UV-Bestrahlung wieder in den Kristallverbund zurückkehren, was dem thermodynamisch stabileren Zustand für die Moleküle bedeuten würde.

Zusammenfassend lässt sich zu den zu diesem Zeitpunkt durchgeführten Messungen sagen, dass die durch thermisches Verdampfen von reinen Azobenzolmolekülschichten auf PMMA erzeugten Komposite keine so guten Schalteigenschaften aufweisen wie die durch *Spin-Coating* hergestellten Filme. Da das Herstellungsverfahren durch das thermische Verdampfen zudem noch deutlich aufwendiger und teurer ist als das *Spin-Coating*, wurde auf weitere Untersuchungen an den durch thermisches Verdampfen hergestellten Kompositen verzichtet.

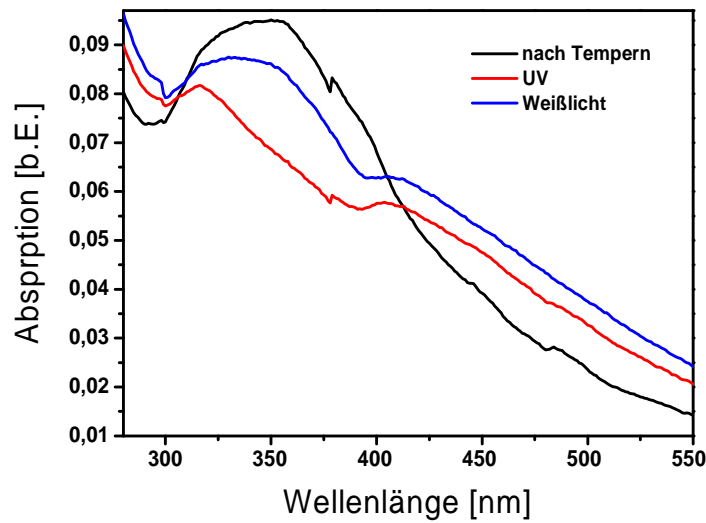


Abbildung 7.12 Änderung im Absorptionsverhalten von auf PMMA-2 aufgedampften Azobenzol-2 durch die Bestrahlung mit UV- und Weißlicht nach Temperung.

Die zweite Variante der Gasphasenabscheidung der Azobenzolmoleküle hatte zum Ziel eine homogene Verteilung der Chromophore in einem dreidimensionalen Komposit herzustellen. Dies ist vergleichbar mit den Schichten, welche durch *Spin-Coating* hergestellt wurden, hätte aber den Vorteil, dass man bei dieser Variante durch zusätzliches Verdampfen von Metallen ein Metall-Polymer-Chromophor-Nanokomposit erhielte, bei dem die Metallcluster nicht nur auf der Oberfläche vorliegen, sondern homogen im Komposit verteilt sind. Zur Herstellung der Schichten aus Polymer und Azobenzol-2-Molekülen wurde als Polymer Nylon-6 verwendet, da für dieses Polymer schon Erfahrungen über die Eignung zum thermischen Verdampfen in der Arbeitsgruppe bestanden. Das Nylon-6 repolymerisiert aus der Gasphase auf der Substratoberfläche zurück zu einem Polymer, mit nahezu identischen physikalischen und chemischen Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial [Wang2005]. Zur Herstellung der organischen Dünnschichten wurden das Polymer und die Azobenzolmoleküle simultan aus zwei unabhängigen Verdampfern heraus abgeschieden. Auch bei diesen Versuchen wurde das Substrat rotiert, um einen Gradienten des Chromophoranteils im Komposit zu verhindern.

Um die Schichten mit den nasschemisch hergestellten Proben vergleichen zu können, wurden Filme mit einem Anteil von ungefähr 25 w% Azobenzol-2-Anteilen hergestellt. Die Schichtdicke der Proben lag zwischen 30 und 35 nm und somit in einem Bereich der gleichen Größenordnung wie die durch *Spin-Coating* hergestellten Filme. Sowohl die Schichtdicke, als auch die Volumenanteile von Chromophoren und Polymer wurden dabei durch zwei unabhängige, kalibrierte Quarzmikrowaagen gemessen. Zur Charakterisierung des Schaltverhaltens wurden wieder

Absorptionsmessung mittels UV-Vis-Spektroskopie aufgenommen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7.13 zusammengefasst und zeigen das generelle Verhalten der Komposite unter UV- und Weißlichtbestrahlung.

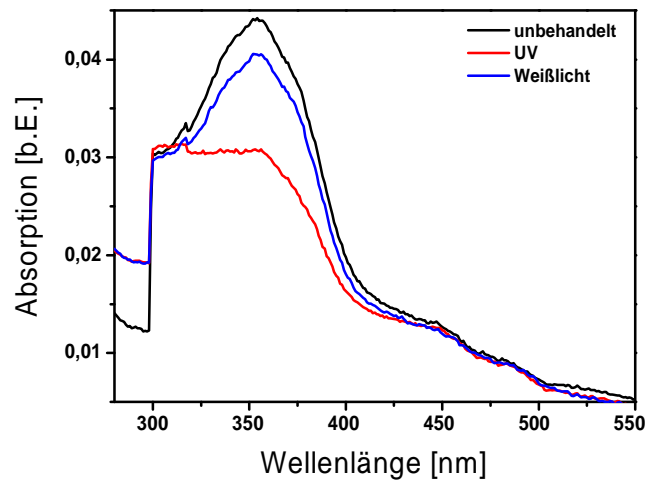


Abbildung 7.13 Absorptionsspektren der simultan verdampften Schichten aus Nylon-6 und Azobenzol-2. Gezeigt ist das Spektrum nach der Abscheidung, sowie nach UV- und Weißlichtbestrahlung.

Dem Graph ist zu entnehmen, dass nach der Herstellung dieser Komposite ein deutlicher Absorptionspeak zu erkennen ist. Die Position des Peaks stimmt mit der überein, welche auch bei den durch *Spin-Coating* hergestellten Filmen detektiert wurde. Demzufolge kann der Peak eindeutig der *trans*-Konformation des Azobenzol-2 Moleküls zugeordnet werden. Auch im Schaltverhalten der Komposite zeigt sich kein wesentlicher Unterschied zwischen den Nylon-6-Azobenzol-2-Kompositen und den PMMA-Azobenzol-2-Kompositen. Nach 3 Sekunden unter UV-Beleuchtung ist der Umschaltvorgang vom *trans*- in den *cis*-Zustand abgeschlossen und nach einer Minute Bestrahlung mit Weißlicht ist das Maximum der Rückschaltung erreicht. Es ist zu erkennen, dass keine komplette Rückisomerisierung stattgefunden hat, sondern ein Teil der Chromophore trotz Anregung durch Weißlicht im *cis*-Zustand verbleibt. Auch hier ist der wahrscheinlichste Grund für die unvollständige Rückschaltung eine Behinderung der Molekülbeweglichkeit durch das Polymer.

Auch die zeitliche Abhängigkeit des Umschaltvorgangs unter UV-Licht, welche in Abbildung 7.14 für die Bestrahlung mit der UV-Handlampe gezeigt ist, unterscheidet sich nicht wesentlich von den nasschemisch hergestellten Proben. Die Zeitkonstante der exponentiellen Näherung beträgt hierbei 0,6 Sekunden und liegt damit im selben Bereich wie die Proben aus PMMA-2 mit Azobenzol-2. Dies ist auf den ersten Blick überraschend, da keine vollständige Rückschaltung der Moleküle durch Bestrahlung mit der Schwanenhalslampe möglich war. Dies entspräche eher dem Verhalten der Moleküle in PMMA-1. Allerdings kann durch die niedrige Glasübergangstemperatur des Nylon-6 durch die lokale Erwärmung bei der

Bestrahlung mit dem höher energetischen UV-Licht schon eine leichte Erweichung des Polymers hervorgerufen werden, was das Schalten der Moleküle erleichtert, was zu den herabgesetzten Schaltzeiten führen kann. Das Rückschaltverhalten unterscheidet sich im zeitlichen Verlauf anscheinend nicht deutlich von den nasschemischen Proben. Auch hier ist das Maximum des Umschaltens nach 60 bis 70 Sekunden mit der Schwanenhalslampe erreicht.

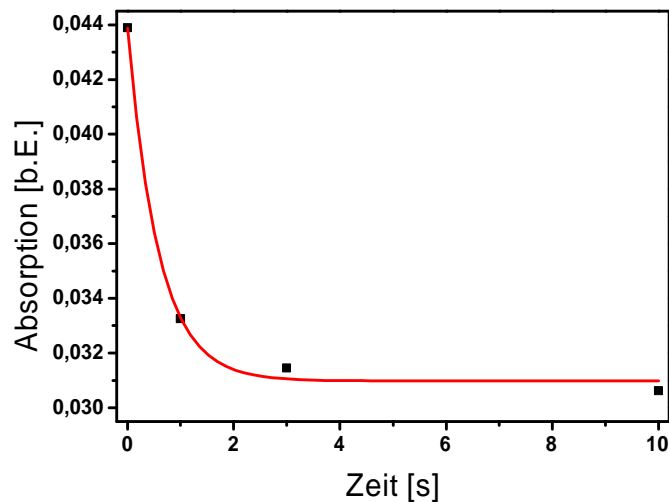


Abbildung 7.14 Zeitlicher Verlauf der *trans-cis*-Isomerisierung in einem Komposit aus simultan verdampftem Nylon-6 und Azobenzol-2 mit ca. 25 w% Chromophoranteil.

Aus den hier gezeigten Ergebnissen lässt sich also sagen, dass die Gasphasenabscheidung der Komposite möglich ist, und auch keine großen Unterschiede im Verhalten gegenüber den nasschemisch hergestellten Proben festgestellt werden können. Die Moleküle liegen also verteilt in der Polymermatrix vor und lassen sich durch die Bestrahlung mit Licht der entsprechenden Wellenlängen zwischen den Konformationen hin und her schalten.

Durch den deutlich höheren Materialaufwand sowie die deutlich langwierigeren und teureren Produktionsmethoden der durch Gasphasenabscheidung hergestellten Komposite ist allerdings die Herstellung der rein organischen Komposite durch dieses Verfahren nicht zu empfehlen, da keine Verbesserungen der Eigenschaften beobachtet werden konnten. Allerdings hat das Verfahren einen deutlichen Vorteil, wenn zu den organischen Bestandteilen des Komposites auch Metallnanocluster im gesamten Probenvolumen verteilt werden sollen. Durch das zusätzliche Verdampfen von Metall aus einem unabhängigen Verdampfer kann so ein homogenes dreidimensionales Komposit hergestellt werden, bei welchem die Füllmenge des Metalls durch Regelung der Abscheideraten sehr genau eingestellt werden kann. Näheres dazu wird in Kapitel 7.4.2 zu den elektrischen Eigenschaften der Nanokomposite beschrieben.

7.2 Einfluss der Metallcluster auf die optischen Eigenschaften

Aufbauend auf den soeben dargestellten Ergebnissen, wurde nun untersucht, inwieweit zusätzlich zu den organischen Materialien auf der Oberfläche aufgebrachte Goldnanocluster die Schalteigenschaften beeinflussen. Durch die Zugabe von Goldclustern soll, ähnlich wie bei den zu Anfang beschriebenen Gassensoren, eine Sensorschicht hergestellt werden, welche mit einer Änderung des elektrischen Widerstandes auf eine Änderung der Konformation der Moleküle reagiert. Dazu muss, analog zu den Sensoren, eine Metallschicht nahe der Perkolationschwelle abgeschieden werden, welche ein entsprechend großes Signal durch die vergleichsweise geringe Ausdehnung des Komposits durch die Konformationsänderung der Azobenzolmoleküle hervorruft. Der Herstellungsprozess dieser Schichten verlief analog zu denen der Gassensoren, d.h. es wurde Gold durch thermisches Verdampfen auf die Schicht aufgebracht, während die Änderung des Widerstandes an der Probenoberfläche *in-situ* gemessen wurde.

Zunächst musste nach der Herstellung der Goldclusterschichten herausgefunden werden, ob die Goldcluster selbst Einfluss auf das Schaltverhalten der Azobenzolmoleküle in der Polymermatrix haben. Dafür musste zunächst wieder die Morphologie der Clusterfilme auf der organischen Schicht in Zusammenhang mit der abgeschiedenen Goldmenge untersucht werden, um neben den elektrischen Signalen die Perkolationschwelle genauer definieren zu können. Im Anschluss daran wurden die oben gezeigten Versuche der rein organischen Schichten wiederholt, um zu sehen, ob die Metallcluster einen Einfluss auf das Schaltverhalten ausüben.

Abbildung 7.15 zeigt die Änderung des Widerstandes auf einem Komposit aus 20 w% Azobenzol-2 in PMMA-2 mit zunehmender Goldmenge im Vergleich zu reinem PMMA-2.

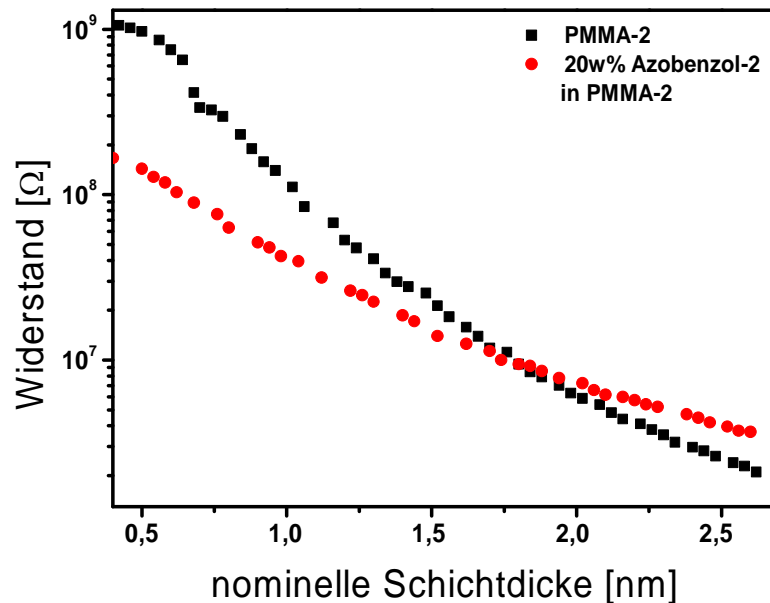


Abbildung 7.15 Änderung des Widerstandes mit steigender nomineller Goldschichtdicke für reines PMMA-2 und 20 w% Azobenzol-2 in PMMA-2.

Gezeigt sind die Kurven für PMMA-2 und PMMA-2 in welchem 20 w%- Azobenzol-2 gelöst sind. Die unterschiedlichen Anfangswerte des Widerstandes beruhen hierbei darauf, dass die verwendeten Masken, durch welche die Kontakte auf das Substrat aufgebracht worden sind, nicht immer gleichförmige Kontakte ergaben. Je nach Kammerdruck und Anpressdruck der Sputtermasken ergaben sich leicht unterschiedliche Kontaktbreiten, welche zu den unterschiedlichen Anfangswerten führten. In den für die späteren Anwendungen relevanten Bereichen des Widerstandes bzw. der Bedeckung mit Gold sind kaum noch Unterschiede zu detektieren.

Dies bedeutet, dass das Lösen von Azobenzolmolekülen in der Polymermatrix keinen relevanten Unterschied für das Clusterwachstum hat. Dies lässt sich dadurch begründen, dass auch die Moleküle, ähnlich wie das Polymer, im Vergleich zu dem aufgedampften Metall eine deutlich geringere Oberflächenenergie haben, so dass die Goldatome weiter dazu tendieren, als Cluster auf dem Film aufzuwachsen. Weiterhin ist die Defektdichte an der Oberfläche das Maß für das Clusterwachstum, welche anscheinend durch die Azobenzolmoleküle nicht nennenswert beeinflusst wird. Ab einer Goldbedeckung von 1,6 nm ist dann der Clusterfilm ausschlaggebend für den Stromfluss. Hier überlagern sich die Kurven aus Abbildung 7.15, da ab diesem Zeitpunkt der Tunnelstrom durch die Cluster den geringsten Widerstand aufweist, und somit die leicht unterschiedlichen Kontaktgeometrien nicht mehr ins Gewicht fallen. Bei einer nominellen Goldbedeckung von 2 nm lässt sich ein spezifischer Widerstand der Komposite von $1 \cdot 10^{-2} \Omega m$ errechnen, welcher sich um sechs Größenordnungen von dem für einen massiven Goldfilm ($\rho = 2,44 \cdot 10^{-8} \Omega m$) unterscheidet. Dabei muss berücksichtigt werden, dass der berechnete Wert für die Komposite ein

Näherungswert ist, da die Kontaktfläche nur näherungsweise über die nominelle Schichtdicke bestimmt werden konnte. Weiterhin wurde untersucht, ob eine Erhöhung des prozentualen Anteil der Azobenzolmoleküle sich auf das Clusterwachstum auswirkt. Für diese Untersuchungen wurde Azobenzol-3 verwendet, da dieses sich auch in hohen Konzentrationen ohne Kristallisation mit dem Polymer mischen lässt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 7.16 zusammengefasst. Es lässt sich deutlich erkennen, dass der prozentuale Anteil der photoschaltbaren Moleküle keinen Einfluss auf die Änderung des elektrischen Widerstandes mit steigender Goldbedeckung ausübt.

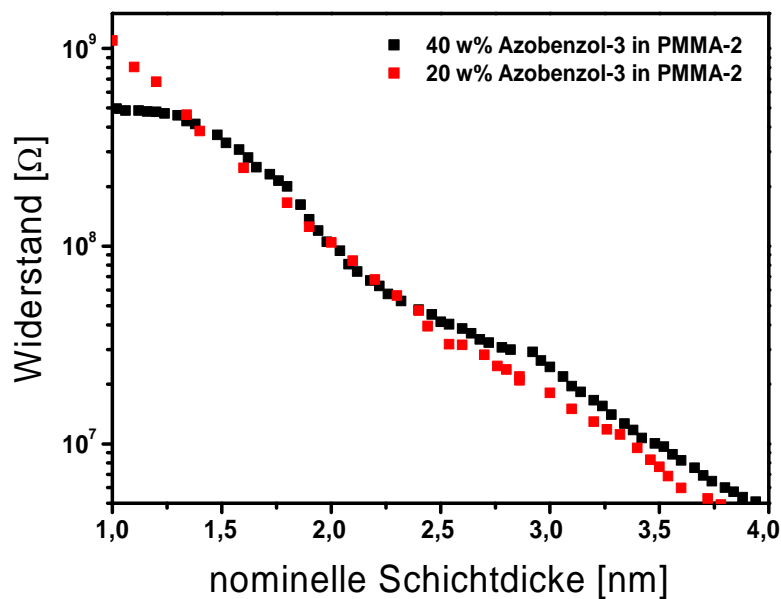


Abbildung 7.16 Abhängigkeit vom Chromophoranteil der Komposite für die Änderung des elektrischen Widerstandes mit steigender nomineller Goldschichtdicke.

Nachdem das Clusterwachstum des Golds auf den Kompositoberflächen und die Morphologie der Cluster untersucht wurden, musste geklärt werden, ob die Bedeckung mit Gold einen Einfluss auf das Schaltverhalten der Moleküle ausübt oder nicht. Dafür wurde, wie vorher beschrieben, zunächst ein UV-Vis-Absorptionsspektrum der Komposite direkt nach der Bedeckung mit Gold aufgenommen. Danach wurde die Probe mit p-polarisiertem UV-Licht der Wellenlänge 350 nm bestrahlt, wieder ein Absorptionsspektrum aufgenommen, und danach die Probe mit ebenfalls p-polarisiertem Licht der Wellenlänge 450 nm bestrahlt, um zu sehen, ob die Änderungen im Spektrum reversibel sind. Das Ergebnis dieser Messungen für PMMA-2 und Azobenzol-2 mit einer nominellen Bedeckung von 1 nm Gold ist in Abbildung 7.17 gezeigt.

Man kann erkennen, dass das Spektrum zusätzlich zu den beiden Absorptionspeaks des Azobenzols einen weiteren Peak oberhalb von 500 nm aufweist. Dieser Peak ist der Plasmonenresonanz der Goldcluster zuzuordnen (siehe Kapitel

2.8). Die Position dieses Peaks ist nicht fest, sondern verschiebt sich mit Änderung der Clustergröße, des Clusterabstandes und der Dielektrizitätskonstante der Matrix, in welcher die Cluster vorliegen. Demzufolge ist eine genaue Zuordnung der Clustergröße über die Position des Resonanzpeaks theoretisch möglich [Kreibig1995], durch die hohe Anzahl an Faktoren, welche die Position beeinflussen aber sehr kompliziert und zeitaufwändig. Aus diesem Grund wurde die Peakposition lediglich zur Abschätzung der Clustergröße verwendet, welche dann durch Messungen mit dem TEM verifiziert wurden. Wichtiger für diese Arbeit ist, dass die generelle Schaltung der Moleküle auch in den goldbedeckten Proben weiterhin möglich ist. Nach Bestrahlung mit UV-Licht der Wellenlänge 350 nm fällt der *trans*-Peak stark ab, und der *cis*-Peak hebt sich deutlich vom Untergrund ab. Dieser Effekt kann durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 450 nm umgekehrt werden.

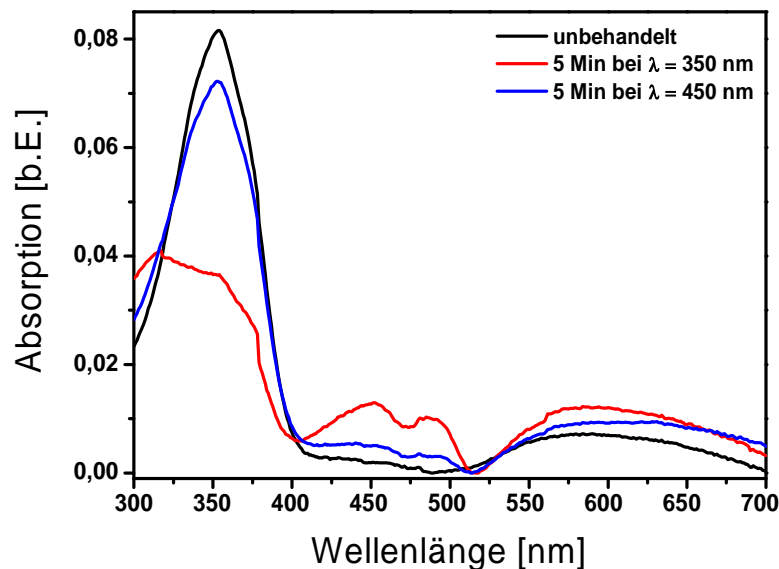


Abbildung 7.17 Absorptionsspektren für eine 80 nm dicken Kompositfilm aus PMMA-2 mit 20 w% Azobenzol-2 und einer nominellen Bedeckung von 1 nm Gold. Gezeigt sind die Spektren für die unbehandelte Probe, die Probe nach Bestrahlung mit p-polarisiertem Licht der Wellenlänge 350 nm und die Probe nach Bestrahlung mit p-polarisiertem Licht der Wellenlänge 450 nm.

Auffällig ist allerdings, dass die Schaltzeiten, besonders für das Schalten vom *cis*- in den *trans*-Zustand deutlich erhöht sind. Wie der Abbildung 7.17 zu entnehmen ist, ist selbst nach 5 Minuten Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 450 nm noch keine vollständige Rückschaltung in die *trans*-Konformation vonstatten gegangen. Die gezeigte Bestrahlungsdauer von 5 Minuten UV-Licht wurde aus Einfachheitsgründen für die Durchführung der Versuche verwendet. Die maximale Umschaltung war allerdings schon nach 3 Minuten erreicht. Beide Schaltzeiten sind also durch die Bedeckung mit Gold deutlich angehoben worden, was sich nachteilig auf spätere Anwendungsmöglichkeiten der Komposite auswirkt. Der Grund für die Erhöhung der

Schaltzeiten kann dabei zum einen in einer möglichen Wechselwirkung zwischen den Metallclustern und der organischen Matrix liegen, zum anderen ist es aber auch denkbar, dass durch die Plasmonenresonanz der Metallcluster weniger Photonen für den Umschaltprozess zur Verfügung stehen, was sich direkt in einer Erhöhung der Umschaltdauer niederschlagen würde. Eine dritte Möglichkeit ist, dass die Moleküle durch die Metallcluster sterisch behindert werden, und somit eine Konformationsänderung nur deutlich erschwert vonstatten gehen kann.

7.2.1 Einfluss von Chrom auf die Clustermorphologie und das Perkolationsverhalten

Um den Anstieg der Schaltzeiten aufgrund dieses dritten Effektes auf ein Minimum zu reduzieren, war es ein Ansatz, die Morphologie der Goldcluster dahingehend zu beeinflussen, dass kleinere Cluster in einer höheren Dichte auf dem Substrat abgeschieden werden. Kleinere Cluster sollen dazu führen, dass durch die geringere Masse und das kleinere Volumen der Cluster, welche an den Azobenzolmolekülen angelagert sind, die Isomerisation der Moleküle weniger stark behindert wird. Um diese Morphologieänderung hervorzurufen, wurde vor der Deposition der Goldcluster zunächst Chrom als Wachstumsinitiator auf die organische Schicht aufgedampft. Das hochreaktive Chrom lagert sich auf der Oberfläche an und dient danach dem Gold als Wachstumszentrum. Dadurch sollte eine feinere Verteilung der Goldcluster erzielt werden. Die Ergebnisse dieser Behandlungen sind durch TEM- Hellfeldaufnahmen untersucht worden und in Abbildung 7.18 beispielhaft für ein PMMA-1-Substrat mit einer Bedeckung von nominell 1,2 nm Gold gezeigt. Man kann deutlich erkennen, dass durch die vorherige Abscheidung von nominell 0,04 nm Chrom eine deutliche Reduzierung der Clustergröße erzielt wurde, welche sich auch in einer höheren Clusterdichte widerspiegelt. Durch die höhere Clusterdichte verkürzen sich die mittleren Clusterabstände schneller als bei größeren Clustern, so dass eine Verringerung der benötigten nominellen Goldmenge für einen vergleichbaren Widerstandswert zu erwarten ist.

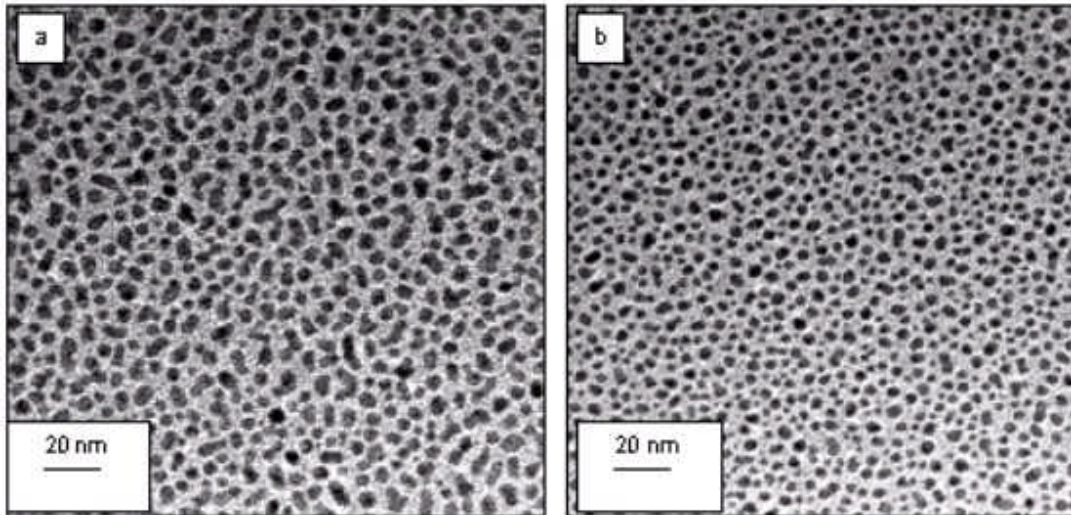


Abbildung 7.18 TEM-Hellfeldaufnahmen von nominell 1,2 nm Gold auf PMMA-1. a) ohne Chrom und b) mit 0,04 nm aufgedampftem Chrom vor der Bedampfung mit Gold.

In-situ Messungen der Widerstandsänderung mit steigender Goldbelegung bestätigen diese Vermutung (siehe Abbildung 7.19). Man erkennt deutlich eine nahezu parallele Verschiebung der Kurve um etwa 0,5 nm auf der Achse der nominellen Goldschichtdicke. Durch die Vorbehandlung mit etwa 0,1 Monolagen Chrom lässt sich also auf PMMA mit hohem Molekulargewicht (PMMA-1) eine Reduzierung der benötigten Goldmenge erreichen.

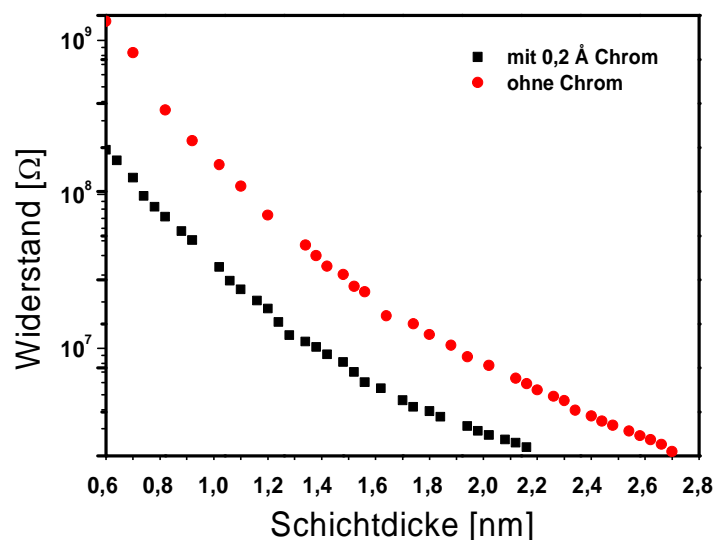


Abbildung 7.19 Änderung des Widerstandsabfalls mit steigender nomineller Goldschichtdicke auf PMMA-1 durch vorheriges Bedampfen mit Chrom.

Wiederholt man diese Versuche für PMMA mit niedrigem Molekulargewicht (PMMA-2) so erkennt man ebenfalls eine Verschiebung der Kurve in Abbildung 7.20. Allerdings ist diese Verschiebung zum einen geringer als für das andere Polymer und

entgegen den Erwartungen ist die Kurve durch die Chromvorbehandlung in Richtung höherer Goldmengen verschoben.

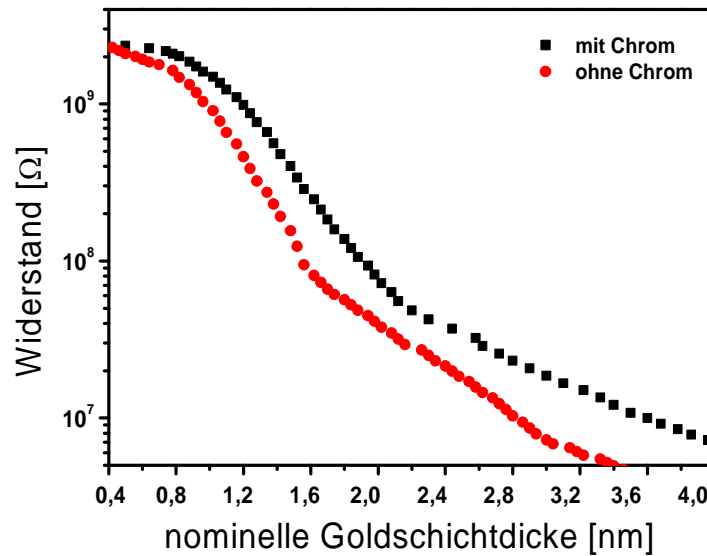


Abbildung 7.20 Änderung des Widerstandsabfalls mit steigender nomineller Goldschichtdicke auf PMMA-2 durch vorheriges Bedampfen mit Chrom.

Erklären lässt sich dieses unerwartete Verhalten durch das Polymersubstrat. Bei Polymeren mit geringem Molekulargewicht kommt es zu einer Segregation von Kettenenden an der Oberfläche [Mayes1994], um die Grenzflächenenergie zu minimieren. Dadurch wird die Oberflächenglastemperatur des Polymers herabgesetzt. Ein weiterer reduzierender Faktor für die Glastemperatur ist das geringe Molekulargewicht, so dass in Summe eine starke Reduktion der Oberflächenglastemperatur des PMMA-2 verglichen mit dem PMMA-1 vorliegt. Da beim thermischen Verdampfen von Chrom Temperaturen von bis zu 50 °C auf der Polymeroberfläche herrschen, kann es passieren, dass die Oberflächenglastemperatur überschritten wird und so auftreffende Chromatome direkt in das Polymer eindiffundieren, bzw. dass an reaktiven Kettenenden angelagerte Chromatome durch eine Rotation der Kettenenden in das Volumen des Polymers eingebracht werden.

Die treibende Kraft hinter diesen Prozessen ist die Minimierung der Oberflächenenergie, welche durch die hochenergetischen Metallatome gegenüber der Polymeroberfläche stark angehoben wird. Dadurch verringert sich die Anzahl der auf der Oberfläche des Polymers abgeschiedenen Wachstumszentren für das anschließend aufzudampfende Gold. Dies müsste allerdings immer noch zu einer Erhöhung der Clusterdichte führen, allerdings weniger ausgeprägt als bei den Versuchen mit PMMA-1. Dass dies hier nicht der Fall ist, liegt wahrscheinlich daran, dass sich durch das Umklappen der Kettenenden, an welche sich Chromatome angelagert haben, die Anzahl reaktiver Stellen an der Oberfläche verringert, so dass nun nicht mehr so viele Anlagerungsstellen für das Gold zur Verfügung stehen. Es wird also die Bildung

stabiler Nukleationszentren für das Goldwachstum auf der Polymeroberfläche erschwert, was zu der beobachteten Verschiebung der Kurve in Abbildung 7.20 führen kann. Um diese These zu stützen, wurden XPS-Messungen durchgeführt, bei welchen die an der Oberfläche befindliche Chrommenge auf den beiden unterschiedlichen Polymer substraten untersucht wurden. Dafür wurden Proben hergestellt, welche mit nominell 0,1 nm Chrom bedampft wurden und diese dann vermessen. Um sinnvoll vergleichbare Messergebnisse zu erhalten, wurden die Signale für Chrom auf die C1s- Signale des Kohlenstoffs normiert. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Tabelle 7.1 wiedergegeben. Die in der letzten Spalte gezeigten Verhältnisse von Chrom zu Kohlenstoff stützen dabei die aufgestellte These, dass eine große Zahl der ankommenden Chromatome direkt in das Volumen der Polymerschicht eindiffundiert bzw. durch Kettenbewegungen in das Polymer eingebracht werden.

	Cr 2p _{3/2} [counts]	C 1s [counts]	Cr/C
PMMA (M _w : 35 kg/mol)	72531	146590	0,495
PMMA (M _w : 9,85 kg/mol)	52986	139009	0,381

Tabelle 7.1 Vergleich der Intensitätsverhältnisse von Chrom und Kohlenstoff nach Abscheidung von nominell 0,1 nm Chrom auf PMMA-1 und PMMA-2.

In vorigen Untersuchungen wurde bereits festgestellt, dass das hochmolekulare PMMA sich negativ auf das Schaltverhalten der Azobenzolmoleküle auswirkt. Demzufolge ist der Einsatz dieses Polymers für die photoschaltbaren Komposite nicht zu empfehlen. Durch die eben gezeigten Untersuchungen wurde nun festgestellt, dass durch die Vorbehandlung mit Chrom die benötigte Goldmenge für das Erreichen einer sinnvollen Leitfähigkeit für Komposite mit PMMA-2 sogar noch heraufgesetzt wird. Aus diesem Grund wurde im weiteren Verlauf dieser Arbeit auf den Einsatz von Chrom verzichtet, da durch den zeitaufwändigen Prozess nicht nur keine Verbesserung der Schalteigenschaften erzielt werden konnte, sondern diese sogar noch verschlechtert wurden.

7.2.2 Einfluss des Isomerisationszustandes der Chromophore auf die Goldadsorption

Ein weiterer Ansatz zur Modifizierung der Clustermorphologie war es, die organischen Dünnschichten vor der Beschichtung mit Gold mit UV-Licht zu bestrahlen, um dadurch die Moleküle in den *cis*-Zustand zu überführen. Dadurch ändert sich die Dichte und die Permittivität des Filmes, was zu einer veränderten Oberflächenenergie führt. Hinzu kommt, dass durch den Isomerisationsprozess auch Polymerketten verschoben werden, was zu einer Änderung der inneren Spannungen

des Polymers führen kann. Aus der Kombination dieser beiden Effekte kann sich die Oberflächenenergie des Dünnsfilms so sehr verändern, dass es, je nach Isomerisationszustand, zu unterschiedlichen Wachstumsbedingungen für die Goldcluster kommen kann. Um diesen Einfluss zu überprüfen wurden jeweils nominell 2 nm Gold auf ein unbehandeltes und ein für 3 Minuten mit UV-Licht aus der Spotlightlampe bestrahltes Substrat abgeschieden. Das Substrat bestand dabei aus PMMA-2 mit 60 w% Azobenzol-3. Die Morphologie der entstandenen Clusterfilme ist durch TEM-Hellfeldaufnahmen untersucht worden, welche in Abbildung 7.21 dargestellt sind.

Man erkennt deutlich, dass durch die Bestrahlung mit UV-Licht weniger Gold auf dem Substrat abgeschieden wurde und auch die Gleichmäßigkeit der Bedeckung abgenommen hat. Um den Unterschied im Bedeckungsgrad genauer zu bestimmen, wurden wieder XPS-Untersuchungen durchgeführt, bei welchen die Au-Signale, wiederum normiert auf das Kohlenstoffsignal, miteinander verglichen wurden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 7.2 zusammengefasst.

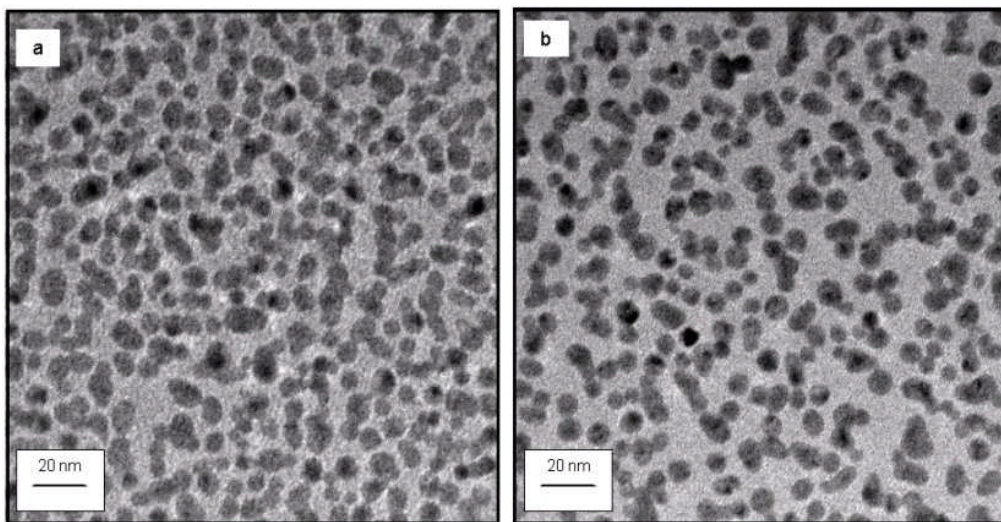


Abbildung 7.21 TEM-Hellfeldaufnahmen von nominell 2 nm Gold auf PMMA-2-Filmen mit 60 w% Azobenzol-3. a) Ohne Vorbehandlung, b) 3 Minuten UV-Bestrahlung vor dem Bedampfen mit Gold.

	Au 4f _{7/2} und 4f _{5/2} [counts]	C 1s [counts]	Au/C
Unbehandelt	107651	97940	1,099
3 Min. UV (Spotlightlampe)	71030	95441	0,744

Tabelle 7.2 Vergleich der Intensitätsverhältnisse von Gold und Kohlenstoff nach Abscheidung von nominell 2 nm Gold auf PMMA-2 vor und nach Bestrahlung mit UV-Licht für 3 Minuten.

Der Tabelle ist zu entnehmen, dass durch die vorherige Isomerisierung des Moleküls in den *cis*-Zustand die Bedeckung mit Gold um über 30 % abnimmt. Dies bedeutet

wiederum, dass mehr Gold abgeschieden werden muss, um die selbe Bedeckung zu erhalten wie bei den vorangegangenen Proben. Es lässt sich also festhalten, dass durch die Bestrahlung des Substrates mit UV-Licht eine Änderung der Goldadsorption an der Oberfläche hervorgerufen wird.

Durch die starke Abnahme der Goldbedeckung scheint es, dass die Oberflächenenergie des organischen Films durch das Umschalten noch einmal reduziert wurde, da dies zu einer noch größeren Energiedifferenz zwischen Oberfläche und Goldatomen führt, und somit eine Adsorption der Metallatome noch weiter erschwert wird. Dies widerspricht den bisherigen Veröffentlichungen zu diesem Thema, in welchen nachgewiesen wurde, dass sich die Oberflächenenergie durch das Schalten in den *cis*-Zustand erhöht, was zu einer besseren Benetzung der Oberfläche durch die Goldcluster führen müsste [Möller1998], [Siewierski1996]. Die Erhöhung der Oberflächenenergie im *cis*-Zustand ist dabei durch die Ausbildung von Dipolen während des Isomerisationsprozesses begründet, welche die Oberflächenenergie des organischen Dünnsfilms heraufsetzen würden. Dies hätte aber einen entgegengesetzten Effekt auf die Goldadsorption als sie hier beobachtet wurde. Da aber das System Polymer-Azobenzolmolekül immer das Energieminimum anstrebt, ist es wahrscheinlich, dass sich die Moleküle bei der Isomerisation von der Oberfläche weg in den Film drehen, um die hochenergetischen Dipole von der Oberfläche zu entfernen. Daraus folgt, dass nach dem Isomerisationsvorgang eine größere Fläche des Polymers (im Verhältnis zu den Azobenzolmolekülen) die Filmoberfläche bildet als zuvor, was zu einer generellen Abnahme der Oberflächenenergie führt, die das beschriebene Phänomen der geänderten Goldadsorption erklären kann. Eine Verstärkung dieses Effekts kann dadurch erreicht werden, dass durch das Umschalten der Moleküle das Polymer die Möglichkeit zur Relaxation bekommt, indem es die durch den Umschaltvorgang entstandenen Hohlräume ausfüllt. Dies steht in sehr guter Analogie zu den bereits getroffenen Aussagen zu den zeitlichen Verläufen der Isomerisierung vom *cis*- in den *trans*-Zustand, bei dem ebenfalls diese Relaxation als wahrscheinlichstes Hindernis der freien Rückisomerisierung angeführt ist. Die hier gezeigten Ergebnisse stützen also die bereits im Abschnitt 7.1.1 aufgestellte These. Dass diese Ergebnisse nicht mit denen der Literatur übereinstimmen lässt sich dabei dadurch erklären, dass hier die Moleküle nicht kovalent im Polymer gebunden sind, wie es bei den Veröffentlichungen der anderen Gruppen der Fall war. Dadurch haben die gelösten Moleküle die Möglichkeit von der Filmoberfläche in das Volumen zu sinken, was bei den Makromolekülen der anderen Gruppen nicht der Fall ist.

Im Rahmen der eben genannten XPS-Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Röntgenstrahlung, welche für die XPS-Messungen benötigt wird, auch Einfluss

auf den Isomerisationszustand der Azobenzolmoleküle ausübt. UV-Vis-Absorptionsmessungen haben gezeigt, dass mit UV- Licht bestrahlte Proben durch die bei den XPS-Messungen aufgenommenen Röntgenstrahlen wieder in den Ausgangszustand überführt wurden. Die zugehörigen Absorptionsspektren sind in Abbildung 7.22 gezeigt.

Wie aus der Abbildung ersichtlich ist, ist eine nahezu vollständige Rückschaltung der durch UV-Licht in den *cis*-Zustand überführten Moleküle durch eine 40 Sekunden andauernde Messung mittels XPS eingetreten. Die hier gezeigte Probe ist ein PMMA-2 Film mit 50 w% Azobenzol-3-Molekülen. Darauf abgeschieden wurde nominell 1 nm Gold. Der Grund für diese Rückschaltung ist darin zu sehen, dass durch die Röntgenstrahlung nicht nur Photoelektronen zur Messung angeregt werden, sondern im gesamten Anregungsvolumen auch Augerelektronen, Sekundärelektronen usw. angeregt werden, von denen einige auch die nötige Energie besitzen, um den Isomerisationsprozess anzuregen.

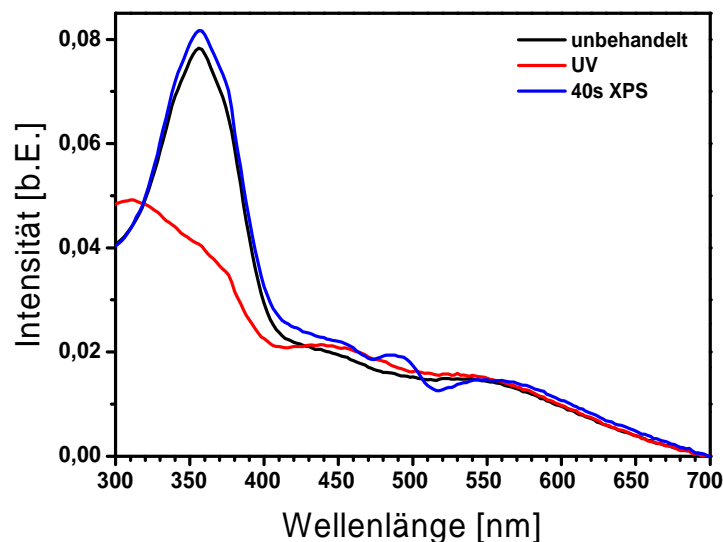


Abbildung 7.22 Einfluss der Röntgenstrahlung auf das Isomerisationsverhalten einer 50 w% Azobenzol-3 enthaltenden PMMA-2-Probe mit einer nominellen bedeckung von 1 nm Gold.

Genauere Messungen haben ergeben, dass bereits eine Messzeit von 1 s ausreicht, um die im *cis*-Isomerisationszustand vorliegenden Moleküle durch die K_{α} -Strahlung der verwendeten Aluminiumröntgenquelle in den *trans*-Zustand zu überführen. Dies bedeutet, dass eine XPS-Messung von Molekülen im *cis*-Zustand nur dann ohne Beeinflussung der Molekülstruktur möglich ist, wenn eine gepulste Messung mit Messzeiten unter 1 s möglich ist.

7.3 Stabilität der elektrischen Eigenschaften

Analog zu den Gassensoren ist es auch für die hier gezeigten Komposite von entscheidender Bedeutung, dass die Ausgangsbedingungen stabil sind. Dies bedeutet, dass der Widerstand der Proben sich nicht ohne äußere Einflüsse verändern sollte,

damit eine längere Einsatzzeit zukünftiger Bauteile gewährleistet ist. Aus diesem Grund wurde untersucht, wie sich der Widerstand der Proben mit der Zeit ändert.

Dabei wurde, wie bereits bei den Sensoren, festgestellt, dass ohne weitere Behandlungen der Widerstand der Proben sehr schnell weiter zunahm. Dies führte dazu, dass der Widerstand nach wenigen Stunden so weit abgesunken war, dass keine weiteren Untersuchungen mehr möglich waren, da das Systemrauschen des Messsystems in der selben Größenordnung lag wie das Messsignal selbst. Am wahrscheinlichsten ist es, dass diese Änderungen dadurch zustande kommen, dass die Metallcluster auf der Oberfläche nicht im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegen. Um also den energetisch günstigsten Zustand zu erreichen, streben die Cluster danach, ihre Oberfläche zu minimieren. Dies gelingt am besten dadurch, dass die Cluster zusammenwachsen und dadurch dass sie die Kugelform, das kleinstmögliche Verhältnis von Oberfläche zu Volumen, einnehmen. Besonders sehr kleine Cluster bleiben also auf der Oberfläche des Komposits mobil, und durch eine Veränderung der Position auf dem Komposit werden fast geschlossene Leiterbahnen (also kurz vor der Perkolation) wieder auseinander gerissen, was zu der Erhöhung des Widerstandes führt. Um diesem Effekt entgegenzuwirken, wurden die Komposite einer Temperaturbehandlung unterzogen, die der der am Anfang beschriebenen Sensoren glich. Die Komposite wurden also bis zur Glasübergangstemperatur geheizt, dort für eine definierte Zeit gehalten, wodurch die Cluster zumindest teilweise in die Oberfläche einsanken, und dann wieder auf Raumtemperatur abgekühlt. Die schon bei den Sensoren beobachtete Stabilisierung der Morphologie und dadurch des elektrischen Signals wurde zu großen Teilen auch in den azobenzolhaltigen Kompositen gefunden. Abbildung 7.23 zeigt den Vergleich der Widerstandsänderung zwischen einer unbehandelten und einer getemperten Probe von nominell 2,4 nm Gold auf PMMA-2 gegen die Zeit. Bei der eingebetteten Probe wurde die Probe auf 90 °C geheizt und dort für 5 Minuten gehalten. Die Messspannung betrug bei beiden Proben 0,6 V.

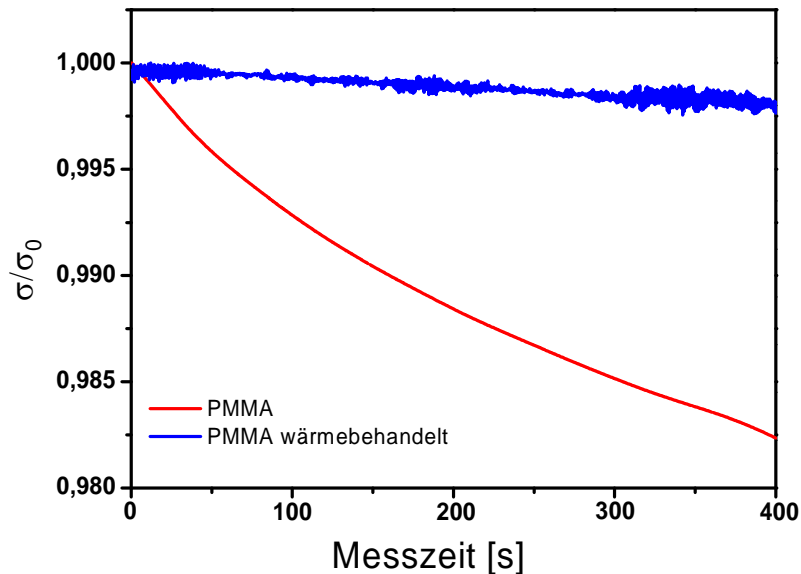


Abbildung 7.23 Stabilität des elektrischen Widerstandes einer nominell 2,4 nm dicken Goldschicht auf PMMA-2 vor und nach einer Temperaturbehandlung von 5 Minuten bei 90 °C.

Es ist der Abbildung zu entnehmen, dass der Drift im Widerstand durch das Tempern deutlich abgenommen hat. Auf den Drift, welcher auch nach dem Tempern noch verzeichnet wird, soll im Kapitel 7.4.1 noch genauer eingegangen werden. Durch den Tempervorgang sinkt die Leitfähigkeit der Komposite ab. Dies ist dadurch begründet, dass die Cluster beim Einsinken in die organische Matrix den Abstand zueinander vergrößern. Um also auch nach dem Stabilisierungsprozess weiterhin ein sinnvoll großes Messsignal zu erhalten, muss bei der Abscheidung der Goldcluster darauf geachtet werden, dass der Widerstand der Komposite nach der Herstellung deutlich oberhalb des angestrebten Wertes ist, damit nach dem Einbettvorgang die gewünschten Werte auch erreicht werden können. Das Absinken der Leitfähigkeit durch das Einbetten kann durch "Abschrecken" der Probe auf einer gekühlten Metallplatte nahezu sofort beendet werden, so dass ein recht genaues Einstellen des Widerstandes möglich ist.

Aus der Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur lassen sich zusätzlich zur Stabilisierung der Clustermorphologie auch noch weitere wichtige Informationen zum Beispiel über den Leitungsmechanismus und die Oberflächenglastemperatur entnehmen. Zu diesem Zweck wurde während des Heizprozesses die Änderung des Widerstandes *in-situ* aufgezeichnet. Die Ergebnisse für zwei Heizzyklen auf PMMA-1 mit nominell 2 nm Gold sind in Abbildung 7.24 gezeigt. Im ersten Zyklus wurde das Komposit in Schritten von 2 °C/min auf 65 °C geheizt und dort für 5 Minuten gehalten, bevor es wieder abgekühlt wurde. Für den zweiten Heizzyklus wurde das Komposit auf 75 °C geheizt, dort ebenfalls für 5 Minuten konstant gehalten und danach wieder abgekühlt.

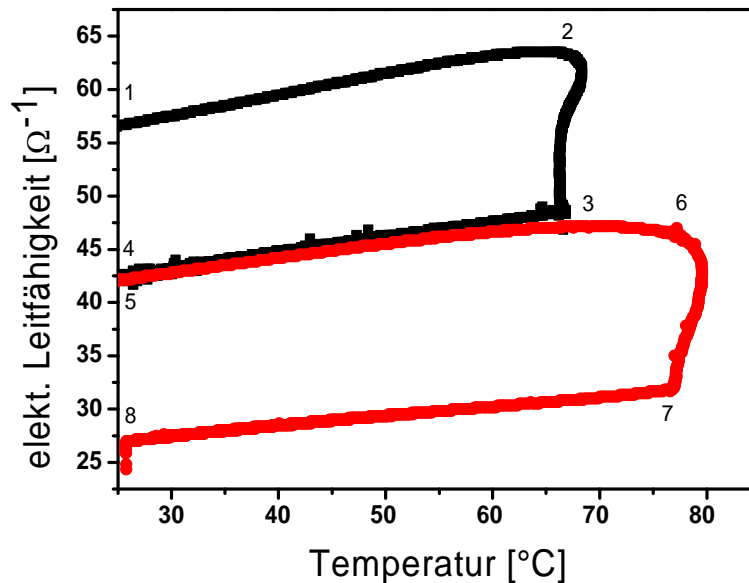


Abbildung 7.24 Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Probestemperatur. Gezeigt sind zwei Heizzyklen für nominell 2 nm Gold auf PMMA-1. (1-2) Aufheizen bis $T = 65\text{ °C}$, (2-3) Halten bei $T = \text{konstant}$ für 5 min., (3-4) Abkühlen auf RT, (5-6) Aufheizen bis $T = 75\text{ °C}$, (6-7) Halten bei $T = \text{konstant}$ für 5 min., (7-8) Abkühlen auf RT.

Man erkennt in beiden Zyklen, dass sich die Leitfähigkeit des Komposites zunächst erhöht, bevor sie ab einer bestimmten Temperatur stark abfällt. Der Anstieg der Leitfähigkeit mit steigenden Temperaturen ist ein deutliches Indiz dafür, dass in diesen Kompositen der Ladungstransport an der Oberfläche des Komposites nicht den Ohmschen Gesetzmäßigkeiten folgt. Erwartet wird für diese Komposite, dass, analog zu den Gassensoren, wieder ein Ladungstransport durch thermisch aktiviertes Tunneln der Elektronen stattfindet. Genauer lässt sich dies allerdings nur sagen, wenn man die Temperaturabhängigkeit des Komposites unterhalb des starken Leitfähigkeitseinbruchs in einer Arrheniusbeziehung darstellt. In Abbildung 7.25 ist diese Auftragung für die Abkühlkurven aus Abbildung 7.24 gezeigt. Man erkennt die Linearität der Änderung in der logarithmischen Auftragung der Leitfähigkeit gegen die reziproke Temperatur. Dieses Verhalten ist ein deutlicher Hinweis dafür, dass thermisch aktivierte Tunnelprozesse der dominierende Leitungsprozess innerhalb der Komposite sind. Nach Formel (2.12) lässt sich nun die Aktivierungsenergie δE aus der Steigung der Geraden berechnen. Aus beiden Kurven errechnet sich ein Wert für die Aktivierungsenergie von 0,03 eV. Dieser Wert entspricht ungefähr dem für die thermische Energie bei Raumtemperatur RT.

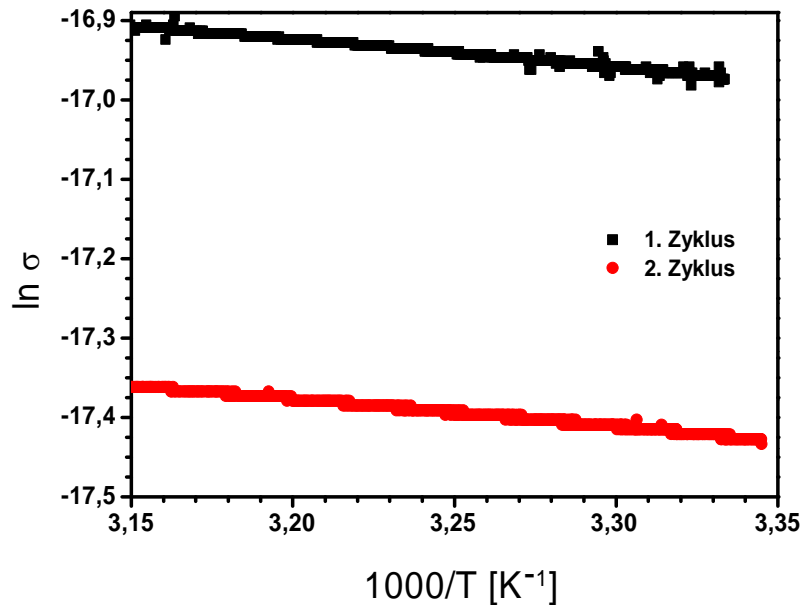


Abbildung 7.25 Arrheniusauftragung der Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit der Komposite aus Abbildung 2.24. Die gezeigten Daten beziehen sich auf die Abkühlkurven der in Abbildung 2.24 gezeigten Heizzyklen.

Der in Abbildung 7.24 erkennbare steile Abfall der Leitfähigkeit begründet sich durch den Beginn des Einsinkens der Cluster in die Polymeroberfläche. Dadurch erhöht sich der mittlere Clusterabstand, da das Einbetten der Cluster mit einem Diffusionsprozess vergleichbar ist, bei welchem die Cluster durch eine zufällige Bewegung in die Oberfläche einsinken. Da die Leitfähigkeit exponentiell mit dem Clusterabstand verbunden ist, ist dieser Effekt deutlich ausgeprägter als der Anstieg der Leitfähigkeit durch die Erhöhung der Temperatur. Durch das Abkühlen auf Raumtemperatur unterschreitet das Komposit die kritische Temperatur wieder, ab welcher der Einbettvorgang möglich ist, so dass die Leitfähigkeit begründet durch deren Temperaturabhängigkeit mit sinkender Temperatur wieder leicht abnimmt. Die Steigung der Abnahme der Leitfähigkeit entspricht hierbei der des vorherigen Anstiegs. Bei dem erneuten Heizvorgang sieht man, dass die Aufheizkurve des zweiten Zyklus und die Abkühlkurve des ersten sich nahezu überdecken. Dies ist ein weiteres Indiz dafür, dass ein thermisch aktivierter Tunnelprozess der Hauptmechanismus der elektrischen Leitfähigkeit der hier untersuchten Komposite ist.

Auffällig bei den beiden Heizzyklen ist, dass beim zweiten Heizzyklus der Abfall später eintritt als beim ersten. Betrachtet man aber den Ablauf des Experimentes genauer (durch die Zahlen in Abbildung 7.24 angedeutet), so erkennt man, dass der steile Abfall bei beiden Versuchen direkt nach dem Erreichen der Maximaltemperatur einsetzt. Betrachtet man sich nun die Aufheizphase genauer, so erkennt man, dass bei beiden Kurven ab einer Temperatur von ca. 62 °C der Leitfähigkeitsanstieg geringer wird, also vom vorherigen linearen Anstieg leicht

abweicht. Ab dieser Temperatur scheint also ein entgegengesetzter Prozess einzusetzen. Ab dieser Temperatur beginnt das Polymer zu erweichen. Da das Einsinken der Cluster aber eine bestimmte Zeit voraussetzt, und der weitere Anstieg der Temperatur weiterhin zu einem Anstieg der Leitfähigkeit führt, beginnt der Abfall der Kurve erst nach dem Erreichen der Maximaltemperatur. Dies deutet sich auch durch das leichte Knie am Ende der Heizphase des ersten Heizzyklus an, bei welchem der Widerstand erst langsam abfällt, bevor der steile Abfall einsetzt. Dies lässt sich dadurch erklären, dass die Cluster erst nach Erreichen der Maximaltemperatur von 65 °C wirklich in das Polymer eingebettet werden. Im zweiten Heizzyklus fehlt dieses Knie, da die Cluster schon während des Aufheizvorgangs oberhalb von 62 °C leicht in das Polymer eingebettet wurden. Nach Erreichen der Maximaltemperatur sanken die Cluster dann weiter ein, ohne dass ein weiterer Anstieg der Leitfähigkeit durch Temperaturerhöhung diesem Effekt entgegenwirkt, was zu dem schnellen Abfall der Kurve führt.

Aus diesen Messungen lässt sich also Ableiten, dass ab einer Temperatur von 62 °C eine Änderung der Oberflächenmorphologie bei PMMA-1-Au-Kompositen stattfindet. Diese Änderung lässt sich am ehesten durch das Erreichen der Oberflächenglastemperatur erklären. Um dies aber mit Gewissheit sagen zu können, müssen weitere Versuche diesbezüglich durchgeführt werden, um auch mit anderen Methoden diese Werte zu bestätigen. Da für diese Arbeit aber nicht von Interesse war, eine neue Methode zur Bestimmung der Oberflächenglastemperatur zu entwickeln, sondern die Cluster an der Oberfläche zu stabilisieren, wurde dies hier nicht weiter verfolgt.

Um den Einfluss dieser Temperaturbehandlungen auf die Clustermorphologie hin zu untersuchen, wurden mittels TEM-Hellfeldaufnahmen vergleichende Messungen von 1,2 nm nomineller Goldschichtdicke auf einem PMMA-1 Film vor und nach der Temperaturbehandlung gemacht. Der Film wurde dabei auf 90 °C geheizt und dort für 30 Minuten gehalten, um einen deutlichen Effekt hervorzurufen. Die Aufnahmen sind in Abbildung 7.26 gezeigt. Auffällig ist, dass nach der Temperaturbehandlung die Cluster deutlich ungeordneter im Komposit verteilt sind, was dazu führt, dass die Abstände zwischen einzelnen Clustern ansteigen, was zu einer niedrigeren Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen diesen Clustern führt. Dies bestätigt den Verdacht, dass der starke Abfall der Leitfähigkeit in Abbildung 7.24 durch eine Bewegung der Cluster hervorgerufen wurde. Dass sich die Clustergröße durch die Temperung aber nicht wesentlich verändert hat, ist ebenfalls eine Bestätigung für die Annahme, dass die Cluster in das Polymer einsinken und nicht durch Verschiebungen auf der Oberfläche z.B. agglomerieren.

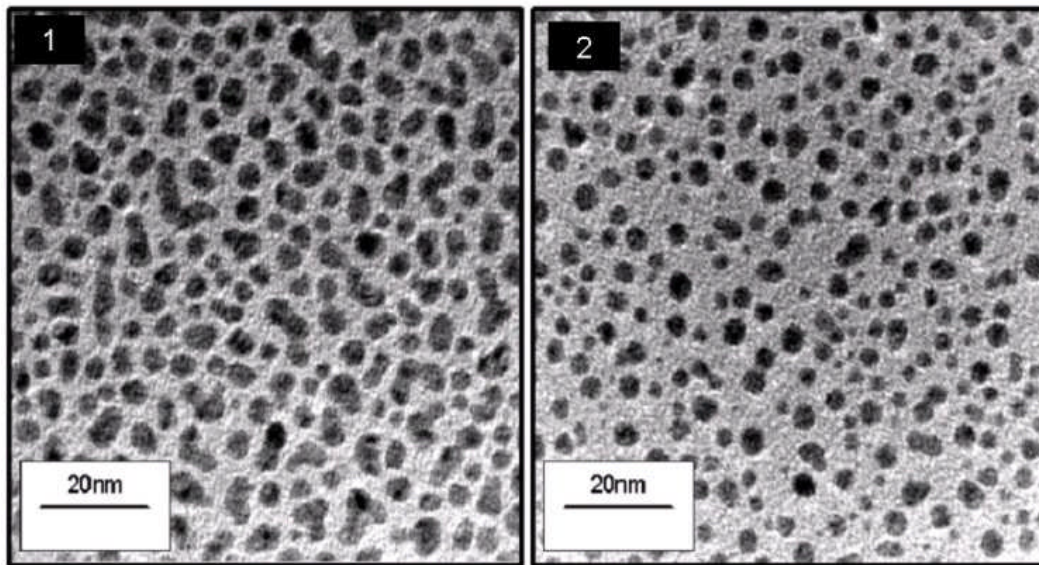


Abbildung 7.26 TEM-Hellfeldaufnahmen von nominell 1,2 nm Au auf PMMA-1 vor (1) und nach (2) einer Wärmebehandlung von 30 Minuten bei $T = 90\text{ °C}$.

Zum Vergleich wurden TEM-Hellfeldmessungen auch an TiO_2 -Substraten mit einer Bedeckung von nominell 2 nm Gold durchgeführt. Die Wärmebehandlung war dabei identisch mit der der Polymersubstrate. Wie aus Abbildung 7.27 ersichtlich, ist auch hier eine Morphologieänderung zu verzeichnen, welche sich allerdings durch ein deutliches Clusterwachstum auszeichnet.

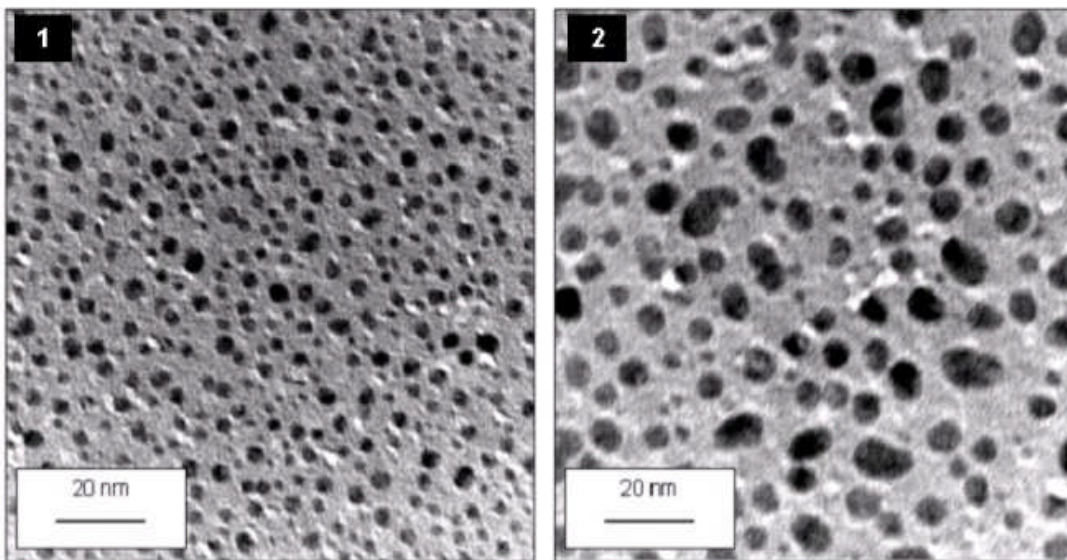


Abbildung 7.27 TEM-Hellfeldaufnahmen von nominell 2 nm Gold auf TiO_2 vor (1) und nach (2) einer Wärmebehandlung von 30 Minuten bei $T = 90\text{ °C}$.

Dieses Wachstum lässt sich auf eine Agglomeration zurückführen, bei welcher durch den Einfluss von Temperatur und elektrischem Feld der Messspannung die größeren Cluster auf Kosten der kleineren anwachsen. Die kleineren Cluster erreichen schon bei niedrigeren Temperaturen als die größeren eine gewisse Beweglichkeit. In

Abwesenheit eines elektrischen Feldes bewegen sich die mobilen Cluster ungerichtet, und agglomerieren aus Gründen der Energieminimierung bei Kontakt zu größeren Clustern mit diesen. Im elektrischen Feld kann dieser Vorgang dadurch unterstützt werden, dass es zwischen zwei Clustern, aufgrund der hohen lokalen Feldstärken, zu Durchschlägen kommt. Dadurch werden metallische Pfade zwischen den Clustern gebildet, entlang welcher die Cluster durch Rekristallisation (oder auch Agglomeration) [Heilmann2003] zusammenwachsen. Je kleiner die Clusterdurchmesser und je geringer der Abstand zwischen den Clustern, desto höher ist die Durchschlagswahrscheinlichkeit (siehe Kapitel 2.5.2).

Durch diese Morphologieänderung werden die Cluster allerdings nicht stabilisiert, sondern sind nur stabil gegenüber etwas höheren Temperaturen. Dies bedeutet, dass nicht jedes Substratmaterial für die Herstellung von Kompositen für die geplanten Anwendungen geeignet ist, so dass Polymere mit deutlichem Glasübergang die beste Wahl für die hier angestrebten Komposite darstellen.

7.4 Lichtinduzierte Änderungen der elektrischen Eigenschaften

7.4.1 Schalten der elektrischen Eigenschaften in quasi-zweidimensionalen Kompositen

Simulation der Eigenschaftsänderungen durch Bestrahlung:

Nachdem die generelle Schaltfähigkeit der organischen Filme überprüft wurde, und auch der Einfluss der Metallcluster auf das Schaltverhalten untersucht und auf Stabilität hin optimiert wurde, wurde die Photoschaltbarkeit des elektrischen Widerstandes durch die Komposite mit quasi-zweidimensionalen Goldclusterfilmen an der Oberfläche getestet. Das Prinzip des schaltbaren Widerstandes beruht dabei auf dem Isomerisationsprozess der Azobenzolmoleküle innerhalb des Komposits. Dabei ist auch die Frage zu klären, in welcher Art und Weise sich die elektrische Leitfähigkeit der Komposite durch die jeweilige Konformationsänderung ändert. Wie bereits in Kapitel 7.1.1 beschrieben ist in der Literatur noch nicht eindeutig geklärt, in welcher Weise der Schaltvorgang einen Einfluss auf das Komposit ausübt. Geht man davon aus, dass sich durch den Isomerisationsvorgang vom *trans*- zum *cis*-Isomer eine Volumenvergrößerung stattfindet, resultiert dies in einer Ausdehnung des Films. Dies führt zu einer weiteren Fragestellung, welche einen starken Einfluss auf das Verhalten der Leitfähigkeit hat. Wie ändert sich die Filmstruktur bei Ausdehnung? Hierfür gibt es mehrere Möglichkeiten. Zum einen kann der Film homogen in alle drei Raumrichtungen expandieren. Dies ist sehr unwahrscheinlich, da die Filme sehr dünn sind, und auf einem rigiden Substrat abgeschieden wurden. Das bedeutet, dass die

Fläche des Films parallel zur Substratfläche nur sehr geringe bis gar keine Ausdehnung erfahren wird. Nun gibt es weiterhin zwei Möglichkeiten. Zum einen kann der Film nun seine Höhe so verändern, dass der Höhenanstieg auf der ganzen Fläche gleich ist. Dies ist wiederum nicht wahrscheinlich, da die Ränder des Films fest mit dem Substrat verbunden sind. Die zweite Möglichkeit ist, dass der Film sich in der Mitte stärker in der Höhe verändert als an den Rändern, da hier der begrenzende Einfluss des Substrates am schwächsten ist. Dies würde zu einer Biegung der Oberfläche führen, was eine Erhöhung der Clusterabstände an der Oberfläche nach sich ziehen würde. Dehnt sich also das Volumen der Filme durch Bestrahlung aus, so ist mit einem Abfall der Leitfähigkeit zu rechnen. Der selben Argumentation folgend verhält es sich für eine mögliche Kompression der Filme genau anders herum, und die Leitfähigkeit würde ansteigen. Die Änderung der Leitfähigkeit beruht hierbei, analog zu den Gassensoren, auf der exponentiellen Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Clusterabstand beim thermisch aktivierten Tunneln der Elektronen. Einen weiteren Beitrag zur Änderung der Leitfähigkeit liefert die Änderung der dielektrischen Eigenschaften der organischen Matrix, durch den Wechsel der Molekülkonformation. Wie in Kapitel 2.7.1 beschrieben ändert sich dabei das Dipolmoment von 0 (*trans*-Zustand) zu 3 Debye (*cis*-Zustand). Dadurch ändert sich die Potentialbarriere zwischen den Clustern, so dass ein veränderter Tunnelstrom die Folge ist. Diese beiden Effekte laufen parallel ab, so dass eine genaue Zuordnung der Signaländerung zu den beiden Effekten nahezu unmöglich ist. Allerdings ist die Änderung der Dielektrizitätskonstante ein nahezu vollständig reversibler Prozess, da die Moleküle, wie in den vorigen Kapiteln beschrieben, auch mit metallischen Nanopartikeln auf der Oberfläche die Konformationsänderung reversibel vollziehen. Demzufolge können alle nichtreversiblen Änderungen mit großer Wahrscheinlichkeit auf die Änderung der Probengeometrie zurückgeführt werden. Aus diesem Grund wird der Aspekt der geänderten dielektrischen Eigenschaften in den folgenden Kapiteln nicht näher behandelt.

Um zu simulieren, ob die Ausdehnung bzw. Kompression des Filmes zu einer deutlichen Änderung des Widerstandes an der Filmoberfläche führt, wurden Modellversuche durchgeführt, bei denen die Komposite auf ein Kaptonsubstrat aufgebracht wurden. Dieses Substrat wurde dann einachsiger Zug belastet, wobei die angelegten Zugspannungen variiert wurden. Diese Zugbelastung soll eine Erhöhung des Clusterabstandes, hervorgerufen durch die Ausdehnung des Komposites während des Isomerisationsvorganges, simulieren. Die Ausdehnung des Kaptonsubstrates überträgt sich auch auf das Komposit auf der Kaptonfolie und führt demnach ebenfalls zu einer Änderung des Clusterabstandes. Während des gesamten

Versuches wurde der Stromfluss auf der Oberfläche der Probe gemessen, um die dehnungsinduzierten Änderungen messen zu können.

Beispielhaft sind diese Versuche in Abbildung 7.28 für ein Komposit aus PMMA-2 mit 40 w% Azobenzol-3 gezeigt. Die nachträglich aufgebraute Metallclusterschicht auf der Oberfläche hatte nach dem Einbetten einen Widerstand von $1,2 \cdot 10^8 \Omega$ bei einer Messspannung von 10 V. Die hohe Messspannung konnte deshalb gewählt werden, da bei Untersuchungen zur I-V-Charakteristik der verwendeten Komposite eine lineare Änderung des Stroms mit der Messspannung (im Bereich bis 10 V) festgestellt wurde. In diesen Systemen ist also aufgrund der relativ großen Metallcluster keine Coulombverschiebung aufgetreten, wie sie in Kapitel 2.5.1.1 beschrieben wurde.

Durch das Anlegen einer Kraft von 0,03 N wurden die kleinen Änderungen in der Messkurve hervorgerufen. Die großen Änderungen wurden durch das Anlegen einer Kraft von 0,5 N hervorgerufen. Die Leitfähigkeitsänderungen, welche durch die jeweiligen Zugspannungen hervorgerufen wurden, betragen für die oben genannten Kraft ca. 2,5 bzw. 13 % nach der Relaxation (also bis zum Abnehmen der Gewichte).

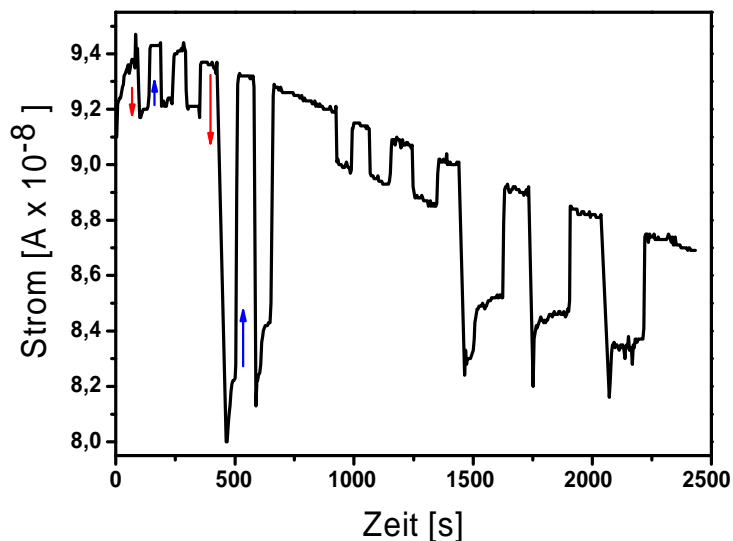


Abbildung 7.28 Änderung der Leitfähigkeit durch Ausdehnung des Substratpolymers durch Anlegen unterschiedlicher Kräfte. Die Pfeile indizieren das Anlegen (rot) bzw. das Abnehmen (blau) der Spannung.

Die Pfeile in der Grafik zeigen an, wann die Kraft an das Polymer angebracht (rote Pfeile) oder abgenommen (blaue Pfeile) wurden, und somit die Dehnung hervorgerufen oder beendet wurde. Man sieht, dass durch die Dehnung der Stromfluss durch das Komposit verringert wird. Dabei ist die Stärke des Abfalls vom Grad der Ausdehnung abhängig. Die Abnahme der Leitfähigkeit entspricht dabei den Erwartungen, da durch das Ausdehnen der Kaptonfolie auch das darauf abgeschiedene Komposit ausgedehnt wird. Dadurch vergrößert sich der Abstand der

Metallcluster zueinander, so dass die Leitfähigkeit aufgrund des verringerten Tunnelstroms abnimmt. Dies erklärt auch die Abhängigkeit der Leitfähigkeitsänderung von der Größe der angelegten Spannung.

Diese Versuche wurden für unterschiedliche Filmwiderstände in den Bereichen von 10^7 bis $10^{10} \Omega$ durchgeführt. In Tabelle 7.3 sind die Werte für die unterschiedlichen Änderungen der Filmwiderstände durch die Ausdehnung für die maximalen und minimalen Ausgangswiderstände zusammengefasst. Man kann erkennen, dass die Änderung der Leitfähigkeit am stärksten ist, je kleiner der Ausgangswiderstand der Probe war. Dieser Effekt lässt sich dadurch erklären, dass bei steigender Bedeckung mit Gold mehrere gleichberechtigte Pfade ausgebildet werden, durch die der Tunnelstrom nahezu gleichartig ist. Durch die Ausdehnung des Substrates werden nun einige dieser Pfade zerstört, wohingegen andere weniger stark beeinflusst werden, bzw. durch die Bewegung des Substrates evtl. neu ausgebildet werden. Bei einer geringeren Goldbedeckung bilden sich weniger dieser Leitungspfade aus, so dass die Wahrscheinlichkeit, dass ein auseinander gerissener Pfad durch einen anderen ersetzt wird, deutlich herabgesetzt wird. Dies resultiert in einer größeren Änderung des Widerstandes bei den Proben, welche eine geringere Anfangsleitfähigkeit besaßen.

Ausgangswiderstand [Ω]	Angelegte Kraft [N]	Längenänderung [%]	Änderung des Widerstandes [%]
$5,4 \times 10^7$	3	0,6	2,2
	22	4,4	2,7
$5,0 \times 10^{10}$	3	0,6	9,6
	22	4,4	12,6

Tabelle 7.3 Zusammenfassung der prozentualen Widerstandsänderung durch unterschiedliche Kräfte bei verschiedenen Ausgangswiderständen.

Nachdem diese Simulation des Effektes positiv ausgefallen ist, wurden nun Versuche durchgeführt, welche diesen Ausdehnungseffekt durch die Photoisomerisation der Azobenzolmoleküle hervorrufen sollen. Zunächst werden hier die Ergebnisse für homogene Dünnschichten betrachtet, welche durch *Spin-Coating* hergestellt wurden. Die Ergebnisse für die Messungen mit dem aufgetropften Polymer-Molekül-Gemisch werden dann im Anschluss behandelt.

Durch Spin-Coating hergestellte Filme:

Nach Begutachtung der optischen Schalteigenschaften der Azobenzol-1 Moleküle wurde entschieden, dass die geringe Ausbeute an schaltenden Molekülen nicht ausreicht, um eine sinnvolle Änderung der elektrischen Eigenschaften hervorzurufen. Aus diesem Grund wurde auf Versuche zu elektrischen Eigenschaften mit diesem Molekül verzichtet.

Für die Messungen der Komposite basierend auf Azobenzol-2 und PMMA-2 wurde die optische Bank verwendet, da mit dieser auch zeitaufgelöste Messungen möglich sind. Dadurch ist es möglich auch kleine Änderungen der Widerstände zu detektieren, die direkt mit der Bestrahlung auftreten. Anders ausgedrückt wurde es dadurch ermöglicht, die Änderungen in der Leitfähigkeit der Proben *in-situ* während der Bestrahlung und nicht erst nach der Bestrahlung der Komposite zu messen, wie es bei den optischen Untersuchungen mit den Handlampen der Fall war. Des Weiteren konnte während einer Messung die Wellenlänge, mit welcher die Probe bestrahlt wurde, variiert werden. Dadurch konnten Messfehler, welche durch Ungenauigkeiten bei der Montage der Probe auftreten können, ausgeschlossen werden. Die Messungen sollten zeigen, ob und wie sich der elektrische Widerstand durch die Bestrahlung mit UV-Licht ändern lässt.

In Abbildung 7.29 ist ein typischer Verlauf der Leitfähigkeitsänderung einer Probe mit 20 w% Azobenzol-2 in PMMA-2 gezeigt. Durch die Pfeile in der Grafik ist gezeigt, wann die Probe mit welcher Wellenlänge bestrahlt wurde, und wann die Bestrahlung nach Erreichen des Sättigungszustandes wieder beendet wurde.

Man kann zunächst erkennen, dass die Leitfähigkeit unabhängig von der Wellenlänge mit welcher die Probe bestrahlt wurde absinkt. Dabei ist die Stärke der Signalabnahme abhängig von der für die Bestrahlung verwendete Wellenlänge. Den stärkeren Abfall ruft die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 350 nm hervor. Der Abfall des Widerstandes um ca. 3,5 % lässt sich dabei durch den Isomerisationsvorgang der Azobenzolmoleküle erklären. Durch den Übergang vom *trans*- in den *cis*-Zustand ändert sich das Volumen der Moleküle und damit auch das des organischen Dünnsfilms. Dies wirkt sich besonders an der Oberfläche aus, da hier die Bewegung der Moleküle am wenigsten behindert wird. Durch das Umschalten scheint also das Volumen des Komposites vergrößert zu werden, was zu der vorher beschriebenen Änderung der Filmstruktur führt. Dadurch werden auch die an der Oberfläche des Komposites befindlichen Cluster weiter voneinander entfernt, was zu der gemessenen Leitfähigkeitsabnahme führt. Der, wenn auch im Vergleich zur UV-Bestrahlung schwächere, Abfall der Leitfähigkeit von ca. 1,3 % bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 450 nm dagegen weicht von den Erwartungen ab. Im Prinzip wurde eine Rückkehr zur Ausgangsleitfähigkeit erwartet, da sich durch die Rückisomerisation der Moleküle auch die Volumenänderung umkehren sollte, und damit Clusterabstände wieder verringert werden müssten. Dass dies nicht der Fall ist, kann mit einer Restbeweglichkeit der Metallcluster im Komposit begründet werden.

Durch die Umorganisation der Polymerketten und Moleküle, welche durch den Isomerisationsprozess hervorgerufen wird, können auch die Cluster noch ein wenig weiter in die Tiefe des organischen Dünnsfilms eindringen. Dadurch sinkt die

Leitfähigkeit des Komposites, wie es in der Grafik gezeigt ist. Dass die Stärke des Abfalls gegenüber der Beleuchtung mit UV-Licht reduziert ist, liegt dagegen höchstwahrscheinlich an dem eigentlich erwarteten Effekt der Kompression des Komposites durch die Isomerisationsprozesse der Azobenzolmoleküle. Während bei der UV-Bestrahlung das Komposit weiter ausgedehnt wird, was noch zu einem zusätzlichen Abfall der Leitfähigkeit führt, zieht es sich bei der Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 450 nm wieder zusammen, was dem Abfall durch weiteres Einsinken der Cluster entgegenwirkt. Bei beiden Bestrahlungsvorgängen kann die lokale Erwärmung der Probenoberfläche, welche durch die Bestrahlung hervorgerufen wird, die Bewegung der Cluster noch verstärken. Dies liegt daran, dass das verwendete PMMA-2 mit seinem niedrigen Molekulargewicht auch einen niedrigen Oberflächenglasübergang hat, welcher durch die Bestrahlung der Proben evtl. erreicht werden kann. Es ist also durchaus wahrscheinlich, dass ein weitere Beitrag zum unterschiedlichen Abfall der Leitfähigkeit durch die unterschiedliche Erwärmung der Probenoberfläche hervorgerufen werden kann. Die prozentualen Änderungen der Leitfähigkeit entsprechen dabei in etwa denen, welche durch das Anlegen einer Kraft von 3 N simuliert wurde. Die Ausdehnung des Komposites scheint also im Bereich von ca 0,6 % zu liegen.

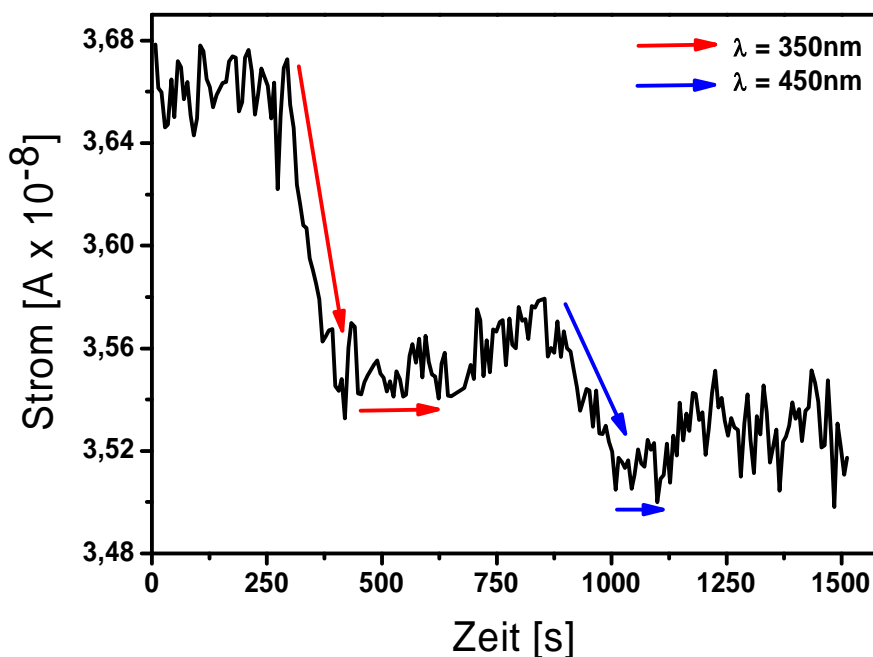


Abbildung 7.29 Änderung des Stromflusses durch eine 20 w% Azobenzol-2 enthaltende PMMA-2 Probe mit einer Goldclusterschicht nach Einbettung. Zu sehen ist die Änderung der Leitfähigkeit durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 350 \text{ nm}$ und $\lambda = 450 \text{ nm}$.

Bei weiteren Versuchen mit den selben Parametern wurde größtenteils das in Abbildung 7.29 gezeigte elektrische Verhalten bestätigt. Allerdings wurde auch in einzelnen Versuchen ein anderes Schaltverhalten festgestellt. Dieses ist in Abbildung

7.30 zeigt und zeigt das erwartete Verhalten von wechselnder Leitfähigkeitsänderung durch die Bestrahlung mit UV-Licht bzw. mit Weißlicht.

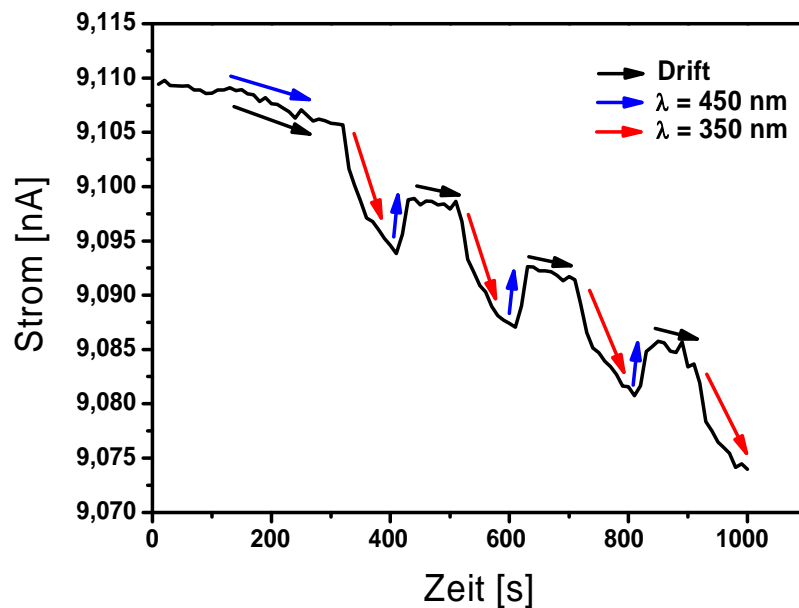


Abbildung 7.30 Änderung des Stromflusses durch eine 20 w% Azobenzol-2 enthaltende PMMA-2 Probe mit einer Goldclusterschicht nach Einbettung. Zu sehen ist die reversible Änderung der Leitfähigkeit durch die Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen $\lambda = 450$ und 350 nm.

In dieser Messung ist ein geringer, aber ständiger Drift in der Messung zu erkennen, welcher sich durch eine nicht vollständige Einbettung der Cluster erklären lässt. Dies führt zu einer gewissen Restbeweglichkeit der Cluster, welche im elektrischen Feld zu dem gemessenen Drift führt. Dass die Cluster nicht vollständig stabilisiert sind liegt dabei daran, dass alle Proben für die selbe Zeit getempert wurden, was nicht bei allen Proben zu einer vollständigen Einbettung der Cluster führte. Aufgrund dieses Drifts waren die Komposite nur für eine begrenzte Zeit von wenigen Tagen einsatzfähig. Da in dieser Arbeit aber nur eine erste Charakterisierung der Schalteigenschaften angestrebt war, ohne eine detaillierte quantitative Betrachtung des Effektes, wurde der leichte Drift in den Messungen akzeptiert, um in der gegebenen Zeit diese Vorcharakterisierung abschließen zu können. Eine systematische Untersuchung des Einbettverhaltens und der dazu gehörenden Kinetik sowie der Langzeitstabilität der Komposite soll in weiterführenden Arbeiten zu diesem Gebiet im Rahmen des Sonderforschungsbereiches aufbauend auf den hier gezeigten Ergebnissen erfolgen.

Dass der Drift zu Beginn der Messung sich nicht durch die Bestrahlung mit Weißlicht verändert, liegt hier daran, dass die Moleküle schon im stabileren *trans*-Zustand vorliegen, so dass keine Konformationsänderung der Moleküle durch die Bestrahlung stattfindet. Auch in diesen Messungen ist der Abfall der Leitfähigkeit, welcher durch die UV-Bestrahlung hervorgerufen wird, stärker als der Anstieg,

welcher durch die Weißlichtbestrahlung generiert wird. Die Begründung dafür ist dieselbe wie bei den Messungen, bei denen keine reversible Änderung detektiert wurde. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht wird der Abfall, welcher auch durch den Drift hervorgerufen wird, deutlich verstärkt. Mit der Bestrahlung mit Weißlicht, kann in der hier gezeigten Messung zwar die Ausdehnung des Films umgekehrt werden, der Drift bleibt aber bestehen. Das Maximum der Änderung nach der Bestrahlung mit Weißlicht entspricht also den Leitfähigkeitswerten, welche auch ohne Bestrahlung durch den Drift hervorgerufen worden wäre. Hervorzuheben ist allerdings, dass sich die Änderung der Leitfähigkeit gerade mal im Bereich von 0,1 bis 0,2 % bewegt, was eine Abschwächung der Signaländerung im Vergleich zu den Proben mit durchgehender Abnahme der Leitfähigkeit (siehe Abbildung 7.29) von einer Größenordnung bedeutet.

Diese Messungen bestärken also die Annahme, dass in den hier erzeugten Kompositen die Isomerisation von der *trans*- in die *cis*- Konformation eine Volumenzunahme des Films zur Folge hat, während die Rückisomerisation einen gegenteiligen Effekt aufweist. Ein weiterer interessanter Aspekt dieser Messung ist, dass bei den gezeigten Messungen in den Abbildung 7.29 und 7.30 prinzipiell die selben Proben erzeugt worden sind. Deshalb ist auf den ersten Blick nicht ersichtlich, warum sich das elektrische Verhalten unter Beleuchtung mit unterschiedlichen Wellenlängen so stark voneinander unterscheidet. Betrachtet man aber den Herstellungsprozess genauer, so sieht man, dass sowohl beim *Spin-Coaten* der organischen Dünnschichten als auch beim Aufdampfen der Goldcluster keine genaue Reproduktion der Morphologien möglich ist. Die Verteilung der Azobenzolmoleküle im Dünnschicht ist von Probe zu Probe immer leicht unterschiedlich, wenn auch nur zu einem sehr kleinen Prozentsatz, und auch die Ausrichtung der Moleküle weicht von Probe zu Probe im Mittel immer etwas voneinander ab. Ähnlich verhält es sich für die Bedeckung des Dünnschicht mit Metall. Auch hier ist die Morphologie der Cluster auf den Filmen immer sehr ähnlich, aber niemals genau gleich. Dies bedeutet, dass die Anzahl gleichberechtigter Leitungspfade (Pfade mit gleichem Widerstand), welche auf den Proben ausgebildet werden, von Probe zu Probe leicht variiert. Zusätzlich kommt durch das thermische Einbetten der Metallcluster ein weiterer Parameter hinzu, der nicht zu 100% kontrolliert werden kann, da die Cluster nicht gerichtet in den Polymerfilm einsinken, sondern einem "random walk"-Prozess unterliegen.

Durch die Kombination all dieser Parameter ist eine identische Reproduktion der Probenmorphologie nahezu unmöglich. Es scheint also, dass das Prinzip des reversiblen Schaltens des elektrischen Widerstandes durch Photoisomerisation von Azobenzolmolekülen zwar möglich ist, das Herstellen der dafür benötigten Komposite aber nicht trivial ist. Durch die zur Verfügung stehenden Möglichkeiten

der Morphologiekontrolle ließ sich zumindest kein Produktionsverfahren finden, welches eine Herstellung von Kompositen ermöglicht, welche zu einer zufriedenstellenden Rate das gewünschte Schaltverhalten zeigten. Ob dies mit den bis hierher verwendeten Methoden überhaupt möglich ist, ist daher fraglich und benötigt zumindest eine bessere Kontrolle der Morphologie der Nanokomposite, als sie für diese Arbeit möglich war. Kombiniert man die sehr komplizierte Herstellung der reversibel schaltenden Komposite mit der nur sehr schwachen Änderung der Leitfähigkeit kann man postulieren, dass die Kombination von Azobenzol-2 und PMMA nur sehr geringe Möglichkeiten für spätere Einsatzmöglichkeiten bietet.

Um den Schalteffekt zu erhöhen, wurden die eben beschriebenen Versuche auch für Komposite aus PMMA-2 und Azobenzol-3 durchgeführt. Abbildung 7.31 zeigt die Ergebnisse für zwei Komposite mit 20 bzw. 40 w% Azobenzol-3 in PMMA-2. Bei beiden Kompositen ist zu sehen, dass die Komposite nicht das gewünschte Schaltverhalten aufzeigen, sondern sich Verhalten wie die in Abbildung 7.29 gezeigten Komposite aus Azobenzol-2 und PMMA-2. Die Beleuchtung der Proben mit beiden Isomerisationswellenlängen führt zu einer Abnahme der Leitfähigkeit des Komposites. Auch bei den hier gezeigten Kompositen ist die Abnahme durch die Bestrahlung mit UV-Licht stärker als bei der Bestrahlung mit sichtbarem Licht, was sich durch die oben bereits beschriebenen Effekte begründet. Die in diesen Kompositen mögliche Erhöhung der Azobenzolkonzentration führt zu den erwarteten größeren Effekten, was der Abbildung 7.31 zu entnehmen ist. Die Änderungen bei der 20 w% Azobenzol-3 enthaltenden Probe durch UV- und Weißlicht betragen ca. 1 % und 0,3 %, während die Änderungen in der Leitfähigkeit bei den 40 w% Azobenzol-3 enthaltenden Molekülen schon 6 bzw. 2 % für UV- und Weißlicht betragen.

Diese Werte sind vergleichbar mit den Werten, welche auch für die Azobenzol-2-PMMA-2-Komposite gemessen wurden. Demzufolge scheinen diese Art von Kompositen einen sehr hohen Streubereich in den gemessenen Widerstandsänderungen aufzuweisen, welcher sich durch die statistische Verteilung der Azobenzolmoleküle im Komposit erklären lässt. Dadurch kann der Volumeneffekt eines umgeschalteten Moleküls durch ein anderes Molekül abgeschwächt werden, welches die Konformationsänderung in eine andere Raumrichtung vollzieht.

Für die Komposite aus Azobenzol-3 und PMMA-2 konnte bis heute kein reversibles Schalten des Widerstandes in dieser Probengeometrie festgestellt werden, was noch einmal bestätigt, dass dieser Ansatz für eine industriell sinnvoll einsetzbare Erzeugung von schaltbaren Kompositen nicht geeignet ist.

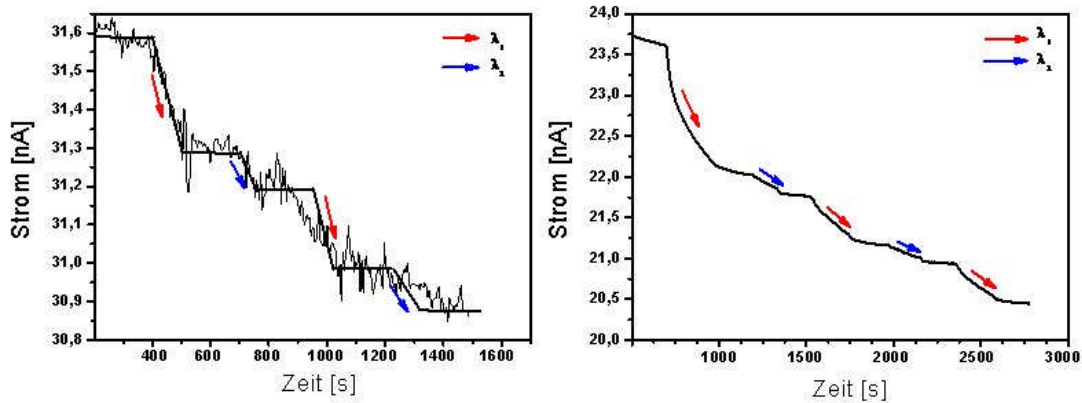


Abbildung 7.31 Änderung des elektrischen Widerstandes bei Bestrahlung mit p-polarisiertem Licht der Wellenlängen $\lambda_1 = 350$ nm und $\lambda_2 = 450$ nm, sowie ohne Beleuchtung (Drift) in einem Komposit aus PMMA-2 mit (links) 20 w% Azobenzol-3 und (rechts) 40 w% Azobenzol-3.

Durch Drop-Coating hergestellte Filme:

Ein weiterer Ansatz zur Erzeugung reversibel schaltbarer Komposite war es, anstatt flachen Dünnschichten aus Polymeren und Azobenzolmolekülen einen kugelförmigen "Film" aus denselben Materialien herzustellen, indem durch *Drop-Coating* auf einen vorher durch *Spin-Coating* hergestellten organischen Kompositfilm eine vergleichsweise dicke Schicht erzeugt wird, welche sich zwischen den Kontakten befindet. Der Unterschied zu den vorher besprochenen Kompositen besteht darin, dass die Goldcluster nun nicht mehr homogen auf einer glatten Oberfläche verteilt sind, sondern dass durch die Krümmung der Oberfläche eine unterschiedliche Bedeckung mit Goldclustern auf dem Kompositfilm vorherrscht. Die Idee beruht auf der Tatsache, dass bei den Modellversuchen mit mechanisch ausgedehnten Substraten die höchsten Änderungen mit den geringsten Goldbedeckungen hervorgerufen wurden. Durch den neuen Aufbau gibt es an den leicht abgeschatteten Bereichen des organischen Dünnschichtes weniger Goldcluster, so dass hier auch weniger Leitungspfade entstehen, und der Einfluss auf die Leitfähigkeit daher höher sein müsste als bei den vorher beschriebenen Kompositen. Der Nachteil dieser Probengeometrie ist der deutlich aufwendigere Herstellungsprozess, der zusätzlich zu dem *Spin-Coating*-Prozess und dem Aufbringen der Metallcluster noch das *Drop-Coating* der Lösung beinhaltet. Durch den langwierigen Trocknungsprozess wird die Herstellungszeit der Proben also deutlich verlängert. Im Gegensatz zu den vorher beschriebenen Proben wird bei diesen Proben auch kein Gold auf die Proben aufgedampft, sondern die metallische Komponente durch DC-Sputtern auf dem Film abgeschieden. Diese Methode ist nicht so genau, wie das Abscheiden durch thermisches Verdampfen, kann aber einen Teil der für den Herstellungsprozess der organischen Filme benötigten zusätzlichen Produktionszeit durch die schnellere Prozessierung wieder einsparen. In Abbildung

7.32 sind die Änderungen der elektrischen Leitfähigkeit durch Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 360 und 460 nm gezeigt.

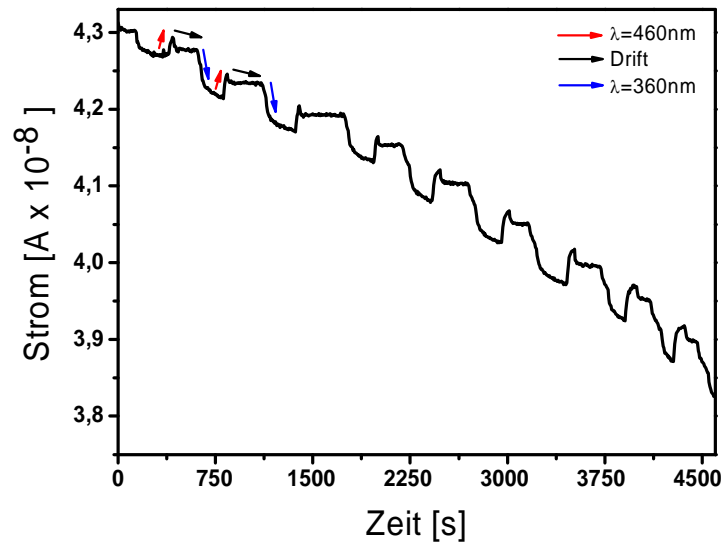


Abbildung 7.32 Änderung des Stromflusses einer durch Drop-Coating hergestellten Probe aus 40 w% Azobenzol-3 in PMMA-2, auf welche 15 s lang AuPd aufgesputteret wurde. Gezeigt ist die Änderung mit der Zeit (Drift) sowie durch die Bestrahlung mit $\lambda = 460$ nm und $\lambda = 360$ nm. Die Messspannung betrug 10 V.

Die Pfeile in der Abbildung verdeutlichen wie vorher die Abhängigkeit der Änderung von den unterschiedlichen Wellenlängen. Man kann erkennen, dass diese Komposite nach der Temperung die erwünschte reversible Änderung des Stromflusses durch die Probe aufweisen. Die Änderungen der Leitfähigkeiten betragen hierbei zwischen 0,6 und 0,8 % für die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 460 nm und 0,9 bis 1 % für die Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 360 nm. Vergleicht man diese Werte mit dem reversiblen Schalten des Komposites aus Azobenzol-2 und PMMA-2 (siehe Abbildung 7.30) entspricht das einer Steigerung von bis zu einer Größenordnung in der Änderung des Stromflusses. Anders als bei den vorher beschriebenen Kompositen ist dieses Verhalten nicht mehr zufällig bei einer von vielen Proben zu finden, sondern reproduzierbar. Dies ist ein weiteres deutliches Indiz dafür, dass in den hier erzeugten Kompositen die Isomerisation hin zum *cis*-Isomer eine Volumenvergrößerung aufweist, wie sie auch von [Tanchak2005] beobachtet wurde. Allerdings ist auch hier noch deutlich ein Drift hin zu kleineren Strömen zu erkennen. Dies bedeutet, dass auch in dieser Probengeometrie die Cluster anscheinend noch eine Restbeweglichkeit aufweisen, die durch das Anlegen der Messspannung und die Beleuchtung zu einem stetigen Absinken des Probenstroms führen. Durch die Verknappung der Metallcluster an den durch den eingetrockneten Tropfen (siehe Abbildung 5.4) von der Sputterquelle teilweise abgeschirmten Bereichen scheint aber der Einfluss dieses Effektes so stark reduziert worden zu sein, dass die Isomerisation der Moleküle und

die damit verbundenen Änderungen im Probenvolumen das elektrische Verhalten dominierend beeinflussen.

Aus diesem Grund ist eine reversible Änderung des Stromflusses durch die Probe in dieser Probengeometrie auch über einen größeren Morphologiebereich der Metallcluster zu erhalten, was eine Anwendung als schaltbaren Widerstand auch in größeren Stückzahlen ermöglicht, ohne Gefahr zu laufen, einen zu großen Teil an Ausschuss zu produzieren.

Auch die Änderung des Messsignals ist mit bis zu einem Prozent so hoch, dass weitere Untersuchungen zur Optimierung dieser Probengeometrie sinnvoll erscheinen. Dieser letzte Ansatz scheint also der erfolgversprechendste zu sein, auch wenn die Herstellung im Vergleich zu den "nur" aufgeschleuderten Proben deutlich zeit- und materialaufwendiger ist. Allerdings ist es bis zum Abschluss dieser Arbeit noch nicht gelungen, den Drift in der Leitfähigkeit der Proben zu unterbinden. Auch durch ein längeres Einbetten der Proben konnte der Drift lediglich reduziert werden, jedoch nicht gänzlich unterbunden. Um dies zu bewerkstelligen, sind detaillierte Analysen dieses Phänomens vonnöten, welche nicht zu den Zielen dieser Doktorarbeit gehörten, da hier nur die allgemeine Möglichkeit eines lichtgesteuerten Widerstandes überprüft werden sollte.

7.4.2 Schalten der elektrischen Eigenschaften in dreidimensionalen Kompositen

Wie bereits in Kapitel 7.1.3 beschrieben, wurden auch Komposite hergestellt, in denen die Metallcluster dreidimensional im Komposit verteilt waren. Durch den schärferen Perkulationsübergang (Abbildung 6.20) war es das Ziel, durch diese Komposite einen stärkeren Effekt in der Änderung des Stromflusses durch die Isomerisationsprozesse der Azobenzolmoleküle zu erreichen. Diese Versuche wurden alle mit Azobenzol-2 durchgeführt, welches simultan mit Nylon-6 abgeschieden wurde. Zusätzlich zu diesen beiden Komponenten wurde aus einem dritten Verdampfer noch Metall verdampft, wobei in den hier verwendeten Proben ebenfalls Gold als metallische Komponente verwendet wurde. Wie bereits erwähnt, konnte das Verhalten der Moleküle beim simultanen Verdampfen mit dem Nylon nicht auf eventuelle chemische Reaktionen hin untersucht werden, weswegen auf eine detailliertere Analyse dieser Proben verzichtet werden musste. Allerdings wurden einige Komposite mit dispergierten Metallclustern hergestellt, welche auch auf ihre Änderung in der elektrischen Leitfähigkeit nach Bestrahlung mit UV- und Weißlicht hin untersucht wurden. Diese Messungen wurden alle zu Beginn der Arbeit durchgeführt, so dass nur UV-Beleuchtungen mit der Handlampe möglich waren, und keine Messungen mit der optischen Bank durchgeführt wurden. In Abbildung 7.33 sind die Ergebnisse dieser Versuche beispielhaft dargestellt.

Dem Graph ist zu entnehmen, dass durch die Bestrahlung mit UV-Licht eine Änderung des Widerstandes hin zu größeren Werten vorgenommen werden kann. Dies ist analog zu den vorher gezeigten "zweidimensionalen"-Kompositen, welche mit der optischen Bank untersucht wurden. Bemerkenswert ist bei dieser Messung, dass durch die Bestrahlung mit der breitbandigen Weißlichtlampe auch eine Rückschaltung des Widerstandes hin zum Ausgangswert erreicht werden konnte. Eine vollständige Reversibilität wurde dabei nicht erreicht, aber der Trend hin zu den Anfangswerten ist deutlich zu erkennen. Dies kann bedeuten, dass der gewünschte stärkere Einfluss der Isomerisation in den dreidimensionalen Kompositen dazu führt, dass auch eine geringere Anzahl an Azobenzolmolekülen, welche durch die geringe Intensität der Lampe in der benötigten Bandbreite vom *cis*- in den *trans*-Zustand rückisomerisiert werden, ausreicht, um den gewünschten Effekt zu erzielen. Dazu kommt, dass sich durch den Verdampfungsprozess ein Polymer mit relativ geringem Molekulargewicht bildet, was sich ebenfalls, wie bereits in Kapitel 7.1.1 beschrieben, positiv auf die Schalteigenschaften auswirkt. Ebenso denkbar ist es, dass sich die Moleküle beim Prozess des simultanen Verdampfens mit der Nylonmatrix kovalent verbinden. Auch diese Änderung der Gesamtstruktur könnte diesen Einfluss auf das Schaltverhalten haben. Die chemische Verbindung könnte auch eine Erklärung für die bereits in Kapitel 7.1.3 erwähnten ungewöhnlichen Absorptionsspektren sein, da eine veränderte chemische Struktur auch andere Anregungsbanden zur Folge haben würde. Da die genaue chemische Zusammensetzung im Rahmen der Möglichkeiten dieser Arbeit nicht näher untersucht werden konnte, wurde auf weitere Versuche zu den dreidimensionalen Kompositen verzichtet, welche aber weiterhin zu den zukünftigen Aufgaben des Sonderforschungsbereiches gehören.

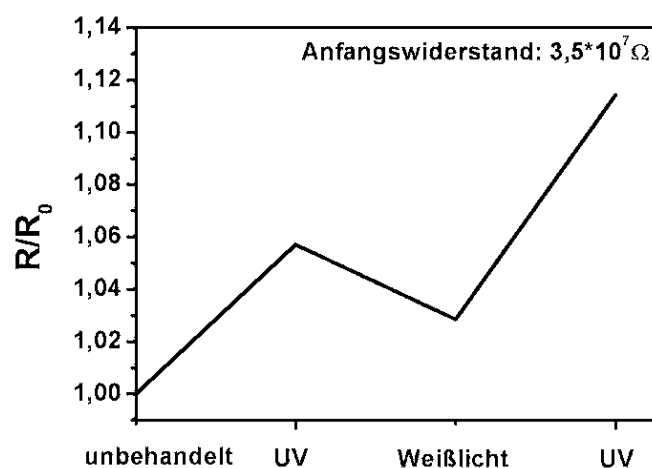


Abbildung 7.33 Änderung des elektrischen Widerstandes durch ein Komposit bestehend aus Nylon-6, Azobenzol-2 und Au-Nanoclustern. Die Metallcluster sind dreidimensional im Komposit verteilt. Der Anteil des Azobenzols liegt bei ca. 20 w%. Die Probe wurde durch simultanes Verdampfen aller drei Komponenten hergestellt.

8 Zusammenfassung und Ausblick

Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag auf der Entwicklung von Dünnschichtsensoren für die Detektion organischer Dämpfe. Dafür wurden Polymer-Metall-Nanokomposite hergestellt, bei denen metallische Nanocluster (Gold) auf den Oberflächen unterschiedlichen Polymersubstraten abgeschieden wurden. Dabei wurde ein diskontinuierlicher Goldfilm nahe der Perkolationsschwelle auf den Polymeren erzeugt. Die Polymere wurden, mit Ausnahme der thermisch verdampften Nylon-6-Filme, durch *Spin-Coating* auf Glassubstraten hergestellt.

Das Wirkprinzip des Sensors beruht darauf, dass Polymerfilme durch die Aufnahme organischer Gase aufquellen. Diese Quellung bewirkt dann eine Änderung der Clusterabstände auf den Polymersubstraten, was zu einer Änderung der Leitfähigkeit durch den Clusterfilm führt. Die Leitfähigkeit wurde dabei als thermisch aktivierter Tunnelprozess der Elektronen zwischen den Clustern identifiziert, weswegen schon eine leichte Änderung der Clusterabstände deutlich messbare Änderung der Leitfähigkeit hervorruft, da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell vom Clusterabstand abhängt. Um ein möglichst starkes Messsignal zu erhalten, wurden verschiedene Mengen Gold getestet, um festzustellen, bei welcher Clustermorphologie die stärkste Signaländerung durch das Schwellen des Polymerfilms hervorgerufen wird. Dabei stellte sich heraus, dass nicht die Goldbedeckung direkt an der Perkolationsschwelle die höchsten Messsignale lieferte, sondern eine Morphologie zwischen isolierendem Bereich und Perkolationsschwelle. Dies begründet sich in der Abhängigkeit der Leitfähigkeit von den vorhandenen Knotenpunkten (nano-Gaps) der Leiterbahnen, welche sich durch das Aufquellen des Films verändern.

Erste Messungen haben gezeigt, dass die Realisierung dieser Art von Sensoren möglich ist, allerdings war der Ausgangswiderstand der Proben zwischen den Messzyklen nicht konstant. Dieses Problem konnte durch eine Temperaturbehandlung behoben werden, bei welcher die Komposite bis an die Oberflächenglastemperatur geheizt wurden. Dadurch sanken die Cluster leicht in den Polymerfilm ein, bzw. wurden von diesem umschlossen. Dies sorgte für eine Stabilisierung der Clustermorphologie im oberflächennahen Bereich der Polymerfilme. Nach dieser Vorbehandlung zeigten die Komposite eine reversible Änderung der Leitfähigkeit durch den Kontakt zu organischen Dämpfen auch bei mehreren Messzyklen.

Durch systematische Untersuchungen wurde gezeigt, dass Komposite aus verschiedenen Polymeren unterschiedlich auf organische Gase reagieren. Dies ist begrenzt durch die Verhältnisse der Löslichkeitsparameter von Polymeren und Gasen zueinander zu erklären, allerdings müssen viele weitere Faktoren, wie Molekülgröße

(Diffusivität), Polarität und funktionelle Gruppen berücksichtigt werden, um diesen Effekt genau zu beschreiben.

Aus dieser unterschiedlichen Sensitivität der Komposite zu den Gasen lässt sich durch die Kombination mehrerer Sensoren ein Sensornetzwerk aufbauen, welches sowohl die Art des Gases als auch den Partialdruck bestimmen kann.

In dieser Arbeit wurde also gezeigt, dass die hier entwickelten Komposite für den Einsatz als Sensoren für organische Dämpfe zumindest unter Laborbedingungen gut geeignet sind, und sich neben der Gasspezies auch die Partialdrücke der Gase detektieren lassen.

Durch die relativ einfache Herstellung der Komposite sind diese auch für einen industriellen Einsatz z.B. in integrierten Schaltungen denkbar. Dies konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht überprüft werden, da die Herstellung dieser integrierten Schaltungen apparativ nicht möglich war, so dass diese Untersuchungen noch nachgeholt werden sollten. Zudem sind noch Untersuchungen notwendig, bei denen die Sensoren Gasgemischen ausgesetzt werden, um zu sehen, ob die Eindeutigkeit der Signale erhalten bleibt. Als letztes sollten noch Untersuchungen zum Ladungstransport durchgeführt werden, bei denen festgestellt werden kann, ob die Elektronen nur zwischen den Metallclustern springen, oder ob auch Sprünge auf der Polymeroberfläche eine Rolle spielen. Dazu sind Tieftemperaturmessungen notwendig, die während der Durchführung dieser Arbeit nicht möglich waren.

Ein zweiter Ansatzpunkt dieser Arbeit ist es gewesen, die generelle Tauglichkeit von Kompositen aus in Polymerfilmen gelösten Azobenzolmolekülen und Edelmetallen für die lichtgetriebene Sensoranwendung zu überprüfen. Dieses Projekt wurde zur Vorbereitung und zu Beginn des Sonderforschungsbereiches 677 - Funktion durch Schalten mit dem Ziel durchgeführt zu untersuchen, ob das bereits sehr gut untersuchte Schaltverhalten von Azobenzolmolekülen in Lösung sich auch auf Festkörper übertragen lässt. Der Schwerpunkt dieser Arbeit lag dabei darauf, das grundsätzliche Schaltverhalten der Moleküle in einer Polymermatrix zu analysieren, um deren grundsätzliche Eignung für spätere Anwendungen zu untersuchen. Dafür wurden Proben mit unterschiedlichen Gewichtsanteilen verschiedener Chromophore in einem Polymer gelöst und auf das Schaltverhalten hin getestet. Als Polymermatrizen wurden dabei zwei Arten PMMA mit unterschiedlichen Molekulargewichten und Nylon-6 verwendet, welche zusammen mit einem von drei unterschiedlichen Chromophoren zu dünnen organischen Filmen prozessiert wurden. Die Chromophore wurden in der Arbeitsgruppe um Prof. Rainer Herges synthetisiert, und sind im Rahmen des Sonderforschungsbereiches für diese Arbeit zur Verfügung gestellt worden. Die Materialien wurden mittels *Spin-Coating* (PMMA) oder thermischen

Verdampfens (Nylon-6) zusammen abgeschieden und nach der Herstellung mittels UV-Vis auf das Absorptionsverhalten vor und nach Bestrahlung mit unterschiedlichen Wellenlängen untersucht.

Als generelles Ergebnis lässt sich festhalten, dass die Schalteigenschaft der Moleküle in der Polymermatrix erhalten bleibt. Allerdings ist zu beachten, dass symmetrische Azobenzolmoleküle sehr stark zur Kristallisation neigen. Diese Kristalle selbst können durch sterische Behinderungen nicht mehr am Schaltvorgang teilnehmen, so dass nur eine sehr geringe Ausbeute tatsächlich schaltender Moleküle im Komposit vorlag. Durch das Anbringen sperriger Seitenketten konnte die Kristallisation allerdings zunächst herabgesetzt, und bei einer nochmaligen Erweiterung der Seitenkette vollständig unterdrückt werden. Die generelle Photoschaltbarkeit der Moleküle sowohl in nasschemisch- als auch durch thermisches Verdampfen hergestellter Festkörper konnte nachgewiesen werden. Auch eine Erweiterung des Systems mit Metallclustern, welche in späteren Anwendungen für die Generation eines elektrisch auslesbaren Messsignals notwendig sind, hat das generelle Schaltverhalten nicht maßgeblich verändert. Allerdings wurde durch das Hinzufügen der Goldnanocluster die benötigte Umschaltzeit der Moleküle deutlich erhöht. Dies lässt sich zum einen dadurch erklären, dass die Goldpartikel mit den eingestrahnten Photonen wechselwirken (Plasmonenresonanz), was zu einer Reduktion der für den Umschaltprozess zur Verfügung stehenden Photonen und damit zu einer erhöhten Umschaltdauer führt. Zum anderen kann die Umschaltzeit durch eine mögliche chemische Wechselwirkungen der Metallcluster mit der organischen Matrix und durch eine erhöhte sterische Behinderung der Moleküle durch die zusätzlich zu bewegende Masse der Metallcluster und die Reduktion des freien Volumens nahe der Oberfläche heraufgesetzt werden. Die generelle Eignung solcher Komposite für spätere sensorische oder andere Anwendungen konnte also in dieser Arbeit bestätigt werden.

Ebenfalls wurden erste Versuche durchgeführt, die die Eignung der hergestellten Metall-Polymer-Azobenzol-Komposite als Sensoren für Licht definierter Wellenlänge untersuchen sollten. Das angestrebte Prinzip dieser potentiellen Sensoren beruht dabei darauf, dass durch die Einstrahlung von Licht definierter Wellenlängen die Isomerisationszustände der Azobenzolmoleküle verändert werden können. Dies hat eine Volumenänderung zur Folge, welche sich auch auf die umgebende Polymermatrix überträgt. In oder auf der Matrix befindliche Metallclusterfilme knapp unterhalb der Perkolationschwelle reagieren auf diese Volumenänderung mit einem veränderten Abstand zueinander, was eine Änderung der Leitfähigkeit durch eben diese Cluster hervorruft (in Analogie zu den oben beschriebenen Gassensoren). Diese Leitfähigkeitsänderung wird aufgezeichnet und als Messsignal verwendet. Diese

Systeme können zum Beispiel als lichtgetriebene elektrische Schalter Verwendung finden, welche ohne direkten Kontakt zum Stromkreis (durch Leiterkabel o. ä.) betrieben werden können. Weitere Anwendungsmöglichkeiten dieser Komposite können schaltbare Kondensatoren oder Braggreflektoren sein, welche sich die Änderung des Volumens und damit der gesamten Schichtdicke und einer damit einhergehenden Änderung des Dipolmoments der Azobenzolmoleküle zunutze machen.

Die Untersuchungen zu den Leitfähigkeitsänderungen haben gezeigt, dass die durch *Spin-Coating* hergestellten Filme größtenteils keine reversible Schaltung der Leitfähigkeit aufweisen, und auch die Filme, welche eine Reversibilität zeigten nur sehr geringe Änderungen (0,2 - 0,4 %) in der Leitfähigkeit aufweisen. Durch die Verwendung der durch *Drop-Coating* hergestellten Filme konnte zwar eine generelle Reversibilität der Leitfähigkeitsänderung erreicht werden, allerdings ist auch bei diesen Proben die Änderung der Leitfähigkeit mit maximal 1 % sehr gering. Hinzu kommt, dass nahezu alle Proben einen Drift hin zu niedrigeren Leitfähigkeiten aufweisen, welcher eine langfristige Anwendung dieser Systeme ausschließt. Woher genau dieser Drift stammt, konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden, da hier nur erste Untersuchungen zur generellen Anwendbarkeit dieser Systeme durchgeführt werden sollten.

Die genaue Analyse des Drifts, sowie die Verbesserung der Leitfähigkeitsänderung durch die Bestrahlung mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen werden seit kurzem als Bestandteil einer weiteren Doktorarbeit am Lehrstuhl für Materialverbunde, welche auf Ergebnissen dieser Arbeit aufbaut, untersucht.

Um die in dieser Arbeit angefertigten Untersuchungen abzuschließen sollten genauere Untersuchungen zu den Umschaltzeiten durchgeführt werden, um eine Optimierung potentieller Anwendungen in integrierten Schaltungen zu ermöglichen. Auch sollte die Quantenausbeute der Komposite bestimmt werden, um die Abhängigkeit des Schaltens von der eingestrahlten Lichtintensität genau verstehen zu können. Diese Untersuchungen waren bisher apparativ nicht möglich, sollten aber in naher Zukunft durch Neuanschaffungen der Kooperationspartner innerhalb des SFB 677 ermöglicht werden. Zur Verbesserung der Leitfähigkeitsänderungen in den Metall-Polymer-Azobenzol-Kompositen ist es sinnvoll, die Clustergeometrie genauer zu analysieren. Eine Anordnung der Cluster als einzelne Kette zwischen den Kontakten kann hier die Intensität der Leitfähigkeitsänderung des Schaltvorganges erhöhen. Dies liegt daran, dass die durch die Volumenänderung des Films hervorgerufenen Abstandsänderungen der Metallcluster in einer einzelnen Kette starke Änderungen der Tunnelwahrscheinlichkeit hervorrufen. In einem Netzwerk

vieler unterbrochener Leitungspfade, wie es in dieser Arbeit verwendet wurde, heben sich die Änderungen des Abstandes des einen Pfades durch die entgegengesetzte Änderung eines anderen Pfades teilweise wieder auf, so dass durch die Änderung der Clustermorphologie eine Erhöhung der Signalintensität erreicht werden kann.

Literaturverzeichnis

- [Adamson1978] A. w: Adamson, A. Vogler, H. Kunkley, R. Wachter: *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1298-1300 (1978).
- [Algers2004] J. Algers, P. Spew, W. Egger, L. Liskay, G. Kögel, J. de Baerdemaeker , F. H. J. Maurer: *Macromolecules*, **37**, 8035-8042 (2004).
- [Andersson1982] J. A. Andersson, R. Petterson, L. Tagnè: *J. Photochem.* **20**, 17-32 (1982).
- [Becker1993] H. G. O. Becker, W. Berger, G. Domschke, et al.: *Organikum*, Johann Ambrosius Barth Leipzig (1993).
- [Bertrand1997] P. Bertrand, P. Lambert, Y. Travaly: *Nucl. Instr. and Meth. B* **131**, 71 (1997).
- [Beyler1995] C.L. Beyler, M.M. Hirschler, P. J. DiNenno (Hrsg.): *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. National Fire Protection Association (1995).
- [Biswas2003] A. Biswas, Z. Marton, J. Kanzow, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, M. Czank, F. Faupel: *Diffusion and Defect Data Part B, Solid State Phenomena*, 285–294 (2003).
- [Biswas2004] A. Biswas, O. Aktas, J. Kanzow, U. Saeed, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel: *Materials Letters*, **58**, 1530 (2004).
- [Bliznyuk2002] V. N. Bliznyuk, H. E. Assender, G. A. D. Briggs: *Macromolecules*, **35**, 6613-6622 (2002).
- [Böddeker1999] B. Böddeker, H. Teichler: *Physical Review E*, **59** (2), 1948-1955 (1999).
- [Brandrup1999] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke: *Polymer Handbook*, John Wiley & Sons, Inc. (1999).

- [Cojocariu2000] C. Cojocariu, P. Rochon: *Pure Appl. Chem.*, **76**, 1479 (2004).
- [Cowie2001] J. M. G. Cowie: *Chemistry and Physics of Modern Materials*, Nelson Thomes Ltd, UK (2001).
- [Dalnoki-Veres2000] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, P. G. de Gennes, J. R. Dutcher: *J. Phys. IV France*, **10**, 221-226, (2000).
- [Dalnoki-Veres2001] K. Dalnoki-Veress, J. A. Forrest, C. Murray, C. Gigault, J. R. Dutcher: *Phys. Rev. E*, **63**, 031801 (2001).
- [Dolgnier2008] K. Dolgnier: *Gezieltes Design von Edelmetall-Polycarbonat-Grenzflächen durch Einbetten von metallischen Nanopartikeln*, Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2008).
- [Doruker1999] P. Doruke, W. L. Mattice: *J. Chem. B* **103**, 178 (1999).
- [Dumitrascu2006] N. Dumitrascu, C. Borcia: *Surface & Coatings Technology* **201**, 1117-1123 (2006).
- [Ehrenstein1999] G. W. Ehrenstein: *Polymer-Werkstoffe, Struktureigenschaften–Anwendung*, Hanser (1999).
- [Erichsen2004] J. Erichsen: *Untersuchungen des Oberflächenglasüberganges von Polystyrol mittels des Einbettens von Edelmetall-Clustern*, Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2004).
- [Faupel2002] F. Faupel, V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, K. Dolgnier, A. Thran, M. Kiene: *Metallization of Polymers 2*, Kapitel *Fundamental Aspects of Polymer Metallization*, 73–96 Springer Verlag (2002).
- [Fischer2002] H. Fischer: *Macromolecules*, **35**, 3592-3595 (2002).

- [Flegler1995] S. L. Flegler, J. W. Heckmann, K. L. Klomprens:
Elektronenmikroskopie, Spektrum Akademischer Verlag
GmbH Heidelberg (1995).
- [Forrest1996] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Verres, J. R. Stevens, J. R. Dutcher:
Physical Review Letters, **77** (10), (1996).
- [Forrest2001] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Verres: *Adv. Colloid Interface Sci.*,
94, 167 (2001).
- [Forrest2002] J. A. Forrest: *Eur. Phys. J. E*, **8**, 261-266 (2002).
- [Fowkes1964] F. M. Fowkes: *Ind. Eng. Chem.*, **56**, 40 (1964).
- [Frisch1983] H. L. Frisch, S. A. Stern: *CRC Crit. Rev. Solid State Mat. Sci.*
11, 123 (1983).
- [Fuako2001] K. Fuako, Y. Miyamoto: *Phys. Rev. E*, **64**, 011803 (2001).
- [Fuchs1990] E. Fuchs, H. Oppolzer, H. Rehme: *Particle Beam
Microanalysis*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim
(1990).
- [Fujita1961] H. Fujita: *Fortschr. Hochpolym. Forsch.* **3** (1) (1961).
- [Fujita1968] H. Fujita in *Diffusion in Polymers*, J. Crank, G. S. Park,
Academic Press, New York, (1968).
- [Garboczi1995] E.J. Garboczi, K.A. Snyder, J.F. Douglas, M.F. Thorpe:
Phys.Rev.E **52**, 819 (1995).
- [Ge2000] S. Ge, Y. Pu, W. Zhang, M. Rafailovich, J. Sokolov, C.
Buenviaje, R. Buckmaster, R. M. Overney: *Phys. Rev. Lett.*, **85**
(11), 2340-2343 (2000).
- [Greve2006] H. Greve, C. Pochstein, H. Takele, V. Zaporojtchenko F.
Faupel, A.Gerber, M. Frommberger, E. Quandt: *Applied
Physics Letters* **89**, 242501 (2006).

- [Gusev2003] A.A. Gusev, O.A. Guseva: *Adv.Engin.Mat.* **5**, 713 (2003).
- [Halabieh2004] R. E. El Halabieh, O. Mermut und C. J. Barrett: *Pure Appl. Chem.*, **76**, 1445 (2004).
- [Hamaker1937] H.C. Hamaker: *Physica* **4** (10), 1058 (1937).
- [Hartley1938] G. S. Hartley: *J. Chem. Soc.*, 633-643 (1938).
- [Heilmann2003] A. Heilmann: *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles*, Springer Verlag Berlin (2003).
- [Ho1995] M.-S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, R. Rochon: *Azo polymers for reversible optical storage 8. The effect of polarity of the azobenzene groups*. *Can. J. Chem.* **73**, 1773-1778 (1995).
- [Holleman1985] A.F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag Berlin (1985).
- [Ikeda2007] T. Ikeda, J.-I. Mamiya, Y. Yu: *Angew. Chem.* **119**, 512-535 (2007).
- [Isichenko1992] M.B. Isichenko: *Rev.Mod.Phys.* **64**, 961 (1992).
- [Johannsmann2002] D. Johannsmann: *Eur. Phys. J. E* **8**, 257-259 (2002).
- [Kajiyama1998] T. Kajiyama, K. Tanaka, A. Takahara: *Polymer*, **39** (9), 4665-4673 (1998).
- [Keddie1994] J.L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory: *Faraday Discuss.* **98**, 219-230 (1994).
- [Keddie1994a] J.L. Keddie, R. A. L. Jones, R. A. Cory: *Europhys Lett.*, **27**, 59-64 (1994).
- [Kiefer2008] T. Kiefer, G. Villanueva, J. Brugger: *Design and Optimization of Nanogap Array Sensors*, Proceedings of Eurosensors XXII, Dresden, Germany, September 7th-10th (2008).

- [Kirchheim1992] R. Kirchheim: *Macromolecules* **25**, 6952 (1992).
- [Kirchheim1993] R. Kirchheim: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **31**, 1373 (1993).
- [Klopffer2001] M. H. Klopffer, B. Flaconnèche: *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, **56**, 223 (2001).
- [Knoll2003] H. Knoll: *Photoisomerisation of Azobenzens in CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology*, CRC Press, Boca Raton (2003).
- [Krasovsky2003] A. M. ans Krasovsky, P. G. Konstantin: *Thin-Film Deposition of Polymers by Vacuum Degradation*. In: *Chemical Reviews* **103**, 3607–3649 (2003).
- [Kreibig1995] U. Kreibig, M. Vollmer: *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer Verlag Berlin (1995).
- [Kresse2000] I. Kresse: "*Gastransporteigenschaften flüssigkristalliner Seitengruppenpolymere*" Dissertationsschrift, Fachbereich Chemie, Technische Universität Berlin (2000).
- [Kulkarni2006] A. Kulkarni: "*A quasi two Dimensional Metal / Polymer Nanocomposite System for Sensoric Applications*", Master Thesis Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2006).
- [Labino2005] Dokumentation zur UV-Spot Light Lampe H135, Labino AB, Solna, Schweden (2005).
- [Lamarre1983] L. Lamarre, C. S. P. Sung: *Macromolecules* **16**, 1729-1739 (1983).
- [Ly1993] Y. Ly, Y. L. Cheng: *J. Membrane Sci.* **77**, 99 (1993).
- [Masson2002] J.-L. Masson, P. F. Green: *Phys. Rev. E*, **65**, 031806 (2002).

- [Mattsson2000] J. Mattsson, J. A. Forrest, L. Börjesson: *Phys. Rev. E*, **62**, 5187-5200 (2000).
- [Mayes1994] A. M. Mayes: *Macromolecules*, **27**, 3114-3115 (1994).
- [McCrum2002] N. G. McCrum, C. P. Buckley C. B. Bucknall: *Principles of Polymer Engineering*, Oxford Science Publications (2002).
- [Menges1990] G. Menges: *Werkstoffkunde Kunststoffe*, Carl Hanser Verlag München (1990).
- [Meyerhofer1978] D. Meyerhofer: *J. Appl. Phys.* **49** (7), 3993-3997 (1978).
- [Michaels1961] A. S. Michaels, H. J. Bixler: *J. Polym. Sci.* **50**, 393, 413 (1961).
- [Michaels1963] A. S. Michaels, W. R. Vieth, J. A. Barrie: *J. Appl. Phys.* **34** 1, 13 (1963).
- [Mie1908] G. Mie: *Ann. Phys.* **25**, 377 (1908)
- [Möller1998] G. Möller, M. Harke, H. Motschmann: *Lamgmuir*, **14** (18), 4955-4957 (1998).
- [Munzert2004] P. Munzert: *Entwicklung von Vakuumbeschichtungsprozessen für die Entspiegelung von Polymethylmethacrylat*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss. (2004).
- [Nagamani2005] S. A. Nagamani, Y Norkane, N. Tamaoki: *J. Org. Chem.*, **70**, 9304 (2005).
- [Nason1992] T. Nason, J. Moore, T. Lu: *Applied Physics Letters*, **60**, 1866 (1992).
- [Neugebauer1962] C.A. Neugebauer, M.B. Webb: *J. Appl. Phys.* **33**, 74 (1962).

- [Ni2007] N. Ni: "*Volatile Organic Compound Sensors Based on Polymer Thin Films with Two-Dimensional Gold Nano-Arrays*", Master Thesis, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2006).
- [Norrman2005] K. Norrman, A. Ghanbari-Siahkali, N. Larsen: *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C*, **101**, 174 (2005).
- [Ogawa1997] T. Ogawa, M. Masuichi: *J. Appl. Polym. Science*, **63**, 943 (1997).
- [Ohring2002] M. Ohring: *Materials Science of Thin Films*, Academic Press (2002).
- [Omicron1996] Anleitung zur Ionenquelle des Typs ISE 10 der Firma Omicron (1996).
- [Osswald2003] A. Osswald, G. Menges: *Materials Science of Polymers for Engineers*, Carl Hanser Verlag (2003).
- [Otto1995] M. Otto: *Analytische Chemie*, VCH Weinheim (1995).
- [Packham2005] D. Packham: *Handbook of Adhesion*, Wiley-Verlag (2005).
- [Pakula2008] C. Pakula: "*Untersuchung der elektro-optischen Eigenschaften chromophorhaltiger Metall/Polymer-Nanokomposite*", Diplomarbeit, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2008).
- [Parsegian1981] V.A. Parsegian, G.H. Weiss: *J. Colloid Interface Sci.*, **81**, 285 (1981).
- [Paul1976] D. R. Paul, W. J. Koros: *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **14**, 675 (1976).
- [Paul1979] D. R. Paul: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **83**, 294 (1979).
- [Peterlin1975] A. Peterlin: *J. Macromol. Sci., Phys. Ed. B* **11**, 57 (1975).

- [Psarras2006] G. C. Psarras: Composites: Part A, **37**, 1545-1553 (2006).
- [Pu2001] Y. Pu, S. Ge, M. Rafailovich, J. Sokolov, Y. Duan, E. Pearce, V. Zaitsev, S. Schwarz: Langmuir, **17**, 5865-5871 (2001).
- [Rau1968] H. Rau: Ber. Bunsenges. Physik. Chem., **72**, 408-414 (1968).
- [Reiter1993] G. Reiter: Europhys. Lett., **23**, 579 (1993).
- [Russel2001] S. P. Russel, D. H. Weinkauf: Polymer, **42**, 2827-2836 (2001).
- [Sabzi2005] F. Sabzi, A. Boushehri: European Polymer Journal, **41**, 974-983 (2005).
- [Sabzi2005a] F. Sabzi, A. Boushehri: European Polymer Journal, **41**, 2067-2087 (2005).
- [Salz2002] D. Salz, M. Wark, A. Baalman, U. Simon, N. Jaeger: Phys. Chem. Chem. Phys., **4**, 2438-2442 (2002).
- [Satomi1999] N. Satomi, A. Takahara, T. Kajiyama: Macromolecules, **32**, 4474-4476 (1999).
- [Schmidt1994] W. Schmidt: *Optische Spektroskopie*, VCH Verlag Weinheim (1994).
- [Schulz2008] S. C. Schulz: "*Untersuchung der elektrischen und strukturellen Eigenschaften von Gold-Polymer-Nanokompositen nahe der Perkolationschwelle*", Diplomarbeit, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2008).
- [Schulze1977] F.-W. Schulze, H.-J. Petrik, K. H. Camenga, H. Klinge: Z. Phys. Chem. NF, **107**, 1-19 (1977).
- [Schürmann2005] U. Schürmann, W. Hartung, H. Takele, V. Zaporojtchenko, F. Faupel: Nanotechnology, **16**, 1078 (2005).

- [Schürmann2006] U. Schürmann: *Eigenschaften von Polymer-Silber-Nanokompositen hergestellt durch Co-Sputtern*, Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2006).
- [Sekkat2002] Z. Sekkat, W. Knoll: *Photoreactive Organic Thin Films*, Academic Press (2002).
- [Siewierski1996] L. M. Siewierski, W. J. Brittain, S. Petrash, M. D. Foster: *Langmuir*, **12**, 5838-5844 [1996].
- [Simmons1963] J. G. Simmons: *J. Appl. Phys.* **34**, 1793 (1963).
- [Smith1995] D. L. Smith: *Thin-Film Deposition – Principles & Practice*, McGraw-Hill (1995).
- [Snow2005] E. S. Snow, F. K. Perkins, E. J. Houiser, S. C. Badescu, T. L. Reinecke: *Science*, **307**, 1942 (2005).
- [Stauffer1995] D. Stauffer, A. Aharony: *Perkolationstheorie - Eine Einführung*, VCH Verlag Weinheim (1995).
- [Strobl1996] G. Strobl: *The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behavior*, Springer, Heidelberg (1996).
- [Swanson1967] J.G. Swanson, D.S. Campbell, J.C. Anderson: *Thin Solid Films* **1**, 325 (1967).
- [Sycon1997] Users Manual STM-100/MF Thickness/Rate Monitor, Sycon Instruments, New York (1997).
- [Takele2006] H. Takele., H. Greve, C. Pochstein, V. Zaporajtchenko, F. Faupel: *Nanotechnology*, **17**, 3499 (2006).
- [Takele2006a] H. Takele, U. Schürmann, H. Greve, D. Paretkar, V. Zaporajtchenko, F. Faupel: *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, **33**, 83 (2006).

- [Takele2008] H. Takele, S. Jebril, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, R. Adelung, F. Faupel: Appl. Phys. A, **92**, 345-350 (2008).
- [Tamaoki1990] N. Tamaoki, K. Ogata, K. Koseki, T. Yamaoka: Tetrahedron **46**, 5931-5942 (1990).
- [Tamaoki1991] N. Tamaoki, T. Yamaoka: J. Chem. Soc. Perkin Trans. II, 873-878 (1991).
- [Tanaka2002] K. Tanaka, T. Kajiyama, A. Takahara, S. Tasaki: Macromolecules, **35**, 4702-4706 (2002).
- [Tanaka2003] K. Tanaka, K. Hashimoto, T. Kajiyama: Langmuir, **19**, 6573 (2003).
- [Tanchak2005] G. M. Tanchak, C. J. Barrett: Macromolecules, **38**, 10566-10570 (2005).
- [Torres2000] J. A. Torres, P. F. Nealey, J. J. de Pablo: Phys. Rev. Lett., **85**, 3221-3224 (2000).
- [Tsui2001] O. K. C. Tsui, T. P. Russell, C. J. Hawker: Macromolecules, **34**, 5535-5539 (2001).
- [vanKrevelen1976] D.W. van Krevelen, P.J. Hoftyzer: *Properties of Polymers*, 2nd Ed., Elsevier, Amsterdam (1976).
- [Varnik2002] F. Varnik, J. Baschnagel, K. Binder: Eur. Phys. J. E, **8**, 175-192 (2002).
- [Vieth1965] W. R. Vieth, K. J. Sladek: J. Coll. Sci. **20** 1014 (1965).
- [Vieth1976] W. R. Vieth, J. M. Howell, J. H. Hsieh: J. Membrane Sci. **1** 177 (1976).
- [Wang2005] W. Wang: "*Physics and chemistry of thermoplastic polymer films synthesized by vapor deposition in vacuum*", Masterthesis, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2008).

- [Wiesendanger1994] R. Wiesendanger: *Scanning Probe Microscopy and Spectroscopy*; Cambridge University Press (1994).
- [Williams1996] D. B. Williams, C. B. Carter: *Transmission Electron Microscopy*, Plenum Press, New York (1996).
- [Wu1997] H. P. Wu, X. J. Wu, M. Y. Ge, G. Q. Zhang, Y. W. Wang, J. Z. Jiang: *Composite Science and Technology*, **67**, 1116-1120 (2007).
- [Yager2006] K. G. Yager, C. J. Barrett: *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, **182**, 250 (2006).
- [Young1996] R. J. Young, P. A. Lovell: *Introduction to Polymers, 2nd edition*, Chapman & Hall (1996).
- [Zaporojtchenko1999] V. Zaporojtchenko, K. Behnke, A. Thran, T. Strunskus, F. Faupel: *Applied Surface Science*, **144**, 355 (1999).
- [Zaporojtchenko2002] V. Zaporojtchenko, J. Erichsen, J. Zekonyte, A. Thran, T. Strunskus, F. Faupel: *Metallization of Polymers 2, Kapitel Adsorption of Noble Metal Atoms on Polymers*, S. 107–116 Kluwer Academic/Plenum Publishers (2002).
- [Zaporojtchenko2003] V. Zaporojtchenko, J. Zekonyte, A. Biswas, F. Faupel: *Surface Science*, **300**, 532-535 (2003).
- [Zaporojtchenko2005] V. Zaporojtchenko, J. Zekonyte, S. Wille, U. Schuermann, F. Faupel: *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, B*, **236**, 95 (2005).
- [Zekonyte2003] J. Zekonyte, J. Erichsen, V. Zaporojtchenko, F. Faupel: *Mechanisms of Argon ion-beam modification of polystyrene* *Surface Science*, 532-535, 1040-1044 (2003).
- [Zekonyte2005] J. Zekonyte: *Sputtering and Surface Modification of Thermoplastic Polymers with Low Energy Ion Beams*, Dissertationsschrift, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel (2005).

-
- [Zhao1999] W. Zhao, C.-X. Wu, M. Iiwamoto: Chem. Phys. Lett., **312**, 572-577 (1999).
- [Zhao2000] J.-H. Zhao, M. Kiene, C. Hu, P. S. Ho: Appl. Phys. Lett., **77**, 2843- 2845 (2000).
- [Zhao2000a] Y.-P. Zhao, J. B. Fortin, G. Bonvallet; G.-C. Wang, T.-M. Lu: *Kinetic Roughening in Polymer Film Growth by Vapor Deposition*. In: Physical Review Letters **85**, 15, 3229–3232 (2000).

Liste der eigenen Publikationen

V. Zaporojtchenko, U. Schürmann, H. Greve, H. Takele, A. Biswas, C. Pochstein, M. Frommberger, E. Quandt, A. Avasthi, R. Podschun and F. Faupel "Polymer-metal nanocomposites for functional applications" *4th International Nanotechnology Symposium, Dresden*, VDI-Berichte 1920, ISBN 3-18-091920-5 (2005)

H. Takele, H. Greve, C. Pochstein, V. Zaporojtchenko and F. Faupel "Plasmonic properties of Ag nanoclusters in various polymer matrices" *Nanotechnology* (2006), 17 (14), 3499-3505

H. Greve, C. Pochstein, H. Takele, V. Zaporojtchenko A. Gerber, M. Frommberger, E. Quandt, and F. Faupel "Nanostructured magnetic Fe-Ni-Co/Teflon multilayers for high frequency applications in the gigahertz range" *Applied Physics Letters* (2006), 89 (24), 242501/1-242501/3

F. Faupel, V. Zaporojtchenko, H. Greve, U. Schürmann, H. Takele, C. Hanisch, V. S. K. Chakravadhanula, A. Biswas, A. Gerber, E. Quandt and R. Podschun "Polymer Nanocomposites for Functional Applications" *Electroactive Polymers – Materials and Devices, Vol. II*, S. A. Hashmi, Amita Chandra, Amreesh Chandra (Eds), Suresh Chandra (Series Ed.), Proc. 2nd Int. Conf. Electroactive Pol. - Materials & Devices (ICEP-2007), Febr. 19-24, Goa, India, (invited talk), Allied Publishers Pvt. Ltd. 2007

F. Faupel, V. Zaporojtchenko, H. Greve, U. Schürmann, C. Hanisch, V. S. K. Chakravadhanula, A. Kulkarni, A. Gerber, E. Quandt and R. Podschun "Deposition of nanocomposites by plasmas" *Contributions to Plasma Physics* (2007), 47 (7), 537-544

C. Hanisch, A. Kulkarni, V. Zaporojtchenko and F. Faupel "Polymer-metal nanocomposites with 2-dimensional Au nanoparticle arrays for sensoric applications" *Journal of Physics: Conference Series* / *100* (2008) 052043

H. Takele, A. Kulkarni, S. Jebril, C. S. K. Chakravadhanula, C. Hanisch, T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel "Plasmonic properties of vapor-deposited polymer composites containing Ag nanoparticles and their changes upon annealing" *Journal of Physics D: Applied Physics* (2008), 41 (12), 125409/1-125409/6

V. Zaporotchenko, T. Strunskus, H. Greve, U. Schürmann, H. Takele, C. Hanisch, V.S.K. Chakravadhanula, N. Ni, A. Gerber, E. Quandt, R. Podschun and F. Faupel "Functional Polymer Nanocomposites" *Polymers & Polymer Composites* (2008), 16 (8), 471-481

Unter meiner Beteiligung an der Anleitung sind folgende Arbeiten am Lehrstuhl für Materialverbunde entstanden:

Amit Kulkarni, Master Thesis: "A quasi two Dimensional Metal / Polymer Nanocomposite System for Sensoric Applications", November 2006.

Kerstin Meurisch, Studienarbeit: " Tunnelmagnetowiderstandseffekt in Polymer-Metall-Nanokompositen, Juli 2007.

Na Ni, Master Thesis: "Volatile Organic Compound Sensors Based on Polymer Thin Films with Two-Dimensional Gold Nano-Arrays", Oktober 2007.

Sonja Carolin Schulz, Studienarbeit: "Plasmonenresonanz in bimetallischen Nanopartikeln", November 2007.

Emilie Sterckeman, Praktikumsarbeit: "Surface glass transition temperature of thin polymer films with gold nanoparticles", Januar 2008.

Christina Pakula, Diplomarbeit: "Untersuchung der elektro-optischen Eigenschaften chromophorhaltiger Metall/Polymer-Nanokomposite", April 2008.

Sonja Carolin Schulz, Diplomarbeit: "Untersuchung der elektrischen und strukturellen Eigenschaften von Gold-Polymer-Nanokompositen nahe der Perkolationschwelle", August 2008.

Danksagung

Als erstes möchte ich mich ganz herzlich bei Prof. Dr. Franz Faupel für die Möglichkeit bedanken, in seiner Arbeitsgruppe an diesem sehr vielseitigen und interessanten Gebiet arbeiten zu können.

Zu besonderem Dank bin ich auch Dr. Vladimir Zaporojtchenko für seine intensive fachliche und praktische Betreuung verpflichtet. Er stand mir während der gesamten Arbeit mit praktischen Hilfen zu theoretischen und apparativen Problemen zur Seite, ohne welche diese Arbeit in dieser Form so nicht möglich gewesen wäre.

Auch bei Dr. Thomas Strunskus möchte ich mich für seine Hilfe bei Problemen zum tieferen Verständnis der Chemie und der damit verbundenen Versuchsplanung bedanken.

Ich danke im Speziellen Dipl.-Ing. Stefan Rehders, ohne dessen Hilfe im technischen Bereich, sei es bei der Konzeption neuer Messanlagen oder der Reparatur bereits bestehender, die Durchführung dieser Arbeit deutlich erschwert worden wäre.

Ebenso möchte ich Dipl.-Ing. Rainer Kloth für seine Hilfe in Fragen der Elektronik und bei allen erdenklichen Computerproblemen danken.

Auch Dipl.-Geol. Beate Minten, Christiane Otte-Hüls und Dipl.-Chem. Sieglinde Kastaun bin ich für ihre Hilfe bei Bürokratiefragen zu Dank verpflichtet.

Dipl.-Chem. Christina Pakula, M.Sc. Amit Kulkarni, M.Sc. Na Ni, Dipl.-Ing. Sonja Carolin Schulz, M.Sc. Emilie Sterckeman und Dipl.-Ing. Kerstin Meurisch haben durch diverse Messungen und Probenpräparationen im Rahmen ihrer Praktikums-, Studien-, Master- und Diplomarbeiten zu dieser Arbeit beigetragen.

Ein Dankeschön geht auch an Prof. Dr. Klaus Rätzke und Prof. Dr. Rainer Adelung, deren Türen jederzeit für Fragen jeder Art offen standen.

Dr. Ulrich Schürmann, Dr. Michael Scharnberg, Dr. Haile Takele, Dr. Jan Kruse, Dr. Henry Greve, Dr. Mady Elbahri, Dr. Kai Dolgner, Dipl.-Ing. Sebastian Wille, Dipl.-Ing. Alexander Bartsch, Dipl.-Ing. Sören Kaps, Dipl.-Phys. Tomislav Hrkac, Dipl.-Phys. Stephan Harms, M.Sc. Seid Jebril, M.Sc. Quasim Sheikh und M.Sc. V. S. Kiran Chakravadhanula, sowie allen bereits genannten Mitgliedern des Lehrstuhls für Materialverbunde danke ich für das freundschaftlich-familiäre Arbeitsverhältnis, welches in dieser Art wohl nur sehr schwer wieder zu finden sein wird.

Des Weiteren möchte ich mich bei Prof. Dr. Wolfgang Jäger und seiner Arbeitsgruppe, im besonderen Dr. Dietrich Häußler, bedanken, die mir bei Problemen mit dem Transmissionselektronenmikroskop immer hilfreich zur Seite standen.

Auch bei Prof. Dr. Rainer Herges und seiner Arbeitsgruppe, hier im besonderen Dr. Claudia Bornhold und M.Sc. Dordaneh Zargarani, möchte ich mich

für die Synthese der verwendeten Azobenzolmoleküle sowie die aufschlussreichen Diskussionen im Rahmen des gemeinsamen Sonderforschungsbereiches bedanken.

Eine große Hilfe für das Zustandekommen der Arbeit waren auch die Mitarbeiter der Fachbibliothek Ingenieurwissenschaften und der Werkstatt der Technischen Fakultät bei der Beschaffung schwer zugänglicher Literatur und der Herstellung und Reparatur von Vakuumteilen, welche für diese Arbeit benötigt wurden.

Abschließend möchte ich mich ganz besonders bei meiner Frau und meinen Eltern bedanken, die mir während meines Studiums und meiner Promotion mit jeder Art von Hilfe und Unterstützung zur Seite standen.

Anhang A: Tunneleffekt

Die theoretischen Beschreibungen zum Tunneleffekt wurden größtenteils [Wiesendanger1994] entnommen. Weitere verwendete Referenzen sind im Text vermerkt.

Im Gegensatz zu anderen Transportmechanismen wie Diffusion oder Drift, lässt sich der Tunneleffekt ausschließlich quantenmechanisch beschreiben. Dabei beschreibt der Tunneleffekt den Transfer eines quantenmechanischen Teilchens, wie z.B. eines Elektrons, durch eine Potentialbarriere. Dabei hat das Elektron eine geringere Energie als die Höhe der Potentialbarriere. In der klassischen Physik, hat das Elektron keine Möglichkeit diese Potentialbarriere zu überwinden. In der quantenmechanischen Betrachtung des Elektrons unter Berücksichtigung des Welle-Teilchen-Dualismus erlaubt dem Elektron diese Barriere zu überwinden. Durch die Welleneigenschaften quantenmechanischer Teilchen, welche auf eine Potentialbarriere treffen, besteht eine bestimmte Wahrscheinlichkeit, dass die Elektronen auf der anderen Seite der Potentialbarriere aufzufinden sind. Diese Elektronen sind durch die Barriere hindurch "getunnelt". In dieser Arbeit ist das Modell des eindimensionalen Tunnelns von Elektronen in einem Metall-Isolator-Metall-System von besonderem Interesse. Aus diesem Grund wird hier nur diese Art des Tunnelns näher beschrieben. Für das mehrdimensionale Tunneln sei hier auf die Literatur verwiesen [Wiesendanger1994]. Für das eindimensionale Tunneln von Elektronen müssen vorher die Randbedingungen geklärt sein. Man unterscheidet hauptsächlich zwischen elastischem und inelastischem Tunneln, wobei beim elastischen Tunneln die Energie des Elektrons vor und nach der Potentialbarriere konstant ist und beim inelastischen Tunneln das Elektron durch Wechselwirkungen mit z.B. Phononen oder Plasmonen Energie verloren oder gewonnen hat. Zusätzlich ist die Form der Potentialbarriere zu beachten. Dabei unterscheidet man zwischen einer Rechteckform oder einer willkürlichen Form der Potentialbarriere. Und schließlich muss noch berücksichtigt werden, ob eine Zeitabhängigkeit des Prozesses vorliegt oder nicht.

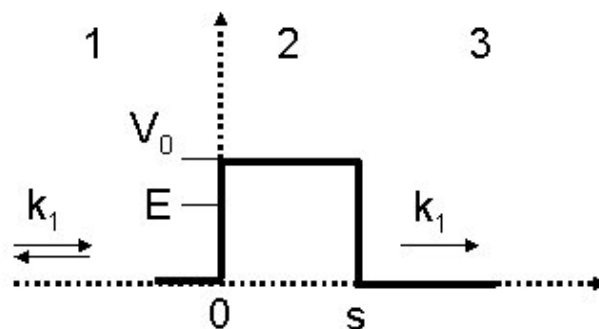


Abbildung A.0.1 Eindimensionale Potentialbarriere in Rechteckform mit der Höhe V_0 und der Breite s .

In der zeitunabhängigen Betrachtung eines Kastenpotentials der Höhe V_0 , auf welches ein Elektron der Masse m und der Energie E trifft (siehe Abbildung A.0.1), lässt sich unter Zuhilfenahme der zeitunabhängigen Schrödingergleichung und dem Ansatz für die zum Elektron gehörende Wellenfunktion Ψ_j für die drei Bereiche $j = 1, 2, 3$ folgende Beziehungen aufstellen:

Für $j=1$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_1}{dz^2} = E\Psi_1 \quad (\text{A1})$$

$$\Psi_1 = e^{ikz} + Ae^{-ikz} \quad (\text{A2})$$

wobei $k^2 = 2mE / \hbar^2$ ist.

Für $j=2$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_2}{dz^2} + V_0\Psi_2 = E\Psi_2 \quad (\text{A3})$$

$$\Psi_2 = B'e^{ik'z} + C'e^{-ik'z} = Be^{-\chi z} + Ce^{\chi z} \quad (\text{A4})$$

dabei ist $\chi^2 = -k'^2 = 2m(V_0 - E) / \hbar^2$.

Für $j=3$

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{d^2\Psi_3}{dz^2} = E\Psi_3 \quad (\text{A5})$$

$$\Psi_3 = De^{ikz} \quad (\text{A6})$$

Aus diesen Gleichungen lässt sich für den Transmissionskoeffizienten durch die Potentialbarriere T , welcher das Verhältnis von der die Barriere durchdringender Stromdichte j_t und der die Barriere erreichender Stromdichte j_i darstellt, folgende Beziehung aufstellen:

$$j_t = \frac{i\hbar}{2m} \left(\Psi_3^*(z) \frac{d\Psi_3}{dz} - \Psi_3(z) \frac{d\Psi_3^*(z)}{dz} \right) = \frac{\hbar k}{m} |D|^2 \quad (\text{A7})$$

$$j_i = \frac{\hbar k}{m} \quad (\text{A8})$$

$$T = \frac{j_t}{j_i} = |D|^2 \quad (\text{A9})$$

Durch Anpassen der Wellenfunktionen und deren erster Ableitungen an den Unstetigkeiten des Potentials $V(z)$ an den Stellen $z=0$ und $z=s$, um eine globale

Wellenfunktion zu erhalten, können der Koeffizient D und dadurch auch T bestimmt werden zu:

$$T = \frac{1}{1 + (k^2 + \chi^2)^2 / (4k^2 \chi^2) \sinh^2(\chi s)} \quad (\text{A10})$$

Diese Beschreibung für T ist eindeutig. Betrachtet man nun die Grenzen einer stark gedämpfte Barriere ($\chi s \gg 1$) erhält man:

$$T \approx \frac{16k^2 \chi^2}{(k^2 + \chi^2)^2} e^{-2\chi s} \quad (\text{A11})$$

mit einer Dämpfungsrate $\chi = [2m(V_0 - E)]^{1/2} / \hbar$.

Die dominierende, da exponentielle Abhängigkeit des Koeffizienten T von der Breite der Potentialbarriere und der Wurzel aus der effektiven Barrierenhöhe ($V_0 - E$) sind hierbei typisch für das Tunneln, unabhängig von der Form der Potentialbarriere. Dies macht den Tunnelstrom extrem anfällig auf Änderungen der Barrierenbreite, weshalb durch Messung dieses Tunnelstromes eine sehr hohe Sensitivität für die Detektion sehr kleiner Abstandsänderungen erreicht wird. Dieses Prinzip wird z.B. als Anwendung im Rastertunnelmikroskop verwendet. Andersrum lässt sich durch eine kleine Änderung der Elektrodenabstände, bzw. der Metallflächen voneinander eine große Änderung im Stromfluss hervorrufen. Diese Änderung des Tunnelstroms soll in dieser Arbeit als Sensorsignal ausgenutzt werden.

Betrachtet man nun eine zeitabhängige Lösung der Schrödingergleichung, welche für kleine T eine bessere Wahl ist, so lässt sich nach Lösen der relevanten Gleichungen feststellen, dass für den Transmissionskoeffizienten durch die Potentialbarriere T die selbe Lösung wie für den zeitunabhängigen Ansatz gefunden wird (siehe Gleichung (A11)). Allerdings bleibt zu bemerken, dass im Gegensatz zum zeitunabhängigen Ansatz, der zeitabhängige Ansatz auch für Lösungen mehrdimensionaler Tunnelprozesse verwendet werden kann, welche für diese Arbeit aber keine Rolle spielen.

Betrachtet man nun ein elastisches Tunneln in einem Metall-Isolator-Metall-Kontakt, kann dies durch ein eindimensionales Diagramm der potentiellen Energie dargestellt werden, wie es in Abbildung A.0.2 gezeigt ist. Dabei werden gleichartige Metallkontakte und der Isolator als Vakuum vorausgesetzt. Zusätzlich sind die Metallkontakte im thermischen Gleichgewicht.

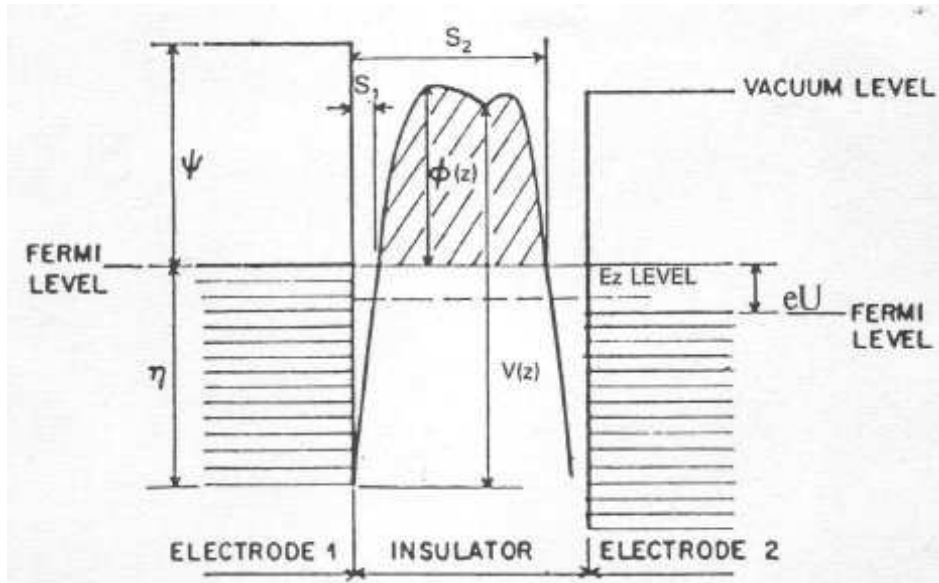


Abbildung A.0.2 Allgemeine Darstellung einer Tunnelbarriere zwischen zwei Metallelektroden [Simmons1963].

Ein Tunnelstrom entsteht dabei durch den Unterschied ΔN der Anzahl der Elektronen, welche von der linken zur rechten Elektrode tunneln N_1 , und der Anzahl von Elektronen, welche von der rechten zur linken Seite tunneln N_2 , nachdem eine Vorspannung U angelegt wurde. Durch quantenmechanische Berechnungen unter Berücksichtigung der Elektronengeschwindigkeit, der Ladungsträgerdichte (mit definierter Geschwindigkeit in z -Richtung), der Wahrscheinlichkeit das Elektronen mit einem Energieanteil in z -Richtung durch die Barriere tunneln und der *Fermi-Dirac* Verteilungsfunktion lässt sich nach Einführung einer mittleren Potentialbarrierenhöhe über dem Fermilevel der negativ vorgeladenen Elektrode $\bar{\phi}$ die Tunnelstromdichte bei 0 K J herleiten als:

$$J = \frac{e}{4\pi^2 \hbar (\Delta S)^2} \left\{ \bar{\phi} \exp(-A \bar{\phi}^{1/2} \Delta S) - (\bar{\phi} + eU) \exp(-A(\bar{\phi} - eU)^{1/2} \Delta S) \right\} \quad (\text{A12})$$

dabei ist $\bar{\phi}$ definiert als

$$\bar{\phi} = \frac{1}{\Delta S} \int_{s_1}^{s_2} \phi(z) dz \quad (\text{A13})$$

und $A = 2(2m)^{1/2} / \hbar$. Dabei entspricht der linke Term aus Gleichung (A12) der Stromdichte, welche von der linken zur rechten Elektrode fließt, und der zweite Term dem entgegengesetzten Fluss der Stromdichte von der rechten zur linken Elektrode. Der Unterschied zwischen diesen beiden Termen ist die Stromdichte J , welche durch die Barriere fließt. Ohne Vorspannung entsprechen sich die beiden Terme, und kein Stromfluss kann mehr gemessen werden.

Zusätzlich zu der charakteristischen Abhängigkeit von der Barrierenbreite und der Barrierenhöhe ist die Tunnelstromdichte auch von der angelegten Vorspannung abhängig. Diese Abhängigkeit ist aber nicht in allen Bereichen gleich, sondern man muss mehrere Bereiche unterscheiden. Nach Simmons [Simmons1963] lassen sich drei Bereiche einteilen, nämlich $U \approx 0$ bzw. $eU \ll \bar{\phi}$, $U < \phi_0/e$ und $U > \phi_0/e$.

Für die Region $eU \ll \bar{\phi}$ berechnet sich die Tunnelstromdichte zu

$$J = \frac{e^2}{8\pi^2\hbar} \frac{A\bar{\phi}^{-1/2}}{\Delta s} U \exp(-A\bar{\phi}^{-1/2}\Delta s). \quad (\text{A14})$$

Für diesen Bereich gibt es also eine lineare Abhängigkeit des Tunnelstroms von der angelegten Vorspannung. Dies bedeutet, dass die Kontakte bei niedrigen Vorspannungen ein ohmsches Verhalten zeigen. Die in dieser Arbeit hergestellten Proben weisen dieses ohmsche Verhalten auf, so dass eine genauere Beschreibung der anderen Fälle hier entfällt. Diese können ebenfalls der Literatur entnommen werden [Wiesendanger1994].

Anhang B: Azobenzolderivate

Wie in Kapitel 2.7 beschrieben wurde, werden die Azobenzolderivate in drei verschiedene Typen unterteilt: Den Azobenzol-Typ, den Aminoazobenzol-Typ und den Pseudostilben-Typ. In diesem Anhang sollen nun die speziellen Eigenschaften der einzelnen Typen näher erläutert werden.

Azoaromaten des Azobenzol-Typs

In Abbildung 2.16 sind die Absorptionsspektren der beiden Azobenzolisomere gezeigt. Man erkennt, dass das schwache, niederenergetische Absorptionsband deutlich vom intensiveren, höher energetischen Absorptionsband getrennt ist. Dabei ist der tiefstliegende angeregte Zustand vom Typ (n, π^*) und der darüber liegende vom Typ $(\pi-\pi^*)$. Die beiden Zustände werden von einer großen Bandlücke getrennt. Dieses Absorptionsverhalten ist ein deutliches Merkmal für Azobenzolmoleküle des Azobenzol-Typs.

In den Absorptionsspektren der Moleküle des *trans*-Isomers erkennt man eine schwache Bande im Bereich zwischen 400 und 500 nm. Diese Bande gehört zu einer $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung welche in der Symmetrie des *trans*-Azobenzol (C_{2h}) verboten ist. Im Vergleich zu den Absorptionbanden anderer Moleküle ist dies im *trans*-Azobenzol besonders ausgeprägt, was wahrscheinlich in der nicht planaren Verzerrung des Moleküls und der Kopplung der Schwingungszustände begründet liegt [Rau1968]. Die intensive Absorptionsbande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs des *trans*-Azobenzol hat bei reinem Azobenzol ihr Maximum bei 316 nm. Die Energielücke zwischen den beiden Anregungszuständen liegt dabei in einem Bereich von 1100 nm [Sekkat2002].

Bei den Azobenzolmolekülen in der *cis*-Isomerisation ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nicht verboten. Die Symmetriegruppe dieses Moleküls ist C_{2v} . Demzufolge hat das Isomer eine höhere Absorption bei diesem Übergang als das *trans*-Isomer. Das Maximum von Azobenzol liegt für diesen Übergang bei einer Wellenlänge von 440 nm. Die $\pi \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsbande hingegen zeigt ein ungewöhnliches Verhalten. Für diesen Übergang existiert kein scharfes Maximum. Dies ist ein Indiz für die Nicht-Planarität, welche auch durch Untersuchungen mittels Röntgenbeugung bestätigt wurde.

Eine große Zahl substituierter Azobenzole gehört ebenfalls zum Azobenzol-Typ. Durch Substitution kann das $n \rightarrow \pi^*$ -Absorptionsband von 440 nm des reinen Azobenzols bis auf 520 nm verschoben werden. Die Substitution mit Kohlenwasserstoffen, Halogenen, Carboxylgruppen und anderen funktionellen Gruppen haben Einfluss auf die Energielücke zwischen dem (π, π^*) - und dem (n, π^*) -Zustand. Der Einfluss ist allerdings nicht so groß, dass die Moleküle dadurch in die Kategorie der Aminoazobenzole fallen, welche im nächsten Unterkapitel näher

beschrieben werden. Wichtig für die Einteilung der Moleküle ist, dass langkettige Moleküle oder Polymere, welche durch Carboxyl- oder Hydroxylgruppen mit einer Azobenzoleinheit verbunden sind, alle dem Azobenzol-Typ der Moleküle zuzuordnen sind.

Ein weiterer Einfluss von Substituenten bezieht sich auf die spektroskopischen Eigenschaften. Durch Substitution kann eine Verzerrung des Moleküls erfolgen, welche zwar den Abstand der N=N-Atome nicht verändert, wohl aber den Winkel zwischen den beiden Benzolringe sich von den 180 ° des reinen Azobenzols bis auf 169 ° verändert. Durch diese Verzerrung steigt das Maximum des Absorptionsbandes des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs auf 462 nm an, und auch der Absorptionskoeffizient dieses Übergangs verändert sich. Für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang hat diese Verzerrung keine Verschiebung des Absorptionsmaximums zur Folge, wohl aber ein Absinken der Intensität der Absorptionsbande [Tamaoki1990].

Der Einfluss von Lösungsmitteln auf das Absorptionsverhalten von Azobenzolmolekülen des Azobenzol-Typs ist gering. Für den $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang sind lösungsmittelbedingte Bandverschiebungen von 5 bis 10 nm beobachtet worden und auch für den $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang sind nur geringe Änderungen dokumentiert worden.

Es wurde bereits im allgemeinen Teil beschrieben, dass die Lebenszeit des *cis*-Isomers des Azobenzols bei Raumtemperatur ca. zwei Tage beträgt, bevor eine thermische Rückisomerisierung zum stabileren *trans*-Zustand stattfindet. Dieser Wert ist sehr stark von Spannungen im Molekül abhängig. In bestimmten Molekülen wurde die Lebenszeit des *cis*-Isomers bis auf eine Sekunde reduziert [Tamaoki1991]. Einen weiteren Einfluss auf die Lebensdauer kann auch das umgebende Medium haben. Verdopplungen oder auch höhere Zerfallsraten des *cis*-Isomers wurden in Polymermatrizen [Lamarre1983] und Monolagen [Zhao1999] gefunden.

Auch in den Molekülen des Azobenzol-Typs führt Bestrahlung mit UV- Licht zu einer erhöhten Konzentration des *cis*-Isomers, während Bestrahlung mit sichtbarem Licht eine Erhöhung des *trans*-Isomers zur Folge hat.

Wie aus Abbildung 2.16 ersichtlich, gibt es keine Wellenlänge, bei der nicht beide Isomere zumindest zu geringen Teilen absorbieren. Daraus folgt, dass sich durch Bestrahlung mit einer diskreten Wellenlänge oder einem konstanten Wellenlängenintervall ein photostationärer Zustand erreicht wird, der auch durch längere Bestrahlungszeiten nicht mehr verändert wird. Dabei spielt die Intensität der Bestrahlung nur insofern eine Rolle, dass dieser photostationäre Zustand durch höhere Intensitäten schneller erreicht wird als bei geringeren Beleuchtungsstärken. Das Verhältnis der Moleküle, welche im *trans*- und *cis*-Isomer vorliegen, ist nach Erreichen des Sättigungswertes unabhängig von der Intensität der Lichtquelle. Sowohl die lichtinduzierten als auch die thermischen Isomerisationsvorgänge sind im

allgemeinen komplett reversibel. Diese Eigenschaft macht die Moleküle des Azobenzol-Typs zu einem sehr interessanten Kandidaten zur Detektion von UV-Licht oder auch als lichtgetriebener Schalter für Anwendungen in der molekularen Elektronik, weshalb die in dieser Arbeit untersuchten Materialien alle zu den Derivaten des Azobenzol-Typs gehören. Aus diesem Grund werden die anderen beiden Typen der Azoaromaten nur sehr allgemein beschrieben, sollen aber der Vollständigkeit halber im Folgenden Erwähnung finden.

Azoaromaten des Aminoazobenzol-Typs

Durch die Substitution von stark Elektronen donierenden Gruppen an das Azobenzol-Molekül erhält man Moleküle des Aminoazobenzol-Typs. Durch die Substitution dieser Gruppen, wie z.B. Aminogruppen, wird die Absorption des untersten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs stark ins rote verschoben, während die Absorptionsbande der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs nahezu keine Verschiebung aufweist. Vergleicht man die Absorptionsspektren der Übergänge miteinander, lässt sich sagen, dass der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang im Verhältnis zum $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergang deutlich stärker ist als bei den Molekülen des Azobenzol-Typs. Durch die starke Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs liegen die Absorptionsbanden in direkter energetischer Nachbarschaft. Dadurch kann es leicht passieren, dass bei der Substitution mit Kohlenwasserstoffen die Moleküle fälschlicherweise dem Azobenzol-Typ zugeordnet werden, bzw. bei der Substitution mit Wasserstoff oder in saurer Lösung dem Pseudostilben-Typ. Bemerkenswert für Aminoazobenzol-Typ ist, dass die Lebensdauer des *cis*-Isomers auch ohne Bestrahlung nur im Bereich einiger Sekunden liegt, was, verglichen mit den Molekülen des Azobenzol-Typs, eine sehr starke Abnahme der Lebensdauer ist, wenn man die geringe Änderung der dazu nötigen Anregungsenergie von 75 bis 88 kJ/mol (95 kJ/mol bei den Molekülen des Azobenzol-Typ) betrachtet. Durch die sehr geringe Lebenszeit dieser Azoaromaten sind Schaltungen in diesen Systemen nur sehr schwer zu detektieren, weshalb sie für die angestrebten Untersuchungen in dieser Arbeit nicht in Frage kamen.

Azoaromaten des Pseudostilben-Typs

Charakteristisch für Azoaromaten des Pseudostilben-Typs ist, dass sie von allen Azoaromaten den niedrigsten angeregten (π, π^*)-Zustand besitzen. Verglichen mit den Molekülen des Azobenzol-Typs vertauschen die Absorptionsflanken der $\pi \rightarrow \pi^*$ - und der $n \rightarrow \pi^*$ -Zustände im Absorptionsspektrum ihre Position auf der Energieachse. Dies führt in den meisten Fällen dazu, dass sich die Absorptionsflanken stark überlagern, so dass man bei Anregung mit Energie einer Absorptionsflanke beide Isomerisationsprozesse zur selben Zeit anregt [Sekkat2002], [Halabieh2004]. Dadurch

verringert sich die Ausbeute der gesamt umgeschalteten Moleküle drastisch, weswegen auch auf Moleküle dieses Typs in dieser Arbeit verzichtet wurde.

Die in dieser Arbeit verwendeten Azobenzolmoleküle (zwei Azobenzolether und ein Azobenzolester), gehören alle zum Azobenzol-Typ. Diese Einteilung wurde getroffen, da Moleküle mit starken Donor/Akzeptor-Eigenschaften (Aminoazobenzole) die Mischbarkeit mit den Polymeren herabsetzen können. Zudem sind für die spätere Charakterisierung der Schaltvorgänge die Moleküle des Azobenzol-Typs zu bevorzugen, da diese die eindeutigsten Absorptionsbanden aufweisen. Wie bereits gesagt, schieden die Moleküle des Pseudostilben-Typs von vornherein aus, da eine Überlappung der Absorptionsspektren von vornherein möglichst gering gehalten werden sollte.

Anhang C: Synthese der Azobenzolmoleküle

Die Synthese der verwendeten Azobenzolmoleküle wurde von Dr. Claudia Bornholdt und von M.Sc. Dordaneh Zargarani aus der Arbeitsgruppe von Prof. Herges im Rahmen einer Kooperation im Sonderforschungsbereich 677-Funktion durch Schalten synthetisiert. Die Synthesen der ersten beiden Moleküle, welche im folgenden beschrieben wird, ist ein Auszug aus der Doktorarbeit von Claudia Bornholdt [Bornholdt2008] und kann im Detail dort nachgelesen werden. In der hier vorliegenden Arbeit werden Auszüge aus dieser Arbeit präsentiert, ohne Angabe der spektrometrischen Untersuchungen. Die Syntheseroute des letzten hier beschriebenen Moleküls wurde von Dordaneh Zargarani zur Verfügung gestellt und bisher nicht veröffentlicht.

4,4'-Azobenzoldicarbonsäuredioctylester

Die Synthese dieses Moleküls erfolgte in mehreren Teilschritten. Zunächst wurde 4,4'-Azobenzoldicarbonsäure synthetisiert. dazu wurden 10 g (59,8 mmol) 4-Nitrobenzoesäure mit 150 ml dest. Wasser versetzt. Nach Zugabe von 33,0 g (825 mmol) Natriumhydroxid unter Rühren wurde die Mischung erhitzt, bis alles gelöst war.

74,0 g (373 mmol) Glucosemonohydrat wurden in 90 ml dest. Wasser erhitzt. Die heiße Glucoselösung wurde bei 50 °C langsam zu der 4-Nitrobenzoesäure addiert. nach Abkühlen auf RT wurde Luft in die Mischung geblasen und über Nacht bei RT gerührt. Der abfiltrierte Niederschlag wurde in 600 ml dest. Wasser gelöst und mit 20 ml Eisessig angesäuert. Der entstandene rosafarbene Niederschlag wurde abfiltriert, mit 200 ml Wasser gewaschen und getrocknet. Es wurden 5,84 g (21,6 mmol, 36 %) eines orangefarbenen Feststoffes enthalten (siehe Abbildung C.0.1).

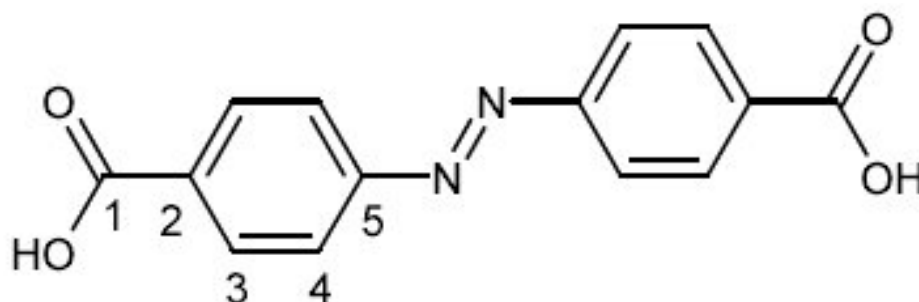


Abbildung C.0.1 Strukturformel von 4,4'-Azobenzoldicarbonsäure [Bornholdt2008].

Der so gewonnene Feststoff wurde weiter zu 4,4'-Azobenzoldicarbonsäurechlorid verändert. Dazu wurden die 5,84 g der 4,4'-Azobenzoldicarbonsäure in 75 ml 1,2-Dichlorethan gelöst. Bei 0 °C wurden 11,0 g (52,8 mmol) Phosphorpentachlorid in

kleinen Portionen addiert und anschließend 2 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde der rote Feststoff abfiltriert, aus Toluol umkristallisiert und getrocknet. Es wurden 2,93 g (9,54 mmol, 44 %) eines roten Feststoffes erhalten (siehe Abbildung C.0.2).

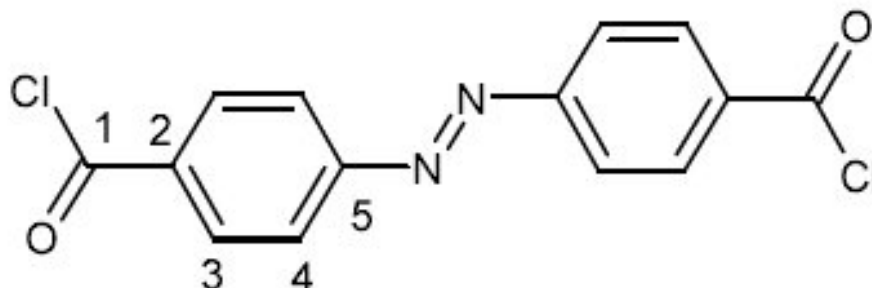


Abbildung C.0.2 Strukturformel von 4,4'-Azobenzoldicarbonylchlorid [Bornholdt2008].

500 mg (1,63 mmol) des so gewonnenen 4,4'-Azobenzoldicarbonylchlorids wurden dann in 20 ml Toluol gelöst, mit 0,60 ml (3,82 mmol) 1-Octanol und 0,50 ml (6,19 mmol) Pyridin versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen auf RT wurde die Lösung auf 100 g Eis gegeben. Nach Phasentrennung wurde die organische Phase dreimal mit je 30 ml Toluol extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden einmal mit 30 ml 2 N Salzsäure und zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand an Kieselgel (Cyclohexan/Essigester 4:1) chromatographiert. Nach diesem Prozess wurden 560 mg (1,13 mmol) des 4,4'-Azobenzoldicarbonyldioctylesters erhalten (siehe Abbildung C.0.3).

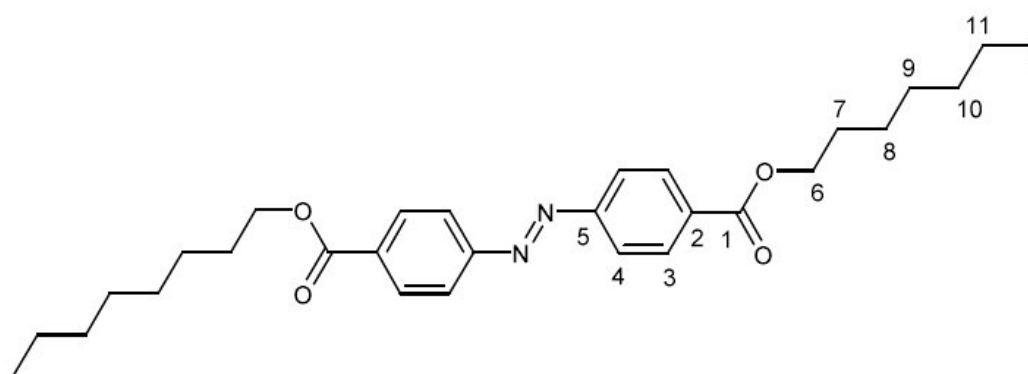


Abbildung C.0.3 Strukturformel von 4,4'-Azobenzoldicarbonyldioctylester [Bornholdt2008].

4'-Hexyl-4-octoxyazobenzol

Um das gewünschte Molekül zu erhalten, wurden 500 mg (1,77 mmol) 4-(4-Hexylphenylazo)phenol, 400 mg (2,89 mmol) Kaliumcarbonat und eine Spatelspitze

Kaliumiodid in 50 ml Aceton suspendiert, mit 0,50 ml (2,89 mmol) 1-Bromooctan versetzt und 5 h unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum wurde der Rückstand in 40 ml Wasser und 40 ml Essigester gelöst. Die wässrige Phase wurde drei mal mit je 40 ml Essigester extrahiert. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit 40 ml Brine und dest. Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wurde chromatographisch an Kieselgel gereinigt. Es wurden 580 mg (1,47 mmol) eines roten Farbstoffes erhalten (siehe Abbildung C.0.4).

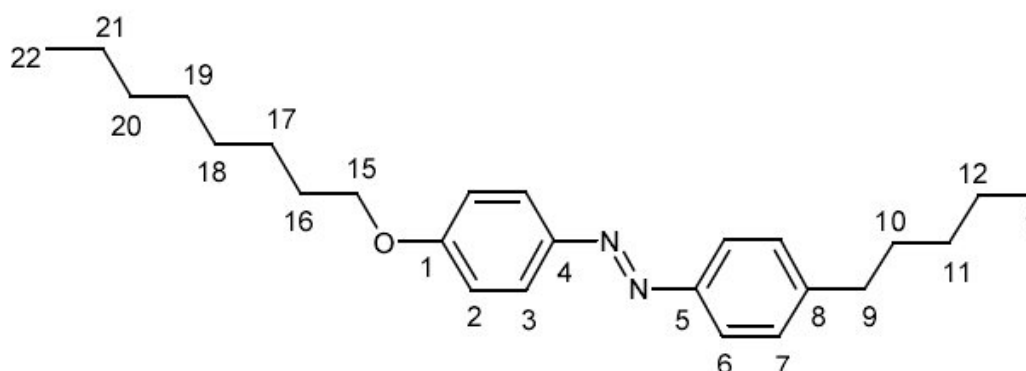


Abbildung C.0.4 Strukturformel von 4'-Hexyl-4'-octoxyazobenzol [Bornholdt2008].

(4'-Hexyl-phenyl)-[4(propyl-butoxy)-phenyl]-Diazen

Um das Molekül zu synthetisieren wurden 2,4 g (8,5 mmol) 4-(4-Hexyl-phenylazo)phenol (welches auch für die Synthese des 4'-Hexyl-4-octoxyazobenzols verwendet wurde), 340 mg (8,5 mmol) Natriumhydroxid, 100 ml Ethanol und 4,7 ml (30 mmol) 4-Bromheptan für mindestens sechs Stunden unter Rückfluss gekocht. Danach wurde das Lösungsmittel im Vakuum verdampft und der Rückstand in 80 ml Ethylacetat und 80 ml deionisiertem Wasser gelöst. Nach Phasenseparation wurde der wässrige Film zwei mal mit 80 ml Ethylacetat extrahiert. Die kombinierte organische Phase wurde mit 60 ml Brine und 60 ml Wasser gewaschen und anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde die rot-orange Flüssigkeit durch Säulenchromatographie auf Kieselerde mit Chloroform gereinigt. Die Strukturformel des fertigen Moleküls ist in Abbildung C.0.5 zu sehen.

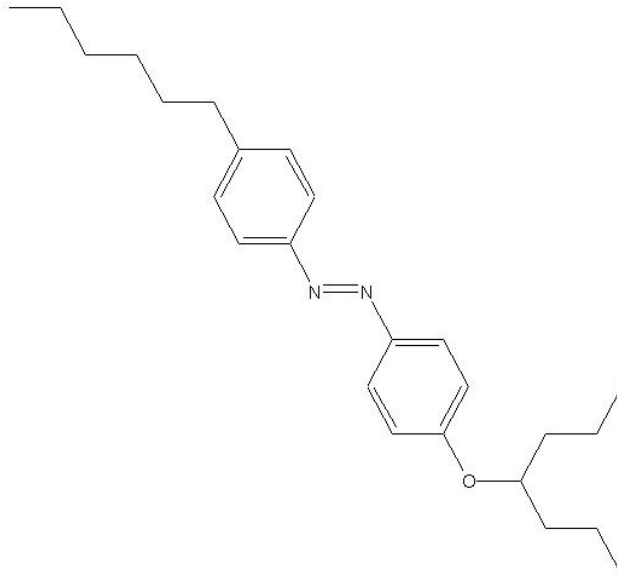


Abbildung C.0.5 Strukturformel von (4'-Hexyl-phenyl)-[4(propyl-butoxy)-phenyl]-Diazen.

Lebenslauf

Name: Christian Hanisch geb. Pochstein

Wohnort: Am Rosengarten 4, 23701 Eutin

geboren: 04. Juli 1979 in Kiel

Familienstand: verheiratet, 1 Tochter

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Schulbildung:

1985 - 1989 Ellerbeker Grundschule in Kiel

1989 - 1998 Hans-Geiger-Gymnasium in Kiel

6/98 Abitur am Hans-Geiger-Gymnasium

Wehrdienst:

07/98 - 04/99 Grundwehrdienst als Stabsdienstsoldat

Hochschulbildung:

10/99 - 04/05 Studium der Materialwissenschaft an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel

04/05 Diplom in Materialwissenschaft:
"Hochvakuumabscheidung und Charakterisierung von Metall-Polymer-Nanokompositen für magnetische Hochfrequenzanwendungen"

Berufliche Tätigkeit:

05/05 - 02/09 Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität Kiel am Lehrstuhl für Materialverbunde von Prof. Dr. F. Faupel

Kiel, den 27.05.2009