
Untersuchung Chromophore enthaltender Metall/Polymer-Nanokomposite für elektro-optische Anwendungen

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

vorgelegt von
Christina Pakula

Kiel 2011

Meinen Eltern

1. Gutachter
2. Gutachter

Prof. Dr. F. Faupel
Prof. Dr. L. Kienle

Datum der mündlichen Prüfung

03.11.2011

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	3
2.	Theoretische Grundlagen	5
2.1.	Chromophore	5
2.1.1.	Azobenzole	5
2.1.2.	Azobenzol-Typ	9
2.1.3.	Aminoazobenzol-Typ	9
2.1.4.	Pseudostilben-Typ	10
2.1.4.1.	Kristallisation von Azomolekülen	10
2.2.	Polymere	11
2.2.1.	Glasübergangstemperatur	12
2.2.2.	Mischverhalten von Polymeren	13
2.2.3.	Tg von Polymermischungen	15
2.2.4.	Plastifizierung von Polymeren.....	15
2.2.5.	Azopolymere und Polymergemische mit Azobenzolen	16
2.3.	Quasi 2D Polymer/Metall-Komposite	17
2.3.1.	Wachstumsmodelle von Metallen auf Polymeren	17
2.3.1.1.	Einbetten von Metallpartikeln in Polymere	19
2.3.2.	Perkolation und Leitungsmechanismen	19
2.3.2.1.	Perkolation	19
2.3.2.2.	Leitungsmechanismen in dünnen metallischen Filmen	22
2.3.2.3.	Thermisch aktivierte Tunnelprozesse	23
2.4.	Dielektrische Eigenschaften von Azobenzol enthaltenden Polymeren	24
2.4.1.	Polymer-Kondensatoren	24
2.4.1.1.	Frequenzabhängigkeit der Kapazität	24
2.4.1.2.	Temperaturabhängigkeit der Kapazität.....	26
2.4.1.3.	Photoorientierung im elektrischen Feld (photoassisted poling)	27
3.	Analysemethoden	29
3.1.	Elektronenanregungsspektroskopie (UV/Vis)	29
3.1.1.	UV/Vis Spektroskopie an Azo-Chromophoren	29
3.1.2.	UV/Vis Spektroskopie an Metall/Polymer-Nanokompositen	30
3.2.	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	32
3.3.	Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)	33
3.4.	Profilometrie	34
4.	Präparationsmethoden	35
4.1.	Rotationsbeschichtung (Spin Coating)	35
4.2.	Auftropfen (Drop Casting)	36
4.3.	Kathodenzerstäubung (Sputtern)	37
4.4.	Thermisches Verdampfen	38
5.	Experimentelles	40
5.1.	Verwendete Materialien.....	40
5.1.1.	Substrate	40
5.1.2.	Polymere	40
5.1.3.	Chromophore	41
5.1.4.	Metalle	43

5.2.	Lösungspräparation.....	43
5.3.	Verwendete Parameter.....	43
5.3.1.	Thermisches Verdampfen von Edelmetallen auf die Kompositschichten.....	44
5.3.2.	Sputtern mit dem Balzers Sputtercoater.....	47
5.4.	Elektro-Optischer Messstand.....	48
5.5.	Aufbau für Messungen der Kapazität.....	50
5.5.1.	RLC-Meter.....	50
5.6.	UV/Vis.....	51
6.	Ergebnisse und Diskussion.....	52
6.1.	Optische Eigenschaften der Komposite.....	52
6.1.1.	Azobenzolether-1 in PMMA.....	53
6.1.2.	Azobenzolether-2 in PMMA.....	55
6.1.2.1.	Optisches Schalten.....	55
6.2.	Elektro-optische Eigenschaften - Photoschaltbarkeit der Kapazität.....	62
6.2.1.	Wellenlängenabhängigkeit der Kapazität.....	64
6.2.2.	Reversibilität des Schaltens und Langzeitstabilität der Kapazität.....	67
6.2.3.	Frequenzabhängigkeit der Kapazität.....	71
6.2.4.	Abhängigkeit von externen elektrischen Feldern und Temperatureinfluss.....	73
6.3.	Elektro-optische Eigenschaften - Widerstand.....	78
6.3.1.	Stabilisierung der Komposite durch Einbetten der Nanopartikel.....	82
6.3.2.	Elektro-optisches Schalten der Leitfähigkeit der Komposite mit Au und Pt Nanopartikeln.....	84
7.	Zusammenfassung und Ausblick.....	90
8.	Liste der eigenen Publikationen.....	95
9.	Danksagung.....	96
10.	Abbildungsverzeichnis.....	99
11.	Eidesstattliche Erklärung.....	103
12.	Literaturverzeichnis.....	104

1. Einleitung

Photoschaltbare Materialien sind bereits seit mehreren Jahrzehnten Gegenstand der Forschung. Photochromie ist als reversible Änderung der Farbe von chemischen Materialien unter Einfluss von Licht bestimmter Wellenlängen definiert.¹⁶ Zusätzlich zur Farbe ändern sich durch die Bestrahlung mit Licht auch die physikalischen Eigenschaften wie der Brechungsindex¹, die Fluoreszenz,^{2,3} die Hydrophobizität⁴, magnetische Eigenschaften⁵ und die Leitfähigkeit^{6,7,8} der Chromophore. Es gibt Chromophore, deren räumliche Anordnung der beiden Konformere sich durch die durch Licht induzierte Isomerisierung so stark unterscheidet, dass makroskopische mechanische Änderungen in der Materie, in welcher sie sich befinden, hervorgerufen werden.^{9,10} Dieses kann unter Verwendung linear polarisierten Lichtes für gerichteten Materialtransport ausgenutzt werden.^{7,11} Durch die Vielfältigkeit der Möglichkeit des Variierens der physikalischen Eigenschaften durch Bestrahlung mit Licht, finden diese Moleküle großes Interesse für diverse Anwendung in der Forschung.¹²

Bereits im Jahr 1974 haben Aviram und Ratner den ersten Gleichrichter auf Basis eines einzelnen Moleküls entwickelt.¹³ Dieses gab den Anstoß für das wachsende Interesse an molekularen elektronischen Bauteilen.¹⁴ Auch im Hinblick auf die Miniaturisierung elektronischer Bauteile und die immer größere werdenden Datenmengen, die in immer schnelleren Geschwindigkeiten übertragen werden sollen, bieten sich Photonen als Ersatz für Elektronen als Informationsträger an.¹⁵

Der *Sonderforschungsbereich 677 - Funktion durch Schalten (SFB 677)* hat als Zielsetzung die Entwicklung neuer Materialien auf Basis von schaltbaren Molekülen. Diese Moleküle können sich auf Oberflächen, in Biomaterialien, oder auch in Funktionswerkstoffen wie Polymeren oder magnetischen Materialien befinden. Die Forschung wird in Kooperationen zwischen Physikern, Chemikern, Biologen und Ingenieuren durchgeführt. Die Chemiker übernehmen hierbei größtenteils den Part der Molekülsynthese und -charakterisierung, die Physiker betrachten die Moleküle auf Oberflächen, wie beispielsweise Au (111) und die Ingenieure beschäftigen sich mit den Molekülen in funktionalen Werkstoffen. Wichtig für die geplanten Anwendungen ist es jedoch, dass die verwendeten Moleküle reversibel zwischen zwei Zuständen geschaltet werden können, die mit zwei energetisch deutlich separierten Wellenlängen angesprochen werden. Diese Arbeit ist im Rahmen des Teilprojektes C1 entstanden.

Thematik dieser Dissertation ist es, für elektro-optische Anwendungen auf Basis von Polymermischungen mit Azobenzolderivaten geeignete Materialien zu schaffen und zu zeigen, dass ein Schalten der elektrischen Eigenschaften durch den Einsatz von Licht möglich ist. Es sollen die elektrischen Eigenschaften der Komposite unter Einfluss von Gleich- und Wechselstrom untersucht werden.

Der Ansatz optische Schalter zu bauen ist in jüngster Vergangenheit von J. S. van der Molen et al. am Beispiel von Diarylethenen zwischen festen Goldelektroden gezeigt worden. Hier schalten die Moleküle intrinsisch ihre Leitfähigkeit dadurch, dass durch UV-Licht ein konjugiertes π -Elektronensystem ausgebildet wird. Dieses kann durch Bestrahlung mit sichtbarem Licht rückgängig gemacht werden. Die Schaltamplitude nimmt allerdings mit der Zeit ab.⁶

In dieser Arbeit wird der Ansatz, elektro-optische Schalter herzustellen, nicht auf Basis intrinsisch schaltbarer Moleküle entwickelt. Es werden Polymere mit Azobenzolderivaten gemischt und anschließend quasi 2D-Netzwerke aus Metallpartikeln darauf abgeschieden und eingebettet. Durch die Isomerisierung ändert sich die Konformation der Moleküle, welches sich auf die Abstände der Partikel zueinander auswirkt. Diese Veränderung wird im gemessenen elektrischen Signals deutlich.

Der zweite Teil der Arbeit bestand darin, die reversible photoinduzierte Änderung der dielektrischen Eigenschaften auszunutzen, um photoschaltbare Kondensatoren zu entwickeln und deren Eigenschaften zu analysieren. Dafür werden die Proben unter Anlegen verschiedener Frequenzen zusätzlich UV- und sichtbarem Licht ausgesetzt. Des Weiteren wird der Einfluss der Temperatur auf diese Komposite analysiert.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Chromophore

Transformiert ein Molekül sich durch den Einfluss von Licht reversibel zwischen zwei Zuständen und ändern sich hierbei die Absorption und andere physikalische Eigenschaften, so bezeichnet man dieses als Photochromie.¹⁶

Chromophore sind Moleküle, die durch Einstrahlung von Licht in der Lage sind, ihre Farbe zu ändern. Die bekanntesten Vertreter der Chromophore sind Azobenzol, Diarylethen und Spiropyran.

Diese Moleküle isomerisieren durch Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen in der Regel von einem stabilen Grundzustand in einen metastabilen angeregten Zustand, von wo aus sie wieder in den Grundzustand zurückkehren. Dieser Prozess bildet die Grundlage für den Einsatz solcher Moleküle im Sinne molekularer Schalter für die Miniaturisierung von elektronischen Bauteilen.

2.1.1. Azobenzole

Die Azogruppe bezeichnet zwei über eine Doppelbindung miteinander verknüpften Stickstoffatome, die jeweils noch ein freies Elektronenpaar besitzen. Sie ist chemisch umso stabiler, je mehr induktive und mesomere Wechselwirkungen mit dem Rest des Moleküls eingegangen werden können. Azobenzol ist die einfachste aromatische Azoverbindung. Hier sind die Methylgruppen durch Benzolringe ersetzt. Es gibt zwei Isomerisationszustände, den *trans*-Zustand, in dem das Moleküle eine quasi-lineare Form aufweist und den *cis*-Zustand, in dem das Molekül aufgrund der *ortho*-Wasserstoffatome verdrillt ist.¹⁷ Die Strukturformeln der beiden Isomerisationszustände von Azobenzol sind in Abbildung 1 dargestellt.

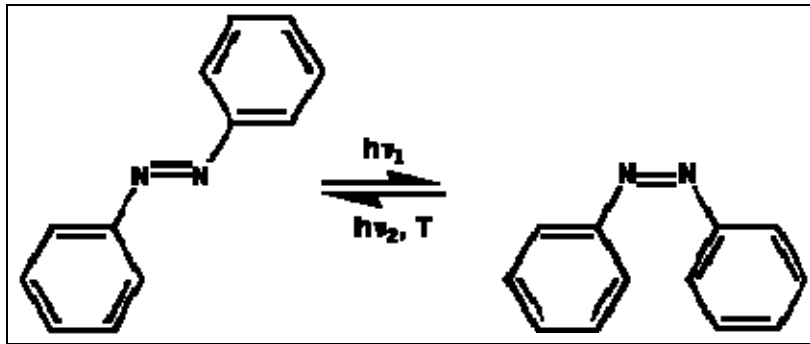


Abbildung 1: Die Strukturformeln der beiden Isomere des Azobenzols. Links ist das *trans*- und rechts das *cis*-Isomer gezeigt.

Befindet sich das Molekül in der *trans*-Form, so liegt es im Grundzustand vor. Durch Bestrahlung mit UV-Licht wird das Molekül in die metastabile *cis*-Form überführt. Aus der *cis*-Form kann das Molekül dann entweder durch sichtbares Licht oder thermisch in den Grundzustand relaxieren.^{18,19,7} Das *trans*-Isomer ist um ca. 50 kJ/mol thermodynamisch stabiler als das *cis*-Isomer.²⁹ Die *trans*→*cis* Konversion führt zu einer Verringerung des Abstandes zwischen den *para*-Positionen von 1,0 auf 0,59 nm und einer Erhöhung des Dipolmoments von etwa 0 auf ungefähr 3 Debye.²⁰

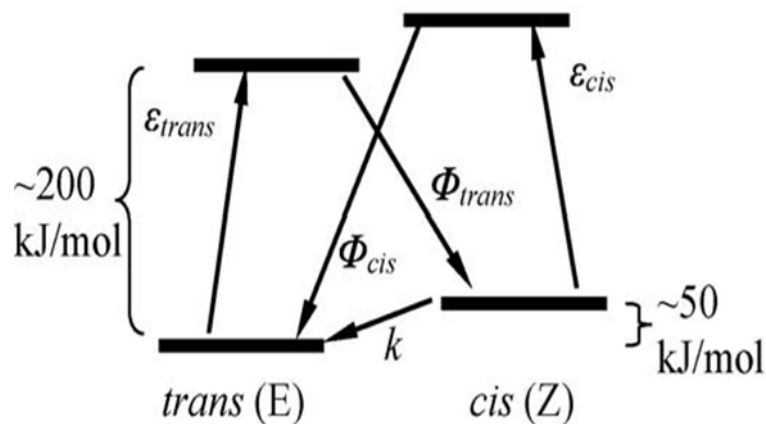


Abbildung 2: Vereinfachtes Zustandsdiagramm für Azobenzol. ϵ beschreibt den Extinktionskoeffizienten und ϕ steht für die Quantenausbeute. k steht für die Rate der thermischen Isomerisierung.²⁹

Als Mechanismen für die Isomerisierung, die in Abbildung 3 gezeigt sind, werden die Rotation um die N=N-Doppelbindung und die Inversion durch eines der Stickstoffatome diskutiert.^{21,22} Beide Mechanismen sind möglich, aber welcher der beiden eintritt, ist meistens durch die gegebene Energie und die chemische Umgebung bestimmt. In Polymeren tritt in der Regel die Inversion auf, da für eine Rotation um die Doppelbindung nicht genug Platz zur Verfügung steht. In Lösungen hingegen entscheidet die zugeführte Energie über den Mechanismus. Die thermische Relaxation verläuft immer über den Inversionsmechanismus.²³

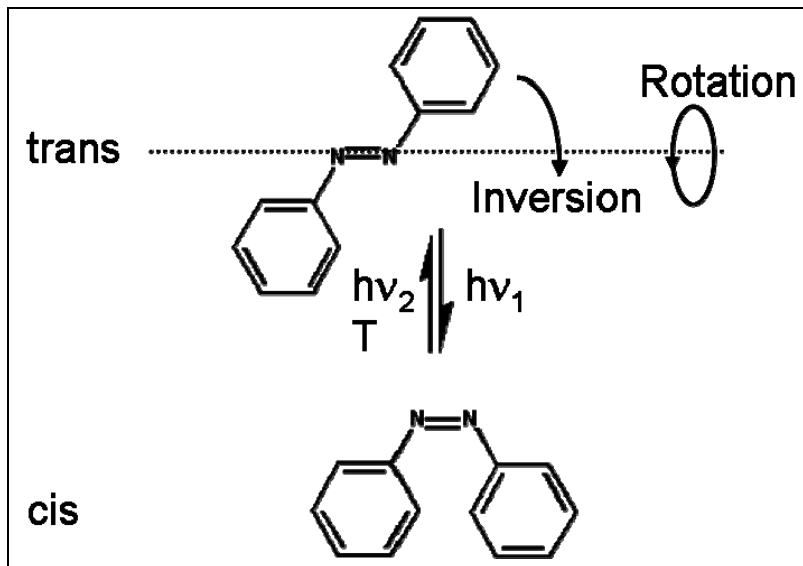


Abbildung 3: Isomerisierungsmechanismen für Azobenzol.^{nach 23}

Da in den optischen Spektren der beiden Isomere kein Bereich existiert, in dem die Absorptionsbanden nicht überlappen, ist es schwierig, hieraus die Verteilung der Isomere zu bestimmen. Es gibt photostationäre Zustände, die durch Bestrahlen erreicht werden. Diese Zustände können von Seiten des *trans*- als auch vom *cis*-Isomer durch Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht erreicht werden. Dieses zeigt, dass die Isomerisierung sehr wohl wellenlängenabhängig ist, aber nicht unbedingt von der Konzentration der Lösung oder aber der Intensität des verwendeten Lichts abhängt, siehe Abbildung 4.²⁴ Der photostationäre Zustand ist unabhängig von der Lichtintensität, wenn eine thermische *cis*→*trans* Isomerisierung ausgeschlossen werden kann. Zudem hat die Lichtintensität nur einen Einfluss auf die Geschwindigkeit, mit welcher der photostationäre Zustand erreicht wird, nicht auf dessen Lage.²⁵

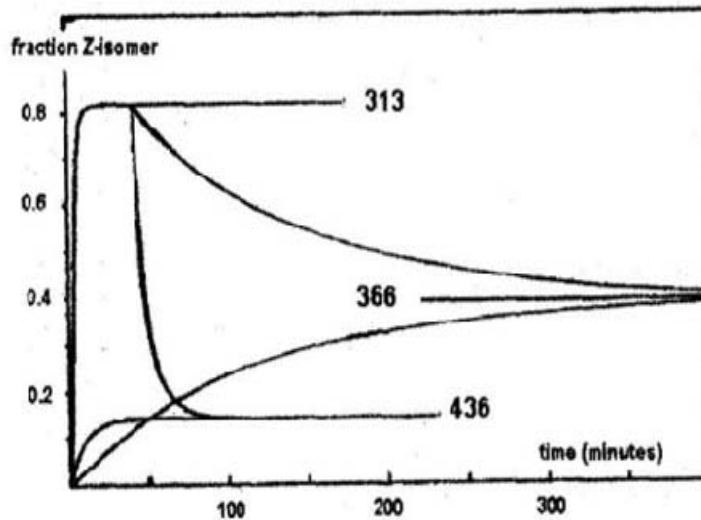


Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf des Anteils *cis*-Isomere unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 313 nm, 366 nm und 436 nm.²⁵

Innerhalb einer Absorptionsbande ist die Quantenausbeute für die *trans*→*cis* Isomerisierung konstant. Wird die Temperatur während der Reaktion erhöht, so erniedrigt sich die Quantenausbeute für die Übergänge der *trans*→*cis* Isomerisierung. Der Umsatz der *cis*→*trans* Isomerisierung ist hingegen nahezu temperaturunabhängig. Diese Angaben gelten für Moleküle des Azobenzol-Typs.²⁵

Die Gruppe der Azobenzole kann in drei Arten untergliedert werden. Entscheidend hierfür sind die funktionellen Gruppen, bzw. die Seitenketten an den Phenylresten. Es gibt die Azoaromaten des Azobenzol-Typs, des Amino-Azobenzol-Typs und des Pseudostilben-Typs. Ihre Absorptionsspektren unterscheiden sich deutlich, wie in Abbildung 5 zu sehen ist.

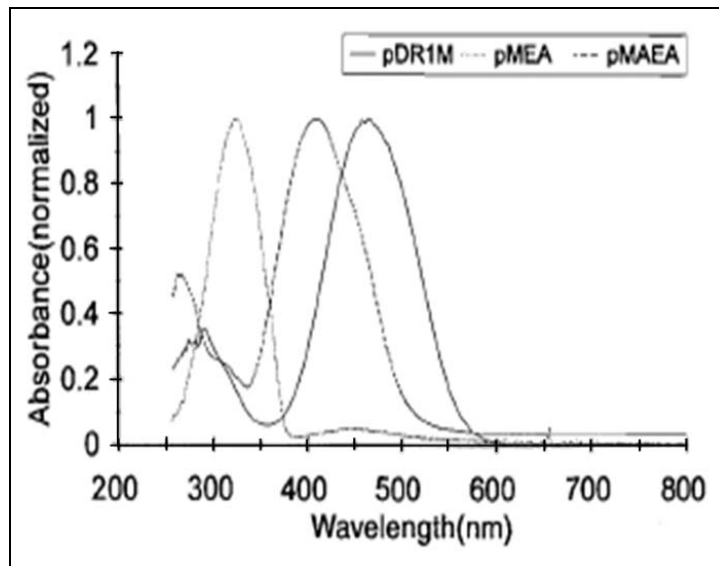


Abbildung 5: UV/Vis-Spektren von Azopolymeren mit den verschiedenen Azobenzol-Typen in den Seitenketten. Die Azobenzol-Typ-Seitenkette (pMEA) absorbiert im Wellenlängenbereich um 350 nm, die des Aminoazobenzol-Typs (pMAEA) hat ihr Absorptionsmaximum bei ca. 430 nm und die des Pseudostilben-Typs (pDR1M) bei ungefähr 500 nm.^{nach 26}

2.1.2. Azobenzol-Typ

Die Aromaten des Azobenzol-Typs haben meistens eine gelbe bis rote Färbung. Betrachtet man die optischen Spektren dieser Moleküle, so erkennt man, dass zwei deutlich voneinander getrennte Absorptionsbanden vorhanden sind. Die niederenergetische Absorptionsbande, zugehörig zum $n \rightarrow \pi^*$ Übergang und die energetisch höher liegende Absorptionsbande, die zum $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergang zugeordnet wird. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung ist für das *trans*-Isomer verboten, da es der C_{2h} -Symmetrie unterliegt, dass die Absorption im Vergleich zu anderen Molekülen dennoch stark ist, liegt eventuell an der nicht-planaren Verzerrung und der Kopplung von Schwingungszuständen.²⁵

Für die Rückisomerisierung von *cis*- zu *trans*-Azobenzol ist der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergang nicht symmetrieverboten. Daher besitzt dieser eine höhere Energie als der des *trans*-Isomers.

Viele substituierte Azobenzole gehören zum Azobenzol-Typ. Durch die Substitution werden die Absorptionsbanden im Spektrum zu höheren Wellenlängen verschoben.²⁵

2.1.3. Aminoazobenzol-Typ

Durch Substitution mit stark elektronendonierenden Gruppen an den Phenylringen des Azobenzols, wie beispielsweise Aminogruppen ($-NH_2$), entstehen Aromaten des Aminoazobenzol-Typs. Durch die elektronendonierenden Gruppen wird die

Absorptionsbande des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im optischen Spektrum stark verschoben, wohingegen die Lage der Absorptionsbande des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs unverändert bleibt.

Die Intensität des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs im Vergleich zu der des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs ist viel stärker als die der Moleküle des Azobenzol-Typs.

2.1.4. Pseudostilben-Typ

Moleküle des Pseudostilben-Typs sind Azobenzole, die mit push-pull-Seitengruppen substituiert sind. Diese Moleküle haben den am niedrigsten liegenden angeregten $\pi \rightarrow \pi^*$ -Zustand im Vergleich zu den anderen Azoaromaten. Die energetische Lage der Absorptionsbanden der $\pi \rightarrow \pi^*$ - und $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge, verglichen mit Molekülen des Azobenzol-Typs, ist genau entgegengesetzt. Dieses führt zu einer Überlagerung der Absorptionsbanden, was bei Bestrahlen mit einer in diesem Bereich liegenden Wellenlänge, ein stetiges Hin- und Rückschalten zwischen den beiden Isomeren zur Folge hat.²⁵

Diese Moleküle werden vorzugsweise in Seitenketten von Azopolymeren für Anwendungen im Bereich der Nichtlinearen Optik (NLO), unter anderem für die Bildung von Oberflächenreliefs eingesetzt.^{23,27,28}

2.1.4.1. Kristallisation von Azomolekülen

Azobenzoleinheiten sind in der Regel sehr anfällig für Aggregation und Bildung von dichtesten Packungen. Unter geeigneten Bedingungen können sich die Moleküle anordnen. Bei paralleler Anordnung, spricht man von "Kopf-an-Kopf"- oder J-Aggregaten und bei antiparalleler Anordnung von "Kopf-zu-Schwanz"- oder H-Aggregaten.²⁹ Kristallisation tritt häufig bei Azobenzolderivaten auf, die polare Gruppen enthalten und zwischen denen sich z. B. Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden können. Hierdurch werden die Wechselwirkungen zwischen den Molekülen verstärkt und Kristallisation begünstigt.

Sind die Moleküle wenig verzweigt, sondern haben eine eher lineare Struktur, so ist die Wahrscheinlichkeit größer, dass sie sich aneinander anlagern und Kristalle bilden, da sie nicht sterisch gehindert sind.

Aggregate von Molekülen treten häufig in supramolekularen Systemen, z.B. als geordnete Strukturen in Langmuir-Blodgett-Filmen, auf.²⁵ Durch Bestrahlung mit UV-Licht wird die Isomerisierung in die *cis*-Konformation hervorgerufen und es orientieren sich die azobenzolenthaltenden Ketten parallel zueinander. Diese gerichtete Orientierung begünstigt

die Kristallisation. Die Moleküle lagern sich bei Verwendung von polarisiertem Licht (UV-Licht) senkrecht zum elektromagnetischen Feld des eingestrahnten Lichtes an.³⁰

2.2. Polymere

Polymere (griech.: **poly** = viele, **meros** = Teil) bestehen aus vielen einzelnen Monomeren, die durch kovalente Bindungen zu einem Makromolekül verknüpft sind. Sie zeichnen sich durch hohe Molekulargewichte aus.³¹ Die Bindungen indes entstehen durch verschiedenste Polymerisationsmechanismen. Man unterscheidet zwischen radikalischer und ionischer Polymerisation (anionisch, kationisch), Polykondensation, bei der ein kleines Molekül - meist Wasser - abgespalten wird, und der Polyaddition.³²

Je nachdem wie viele funktionelle Gruppen die Monomere haben, entstehen bei den Polymerisationsreaktionen lineare, verzweigte oder vernetzte Strukturen.³³ Der Grad der Vernetzung spielt eine große Rolle in Hinblick auf die Eigenschaften des Polymers. Hierdurch lassen sich die Polymere auch in unterschiedliche Klassen einordnen. Es gibt Elastomere, Thermoplaste und Duroplaste.³⁴ Elastomere, wie z.B. Polybutadien (PB), sind leicht vernetzt und zeichnen sich durch hohe Elastizität aus. Thermoplaste, wie beispielsweise Polystyrol (PS) oder Polymethylmethacrylat (PMMA), hingegen sind unvernetzt und bei niedrigen Temperaturen hart und spröde. Bei Erwärmung über die Glasübergangstemperatur (T_g) erlangen sie aber einen plastischen Zustand, in dem sie leicht verformbar werden. Bei Thermoplasten unterscheidet man zusätzlich zwischen amorphen und teilkristallinen Spezies. Duroplaste sind stark vernetzte Polymere, die sich bei starker Erwärmung zersetzen.

In dieser Arbeit wurde hauptsächlich Polymethylmethacrylat (PMMA) verwendet. PMMA ist optisch transparent, da keine Reflektions- und Streuebenen vorhanden sind. Ebenfalls absorbiert PMMA in dem für die hier durchgeführten Versuche benötigten Wellenlängenbereich kein Licht, oder nur so wenig, dass es sich auf die Experimente nicht auswirkt. Für einige Experimente wurden auch Polystyrol (PS) und Polybutadien (PB) verwendet. Diese Polymere sind ebenfalls in dem für diese Arbeit relevanten Spektralbereich optisch transparent.

2.2.1. Glasübergangstemperatur

Amorphe und teilkristalline Polymere sind im Glaszustand meist hart und spröde, da die Polymerketten willkürlich angeordnet und daher keine Gleitebenen vorhanden sind.

Dass die Polymere im Glaszustand hart sind, bedeutet aber nicht, dass alle Polymerketten steif und unbeweglich sind. Auch unterhalb der Glasübergangstemperatur (T_g) können molekulare Bewegungen, wie Rotation der Haupt- und Seitenketten, auftreten allerdings in einem geringeren Maße, da Molekülbewegungen thermisch aktiviert ablaufen. Wird dem System thermische Energie zugeführt, so beginnt der Übergang vom Glas in den gummiartigen Zustand. Unterhalb von T_g ist die Kettenbewegung noch stark eingeschränkt, erhöht man die Temperatur weiter, so wird die Beweglichkeit der Ketten größer.

Die Glasübergangstemperatur beschreibt die Temperatur, bei der sich die physikalischen Eigenschaften, wie beispielsweise Härte und Elastizitätsmodul, der Polymere am stärksten ändern. Der Glasübergang wird von der molekularen Bewegung beschrieben, und nicht von der Polymerstruktur. Die Lage von T_g hängt allerdings von der Struktur der Polymerketten ab, in erster Linie von der Funktionalisierung.

Im gummiartigen Zustand, und auch in der Schmelze befinden sich die Kettensegmente in schneller Bewegung. Wird aber die Temperatur gesenkt, so werden die Bewegungen langsamer, bis letztendlich die thermische Energie so gering wird, dass die Rotationsenergiebarrieren nicht mehr erreicht beziehungsweise überschritten werden. Diese Temperatur beschreibt den Übergang von der Schmelze, bzw. unterkühlten Schmelze, zum Glas. Man nennt sie daher Glasübergangstemperatur. Hier werden die Ketten in der Position "eingefroren", in der sie sich gerade befanden.

Die Glasübergangstemperatur spielt eine große Rolle in Hinblick auf den technischen Einsatz der Polymere. Sie ist auch abhängig von der Schichtdicke, da bei geringen Schichtdicken auch die Wechselwirkung mit dem Substrat eine Rolle spielt.^{35, 72}

Der Glasübergang ist kein Phasenübergang im klassischen Sinn. Man spricht häufig von einem Phasenübergang zweiter Ordnung, jedoch hängt die T_g von der vorhergehenden Behandlung des Polymers ab, beispielsweise spielen die Aufheiz- und Abkühlrate eine große Rolle.

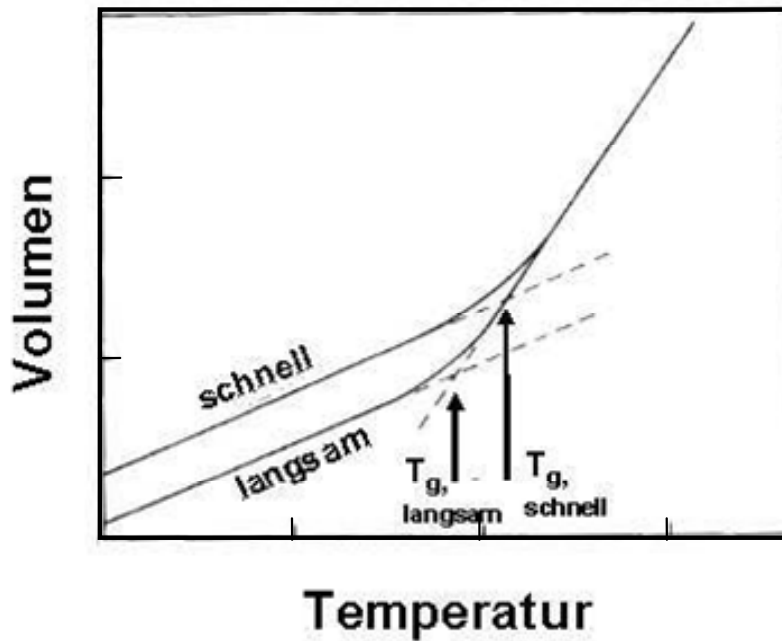


Abbildung 6: Aufgetragen ist das Volumen gegen die Temperatur von Polymeren in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit.^{nach 34}

In der Regel werden daher in der Literatur keine exakten Werte für die T_g angegeben, sondern Temperaturbereiche.

Die Glasübergangstemperatur an der Oberfläche von Polymeren unterscheidet sich in der Regel von der T_g im Volumen, da die Polymerketten an der Oberfläche flexibler und beweglicher sind und eventuelle Bindungspartner fehlen. Zudem befindet sich in der oberflächennahen Region meistens eine Anhäufung von Kettenenden, was zu einer Vergrößerung des freien Volumens in dieser Region führt.³⁶

Es gibt diverse thermische Messmethoden, um T_g eines Stoffes oder Stoffgemisches zu bestimmen, beispielsweise Differenzthermoanalyse (DTA) und (Dynamische Differenzkalorimetrie) DSC. Die DSC wurde auch in dieser Arbeit verwendet, um die Glasübergangstemperatur der Polymer-Azobenzolether-Mischung zu bestimmen.

2.2.2. Mischverhalten von Polymeren

Das Mischverhalten von Polymeren ist nicht vergleichbar mit dem niedermolekularer Verbindungen. Häufig sind unterschiedliche Polymere nicht homogen miteinander mischbar. Eine Erklärung dafür findet man beim Betrachten von Polymerlösungen aus thermodynamischen Gesichtspunkten. Mischt man zwei Polymere miteinander, so versucht das System seine freie Enthalpie zu minimieren.

Daher muss bei solchen Fällen die Mischungsenthalpie ΔH_m sehr gering oder sogar negativ werden.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T \Delta S_m \quad (\text{Gl. 2.2-1})$$

Das bedeutet, die freie Enthalpie des Mischens ΔG_m muss negativ werden.

Die Mischungsentropie ΔS_m bei Polymeren ist aufgrund der großen Molekulargewichte und Polymerisationsgrade allerdings nicht besonders groß. Durch den hohen Polymerisationsgrad ist die Anzahl der Anordnungsmöglichkeiten begrenzt, da sich die Kettensegmente nicht mehr beliebig gegeneinander verschieben können, dadurch verringert sich die Entropie drastisch.³²

Die Mischungsentropie setzt sich in solchen Systemen wie folgt zusammen:

$$\Delta S_m = -R \left[\frac{n_1}{P_1} \ln \phi_1 + \frac{n_2}{P_2} \ln \phi_2 \right] \quad (\text{Gl. 2.2-2})$$

Hierbei stehen P_1 und P_2 für die Polymerisationsgrade der beiden Polymere in der Mischung und ϕ_1 und ϕ_2 stellen die Volumenanteile der jeweiligen Polymere dar.

Die Temperatur spielt ebenfalls eine wesentliche Rolle für die Lösungseigenschaften. Meistens gilt, je höher die Temperatur liegt, desto leichter werden die Polymere gelöst. Es gibt aber auch Fälle, in denen es bei Erhöhung der Temperatur zur Entmischung kommt.³²

Ein die günstigsten Bedingungen widerspiegelnder Parameter ist die Flory-Temperatur θ_F . Mit dieser lassen sich wichtige Prozesstemperaturen bestimmen. Entspricht die Systemtemperatur der Flory-Temperatur ($T = \theta_F$), so sind die Bedingungen für eine Mischung ideal, die Polymere können sich vollständig durchdringen.

Liegt die Systemtemperatur etwas unter der Flory-Temperatur ($T < \theta_F$), so bestehen Anziehungskräfte zwischen den Polymeren, und ist die Systemtemperatur deutlich unter θ_F ($T \ll \theta_F$), so tritt Ausfällung ein.

Hieraus kann die kritische Temperatur für eine einsetzende Phasentrennung berechnet werden, wie in Gleichung 3-3 dargestellt ist.

$$T_{kr} = \frac{\theta_F}{1 + \frac{C}{\sqrt{M}}} \quad (\text{Gl. 2.2-3})$$

M bedeutet hierbei die Molekülmasse und C ist eine Konstante, die das jeweilige Polymer-Lösungsmittelsystem beschreibt.³⁷

2.2.3. T_g von Polymermischungen

Die Gesamtentropie eines binären Systems S_{ges} setzt sich aus der Summe der einzelnen Entropien in ihrem molaren Anteil und der Mischungsentropie zusammen.

$$S_{ges} = x_1 S_1 + x_2 S_2 + \Delta S_m \quad (\text{Gl. 2.2-4})$$

Die Mischungsentropie an T_g ist wichtig für die Bestimmung der Abhängigkeit der T_g von der Zusammensetzung des Systems. Für eine Annäherung der Berechnung der T_g sollten S_m und alle weiteren Parameter an T_g stetig sein und eine Behandlung der Glasübergangstemperatur als Phasenübergang nach Ehrenfest angenommen werden.^{38,39}

Bei Einbeziehung der molaren Wärmekapazitäten der beiden Polymere C_{p1} und C_{p2} , der Annahme, dass die Wärmekapazitäten gleich sind und unter der Annahme einer konstanten Zusammensetzung des Systems, lässt sich die T_g des gesamten Systems ausdrücken als Summe der einzelnen Glasübergangstemperaturen der Polymere in deren molaren Anteil am Gesamtsystem.³⁹

$$T_g = m_1 T_{g1} + m_2 T_{g2} \quad (\text{Gl. 2.2-5})$$

2.2.4. Plastifizierung von Polymeren

Thermoplaste und Duroplaste haben, wenn sie keine Füllstoffe aufweisen, Elastizitätsmodule in der Größenordnung zwischen 200 und 6000 N/mm². Durch den Zusatz von physikalisch wirkenden Weichmachern (externe Plastifizierung) oder die chemische Funktionalisierung mit molekularen Gruppen, die die Kettenbeweglichkeit erhöhen (interne Plastifizierung), können die Polymere flexibler gemacht werden.³³

Für die externe Weichmachung werden die Polymere in der Regel mit niedermolekularen Verbindungen (M_w zwischen 350 und 450 g/mol) oder Oligomeren (M_w 2000 bis 4000 g/mol) versetzt. Je kleiner die zugefügten Moleküle sind, desto effektiver ist die Plastifizierung. Allerdings führt dieses auch zu Weichmacherwanderung.

Die Weichmacher besitzen meistens polare Gruppen mit Heteroatomen und zusätzlich unpolare Molekülteile wie beispielsweise aliphatische Gruppen.³³

Das Prinzip der Plastifizierung beruht darauf, dass die niedermolekularen Verbindungen zwischen die Polymerketten gelangen und dadurch die Flexibilität des Systems erhöhen. Man unterscheidet zwischen Weichmachern mit Trenn- und welchen mit Übertragungswirkung. Hierbei betrachtet man die Dipol-Dipolwechselwirkung zwischen den Polymersegmenten

und den Weichmachern. Für die Trennwirkung werden Moleküle verwendet, die einen einseitigen Dipolcharakter aufweisen, wie Dioctylsebazat (DOS). Ein Molekül mit Übertragungswirkung ist z.B. Trikresylphosphat.³³

Die Plastifizierung von Polymeren bewirkt eine erhöhte Kettenbeweglichkeit, was eine Verbesserung des Fließverhaltens und weiterer mechanischer Eigenschaften nach sich zieht.³¹

Durch den Einsatz von Weichmachern wird die Viskosität erniedrigt und damit auch die Glasübergangstemperatur gesenkt.

Der Betrag, um den sich T_g durch den Zusatz von Weichmachern erniedrigt, ist abhängig von der Menge der zugesetzten Moleküle.

2.2.5. Azopolymere und Polymergemische mit Azobenzolen

Für die meisten Anwendungen im Bereich der Optoelektronik werden Polymere verwendet, bei denen die Chromophore entweder als Teil der Hauptkette oder in den Seitenketten kovalent gebunden sind. Der Vorteil solcher Systeme ist, dass hier keine Entmischung auftritt. Polymere mit kovalent gebundenen Azobenzolgruppen werden häufig für Oberflächenstrukturierung (Surface Relief Gratings), die durch Laserbestrahlung erzeugt wird, und zur Produktion von Nichtlinear-optischen Bauteilen (NLO) eingesetzt. In der Regel werden für diese Anwendungen Moleküle des Pseudostilben-Typs verwendet, da hier ein ständiges Hin- und Herschalten zwischen beiden Isomeren bei Bestrahlung mit einer Wellenlänge erfolgt.²⁸

Ein weiterer Vorteil von Azopolymeren ist, dass nur eine definierte Anzahl an Funktionalisierung vorhanden ist und die Chromophore keine Aggregate bilden. Dieses führt auch zu einer höheren Stabilität in Hinblick auf beispielsweise Photoorientierungseffekte.⁴⁰

Nachteile solcher Verbindungen ist die in manchen Fällen komplizierte Synthese und die Einschränkung auf eine definierte Menge an Chromophoranteil.

Bei Polymergemischen mit Chromophoren liegt der Vorteil darin, dass sich beide Komponenten meist in einem Standardlösungsmittel auflösen lassen, wodurch eine einfache Verarbeitung zu dünnen Filmen möglich wird. Zudem können sowohl die Polymere als auch die verwendeten schaltbaren Moleküle nach Bedarf variiert und ein großer Konzentrationsbereich flexibel ausgeschöpft werden. Das größte Problem bei diesen Gemischen stellt noch immer die mögliche Aggregatbildung der Moleküle dar, welches aber durch Modifizierung der Chromophore mit großen Seitengruppen, die die Isomerisierung und die Anlagerung aneinander sterisch hindern, minimiert oder auch verhindert werden kann.⁴¹

2.3. Quasi 2D Polymer/Metall-Komposite

2.3.1. Wachstumsmodelle von Metallen auf Polymeren

Bei der Herstellung von zweidimensionalen Metall/Polymer-Kompositen müssen verschiedene Faktoren berücksichtigt werden. Beispielsweise beeinflussen die Oberflächenenergien und die inter- und intramolekularen Wechselwirkungen der abzuscheidenden Metallpartikel und der Polymere die Art des Schichtwachstums der Metalle auf den Polymeren.

Die Oberflächenspannung γ wird beeinflusst von der Oberflächentopographie, der kristallographischen Orientierung und der Zusammensetzung. Sie ist der die Art des Wachstums entscheidende Faktor.

Die Oberflächenspannung des Substrates γ_s beeinflusst beispielsweise die Nukleation.

Die Schicht benetzt dann das Substrat, wenn die Summe der Oberflächenspannungen der Film-Substrat-Grenzfläche γ_i und der freien Filmoberflächenspannung γ_f geringer sind, als die des freien Substrates.

$$\gamma_i + \gamma_f < \gamma_s \quad (\text{Gl. 2.3-1})$$

Diese Art des schichtweisen Wachstums ist ein gleichmäßiges Wachstum und ist nach Frank van der Merwe benannt. Für diese Art des Schichtwachstums müssen große Wechselwirkungen zwischen dem Film und dem Substrat bestehen.

$$\gamma_i \approx \gamma_f + \gamma_s \quad (\text{Gl. 2.3-2})$$

Ändert sich das Wachstumsverhalten nach der ersten oder zweiten Monolage aufgrund der veränderten energetischen Lage hin zu Inselwachstum, so bezeichnet man dieses als Stranski-Krastanov-Wachstum.

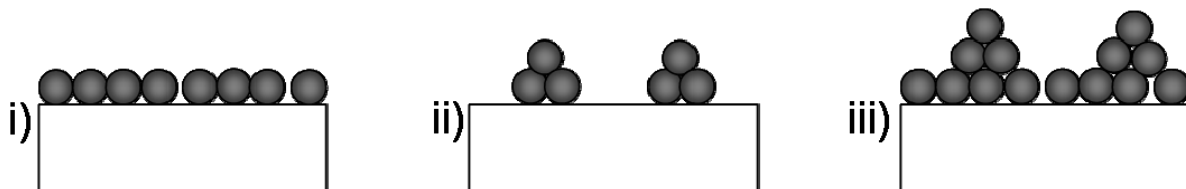


Abbildung 7: Die verschiedenen Wachstums-Modi für dünne Filme. i) zeigt das layer-by-layer Wachstum (Frank van der Merwe), ii) stellt das Inselwachstum (Volmer-Weber) dar und iii) zeigt Stranski-Krastanov-Wachstum.

Das häufigste Schichtwachstum bei der Metallisierung von Polymeren, hauptsächlich bei der Verwendung von Edelmetallen, ist das Volmer-Weber Wachstum.

$$\gamma_i > \gamma_f + \gamma_s \quad (\text{Gl. 2.3-3})$$

Hierbei ist die Wechselwirkung zwischen den Atomen des Films größer als zwischen Film und Substrat und es führt zu Inselwachstum und nicht zur Bildung homogener Schichten. Die verschiedenen Wachstums-Modi sind in Abbildung 7 schematisch dargestellt.⁴²

Das Wachstum von Metallen auf Polymeren hängt maßgeblich von den Eigenschaften der Materialien ab. So werden die auf den Polymeroberflächen abgeschiedenen Metallatome zunächst physikalisch oder chemisch adsorbieren. Anschließend diffundieren diese Teilchen auf der Oberfläche, bis sie auf andere Metallteilchen treffen und Nukleation eintritt. Es passiert aber auch, dass die Atome vor oder nach der Diffusion desorbieren oder reflektiert werden, wenn die Energie ausreicht.

Die bei der Schichterzeugung möglichen Prozesse sind in Abbildung 8 zusammengefasst.

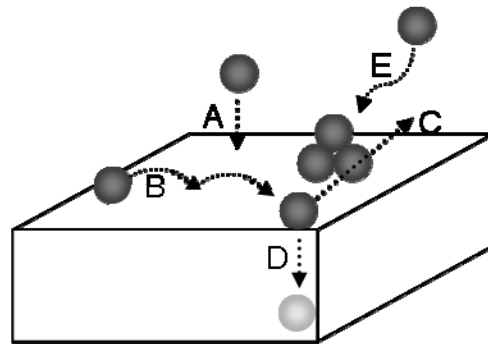


Abbildung 8: Schematische Darstellung der bei der Schichterzeugung ablaufenden Prozesse. A) Physisorption, B) Oberflächendiffusion, C) Desorption / Reflektion, D) Diffusion in das Substratmaterial, E) Chemisorption.

Beim thermischen Verdampfen von Edelmetallen auf Polymere bilden sich keine geschlossenen Schichten sondern Cluster, die bei weiterer Abscheidung zusammenwachsen. Dieses liegt an den unterschiedlichen Oberflächenenergien der verschiedenen Materialien.

Die Oberflächenenergie der meisten Polymere ist niedriger als die der abgeschiedenen Metalle. Die Metall-Metall-Wechselwirkungen sind größer als die Metall-Polymer-Wechselwirkungen. Daher versuchen die Metallpartikel zunächst durch Bildung sphärischer Cluster, so wenig wie möglich mit der Polymeroberfläche in Berührung zu kommen, was zu einer hohen Beweglichkeit auf der Polymeroberfläche führt.

Die aus der Gasphase auftreffenden Atome werden, sobald sie der Substratoberfläche nahe genug sind, von dieser angezogen. Die Anziehungskräfte sind in der Regel schwache van-der-Waals oder Londonkräfte, d.h. es werden Dipole induziert. Beim Auftreffen der Atome auf die Substratoberfläche ist es möglich, dass diese sofort reflektiert oder desorbiert

werden. Es besteht aber zusätzlich die Möglichkeit, dass zuerst die Atome zunächst auf der Oberfläche diffundieren und erst dann eine Reflektion eintritt. Bleiben die Atome dann schwach an der Substratoberfläche gebunden, so bezeichnet man dieses als Physisorption. Die physikalisch adsorbierten Atome können nun entweder bei der Diffusion genug Energie erhalten, um wieder die Möglichkeit zur Desorption zu haben oder um chemische Bindungen mit dem Substrat einzugehen. Diesen Prozess bezeichnet man als Chemisorption.

Die Oberflächendiffusion ist in Bezug auf die Herstellung von dünnen Filmen einer der wichtigsten Vorgänge während der Präparation, da hierdurch die adsorbierten Spezies auf Defekte oder aufeinander treffen können.

Die Oberflächendiffusion trägt maßgeblich zur Minimierung der Oberflächenenergie bei.

2.3.1.1. Einbetten von Metallpartikeln in Polymere

Edelmetalle bilden, wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, aus Gründen der Energieminimierung sphärische Partikel, wenn sie auf Polymeren abgeschieden werden. Unterhalb T_g^0 können die Polymere nicht zur Energieminimierung beitragen.

Durch das Erhitzen von Polymeren über ihre Oberflächen-Glastemperatur T_g^0 hinaus können die Polymerketten rotieren und sich gegeneinander verschieben. Das bedeutet, dass sich die Ketten und Segmente des Polymers mehr bewegen und dadurch die Metallpartikel in die Matrix einsinken.^{43,44,45} Ein weiterer Mechanismus, das Umschließen der Partikel mit einer nur wenige Monolagen dicken Polymerschicht, ist ebenfalls viel diskutiert und kommt als Einbettmechanismus in Frage.⁴⁶

2.3.2. Perkolation und Leitungsmechanismen

2.3.2.1. Perkolation

Um den Begriff der Perkolation zu beschreiben, verwendet man in der Literatur häufig so genannte Cluster.⁴⁷ Diese entstehen durch aneinandergrenzende Partikel, wie die in dieser Arbeit verwendeten Metall-Nanopartikel, die in eine Polymermatrix eingebettet sind. Die Perkolationstheorie wird aber auch in anderen Gebieten, wie der Erforschung von Ölfeldern, oder der Waldbrandforschung angewandt.⁴⁸ Man definiert ein zweidimensionales Gitter einer bestimmten Größe (dreidimensionale Perkolation wird in diesem Zusammenhang nicht behandelt, da keine 3D-Komposite hergestellt wurden). Die Gitterpunkte werden zufällig besetzt und die Wahrscheinlichkeit, dass ein Gitterpunkt besetzt ist, bezeichnet man als p .

Perkolation beschreibt den Übergang von vereinzelt Partikeln zu einem zusammenhängenden Pfad. Der Moment, in dem die Partikel so zusammengewachsen sind, dass sie beide Enden des betrachteten Systems verbinden, bezeichnet man als Perkolationsschwelle, es gilt $p = p_c$.⁴⁹ Sind alle Gitterplätze besetzt, so ist $p = 1$.

Als Veranschaulichendes Modell ist die Perkolation, bzw. die Polymerisation von Monomeren in Abbildung 9 dargestellt. Die Darstellung zeigt die unterschiedlichen Zustände der Perkolation, (a) vor der Perkolation, (b) an der Perkolationsschwelle und (c) oberhalb der Perkolationsschwelle.

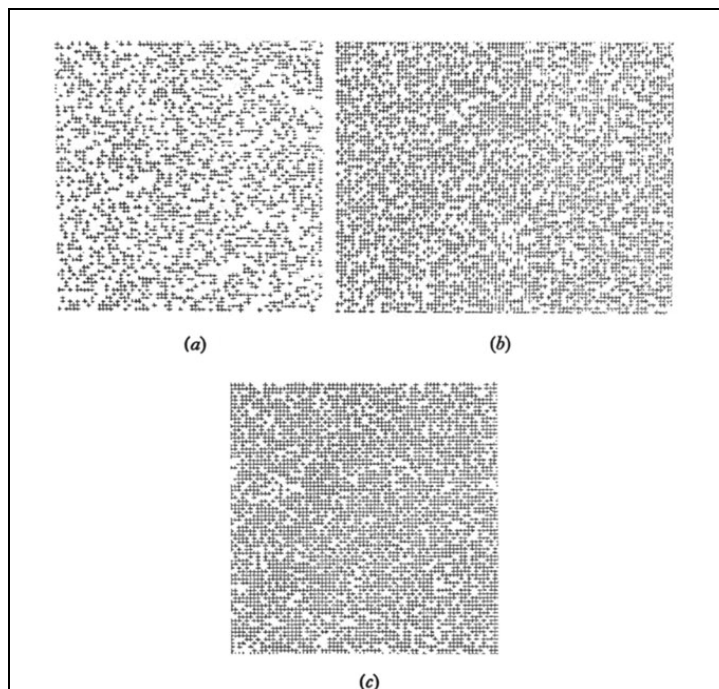


Abbildung 9: Darstellung eines zweidimensionalen Gitters am Beispiel der Polymerisation von Monomeren mit 4 funktionellen Gruppen. Die "+" bezeichnen besetzte Plätze. (a) entspricht $p < p_c$, (b) entspricht $p \approx p_c$ und (c) bezeichnet den Zustand $p > p_c$.⁵⁰

Die Arbeitsgruppe um J. Brugger hat, um die Perkolation von Metallpartikeln im zweidimensionalen Gitter besser beschreiben zu können, Simulationen durchgeführt.⁴⁹ Für die Berechnungen wurde eine Spalte definierter Breite zwischen zwei Kontakten angenommen. In diese Lücke wurden Partikel als Verbindungsstellen gebracht, die dann entweder miteinander verbunden waren, oder frei lagen, wie in Abbildung 10 zu sehen ist.

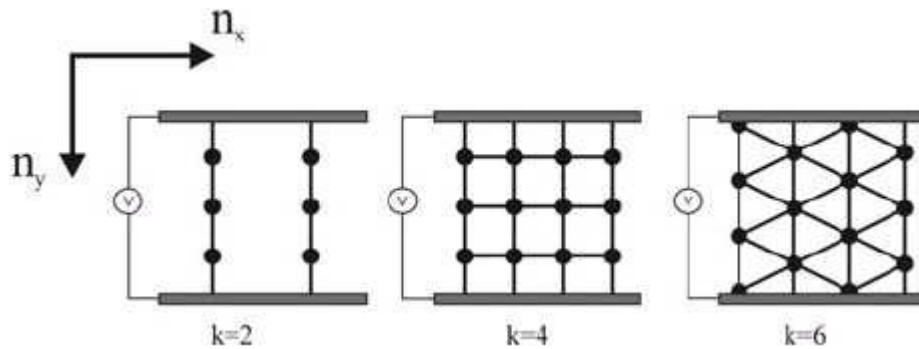


Abbildung 10: Schema eines Netzwerkes zwischen zwei Elektroden. Die Punkte stellen die Lücken im Perkolationspfad dar. Die Leitungspfade sind durch eine unterschiedliche Anzahl an Verbindungen in transversaler und longitudinaler Richtung verknüpft, was durch die Koordinationszahl (k) repräsentiert wird.⁴⁹

Die Verbindungen wurden nur in transversaler (x) und longitudinaler (y) Richtung für die Berechnungen verwendet. Die Perkolationschwelle wird dann durch die Anzahl der geschlossenen Verbindungen (k) und die Gesamtzahl aller möglichen Verbindungen in x - und y -Richtung ermittelt. Die Bindungen repräsentieren nano-Abstände, die mit der Wahrscheinlichkeit p geschlossen und mit der Wahrscheinlichkeit $p-1$ offen sind.

In einem zweidimensionalen System erzielt man die Perkolation bei kleinster Besetzungswahrscheinlichkeit, wenn keine Quer-Vernetzung in x -Richtung zwischen den einzelnen Gitterpunkten zustande kommt, sondern nur eindimensionale Verbindungen (Drähte) geschaffen werden.⁴⁹

An der Perkolationschwelle tritt eine starke Änderung der physikalischen Eigenschaften des untersuchten Systems auf. Im Fall von Metall-Nanopartikeln in Polymer/Metall-Nanokompositen, ändert sich hier die Leitfähigkeit um mehrere Größenordnungen.

Die Metallpartikel versuchen beim Auftreffen auf die Polymeroberfläche ihre Oberflächenenergie zu minimieren, indem sie sphärische Cluster bilden. Die Form der Partikel beeinflusst die Lage der Perkolationschwelle p_c .

Garboczi et al. haben sich mit der Frage beschäftigt, wie sich die Form der Partikel auf die Perkolation auswirkt, und haben dabei Ellipsoide als Modellsystem verwendet. Es wurden so viele Ellipsoide in eine Box definierter Größe gefüllt, bis sich zwischen dem unteren und dem oberen Ende der Box ein geschlossener Pfad aus sich berührenden Ellipsoiden ergab, was der Perkolationschwelle p_c entspricht.⁵¹ Die Ausdehnung der Ellipsoide und deren Orientierung wurde willkürlich verteilt, die Achsenverhältnisse (a/b) wurden zwischen $1/2000$ und 500

variiert. In Abbildung 11 ist die Perkolationschwelle für verschiedene Achsenverhältnisse a/b der Ellipsoide gezeigt.

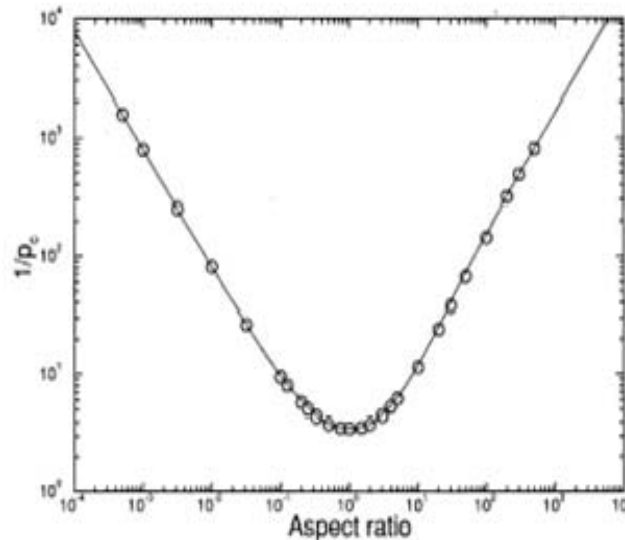


Abbildung 11: Das Inverse des kritischen Volumenanteils $1/p_c$ aufgetragen gegen das Achsenverhältnis der Ellipsoide, die in einer Matrix den Perkolationspfad bilden.⁵¹

Für das Achsenverhältnis $a/b = 1$, also kugelförmige Teilchen, ergibt sich für die Perkolationschwelle p_c der Wert 0,29. Eine Abweichung von der Kugelform bedingt eine Änderung von p_c zu niedrigeren Werten.⁵¹ Zusätzlich führt eine Größenverteilung der Partikel zu einer Verschiebung der Lage von p_c zu größeren Werten. Das liegt daran, dass die kleinen Partikel die Lücken zwischen den größeren füllen und deshalb nicht zur Perkolations beitragen.

2.3.2.2. Leitungsmechanismen in dünnen metallischen Filmen

Wie bereits im vorherigen Kapitel beschrieben, wachsen Metalle in der Regel in Form von inselähnlichen Clustern auf Polymeren auf. Betrachtet man bei diesem Prozess den Verlauf der Leitfähigkeit, so erkennt man eine deutliche Gliederung in drei Bereiche. Zunächst ist die Schicht, dominiert durch die Eigenschaften des Polymers, isolierend. Wird mehr Metall abgeschieden und gelangt die Probe in die Nähe der Perkolationschwelle, so ändern sich die elektrischen Eigenschaften des Systems hinsichtlich der elektrischen Eigenschaften insofern, dass sich die Leitfähigkeit drastisch verbessert. Hier finden hauptsächlich thermisch aktivierte Tunnelprozesse statt, da die Abstände zwischen den Clustern immer kleiner werden, bis es zum Zusammenwachsen und zur Bildung von Clusterketten kommt.

Ist die Perkolation erreicht, bzw. überschritten, so überwiegt der metallische Charakter des Komposits und die Leitfähigkeit wird hauptsächlich durch die freie Weglänge der Leitungselektronen bestimmt.⁵² Die Leitfähigkeit hängt nicht nur von der Menge der abgeschiedenen Cluster ab, sondern auch von dessen Größe, Form und Verteilung. Daraus folgt daraus, dass nicht alle Leitungspfade vollständig sind, sondern zum Teil einfach aufhören, bevor sie auf ein neues Cluster treffen, oder die Leitungspfade in Form von Schleifen oder so genannten Blasen verlaufen und dadurch nicht zur Leitfähigkeit beitragen.⁴⁷

In der Nähe der Perkolationsschwelle kann die Leitfähigkeit des Systems durch folgenden Zusammenhang ausgedrückt werden. Dabei bezeichnet σ die spezifische Leitfähigkeit des Systems. Sie ist unabhängig von dessen Größe und Form.

$$\sigma \propto (p - p_c)^\mu \quad (\text{Gl. 2.3-4})$$

Hierbei ist μ der Leitfähigkeitskoeffizient für $p \rightarrow p_c$, wobei der Wert von μ keinem festen Wert entspricht, sondern systemabhängig ist.

2.3.2.3. Thermisch aktivierte Tunnelprozesse

Die thermisch aktivierten Tunnelprozesse finden nur zwischen Partikeln statt, die nah genug zueinander sind. Die Metallpartikel in einer isolierenden Matrix sind zunächst elektrisch neutral. Erst durch Aufbringen einer Aktivierungsenergie δE , die durch die nachfolgende Gleichung ermittelt werden kann, kommt es zum Elektronentransfer zwischen den Partikeln.^{53,55}

$$\delta E = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_{iso}} \cdot \left(\frac{1}{R} - \frac{1}{2R + B} \right) \quad (\text{Gl. 2.3-5})$$

Hierbei steht B für den Partikelabstand, R für den Partikelradius und ϵ_{iso} steht für die Dielektrizitätskonstante des Dielektrikums zwischen den Partikeln.

In der Regel werden die Partikel nur einfach geladen, da für weitere Elektronenübertragungen die Aktivierungsbarriere zu hoch ist. Daher wird für diesen empirischen Ansatz nur die einfache Ionisierung angenommen.⁵³ Die Ausweitung des empirischen Ansatzes auf geladene Partikel erfolgte kurze Zeit später von Swanson et al..⁵⁴ Hieraus geht hervor, dass sich die Aktivierungsenergie des Tunnelns reziprok zur Dielektrizitätskonstante des die Partikel umschließenden Mediums verhält.⁵⁴

Die Leitfähigkeit des Systems durch das Tunneln und die dazu aufgebrauchte Aktivierungsenergie lassen sich durch eine Arrheniusbeziehung ausdrücken.

$$\sigma(T) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\delta E}{k_B T}\right) \quad (\text{Gl. 2.3-6})$$

Dieser Zusammenhang zeigt, dass die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur zunimmt.⁵⁵ Diese Beziehung gilt, bis eine Perkolation der Metallpartikel erreicht ist. Ab diesem Zeitpunkt nimmt die Leitfähigkeit, wie bei allen Metallen, mit steigender Temperatur ab.

2.4. Dielektrische Eigenschaften von Azobenzol enthaltenden

Polymeren

2.4.1. Polymer-Kondensatoren

Kondensatoren sind elektrische Bauelemente. Eine einfache Variante eines Kondensators ist der Plattenkondensator. Durch das Anlegen eines elektrischen Feldes wird der Kondensator aufgeladen. D.h. eine der Elektroden wird negativ und die andere positiv aufgeladen. Die Fähigkeit, eine bestimmte Ladungsmenge aufzunehmen wird als Kapazität bezeichnet. Sie ist unter anderem abhängig von der Größe des Kondensators, vom Abstand der Elektroden zueinander und vom äußeren elektrischen Feld. Die Kapazität steigt mit steigender Elektrodenfläche, steigender Dielektrizitätskonstante und geringer werdendem Abstand zwischen den Elektroden, sprich mit kleiner werdender Schichtdicke.⁹⁸

Die Formel für einen unendlich ausgedehnten Plattenkondensator lautet:

$$C = \varepsilon \cdot \frac{A}{d} = \varepsilon_0 \cdot k \cdot \frac{A}{d}, \text{ wobei } k = \frac{\varepsilon}{\varepsilon_0} \quad (\text{Gl. 2.4-1})$$

D und A beschreiben hierbei die Dicke und Fläche des dielektrischen Materials, ε und ε_0 die Dielektrizitätskonstanten des Materials und der des Vakuums.

2.4.1.1. Frequenzabhängigkeit der Kapazität

Die Permittivität der als Dielektrikum eingesetzten Materialien ist frequenzabhängig. Bei niedrigen Frequenzen wird die AC-Leitfähigkeit ($\sigma(\omega)$) der Matrix nicht beeinflusst. Aber

mit steigender Frequenz sinkt die Kapazität der verwendeten Kondensatoren. Der mathematische Zusammenhang ist in der nachfolgenden Gleichung dargestellt.

$$\sigma(\omega) \propto \omega^n \quad (\text{Gl. 2.4-2})$$

Die Frequenzabhängigkeit des Realteils der Permittivität ε' kann ebenfalls mathematisch ausgedrückt werden. Die Formel hierzu lautet:

$$\varepsilon' \propto \omega^{n-1} \quad (\text{Gl. 2.4-3})$$

Nimmt man als Modell eine willkürliche Anordnung von Kondensatoren und Widerständen in einem Gitter definierter Größe an und variiert die Frequenz, so verhält sich das System unterschiedlich, je nachdem wie das Verhältnis zwischen Widerständen und Kondensatoren ist.

Bei niedrigen Frequenzen ist die Dielektrizitätskonstante nicht beeinflusst. Hier wird die Kapazität und auch die Leitfähigkeit des Systems hauptsächlich durch die Leitfähigkeit durch die Widerstände bestimmt. Erst bei höheren Frequenzen $> 10^3$ Hz fließt der Strom bevorzugt durch die Kondensatoren, was eine geringere Dielektrizitätskonstante bewirkt.⁵⁶

In Wechselstromkreisen muss auch die Impedanz Z berücksichtigt werden. Sie beschreibt den Zusammenhang zwischen der Gesamtspannung U und dem Gesamtstrom I im Wechselstromkreis.

$$Z = \frac{U}{I} \quad (\text{Gl. 2.4-4})$$

In einer Reihenschaltung von Widerstand, Spule und Kondensator ergibt sich für Z :

$$Z = \frac{U}{I} = \sqrt{R^2 + (X_L - X_C)^2} = \sqrt{R^2 + X^2} \quad (\text{Gl. 2.4-5})$$

Hier sind $X_L = \omega L$ und $X_C = \frac{1}{\omega C}$, mit ω als Kreisfrequenz und L als Induktivität.

Wobei X als Blindwiderstand (Reaktanz) genau wie der Phasenverschiebungswinkel φ zwischen U und I sowohl positive als auch negative Werte annehmen kann.

$$\tan \varphi = \frac{X}{R} \quad (\text{Gl. 2.4-6})$$

In einer Parallelschaltung ergibt sich folgende Beziehung:

Der Quotient aus der Stromstärke I und der Spannung U wird Scheinleitwert (Admittanz) Y genannt. Er ergibt sich aus:

$$Y = \sqrt{\left(\frac{1}{R}\right)^2 + (\omega C)^2} \quad (\text{Gl. 2.4-7})$$

Die Phasenwinkelbeziehung bei einer Parallelschaltung ergibt sich aus:

$$\tan \varphi = \frac{I_C}{I_R} = \omega RC \quad (\text{Gl. 2.4-8})$$

Aus dieser Beziehung lässt sich der Verlustwinkel δ berechnen. Er ist das Reziproke zur $\tan \varphi$. Der Winkel δ ist frequenzabhängig.⁵⁷

2.4.1.2. Temperaturabhängigkeit der Kapazität

Die physikalischen Eigenschaften der Polymer-Dielektrika in Kondensatoren sind abhängig von diversen Faktoren. Eine physikalische Größe, die Einfluss auf beispielsweise die Dichte eines Polymers hat, ist die Temperatur. Außerdem unterliegen auch die Dielektrizitätskonstante und der dielektrische Verlustfaktor Änderungen der Temperatur. Der dielektrische Verlustfaktor kann bei Erhöhung der Temperatur sowohl ansteigen als auch abnehmen. Das liegt daran, dass einerseits die (evtl. vorhandenen) polaren Gruppen des Polymers sich freier bewegen können und dadurch eine Orientierung der Dipole im Feld erleichtert wird (Erniedrigung des Verlustfaktors). Da aber gleichzeitig die Entropie zunimmt, bewirkt dieses eine Zunahme des Verlustfaktors.

Die Temperaturabhängigkeit der Permittivität kann nach folgender Beziehung durch einen Temperaturkoeffizienten ausgedrückt werden:

$$\tau_{\varepsilon'} = \frac{1}{\varepsilon'} \cdot \frac{d\varepsilon'(T)}{dT} \quad (\text{Gl. 2.4-9})$$

Der Temperaturkoeffizient beschreibt die relative Änderung von ε' bei Änderung der Temperatur um 1 K.⁵⁸

2.4.1.3. Photoorientierung im elektrischen Feld (photoassisted poling)

Bei Materialien, die aus Gemischen aus Molekülen und Polymeren oder aus beispielsweise Azopolymeren bestehen, reagieren die verschiedenen Komponenten unterschiedlich auf äußere physikalische Einflüsse. Um die meisten Effekte zu vergrößern, benutzt man meistens Poling-Methoden. Es gibt zwei Standard-Poling-Methoden. Zum einen gibt es die "Contact-Electrode" und zum anderen die "Corona" Poling-Methode.

Beim "Contact-Electrode" Poling wird eine leitende Spitze auf die Probenoberfläche oder in deren Nähe geführt und zwischen dieser und der unteren Elektrode wird eine Spannung angelegt.⁵⁹ Bei dieser Methode besteht das Problem, dass Durchschläge auftreten können. Daher wird hier eine spezielle Kontaktgeometrie benötigt. Beim "Contact-Electrode-Poling" wird zwischen den auf der Probe befindlichen Elektroden ein elektrisches Feld angelegt, siehe auch Abbildung 12.

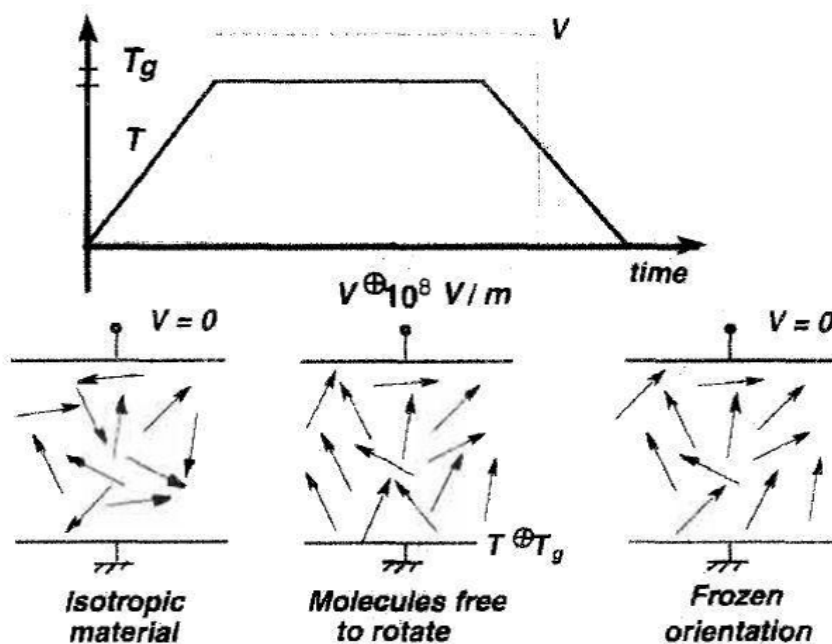


Abbildung 12: Veranschaulichung des Poling-Prozesses durch Anlegen eines elektrischen Feldes.⁶⁰

Für beide Poling-Varianten ist es notwendig, dass die Moleküle ein permanentes oder zumindest induziertes Dipolmoment haben.²⁵

Erhitzt man die Proben zusätzlich zum Anlegen des Feldes bis in den Bereich der Glasübergangstemperatur, so werden die Moleküle beweglich und können rotieren und sich aufgrund ihrer Dipole entlang des Feldes orientieren.^{61,62,63}

Kühlt man die Proben dann bei konstant angelegtem Feld ab, so bleibt die Orientierung der Moleküle erhalten.

Beim lichtunterstützten Poling wird zusätzlich zum elektrischen Feld mit Licht bestimmter Wellenlängen - auf die jeweiligen Moleküle abgestimmt - bestrahlt.⁹⁶ Hierdurch wird die Orientierung der Moleküle verstärkt. Zum Beispiel erfolgt bei Azobenzol, welches im *trans*-Zustand nur ein sehr geringes Dipolmoment hat, durch UV-Bestrahlung die Isomerisierung in den *cis*-Zustand, in welchem Azobenzol ein Dipolmoment von ca. 3 D hat. Die Moleküle orientieren sich dadurch in Richtung der Feldlinien und des eingestrahnten Lichts vorausgesetzt, die Polarisationsrichtung ist die gleiche.

3. Analysemethoden

3.1. Elektronenanregungsspektroskopie (UV/Vis)

Die Elektronenanregungsspektroskopie ist eine zerstörungsfreie Messmethode zur Bestimmung von beispielsweise Plasmonenresonanzen metallischer Nanopartikel oder bei kinetischen Untersuchungen von Zerfalls- oder Abbaureaktionen.

Die untersuchten Moleküle oder Partikel gehen durch Absorption eines Photons vom elektronischen Grundzustand in einen elektronisch angeregten Zustand über. Im ultravioletten (UV) und sichtbaren (Vis) Bereich des Lichts werden die Valenzelektronen von Molekülen und freien Atomen angeregt. Dabei werden auch Rotationen und Schwingungen aktiviert, da in der Regel genügend Energie aufgenommen wird, um diese Freiheitsgrade anzuregen.

Die eingestrahlte Lichtenergie wird demnach beim Durchtritt durch das zu untersuchende Medium gemäß des Lambert-Beer'schen Gesetzes geschwächt.

$$I = I_0 e^{-\alpha(\lambda)cd} \quad (\text{Gl. 3.1-1})$$

Wobei I_0 die Intensität des einfallenden Lichtes, $\alpha(\lambda)$ den molaren Extinktionskoeffizienten, c die Konzentration des Mediums und d dessen Schichtdicke darstellen.

Für die Absorption gilt folgender Zusammenhang:

$$A(\lambda) = \log \frac{I_0}{I} \quad (\text{Gl. 3.1-2})$$

Es haben aber auch Reflektion und Streuung Einfluss auf die Intensität des resultierenden Spektrums.

3.1.1. UV/Vis Spektroskopie an Azo-Chromophoren

Die Absorptionsspektren von Azobenzol und seinen Derivaten werden von der Absorption der Azo-Gruppe ($-N=N-$) dominiert. Aufgrund der Doppelbindung, besteht die Möglichkeit, dass die Azobenzole in zwei Konfigurationen, 'cis' und 'trans' vorliegen können. Durch Bestrahlung mit Licht können die beiden Isomere ineinander transformiert werden. (siehe auch Kapitel 2.1.1) Die Isomere haben unterschiedliche Anregungsenergien für Übergänge der n - und π - Elektronen in π^* -Orbitale. Das *trans*-Isomer hat zwei deutlich separierte

Absorptionsbanden. Für den $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergang liegt die Absorption im UV-Bereich und für den $n \rightarrow \pi^*$ - Übergang liegt diese im sichtbaren Bereich (um 430 nm). Substitution des Azobenzols und Variation der chemischen Umgebung verschieben die Lage der Absorptionsbanden nur gering, außer bei Substitution mit Aminogruppen.

Bestrahlt man das thermodynamisch stabile *trans*-Isomer mit UV-Licht, so isomerisiert es zum *cis*-Isomer. Dadurch verringert sich die Absorption des $\pi \rightarrow \pi^*$ - Übergangs des *trans*-Isomers und die des *cis*-Isomers nimmt zu.^{64,25}

Mit Hilfe der UV/Vis-Spektroskopie lässt sich demnach der zeitliche Verlauf der Isomerisierung von Azobenzolen und anderen Chromophoren bestimmen (siehe Kapitel 6.1.2.1).

3.1.2. UV/Vis Spektroskopie an Metall/Polymer-Nanokompositen

Bei der Betrachtung von Metall/Polymer-Nanokompositen kommen die Absorptionsbanden nicht von Elektronenübergängen, sondern von den durch die elektromagnetische Strahlung des eintreffenden Lichtes ausgelöste, kollektive Schwingung der Elektronen der Metallpartikel an der Metall-Polymer-Grenzfläche. (Die Atomkerne sind aufgrund ihrer Masse zu träge, so dass sie dem Feld nicht folgen können.) Diese Schwingungen werden Oberflächenplasmonen genannt. Die kollektive Anregung der Elektronenoszillation beschränkt sich aber nicht auf die Oberfläche. Bei kleinen Partikeln gibt es den Spezialfall der Partikelplasmonen. Eine vereinfachte Darstellung der Schwingungen der Elektronenwolke ist in Abbildung 13 gezeigt.

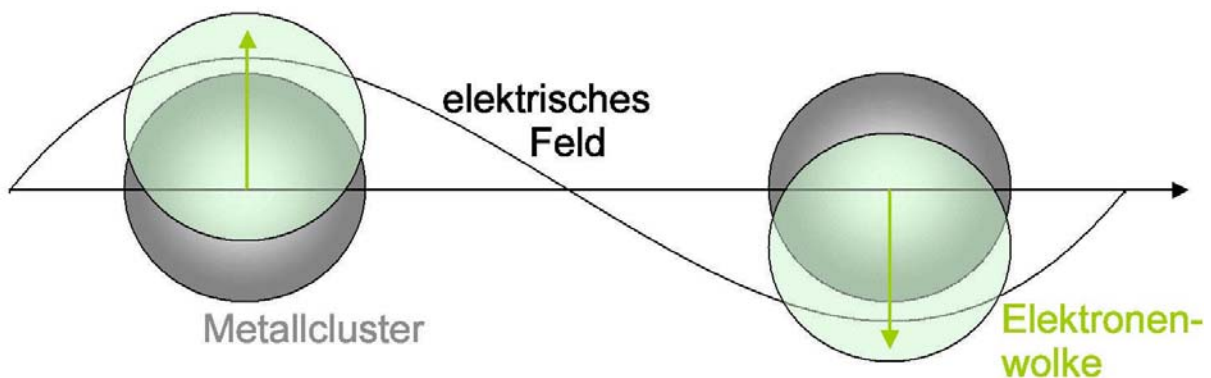


Abbildung 13: Schwingungen der Elektronen der Metallpartikel, angeregt durch ein elektrisches Feld.⁶⁵

Die Resonanzfrequenz für Edelmetalle wie Gold und Silber liegt dabei im sichtbaren Frequenzbereich.⁶⁶ Daher erscheinen die Partikel farbig, wenn eine elektromagnetische Wellen auf die Grenzfläche trifft und Licht dieser Frequenz absorbiert wird.

Die Lage der Plasmonenresonanz wird von unterschiedlichen Faktoren beeinflusst. Zum einen beeinflusst das Material, aus dem die Partikel sind, die Lage der Resonanzfrequenz, zum anderen spielen aber auch andere Effekte wie Größe, Form und Abstand der Teilchen zueinander und die Art des sie umgebenden Mediums eine Rolle.^{67,68,69,70}

Sind die Metallpartikel sehr viel kleiner als die Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, so kann Streuung an den Partikeln vernachlässigt werden. Daher kann die Elektronenschwingung vereinfacht als Dipolschwingung behandelt werden.

Die nachfolgend gezeigten Berechnungen beziehen sich auf Partikel, die klein gegenüber der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts, aber dennoch größer als 5 nm sind, da ansonsten "Quantum-Size-Effekte" berücksichtigt werden müssten.

Nach A. Heilmann haben die Partikel der Größe R eine Polarisierbarkeit α .⁵⁵

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\hat{\epsilon}_{Met} - \hat{\epsilon}_{Pol}}{\hat{\epsilon}_{Met} + 2\hat{\epsilon}_{Pol}} \quad (\text{Gl. 3.1-3})$$

Mit $\hat{\epsilon}_{Met}$ als dielektrische Funktion des Metalls und $\hat{\epsilon}_{Pol}$ als dielektrische Funktion der Polymermatrix.

Ein Maximum der Polarisation wird erreicht, wenn gilt:

$$\hat{\epsilon}_{Met} + 2\hat{\epsilon}_{Pol} = 0 \quad (\text{Gl. 3.1-4})$$

Daraus folgt, dass die Resonanzbedingung für die Oberflächenplasmonen-Resonanz sphärischer Partikel erfüllt ist, wenn gilt:

$$\hat{\epsilon}_{Met} \approx -2\hat{\epsilon}_{Pol} \quad (\text{Gl. 3.1-5})$$

Eine ausführliche Beschreibung der Zusammenhänge und weiterführende Informationen können unter anderem in dem von U. Kreibig und M. Vollmer verfassten Buch "*Optical Properties of Metal Clusters*" (Literaturangabe 66) gefunden werden.

Die Plasmonenresonanz der in der vorliegenden Arbeit verwendeten Edelmetalle liegt außerhalb der Absorptionsbanden der *trans*- und *cis*-Isomere der Azobenzolether. Das Maximum der Plasmonenresonanz und die Intensität der Absorption liegt bei den verwendeten Schichtdicken unterhalb der der Azomoleküle.

3.2. Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Das Rasterkraftmikroskop gehört zur Gruppe der Rastersondenmikroskope. Bei dieser Art von Mikroskop wird das Bild der Probenoberfläche durch Abrastern mit einer Sonde (sehr feine Spitze) und direkter Wechselwirkung zwischen dieser und der Probe erzeugt. Diese feine Spitze befindet sich am Ende eines elastischen Trägers und ist mit einer Piezo-Rastereinheit versehen, welche diese entweder auf der ("contact mode") oder über ("non-contact mode") die Probe bewegt. Manche Instrumente bewegen mit der Piezo-Einheit auch die Probe anstelle der Spitze. Die Messung erfolgt immer zeilenweise, d.h. die Probenoberfläche wird nach und nach abgetastet. Durch das Abrastern der Probe kann somit ein genaues Bild der Probenoberfläche erzeugt werden. Durch die Oberflächenstruktur tritt die Sonde unterschiedlich stark mit der Probe in Wechselwirkung. Die Wechselwirkungskräfte sind in der Regel van-der-Waals- und Coulomb-Kräfte. Diese Wechselwirkung, die sich in einer Verbiegung des Trägers aus dessen Ausgangslage zeigt, wird durch optische oder kapazitive Sensoren gemessen. Dafür wird zunächst ein Laser mit Hilfe von Spiegeln so auf den Träger justiert, dass die Reflektion in einen Photodetektor gelangt. Wird der Träger verbogen, so trifft die Reflektion nicht mehr den Detektor und es wird ein Fehlsignal erzeugt. Dieses Fehlsignal führt zu einer Nachregelung mit dem Piezoregler, so dass die Ausgangslage des Träger wieder erreicht wird. Die erzeugte Verbiegung gibt Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit.

Bei Verwendung des Non-Contact- und auch beim Tapping-Modus wird der Cantilever mit einer konstanten Frequenz in Schwingung versetzt. Beim Tapping-Modus wird die Spitze so dicht an die Probenoberfläche gefahren, dass diese durch die Schwingung der Spitze jeweils im zeitlichen Verlauf einer Amplitude berührt wird.

Die Rasterkraftmikroskopie wurde im Rahmen der Kooperationen im Sonderforschungsbereich mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Olaf Magnussen an einem *Nanoscope Dimension-VTM* der Firma *Veeco Instrumens Inc.* im Tapping-Modus durchgeführt. Es wurden die Oberflächeneffekte durch Bestrahlung mit UV- und blauem Licht untersucht.

3.3. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Die Dynamische Differenzkalorimetrie wird angewandt, um die Wärmeaufnahme einer Probe in Abhängigkeit von ihrer Temperaturänderung zu bestimmen. Mit dieser Methode lassen sich ebenfalls unter anderem die Glasübergangstemperatur und die Schmelztemperatur bestimmen. Das zu durchlaufende Temperaturprogramm wird vor Beginn der Messung festgelegt. Für Polymere werden in der Regel Heiz- und Kühlraten zwischen 5 K/min und 40 K/min gewählt.

Man benötigt eine Referenzprobe mit bekannter Wärmekapazität oder einen leeren Tiegel als Referenz, die sich in zwei unabhängigen Öfen befinden. Die Heizleistung der beiden Öfen wird so reguliert, dass beide Proben die gleiche Temperatur haben. Findet in der Probe eine endotherme oder exotherme Umwandlung statt, so wird die aufgenommene oder abgegebene Wärmemenge durch Anpassen der Heizleistung kompensiert. Für die Referenz tritt keine Veränderung auf.

Der schematische Aufbau einer DSC-Anlage ist in Abbildung 14 gezeigt.

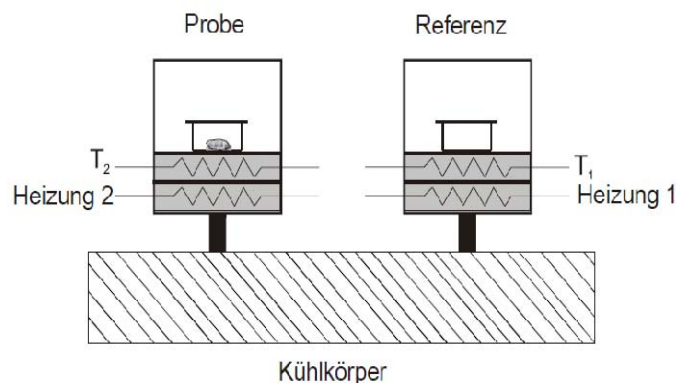


Abbildung 14: Schematische Darstellung des Aufbaus einer DSC-Anlage. ⁷¹

Um eine quantitative Auswertung machen zu können, muss zuvor eine Kalibrierung der Maschine erfolgen. Dies geschieht mit Standardproben bekannter Masse und Wärmekapazität unter Verwendung des auch später für sie richtige Probe verwendeten Temperaturprogramms. Für Messungen der T_g ist die DSC-Methode gut geeignet, da durch die zugeführte Wärme im Bereich des Glasübergangs die Beweglichkeit der Kettensegmente, im Fall für Polymere, stark zunimmt. Zu beachten ist, dass die ermittelte T_g heizratenabhängig ist.

3.4. Profilometrie

Zur Schichtdickenbestimmung und zur Bestimmung der Oberflächentopographie wird häufig ein Profilometer verwendet. Die Messmethode ist einfach und schnell. Es wird ein Cantilever mit einer Diamantspitze mit einem konstanten Anpressdruck über die Probenoberfläche bewegt. Hierbei wird das Höhenprofil aufgenommen. Die Probenoberfläche darf allerdings nicht zu weich sein, da diese sonst mit der Diamantspitze beschädigt wird und dementsprechend keine zerstörungsfreie Messung und genaue Topographiewiedergabe gewährleistet ist.

Für die Bestimmung der Schichtdicke wird eine Stufenkante benötigt, die bis auf das Substrat hinunter reicht. Diese kann durch eine geeignete Maskierung des Substrats, z.B. während der PVD-Abscheidung oder durch ein nachträgliches partielles Entfernen der aufgetragenen Schicht mittels eines geeigneten Werkzeugs erzeugt werden. Es ist zu beachten, dass der ausgeübte Druck nicht zu fest sein darf, da ansonsten das Substrat beschädigt werden kann.

Für diese Arbeit wurden die Schichtdickenmessungen mit dem *Dektak 8000 Surface Profile Measurement System (Veeco Inc.)* durchgeführt. Der Spitzenradius der Diamantspitze dieses Geräts beträgt 12,5 µm und der Anpressdruck liegt konstant bei ca. 7,8 MPa.

4. Präparationsmethoden

4.1. Rotationsbeschichtung (Spin Coating)

Die Rotationsbeschichtung (Spin Coating) ist ein nasschemisches Verfahren zur Herstellung von homogenen organischen Filmen. Das zu beschichtende Substrat wird hierfür, je nach Größe, direkt auf einem rotierbaren Ansaugplattenteller (engl. turnable vacuum chuck) gelegt, oder im Falle kleiner Substrate auf einem Siliziumwafer befestigt. Das Substrat oder der Wafer werden mit einem durch eine Pumpe erzeugten Vakuum fixiert und in Rotation versetzt. Die benötigte Menge der zumeist organischen Lösung wird mit Hilfe einer Dosiervorrichtung zentriert auf dem Substrat aufgetragen, bevor dieses in Bewegung versetzt wird, oder solange dieses sich in der Beschleunigungsphase befindet. Die Lösung wird hierbei durch die Rotation des Substrats radial verteilt und der überschüssige Anteil wird weggeschleudert. Dieser Prozess und das nachfolgende Verdampfen des Lösungsmittels sind wichtige Faktoren für die Bildung des festen Films.

Eine Skizze des Spin Coating Prozesses ist in Abbildung 15 gezeigt.

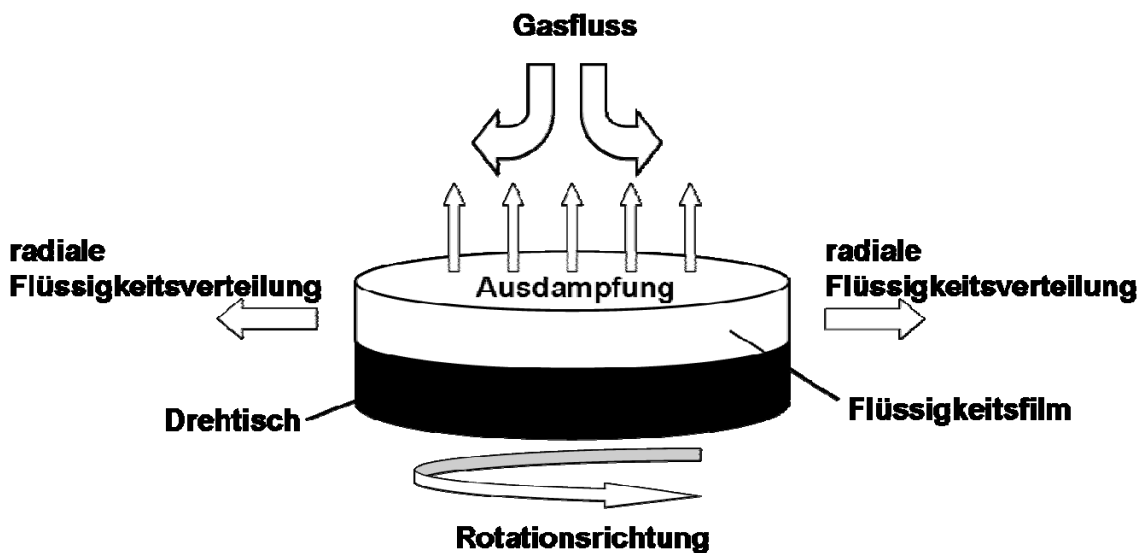


Abbildung 15: Schema des Rotationsbeschichtungs-Prozesses.⁷²

Der Rotationsbeschichtungs-Prozess kann in verschiedene Stufen unterteilt werden.

Es beginnt mit dem Aufbringen der Lösung auf das Substrat. Die Lösung wird in fast allen Fällen in einer definierten Menge auf dem Substrat aufgebracht. Nun muss man zwischen einem statischen Prozess und einem dynamischen Prozess unterscheiden. Beim statischen

Prozess wird die gesamte Lösung auf das Substrat getropft, während der Rotationstisch noch still steht. Diese Methode wird häufig bei hochviskosen Polymerlösungen angewandt. Beim dynamischen Prozess hingegen, wird die Lösung während der zweiten Prozessstufe, der Beschleunigungsphase auf das Substrat aufgebracht.

In dieser Phase wird die Lösung wegen der an der Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit wirkenden Adhäsionskräfte, die eine Scherung bewirken, radial über das Substrat verteilt und die überschüssige Lösung wird darüber hinaus weggeschleudert.

Die nachfolgende Prozessstufe ist beschrieben durch die Ausdampfung des Lösungsmittels und die Rotation bei konstanter Geschwindigkeit. Diese sind die wichtigsten, die Schichtdicke beeinflussenden Faktoren.

Es spielen aber auch die Molmasse und die Massenverteilung wichtige Rollen für die Rotationsbeschichtung, da hierdurch beispielsweise das Fließverhalten unterschiedlich sein kann.⁷³

Bei der Ermittlung der Schichtdicken spielt die Verdampfungsrate des Lösungsmittels ebenfalls eine wichtige Rolle.⁷⁴ Je schneller das Lösungsmittel verdampft, desto dicker werden die Schichten. Das Verdampfen des Lösungsmittels beeinflusst aber nicht nur die resultierende Schichtdicke, sondern auch die Rheologie der Lösung während des gesamten Prozesses.⁷⁵

4.2. Auftropfen (Drop Casting)

Drop Casting wird hauptsächlich zur Erlangung größerer Schichtdicken verwendet. Hierbei ist zu beachten, dass das Substrat homogen ist, da sonst eine inhomogene Benetzung durch die aufgetropfte Lösung entstehen kann. Des Weiteren sollte das Substrat flach und in keinem Winkel verkippt sein, da ansonsten die aufgetropfte Lösung herunter laufen könnte. In der Regel legt man die zu beschichtende Probe in eine Petrischale oder ein ähnliches Gefäß, das nicht vollständig geschlossen ist. Das Lösungsmittel sollte langsam, aber mit gleichmäßiger Rate abdampfen können, um Inhomogenitäten zu vermeiden. Ebenfalls sollte keine zu große Luftzirkulation vorhanden sein, da auch diese zu Unregelmäßigkeiten in der Schicht führen kann. Das Gefäß mit der Probe sollte eine horizontale Ausrichtung haben, um eine gleichmäßige Verteilung der Lösung zu gewährleisten.

4.3. Kathodenzerstäubung (Sputtern)

Die Kathodenzerstäubung gehört zur Kategorie der physikalischen Gasphasenabscheidung. In der Regel findet dieser Prozess in Hochvakuum-Kammern statt, um Verunreinigungen und Reaktionen zu vermeiden. Für den Sputterprozess selbst wird ein Prozessgas benötigt. In den meisten Fällen ist dies Argon. Dieses Gas wird benutzt, um ein Plasma zu zünden. Dadurch entstehen positiv geladene Argon-Ionen (Ar^+), die aufgrund des anliegenden Potentials auf das Target beschleunigt werden, und dort Atome, Cluster oder Moleküle herausschlagen, welche auf dem Substrat abgeschieden werden und dort kondensieren (siehe Abbildung 16). Es gibt zwei Sputterverfahren, zum einen DC (Gleichspannungs-) und zum anderen RF (Radiofrequenz-) Sputtern.

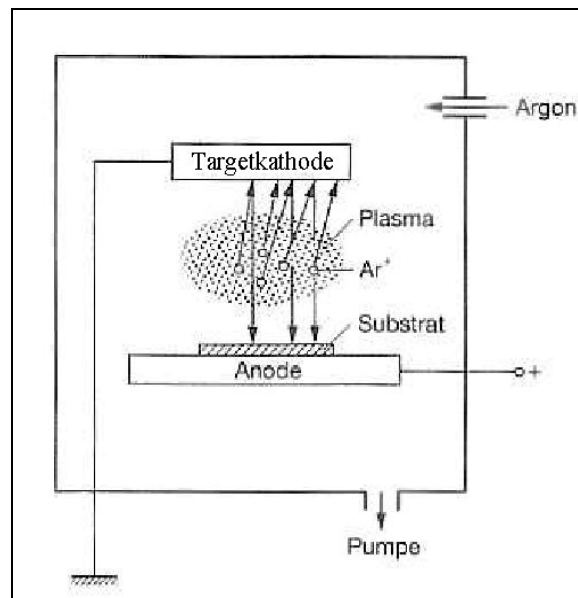


Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Anordnung der Komponenten und Mechanismus der Kathodenzerstäubung für DC-Sputtern.⁷⁶

In dieser Arbeit wurde nur das DC-Sputtern angewendet. Hierbei wird eine Gleichspannung an die Kathode (Target) angelegt, um die Ionen zu beschleunigen. DC-Magnetron-sputtern wird in der Regel nur für metallische, leitfähige Materialien verwendet, da sich bei Isolatoren die Oberfläche positiv aufladen und eine Gegenspannung aufbauen würde. Für keramische und andere vollständig isolierende Materialien sollte daher das RF-Sputterverfahren verwendet werden, da das Wechselfeld einer Aufladung der Oberfläche entgegen wirkt.

Die Anzahl der herausgeschlagenen Targetatome ist abhängig von der Energie der Ionen, und somit von der anliegenden Beschleunigungsspannung.

Zum reaktiven Sputtern benutzt man in der Regel Sauerstoff oder Stickstoff, je nach Bedarf. Hier geht das Gas chemische Reaktionen mit dem abzutragenden und abgeschiedenen Material ein.

Um die metallischen Kontakte auf die organische Matrix aufzubringen, und auch um metallische, leitende Schichten nahe der Perkolationsschwelle für die Proben zur elektrooptischen Leitfähigkeitsmessung herzustellen, wurde das Verfahren der Kathodenzerstäubung in dieser Arbeit verwendet. Zur Plasmazündung wurde Argon genutzt.

4.4. Thermisches Verdampfen

Das Thermische Verdampfen ist eine Abscheidungsmethode zur Produktion dünner Schichten und Kompositmaterialien und gehört in die Gruppe der Physikalischen Gasphasenabscheidungs-Prozesse (PVD).

Der Prozess findet im Hochvakuum ($p < 10^{-6}$ mbar) statt, damit keine reaktiven Gase wie Sauerstoff oder Stickstoff mit den abgeschiedenen Partikeln reagieren. Aber hauptsächlich auch, weil durch die Erniedrigung des Druckes die mittlere freie Weglänge der verdampften Spezies vergrößert wird. Hierdurch wird die Wahrscheinlichkeit vergrößert, dass das verdampfte Material ohne größere Streuung durch Kollisionen mit Gasmolekülen oder anderen Partikeln auf das Substrat gelangt, wo es kondensiert.

Der Verdampfer ist ähnlich wie eine Knudsenzelle aufgebaut. Der Tiegel - für Metalle wird meistens Bornitrid verwendet - wird häufig durch Widerstandsheizung aufgeheizt.

Das zu verdampfende Material, das sich im Tiegelinneren befindet, wird so weit aufgeheizt, bis es in die Gasphase überführt ist. Die einzelnen Atome und Moleküle bewegen sich dann auf Grund ihrer thermischen Energie aus dem Tiegel hinaus in Richtung des Substrates, auf welchem sie beim Auftreffen kondensieren. Es tritt aber nicht nur Kondensation der Materie auf dem Substrat auf. Es kommt auch vor, dass die Atome zuerst Oberflächendiffusion betreiben und dann entweder kondensieren oder, wenn sie noch genug Energie haben, wieder desorbieren (siehe hierzu Kapitel 2.3.1).

Die Abscheiderate hängt von der Tiegelöffnung und vom Abstand zwischen Verdampfer und Substrat ab. Je größer die Tiegelöffnung und je kleiner die Entfernung zwischen Verdampfer und Substrat, desto größer ist auch die Abscheiderate. Eine große Tiegelöffnung bewirkt allerdings auch, dass der Austrittswinkel sich vergrößert und das Material dementsprechend

weiter gestreut auf dem Substrat und auch daneben - je nach Substratgröße - abgeschieden wird.

In dieser Arbeit wurden Gold und Silber verdampft. Gold wurde zur Herstellung der Komposite für die Widerstandsänderungen aufgedampft, und Silber wurde auf die Proben, mit denen die Plasmonenresonanzuntersuchungen durchgeführt werden sollten, abgeschieden. Für die Ermittlung des Haftkoeffizienten vor und nach Bestrahlung der Azobenzolether enthaltenden PMMA-Schichten, wurde ebenfalls Silber verwendet.

5. Experimentelles

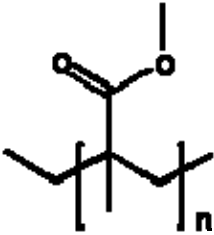
5.1. Verwendete Materialien

5.1.1. Substrate

Als Substratmaterialien wurden, je nach Anwendungsbereich, Quarzglas, Glas oder Silizium verwendet. Quarzglas und Glas wurden für optische Messungen verwendet, Silizium für Schichtdickenbestimmungen oder XPS-Messungen. Die Substrate waren quadratisch und die Größen wurden ebenfalls, je nach Verwendung gewählt. Bis auf für die XPS-Messungen, wo die Substratgröße 1 cm² betrug, waren die Substrate in der Regel 4 cm² groß. Die Substrate wurden vor dem Gebrauch mit Aceton und Isopropanol gereinigt und anschließend mit Druckluft oder Stickstoff getrocknet.

5.1.2. Polymere

Das hier verwendete Polymer war hauptsächlich das Thermoplast Polymethylmethacrylat (PMMA). Versuchsbezogen wurde auch ein Elastomer, Polybutadien (PB) verwendet, und für einige Experimente, im Zusammenhang mit der Verschiebung der Plasmonenresonanz, wurde Polystyrol (PS) benutzt. Die genauen Daten sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefasst. Sie lagen, bis auf Polybutadien, als feinkörniges Pulver vor.

Polymer	Strukturformel	Bezugsquelle, Darreichung, Spezifikation	Verwendung
Polymethyl- Methacrylat-9850 g/mol (PMMA-1) M _w / M _n 1.09		Polymer Source Inc. Pulver	Spin Coating und Drop Casting
Polymethyl- Methacrylat-161500 g/mol			

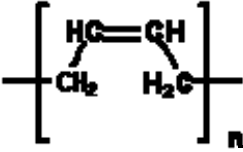
(PMMA-2) M _w / M _n 1.06			
Poly(butadien-1,4) (PB) 2100000 g/mol M _w / M _n 1.04		Polymer Standards Service GmbH 50 % cis, 40 % trans (1,4) 10 % 1,2 sehr zähflüssig	Spin Coating

Tabelle 1: Auflistung der in dieser Arbeit verwendeten Polymere, deren Strukturformeln, Bezugsquellen und Darreichungsformen und Verwendung.

5.1.3. Chromophore

Die verwendeten Azobenzolderivate wurden im Institut für Organischen Chemie, im Arbeitskreis von Prof. R. Herges von Dr. Claudia Bornholdt und Dr. Dordaneh Zargarani, im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 677 - Funktion durch Schalten, hergestellt.^{77,81}

Das Azobenzolether-1-Molekül wurde von Dr. Claudia Bornholdt synthetisiert. Das Edukt 4-(4'-Hexylphenyl)-Azophenol wurde mit einer Spatelspitze Kaliumiodid als Katalysator und unter Zugabe von Kaliumcarbonat in Aceton suspensiert. Zu dieser Suspension wurde 1-Bromoktan gegeben und die Suspension wurde über Nacht gerührt und unter Rückfluss erhitzt. Nachdem das Lösungsmittel im Vakuum entfernt wurde, wurde der Rückstand in einem Lösungsmittelgemisch aus destilliertem Wasser und Essigester im Verhältnis 1:1 gelöst. Die wässrige Phase wurde anschließend dreimal mit Essigester extrahiert. Die danach vereinigten organischen Phasen wurden dann mit einer fast gesättigten Kochsalzlösung und Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach der Reinigung der Rohproduktes durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Essigester wurde ein orange-roter Feststoff erhalten.⁷⁷

Das nur noch für Vergleichsmessungen und optische Messungen herangezogene Molekül 4-Hexyl-4'-Octoxy-Azobenzol (Azobenzolether-1) ist in seinen beiden Konfigurationen in der nachfolgenden Abbildung, Abbildung 17, dargestellt. Durch die quasi-lineare Struktur, können sich die Moleküle gut aneinander anlagern und so Kristalle bilden. Dieses beschränkt die einsetzbare Menge des Moleküls im Polymer.

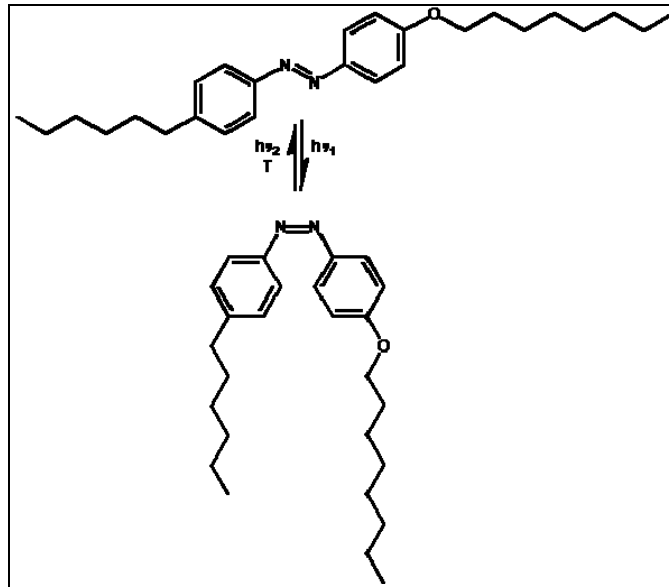


Abbildung 17: Dargestellt sind die Strukturformeln der *trans*- (oben) und *cis*-Konformation (unten) von 4-Hexyl-4'-Octoxy-Azobenzol.

Das hauptsächlich für die Durchführung dieser Arbeit verwendete Molekül, 4-Hexyl-(4'-propyl-butyl)-Diazen, hat eine verzweigte Seitenkette, wodurch Kristallisation verhindert werden kann. Dadurch können größere Mengen des Moleküls in die Polymermatrizen eingebracht werden, ohne zu einer mikroskopisch sichtbaren Phasenseparation zu führen. Die Strukturformeln der beiden Konformationen sind in Abbildung 18 gezeigt.

Die Synthese dieses Moleküls wurde von Dr. Dordaneh Zargarani durchgeführt. Details können einer gemeinsamen Publikation (Referenz 81) entnommen werden.

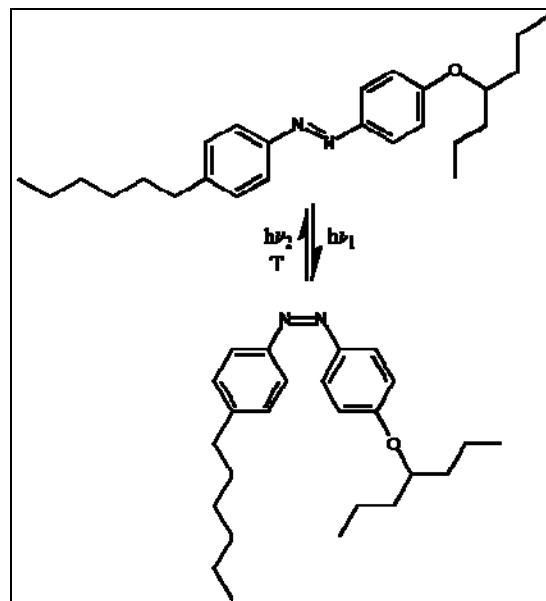


Abbildung 18: Strukturformeln der *trans*- (oben) und *cis*-Konformation (unten) des Moleküls 4-Hexyl-(4'-propyl-butyl)-Diazen.

5.1.4. Metalle

Für alle Experimente wurden Edelmetalle verwendet, da diese nicht korrodieren und gegen die meisten Chemikalien beständig sind. Dieses sind wichtige Faktoren, da Nanopartikel reaktiver sind als größere Mengen.

Die Kontakte und auch die Partikel, die durch Sputtern auf die Polymermischungen aufgebracht wurden, wurden bei der Firma *Plano GmbH* in Form von 0,2 mm dicken, Sputtertargets mit einem Durchmesser von 54 mm bezogen. Alle Materialien (Platin, Gold, Silber, Gold-Palladium) hatten die Reinheit 99,99 %.

Für das thermische Aufdampfen wurde Gold, ebenfalls mit der Reinheit 99,99 % verwendet, welches als 1,0 mm dicker Draht von der Firma *Goodfellow GmbH* bezogen wurde.

5.2. Lösungspräparation

Je nach Verwendung wurden die Lösungen entweder mit 3,5 ml oder mit 7 ml Toluol angesetzt.

Für die optischen Eigenschaften, wurden die Konzentrationen 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% in 7 ml Toluol angesetzt. Das Verhältnis von Molekülen zu Polymer bezieht sich immer auf die Gesamtmenge von 70 mg. Für die 10 Gew.-% Lösung wurden demnach 7 mg Azobenzolether und 63 mg PMMA (in der Regel PMMA-9850) eingewogen, für 20 Gew.-% 14 mg Azobenzolether und 56 mg PMMA, etc.. Die Lösungen wurden direkt nach der Herstellung für fünfzehn bis zwanzig Minuten ins Ultraschallbad gestellt, um eine schnellere Auflösung des Polymers zu gewährleisten. Dann wurden die Lösungen über Nacht beiseite gestellt und direkt vor der Verwendung erneut für fünfzehn Minuten ins Ultraschallbad gestellt.

5.3. Verwendete Parameter

Für die dünnen Schichten, die mittels Spin Coating hergestellt wurden, wurden immer 200 µl Lösung eine Minute lang spin gecoatet. Die Drehgeschwindigkeit wurde entsprechend den gewünschten Schichtdicken zwischen 500 rpm und 1000 rpm variiert. Oder es wurde für die dickeren Schichten 3,5 ml Toluol anstatt 7 ml verwendet.

Für die Herstellung dickerer Schichten wurde die Drop Casting Methode benutzt. Hier wurden die gleichen Lösungen benutzt, wie für das Spin Coating. Es wurden 200 µl der

jeweiligen Lösung auf den horizontal liegenden 2 x 2 cm großen Glassubstraten aufgetropft und das Lösungsmittel dampfte langsam aus.

Für die Bestimmung der Schichtdicken wurde den Filmen mit der Spitze einer Mikropinzette ein Riss zugefügt. Über diese mechanisch erzeugte Stufenkante wurde die Schichtdickenmessung mit dem Profilometer durchgeführt. Es wurde grundsätzlich die kleinstmögliche Kraft verwendet, damit die Profilometerspitze keine Furche in den Film zog. Die weiteren Einstellungen, wie Abtastlänge und Auflösung waren abhängig von den jeweiligen Proben.

5.3.1. Thermisches Verdampfen von Edelmetallen auf die Kompositschichten

Das thermische Verdampfen von Gold auf die Kompositschichten wurde in einer Vakuumkammer aus Glas durchgeführt. Die technische Zeichnung einer solchen Kammer, konstruiert von Stefan Rehders, ist nachfolgend in Abbildung 19 dargestellt.

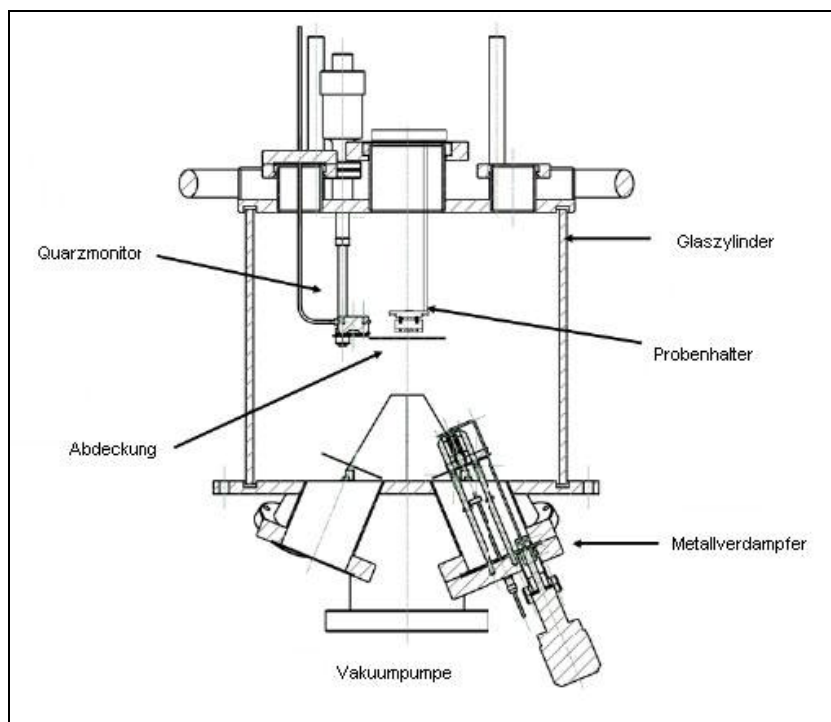


Abbildung 19: Technische Zeichnung einer ähnlichen Kammer, wie der für die Goldverdampfung verwendeten. [Zeichnung von Stefan Rehders]

In der Unterseite der Kammer befinden sich ein Metallverdampfer, der eine von außen regelbare Blende hat und die Vorrichtung für einen weiteren. Der Quarzmonitor zur

Schichtdickenbestimmung ist ebenfalls in der Bodenplatte der Kammer befestigt und hat eine eigene Blende. Am Deckel befinden sich der Probenhalter, der je nach Anforderung getauscht werden kann, und eine Blende, mit der man das Auftreffen des Metalls auf die Probe zulassen oder verhindern kann.

Das Gold befindet sich in einem Bornitrid-Tiegel, welcher durch Widerstandsheizung erhitzt wird. Die Temperatur des Tiegels wird durch die angelegte Spannung, und die daraus resultierende Leistung, geregelt.

Die angelegte Spannung kann entweder manuell oder automatisiert mit Hilfe eines LabView-Programms geregelt werden.

Für die thermische Verdampfung werden verschiedenste Parameter benötigt, die voreingestellt werden müssen, bevor man den Prozess beginnt. Beispielsweise muss man für den Quarzmonitor, für die Abscheiderate relevante Werte, wie die Dichte des Materials, den Tooling-Faktor und den Z-Faktor eingeben, um verlässliche Werte zu haben. Die Bedeutung dieser Parameter kann unter anderem in der Bedienungsanleitung der Quarzkristallmikrowaage nachgelesen werden.⁷⁸ Für Gold wurden nach Kalibrierung 100 % als Tooling-Faktor, als Dichte $19,3 \text{ g/cm}^3$, und als Z-Faktor 0,381 verwendet.

Zusätzlich sollte zu Beginn des Verdampfens ein genügend niedriger Druck in der Kammer sein. In der Regel lag der Druck in der Kammer beim Verdampfen bei circa 4×10^{-7} mbar.

Im Fall der manuellen Eingabe wurde die Spannung in Schritten von 0,3 V pro drei Minuten erhöht, bis eine Endspannung von 19,5 V und ein Strom von 4,3 A erreicht waren.

Bei Verwendung der automatischen Methode, wurden zu Beginn die gewünschten Endparameter (Spannung, Strom) eingegeben. Nach Start des Programms wurde die Spannung automatisch mit einer Rate von 14,2 mV/s erhöht, so dass der eingestellte Endwert in ca. 23 Minuten erreicht wurde.

Für die simultane Messung von Strom und Schichtdicke auf der Probe wurde ebenfalls ein *LabView*-Programm verwendet. Hierzu wurde ein von Stefan Rehders konstruierter Probenhalter benutzt, dessen technische Zeichnung in Abbildung 20 gezeigt ist.

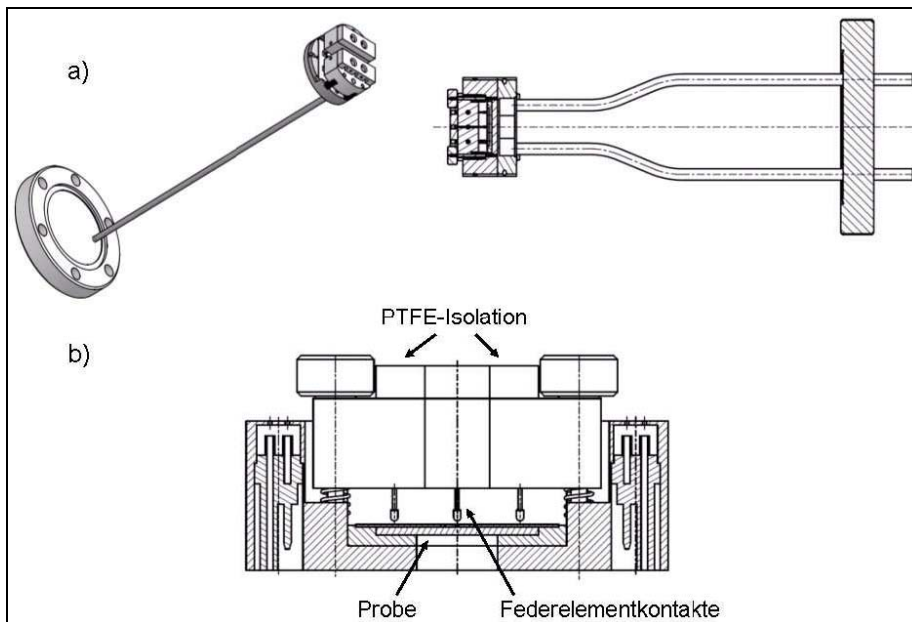


Abbildung 20: Technische Zeichnungen des zur *in-situ* Strommessung beim Aufdampfen (a) und zur elektro-optischen Messung (b) verwendeten Probenhalters.⁸⁰ [Zeichnung von Stefan Rehders]

Der Probenhalter hat eine spezielle Geometrie, so dass nur der mittlere Teil der Proben während der Abscheidungen bedampft wurde und die Positionen, an denen die Messungen stattfinden abgeschirmt sind. Die Probe wird in dem Halter mit Hilfe von Federelementkontakten befestigt, die gleichzeitig für die Messung des Stroms verwendet werden. Diese sechs Kontakte (oder fünf plus ein Thermoelement) sind flexibel und bewirkten, dass die Probe gleichmäßig und mit nicht zu viel Anpressdruck gehalten wird.

Dieser Probenhalter kann mit einem Messgerät und einer externen Spannungsquelle verbunden werden, so dass während des Aufdampfens die Änderung des Oberflächenwiderstands auf der Probe simultan registriert wird. In diesem Fall wurde ein *Keithley 6485* zusammen mit einer *Meilhaus 3110* als Spannungsquelle eingesetzt. Zusätzlich besteht die Möglichkeit mittels eines Thermoelements die Temperatur an der Probenoberfläche zu messen.

Gemessen wurde bei angelegter Gleichspannung von 1 V. Wenn zwischen den verschiedenen Kontakten durch Aufdampfen von Gold ein Oberflächenwiderstand von $1 \times 10^6 \Omega$ erreicht war, wurden die Blenden geschlossen und der Verdampfer heruntergekühlt, so dass die Kammer geöffnet und die Probe entnommen werden konnte. Dieser Widerstandsbereich wurde gewählt, da hier eine Bedeckung des Polymer-Molekül-Gemisches mit Metallpartikeln nahe der Perkolationschwelle erreicht war (siehe auch Kapitel 6.3).

Für die Untersuchung, ob sich der Haftkoeffizient von Metall auf der Polymer-Azobenzolether-Matrix durch Bestrahlung mit UV Licht und der damit zusammenhängenden

Induzierung der Dipol-Änderung der Moleküle ändert, wurde Silber in sehr geringen Mengen von ca. 0,1 bis 0,2 nm aufgedampft. Für die Voruntersuchungen des Schalten der Plasmonenresonanz durch Bestrahlung, wurde ebenfalls Silber verwendet.

Das Heizen des Silberverdampfers verlief ebenfalls über Widerstandsheizung, die automatisch geregelt wurde. Die Endparameter waren 5,2 V Spannung und 2,0 A Strom. Die Heizrate betrug 5 mV/s. Nachdem die Endwerte erreicht waren, wurde zunächst die Aufdampftrate mittels der Quarzkristall-Mikrowaage bestimmt. Erst als diese sich nicht änderte, wurde die Probenabdeckung entfernt und Silber auf den Proben abgeschieden.

5.3.2. Sputtern mit dem Balzers Sputtercoater

Der *Balzer Sputtercoater SD 050* kann mit diversen Targets betrieben werden, unter anderem mit Nickel, Aluminium oder Gold/Palladium. In dieser Arbeit wurden Gold-, Silber- und Platintargets verwendet um die leitfähigen Schichten aufzubringen und Partikelfilme für die Plasmonenresonanz-Untersuchungen herzustellen.

Nachdem die Proben in die Kammer eingelegt wurden, wurde der Abstand zwischen den Proben und dem Target auf 6 cm eingestellt. Nachdem die Kammer geschlossen und Vakuum erzeugt wurde, wurde die Kammer 3 mal mit Argon gespült und anschließend mit Hilfe eines Schraubventils ein Basisdruck von 5×10^{-2} mbar eingestellt. Bei zunächst geschlossener Blende wurde die Hochspannung eingeschaltet und ein Strom von 30 mA eingestellt, um das Plasma zu zünden. Es wurde ebenfalls die Zeit eingestellt, die das Plasma brennen sollte, um das Metall auf den Proben abzuschneiden. Wenn das Plasma konstant war, wurde die Blende geöffnet und die Proben beschichtet.

Für die Kontakte wurden in der Regel die folgenden Parameter verwendet. Als Zeit wurden 120 s gewählt, und als Strom 30 mA bei 6 cm Abstand. Dieses entspricht bei einer Abscheiderate von 0,3 nm/s einer nominellen Schichtdicke von 36 nm für Platin und 24 nm bei einer Rate von 0,2 nm/s für Gold.

Eine technische Zeichnung der verwendeten Maske für das Aufbringen der Kontakte ist in den nachfolgenden Abbildung dargestellt.

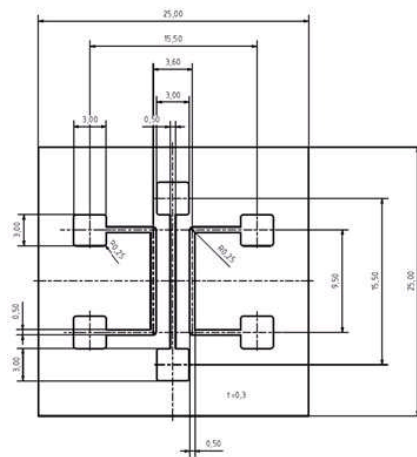


Abbildung 21: Technische Zeichnung der durch Drahterudierung hergestellten Masken für die Herstellung der Metallkontakte. [Zeichnung von Stefan Rehders]

Für einige Experimente wurde auf der Rückseite der Maske zusätzlich ein dünner Draht (0,25 mm) angebracht, um die Kontakte zu teilen und eine weitere Möglichkeit zur Leitfähigkeitsmessung über einen kleineren Abstand hinweg zu haben.

5.4. Elektro-Optischer Messstand

Der Elektro-Optische Messstand wird zur Charakterisierung der elektrischen und elektro-optischen Merkmale der Proben verwendet. Er besteht aus einer 1000 Watt Xenonlampe (LS), einem Monochromator (MO) mit zwei verschiedenen Blenden mit unterschiedlichen Spaltbreiten, welche die Bandbreite und Energie des Austrittsstrahls bestimmen. Einer Sammellinse, die den Strahl nach Austritt aus dem Monochromator fokussiert, einem optionalen p-Polarisator und einem Energiedetektor. (*Newport*)

Der Monochromator wird mit einem LabView-Programm angesprochen und gesteuert. So kann während der Messungen die Wellenlänge variiert werden.

Die Proben befinden sich in temperierbaren Probenhaltern (TE), die speziell für die elektro-optischen Messungen entwickelt wurden, zwischen dem Monochromator und dem Energiedetektor (D) auf einem rotierbaren Tisch. Es wird über ein *Keithley 6487 (PA) Sourcemeter* eine konstante Spannung angelegt und vor und während der Bestrahlung mit monochromatischem Licht das Stromsignal gemessen. Dieses wird ebenfalls automatisch über ein LabView-Programm gesteuert und ausgelesen. Durch die Verwendung der LabView

Programme ist es unter anderem zusätzlich möglich die Bestrahlungs- und Messzeit, die Probentemperatur und die Anzahl der zu durchlaufenden Zyklen festzulegen.

Eine schematische Darstellung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Messstands ist in Abbildung 22 gezeigt.

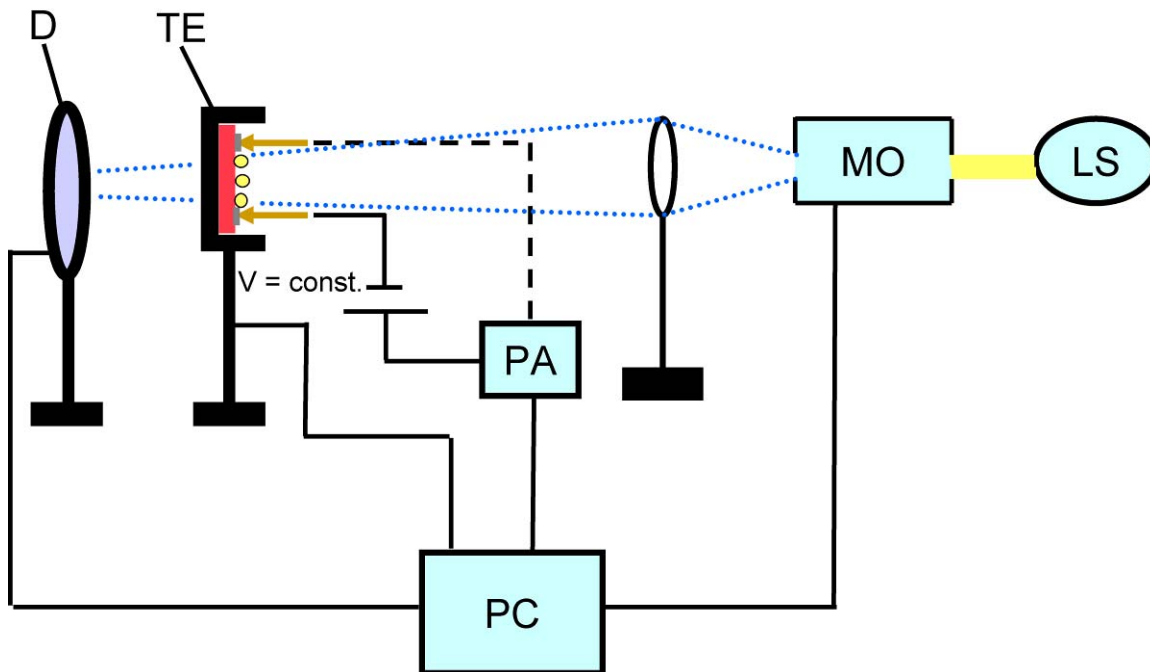


Abbildung 22: Schema des Elektro-Optischen Messstands.

Der Probenhalter für die elektro-optischen Messungen entspricht dem Probenhalter für das thermische Aufdampfen mit der Möglichkeit zur *in-situ* Leitfähigkeitsmessung (vgl. hierzu Kapitel 5.3.1). Eine zusätzliche Änderung zu dem bisherigen Aufbau ist nur, dass die Edelstahlhalterung, in welche die Probe eingelegt wird bevor man sie in den Probenhalter schiebt, zentral ein Loch von $\varnothing 1,0$ mm hat, damit die Lichtintensität nach Durchtritt durch die Probe gemessen werden kann.

Die Lichtintensitäten bei den verschiedenen Wellenlängen variieren zwischen 3 mW/cm^2 und 14 mW/cm^2 bei Verwendung der Blende mit dem breiteren Durchtrittsspalt.

Die Intensitäten bei den für die elektrooptischen Messungen verwendeten Wellenlängen liegen bei 4 mW/cm^2 für 360 nm und 11 mW/cm^2 für 460 nm . Bei den Wellenlänge 375 nm liegt die Energie bei $4,6 \text{ mW/cm}^2$ und bei 550 nm bei 14 mW/cm^2 .

5.5. Aufbau für Messungen der Kapazität

Zum Teil wurde für die Kapazitätsmessungen der elektro-optische Messstand verwendet, der auch für die Widerstandsmessungen benutzt wurde. Der einzige Unterschied bestand darin, dass anstelle des *Keithley 6487 Sourcemeters* das im nachfolgenden Kapitel beschriebene RCL-Meter eingesetzt wurde, da mit diesem Gerät die Impedanz ausgelesen werden kann.

Für die Messungen, bei denen die Temperatur variiert wurde, wurde ein anderer Messaufbau genutzt. Dieser ist in Abbildung 23 skizziert. Als Lichtquellen wurden eine UV Lampe der Firma Labino (63 mW/cm^2 bei $\lambda = 365 \text{ nm}$ und einem Abstand von 30 cm zur Probe) und als Quelle für sichtbares Licht eine handelsübliche Glühlampe (Typ *Jenalux20*) verwendet.

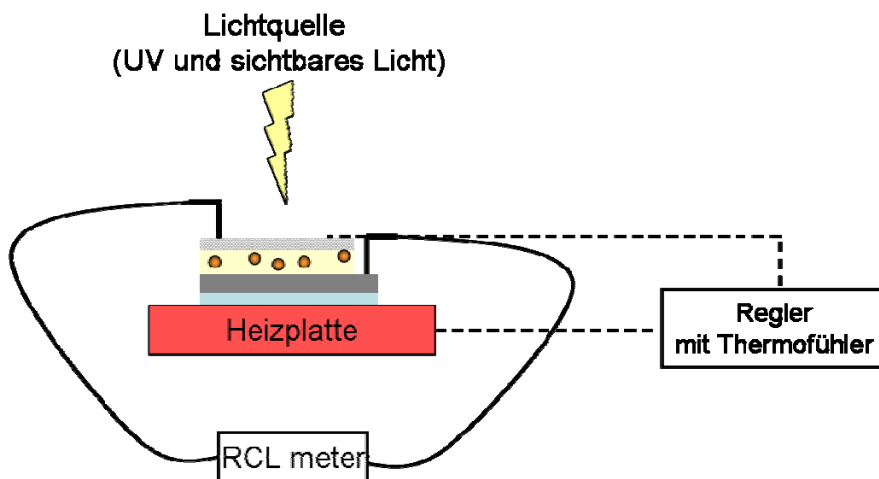


Abbildung 23: Messaufbau zur Bestimmung der Impedanz unter Erhöhung der Temperatur.

5.5.1. RLC-Meter

Zur Messung physikalischer Größen wie Impedanz Z , Kapazität C und Verlustfaktor φ , der jeweiligen Proben, wurde ein *FLUKE PM3606 programmable automatic RCL meter* verwendet. Die Kapazität kann in Serien- oder in Parallelschaltung zum Widerstand gemessen werden. Man hat mit diesem Gerät die Möglichkeit zwischen 100 Hz und 1 MHz zu messen. Die Wechselspannung kann in $0,1 \text{ V}$ Schritten bis zu $2,0 \text{ V}$ betragen. Ebenfalls besteht die Möglichkeit eine externe Gleichspannung von bis zu 10 V anzulegen und bei verschiedenen Strömen und Feldern zu messen.

Für die Messungen wurde die untere Elektrode von der Azobenzolether/PMMA-Schicht befreit und die Messspitzen an beiden Elektroden befestigt.

5.6. UV/Vis

Die UV/Vis Messungen in dieser Arbeit wurden größtenteils am *Perkin Elmer UV/Vis/NIR Lambda 900 Spektrometer* und am *Laser 2000 STE-EPP2000-C-200/1080 Spektrometer* durchgeführt. Beim Lambda 900 wurden die Spektren in einem Spektralbereich von 280 bis 700 nm im Absorptionsmodus aufgenommen. Zunächst wurden die Referenzspektren mit den für die Proben verwendeten Substraten gemessen. Anschließend wurden bei den gleichen Konditionen die Spektren für die Proben aufgenommen. Schrittweite war hierbei 1 nm und die Integrationszeit war 0,2 s.

Für Messungen mit dem Laser 2000 Spektrometer wurde das Programm SpectraWiz verwendet. Zunächst wurde die Referenz eingelegt. Bei geschlossener Blende der Lichtquelle wurde im "Scopemodus" ein Darkscan durchgeführt. Anschließend wurde die Blende geöffnet und nach circa zehn Sekunden wurde ein Referenzscan durchgeführt. Die Integrationszeit betrug 65s oder 60 s - je nach verwendetem Substrat. Nachdem diese beiden Messungen an der Referenz vorgenommen wurden, wurde die eigentliche Probe eingelegt. Das Messprogramm wurde hierfür auf "Absorptionsmodus" umgestellt. Die Spektren wurden nach 100 Mittlungen ausgegeben.

6. Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnisteil ist in drei Kapitel gegliedert. Zunächst wird die Zusammensetzung der Matrix und die reinen optischen Eigenschaften behandelt. Im nächsten Kapitel werden die dielektrischen Eigenschaften erläutert, und es wird demonstriert, inwiefern sie sich durch Bestrahlen mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen ändern lassen und wie dieses für elektrooptische Anwendungen genutzt werden kann. Im dritten Unterkapitel wird die Änderung des elektrischen Widerstands durch Einfluss von Licht spezieller Wellenlängen beschrieben.

6.1. Optische Eigenschaften der Komposite

In dieser Arbeit wurden keine Azopolymere verwendet, sondern Mischungen aus Polymeren mit eigens für diese Arbeit synthetisierten Azobenzolderivaten. Die Moleküle für die hier verfolgten Anwendungen sollten zwei spektral klar voneinander getrennte Zustände haben, was für Azopolymere meist nicht zutrifft. Hier sind die Azobenzolderivate in der Regel vom Pseudostilben-Typ, was eine Isomerisierung der Moleküle in beide Richtungen mit Bestrahlung mit Licht der gleichen Wellenlänge ermöglicht. Dieses ist für NLO-Anwendungen nützlich.

Die Vorteile der Polymer-Chromophor-Mischungen im Gegensatz zu Azopolymeren liegen hauptsächlich in der Flexibilität der Polymer- und Molekülwahl und in der Möglichkeit die Konzentrationen in einem großen Bereich zu variieren.⁸¹ Zudem können die beiden Isomere mit deutlich unterschiedlichen Wellenlängen reversibel isomerisiert werden, wenn man wie hier Moleküle des Azobenzol-Typs verwendet. Diese Eigenschaft wurde für diese Arbeit zugrunde gelegt.

Der Inhalt dieses Kapitels beschreibt die optischen Eigenschaften und die diese beeinflussenden Faktoren. Es handelt von der Konzentrationsabhängigkeit und den zeitlichen Abläufen des Schaltens der betrachteten Systeme.

Für die späteren elektro-optischen Anwendungen musste zunächst die geeignete Zusammensetzung herausgefunden werden, bei welcher der größtmögliche Effekt zu erwarten sei. Daher wurden zunächst die optischen Eigenschaften der Komposite untersucht.

Es wurden Konzentrationsreihen mit bis zu 70 Gewichtsprozent der Moleküle im Polymer angesetzt und optisch analysiert. Es wurde festgestellt, dass sich die Azobenzolether-1

Moleküle nicht zu einem beliebig hohen Anteil in der Matrix lösen. Phasenseparation wurde festgestellt. Um diesem Problem Abhilfe zu schaffen, wurde das Azobenzolether-2 Molekül synthetisiert, welches eine verzweigte Seitenkette hat und sich daher nicht so leicht anordnen kann. Zusätzlich wurde das Schalten in der Matrix nachgewiesen und der zeitliche Verlauf des Schaltens untersucht.

Die während dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse sind in einer im Journal of Materials Science erschienenen Publikation veröffentlicht worden.⁸¹

6.1.1. Azobenzolether-1 in PMMA

Dieses Kapitel wurde, basierend auf den Ergebnissen der Autorin,⁷⁹ bereits ausführlich in der Dissertation von Christian Hanisch diskutiert. Es wurde in dieser Arbeit das Schaltverhalten der Moleküle gelöst in einer Polymermatrix analysiert.⁸⁰

Durch die Benutzung des elektro-optischen Messstandes konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse besser quantifiziert werden, da die Zeit zwischen der Bestrahlung und der UV/Vis-Messung sich deutlich verkürzt hat und auch monochromatisches Licht verwendet wurde.

Erhöht man die Konzentration der Azobenzolether-1 Moleküle innerhalb der Polymermatrix, so zeigt sich zunächst eine quasi-lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration und Absorptionsintensität, dargestellt ist dieses in Abbildung 24. Dieses Verhalten ändert sich ab einem Gehalt von über 25 Gew.-%. Die Peakstruktur bleibt gleich, aber die Intensität des 30 Gew.-% Azobenzolether-1 Films liegt um ca. 13 % niedriger. Nachfolgend, mit weiter steigender Konzentration wird die Absorptionsbande breiter und hat eine zu höheren Wellenlängen langsam abfallende Flanke.

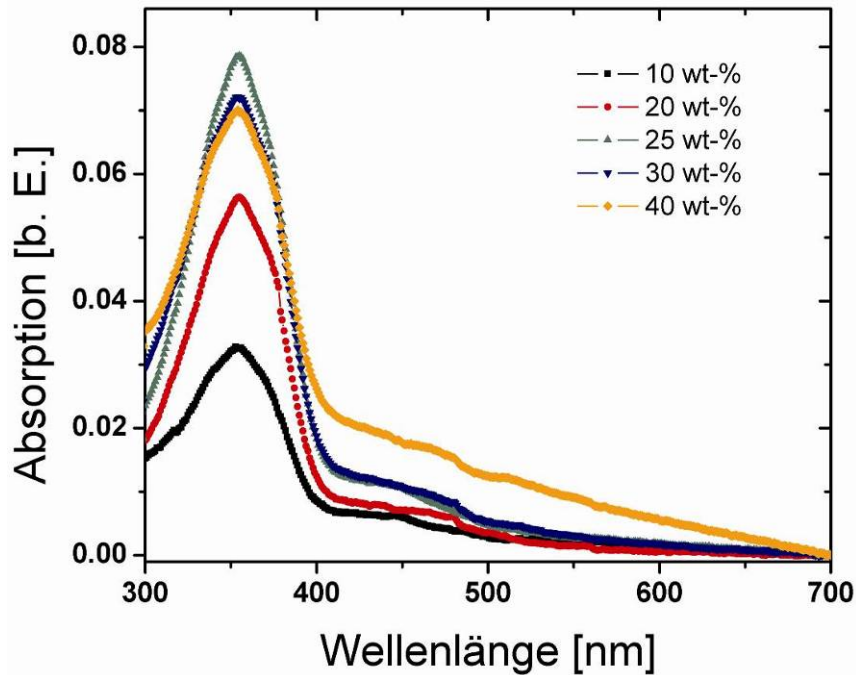


Abbildung 24: Absorptionsspektren für etwa 40 nm dicke Schichten aus Azobenzolether-1 in Konzentrationen von 10 bis 40 Gew.-% in PMMA (35 kg/mol). Man erkennt, dass sich das Absorptionsverhalten ab einem Gehalt von über 25 Gew.-% Moleküle ändert. Die Absorption wird zunächst geringer und wird dann zu einem Peak mit breiter Flanke zu höheren Wellenlängen.

Dieses Verhalten legt eine Veränderung im Film nahe. Deshalb wurden optische Untersuchungen am Lichtmikroskop durchgeführt, welche eine deutliche Phasenseparation ab einem Gehalt von ca. 30 Gew.-% an Molekülen in der Polymermatrix zeigten. Proben mit 70 Gew.-% Azobenzolether-1 wurden ebenfalls mit einem AFM untersucht. Die Messungen zeigten, dass die Kristallite sogar aus der Filmebene herauswachsen und wesentlich größer werden, als die Schichtdicke der Filme.⁸¹ Zusätzlich zu der reinen Absorption dieser Filme ändert sich auch die Anzahl der Moleküle, die genügend freies Volumen zum Isomerisieren zur Verfügung haben. Die Moleküle, die nicht mehr frei beweglich sind, da sie sich in der kristallinen Phase des Systems befinden, sind von der Isomerisierung quasi ausgeschlossen.⁸⁰ Da eine Phasenseparation das System für die gewünschte Anwendung als optischer Schalter nicht nutzbar macht, aber an den "Host-Guest-Components" festgehalten werden sollte, wurde ein neuer Azobenzolether, mit einer verzweigten Seitenkette, synthetisiert.

6.1.2. Azobenzolether-2 in PMMA

6.1.2.1. Optisches Schalten

Bei den Azobenzolether-1 Molekülen tritt ab einer gewissen Menge Phasenseparation und Kristallisation in der Polymermatrix auf. Die maximal einsetzbare Menge bevor Kristallisation der Moleküle einsetzte, liegt bei ungefähr 20 Gew.-%. Da für die geplanten Anwendungen die größtmöglichen Effekte erzielt werden sollen, wurde ein neues Molekül benötigt, von dem man mehr in die Polymermatrix hineinmischen kann um dadurch die Effekte zu vergrößern.

Verwirklicht wurde dieses durch eine Veränderung der Seitenkette des Azobenzolether-1-Moleküls. Der Oktan-Rest nach der Etherbrücke wurde durch ein Heptan, welches am vierten Kohlenstoffatom an den Sauerstoff gebunden wurde, substituiert. Dieses führt zu einer schlechteren Anordnung der Moleküle untereinander, was gewünscht war.

Um zu zeigen, dass bei Verwendung der Azobenzolether-2-Moleküle eine quasilineare Abhängigkeit zwischen der Konzentration der Moleküle und der Absorption besteht und auch um darzustellen, dass keine Veränderung bei Erhöhung der Konzentration auf bis zu 60 Gew.-% eintritt, wurden von den Filmen bei gleicher Schichtdicke von 50 nm konzentrationsabhängig die UV/Vis Spektren gemessen. Gezeigt sind die Ergebnisse von 10 bis 40 Gew.-% in Abbildung 25.

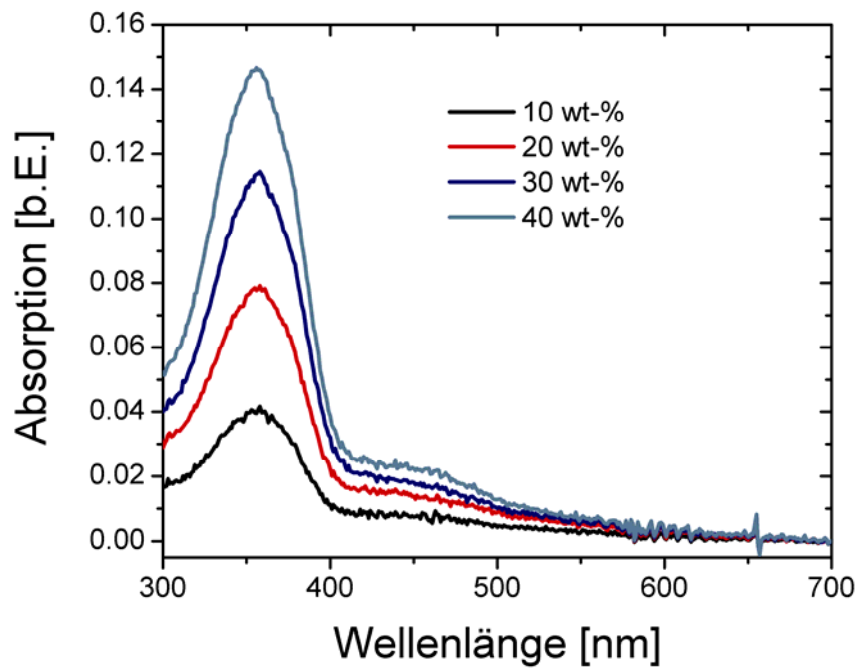


Abbildung 25: Konzentrationsabhängigkeit der Absorption, von 50 nm dünnen Filmen bestehend aus 10 bis 40 Gewichtsprozent Azobenzolether-2 enthaltendem PMMA-1. Gezeigt sind die UV/Vis-Absorptionsspektren in einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 700 nm.

Man erkennt, dass die Intensität der Absorption proportional mit der Konzentration der Moleküle zunimmt, aber die Halbwertsbreite der Absorptionsbande nahezu konstant bleibt. Eine Gegenüberstellung des Absorptionsverlaufes für die verschiedenen Konzentrationen der beiden Moleküle ist in Abbildung 26 dargestellt.

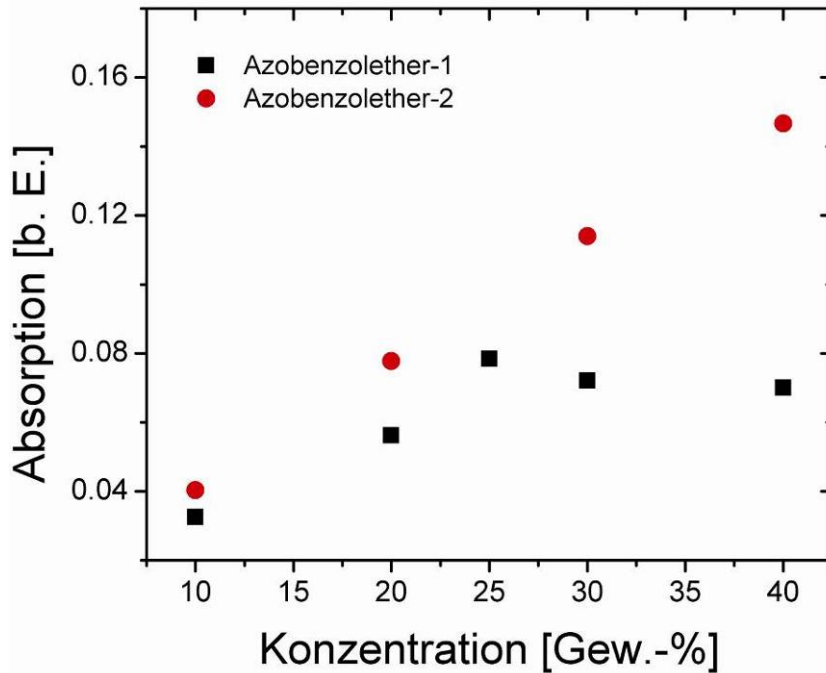


Abbildung 26: Absorptionsintensität für die Moleküle Azobenzolether-1 und Azobenzolether-2 bei Konzentrationen von 10 bis 40 Gewichtsprozent in PMMA-1 und PMMA-2

Untersuchungen mit dem Lichtmikroskop zeigten ebenfalls, dass keine Kristallisation auftritt.⁸¹

Die Schaltzeiten für die Moleküle in einer Polymermatrix sind abhängig von der Art des Moleküls und von der Steifigkeit der Polymerketten. Sind beispielsweise stark verzweigte, oder voluminöse Einheiten in die Polymermatrix eingebaut, so kann es sein, dass die Isomerisierung durch das geringe freie Volumen behindert ist.^{82,86}

Im Fall der hier verwendeten Moleküle und Polymermatrizen trifft dieses nicht zu. Die Moleküle können in der Matrix beliebig oft zwischen den Isomeren hin und hergeschaltet werden.

Betrachtet wird in diesem Zusammenhang nicht die Schaltgeschwindigkeit eines einzelnen Moleküls, sondern die durch optische Messungen sichtbare Veränderung der Eigenschaften des Gesamtsystems.

Die Geschwindigkeit der Isomerisierung hängt wegen der Absorption von der Schichtdicke der Probe ab und ist auch abhängig von der Lichtintensität der verwendeten Lampe.⁸³ Je höher die Leistung der verwendeten Lampe, desto schneller geht die Isomerisierung vonstatten.⁸⁴

In Abbildung 27 und Abbildung 28 sind die zeitlichen Verläufe der *trans* → *cis*- und der *cis* → *trans*- Isomerisierung für eine 100 nm dicke 40 Gew.-% Azobenzolether-2-PMMA-1 Schicht bei den verwendeten Wellenlängen 360 nm und 460 nm gezeigt. Die Isomerisierung dauert

nur wenige Sekunden (ungefähr 6 s für die *trans* → *cis*-Isomerisierung und etwa 4 s für die Rückisomerisierung) bei den verwendeten Lichtintensitäten.

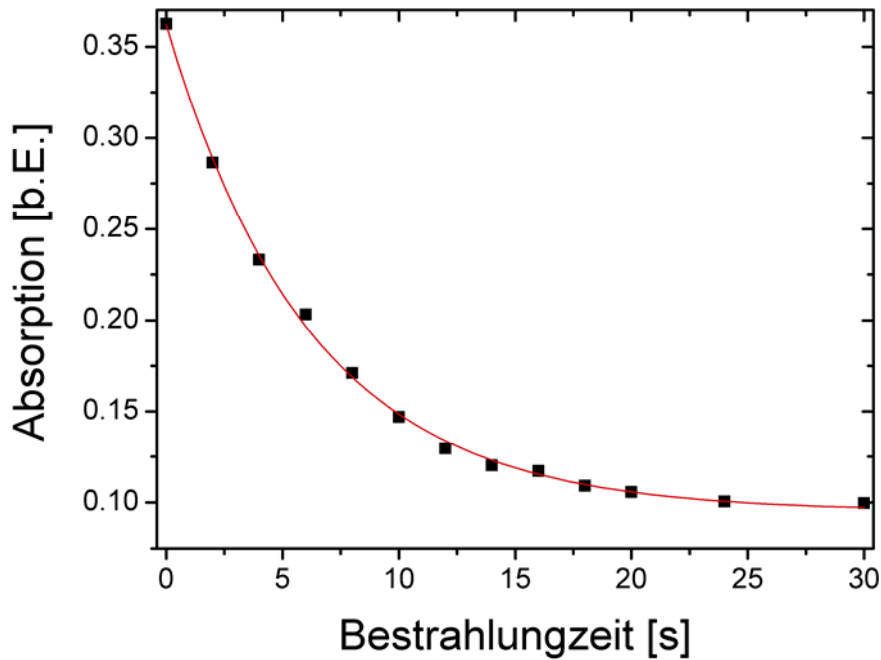


Abbildung 27: Zeitabhängigkeit UV-Bestrahlung mit 360 nm Wellenlänge (4 mW/cm²) für 40 Gew.-% Azobenzolether-2 in PMMA-1 (100 nm).

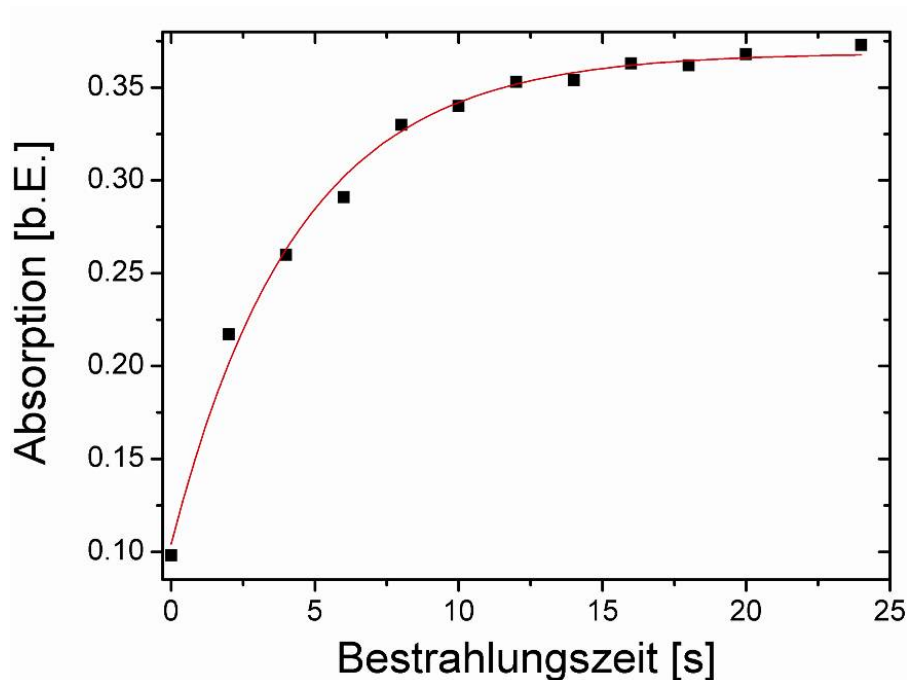


Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der *cis* → *trans* Isomerisierung bei Bestrahlung mit blauem Licht der Wellenlänge 460 nm (11 mW/cm²) für eine 100 nm dicke Schicht aus 40 Gew.-% Azobenzolether-2 in PMMA-1.

Die Schaltzeiten in der Polymermatrix sind dennoch deutlich langsamer als in Lösung.²⁵ Dieses liegt unter anderem daran, dass nicht jedes ausgestrahlte Photon ein Molekül isomerisiert und dass die feste Polymermatrix rigider ist als eine Lösung.

Ändert man die Polymermatrix wie hier zu Polybutadien, so sieht man wie zuvor beschrieben keine wirkliche Änderung der Schaltzeiten. In der weicheren Matrix liegen die Schaltzeiten bei gleicher Lichtquelle ähnlich wie in der PMMA-Matrix bei ca. 5 s für die Hin- und Rückisomerisierung.

Ein schnelleres Umschalten der Moleküle kann man durch die Verwendung von Lichtquellen höherer Intensität, wie beispielsweise Lasern, erreichen. Die Schaltzeiten würden dann um einige Größenordnungen schneller sein.^{83,84}

Einen weiteren Einfluss auf die Umschaltung der Moleküle von einem in den anderen Zustand, hat die benutzte Wellenlänge. Es ist in der Literatur verzeichnet, dass beide Schaltvorgänge bei den hier verwendeten Molekülen des Azobenzol-Typs bei den gleichen Wellenlängen angeregt werden. Dieses geschieht in unterschiedlichem Maße für die verschiedenen Wellenlängen. Gleichzeitig schalten die Moleküle bei der gleichen Wellenlänge zu einem gewissen Faktor auch in die andere Richtung.²⁵

Um herauszufinden, welchen Einfluss die verwendete Wellenlänge auf das Schaltverhalten der hier benutzten Azobenzolether-2 Moleküle hat, wurde die Zeitabhängigkeit der *trans* → *cis*-Isomerisierung für drei unterschiedliche Wellenlängen, (330 nm, 350 nm, 360 nm) untersucht. Dieses ist in den nachfolgenden Abbildungen, Abbildung 29 und Abbildung 30 dargestellt.

In Abbildung 29 ist die Änderung des gesamten Absorptionsspektrums einer 100 nm dicken 40 Gewichtsprozent Azobenzolether-2 enthaltenden PMMA-1 Schicht unter Einfluss der Bestrahlung mit 360 nm gezeigt. Man erkennt, dass die Isomerisierung in 40 s quasi vollständig verläuft, da durch eine weitere Bestrahlung nahezu keine Veränderung der Absorptionsbande eintritt.

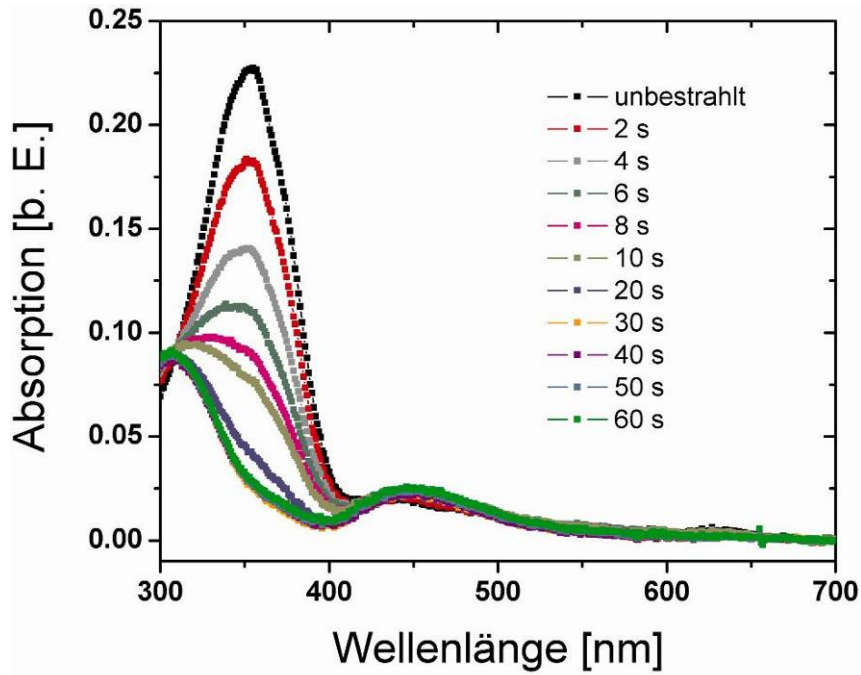


Abbildung 29: Exemplarisch ist der die zeitliche Änderung der Absorption einer 100 nm dicken 40 Gew.-% Azobenzolether-2 enthaltenden PMMA-2 Matrix bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 360 nm (4 mW/cm^2) abgebildet.

Abbildung 30 stellt den zeitlichen Verlauf des bei 355 nm liegenden Absorptionsmaximums des *trans*-Isomers unter Einfluss der drei Wellenlängen 330 nm, 350 nm und 360 nm dar. In allen drei Fällen erkennt man ein exponentielles Abklingen der Absorptionsintensität.

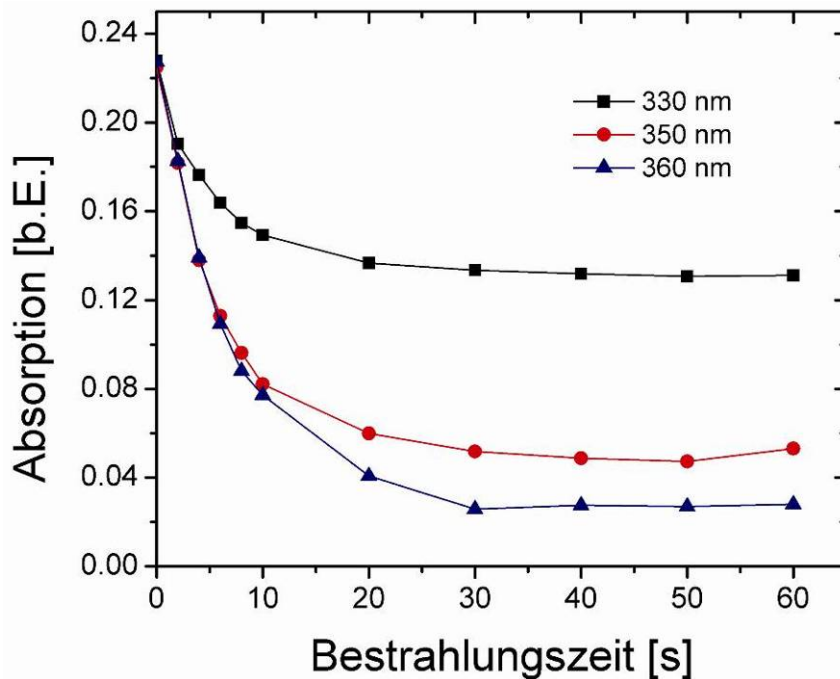


Abbildung 30: Zeitabhängigkeit des Übergangs von *trans* zu *cis* für die Wellenlängen 330 nm (schwarz), 350 nm (rot) und 360 nm (blau).

Anhand dieser Grafik erkennt man, dass die Isomerisierung abhängig von der Wellenlänge ist. Die Isomerisierung in Richtung des *cis*-Isomers verläuft mit Wellenlängen im Bereich des Absorptionsmaximums des *trans*-Isomers deutlich stärker, d.h. es werden mehrere Moleküle in den *cis*-Zustand umgeschaltet. Die beste Ausbeute erzielt man bei diesen Wellenlängen mit 360 nm, da sich hier die Intensität des *trans*-Absorptionsmaximums um ca. 90 % verringert, wohingegen bei Verwendung von Licht der Wellenlänge 330 nm eine Verringerung des *trans*-Absorptionsmaximums von nur ca. 40 % zu verzeichnen ist.

Für die Experimente zum elektro-optischen Schalten wurden demnach nur Wellenlängen über 355 nm verwendet, da davon ausgegangen wurde, dass hiermit die größten Veränderungen in den Filmen erzielt werden.

6.2. Elektro-optische Eigenschaften - Photoschaltbarkeit der Kapazität

Die photoschaltbaren elektrischen Eigenschaften der Komposite durch die reversible Isomerisierung der Moleküle und derer damit veränderbaren physikalischen Eigenschaften kommt auch in diesem Abschnitt zur Geltung.

Die Azobenzolether-Moleküle ändern, wie bereits im Theoriekapitel 2.1.1 beschrieben ihre physikalischen Eigenschaften abhängig vom Isomerisationszustand. In der *trans*-Konformation sind die Moleküle quasi linear und haben nahezu kein Dipolmoment. Im *cis*-Zustand hingegen beträgt das Dipolmoment ca. 3 Debye. Daraus resultiert die reversible Änderung der Dielektrizitätskonstante (Permittivität) durch Bestrahlung mit Licht verschiedener spezifischer Wellenlängen. Diese Eigenschaft wird für die Anwendung als photoschaltbare Impedanz ausgenutzt. Die Experimente wurden unter Wechselstrom bei verschiedenen Frequenzen und unter Anlegen externer elektrischer Felder durchgeführt und die Kapazität und der Verlustfaktor ϕ wurden als Maß für die Impedanz gemessen.

In diesem Kapitel werden verschiedene Einflüsse auf diese Art Kondensatoren behandelt. Unter anderem geht es um die Wellenlängenabhängigkeit der schaltbaren Kapazität, die Frequenzabhängigkeit und die Stabilität. Weitere relevante Faktor in diesem Zusammenhang sind die Temperatur und das Anlegen externer elektrischer Felder, die in diesem Kapitel diskutiert werden.

Bereits Yamaguchi und Nakanishi haben sich mit der Thematik der photoschaltbaren Kondensatoren auseinandergesetzt, allerdings auf Basis von 8 % Azobenzolamphiphil enthaltenden Lipiddoppelschicht-Membranen, welche zwischen zwei mit 0,1 molarer KCl gefüllte Quarzzellen, in welche zusätzlich Platinelektroden für die elektrischen Messungen eingebracht waren, gepresst wurden.⁸⁵

Der Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten photoschaltbaren Kondensatoren war, wie er in Abbildung 31 schematisch dargestellt ist.

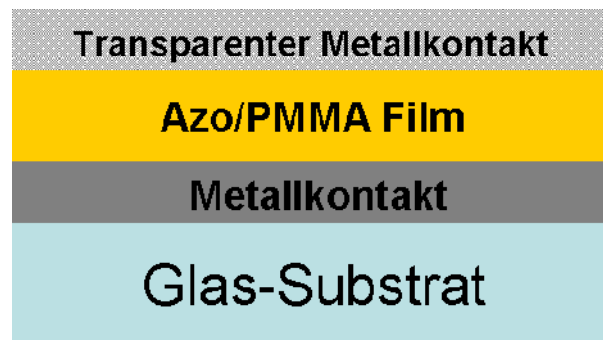


Abbildung 31: Schematische Darstellung des hier verwendeten Kondensatoraufbaus in Seitenansicht.

Der Probenaufbau ähnelt dem eines Plattenkondensators. Hier muss allerdings mindestens eine der Elektroden transparent sein, um eine Durchstrahlung mit UV- und sichtbarem Licht zu gewährleisten. Das Dielektrikum ist in diesem Fall der Azobenzolether/PMMA-Film in verschiedenen Schichtdicken und Konzentrationen (Gew.-% Azobenzolether), der durch Aufschleudern (spin coating) oder Auftropfen (drop casting) auf das bereits mit einer Elektrode versehene Substrat hergestellt wurde. Nach dem Trocknen der Azobenzolether/PMMA Filme wird darauf die zweite, transparente Elektrode mittels eines PVD Verfahrens abgeschieden. Diese Elektrode besteht in der hier vorliegenden Arbeit aus einem transparenten, perkolierten Metallfilm von ca. 5 nm nomineller Schichtdicke. Es gibt aber auch die Möglichkeit ITO zu verwenden. Die physikalischen Größen wie Kapazität, Impedanz und Phasenverschiebung des Dielektrikums werden dann zwischen den Elektroden gemessen.*

Das Prinzip der hier durchgeführten Messungen wird in der nächsten Schemazeichnung Abbildung 32 verdeutlicht. Zunächst wird auf einem Glassubstrat eine Elektrode per Magnetronspütern abgeschieden. Anschließend wird darauf die Polymer-Azobenzolether-Mischung via Rotationsbeschichtung oder Auftropfen aufgebracht. Nach dem Trocknen des Films, wird eine zweite Elektrode darauf abgeschieden. Diese Elektrode muss für die Bestrahlung mit UV und sichtbarem Licht transparent sein.

Ist eine genügend große Kapazität (>15 pF) messbar, so wird die Probe mit UV-Licht bestrahlt um die Moleküle zu isomerisieren und dadurch die Dielektrizitätskonstante des Materials zu erhöhen. Ist dies der Fall, so wird optional ein äußeres elektrisches Feld angelegt, um die Moleküle zusätzlich zu orientieren und damit die Kapazität weiter zu

* Die in diesem Kapitel gezeigten Erkenntnisse sind partiell einer im Arbeitskreis Materialverbunde mit unter meiner Anleitung entstandenen Master Thesis von S. W. Basuki⁸⁹ entnommen und teilweise in einer in der Zeitschrift *Applied Physics A* erschienenen Publikation (siehe Kapitel 8) veröffentlicht worden.

erhöhen, oder es wird mit sichtbarem Licht die Rückisomerisierung eingeleitet. Des Weiteren wurde der Einfluss der Temperatur auf die Kapazität dieser Kompositmaterialien bei zusätzlicher Bestrahlung mit UV Licht untersucht.

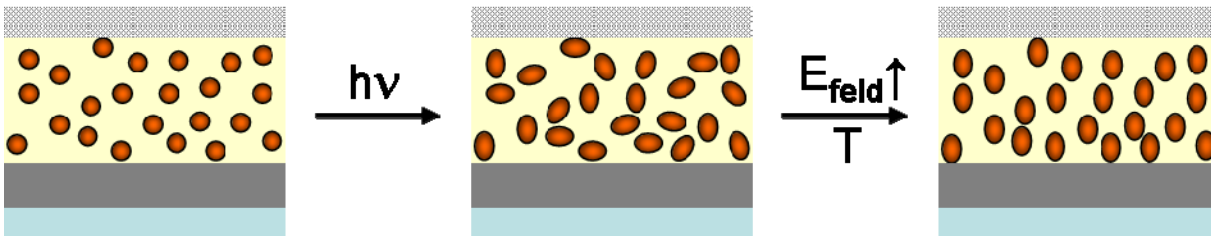


Abbildung 32: Schema des für die Kapazitätsmessungen verwendeten Systems. In orange sind die Moleküle dargestellt (rund = trans; oval = cis). Grau sind die Elektroden, hellblau ist das Substrat und hellgelb ist die Polymermatrix.

Die elektrischen Messungen wurden, wenn nicht ausdrücklich auf eine Änderung hingewiesen ist, bei 1 V AC und einer Frequenz von 500 Hz durchgeführt.

Für die *in situ* Bestrahlung, wurde entweder die *Labino 135 Spotlight* Lampe (Abstand 30 cm, max. Intensität bei 365 nm, 63 mW/cm²) verwendet, oder der elektro-optische Messstand. Dessen Energien sich, wie in Kapitel 5.4 beschrieben, je nach Wellenlänge geringfügig unterscheiden. Die verwendete Lampe war, wenn nicht anders vermerkt, die monochromatische Lichtquelle.

6.2.1. Wellenlängenabhängigkeit der Kapazität

Zunächst wird die Wellenlängenabhängigkeit der photoschaltbaren Kondensatoren betrachtet. Hier spielt hauptsächlich die Leistung der Lampe bei der jeweiligen Wellenlänge eine große Rolle.

Betrachtet man das Absorptionsspektrum des Azobenzolethers in Lösung, oder auch im Polymer, so erkennt man, dass die Absorptionsbande eine gewisse Breite hat, wie in Abbildung 33 dargestellt ist. Das Absorptionsmaximum des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergangs liegt bei 355 nm und das des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs liegt bei 432 nm.

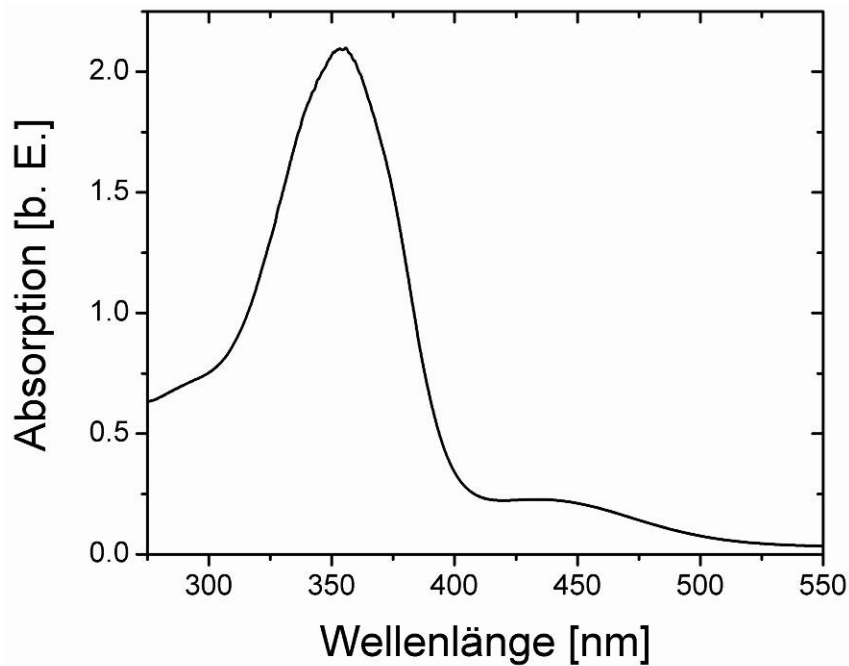


Abbildung 33: Absorptionsspektrum von Azobenzolether-2 in Chloroform. [gemessen von D. Zargarani]

Die Absorption des Moleküls erstreckt sich von ca. 300 bis 410 nm, so dass auch in diesem Wellenlängenbereich die Moleküle angeregt werden können. Allerdings sind hierfür, wie bereits erwähnt, unterschiedliche Lichtintensitäten und Bestrahlungsdauern nötig, um den gleichen Effekt zu erzielen.

Die beste Anregung erzielt man mit Wellenlängen, die im Bereich des Absorptionsmaximums des optischen Spektrums liegen. Diesen Verlauf kann man deutlich in Abbildung 34 erkennen. Die Kapazität steigt je nach Bestrahlung mit den verschiedenen Wellenlängen unterschiedlich schnell und stark an und geht dann in eine Sättigung.

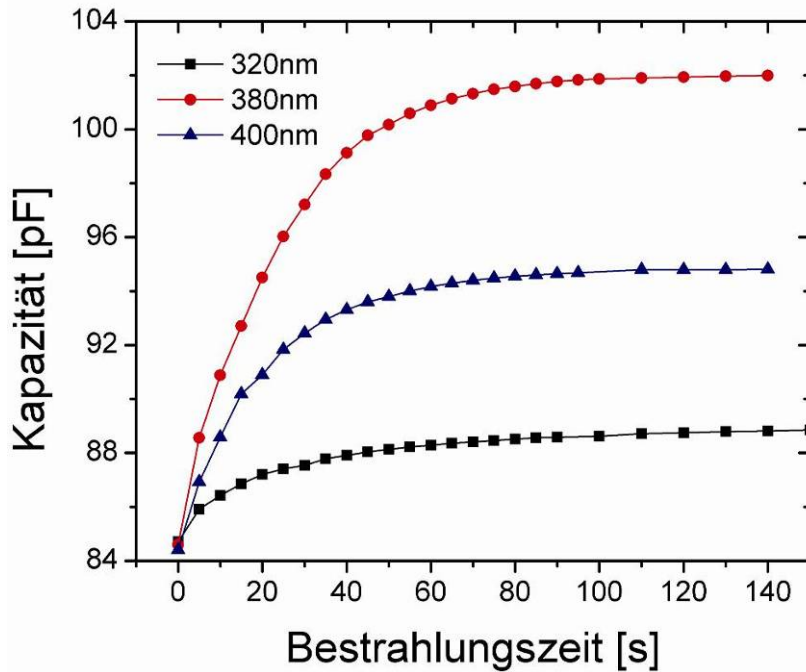


Abbildung 34: Wellenlängenabhängigkeit der Kapazität, dargestellt für eine 1,2 μm dicke 40 Gew.-% Azobenzolether-2 enthaltende PMMA-2 Probe.

Diese Grafik spiegelt deutlich die Abhängigkeit von der Wellenlänge des verwendeten Lichts wieder. Man erkennt, dass die Geschwindigkeit und auch die Kapazitätsänderung bei Wellenlängen nahe dem Absorptionsmaximum am größten sind. Die Kapazität ändert sich hier um etwa 20 %. Benutzt man für die Bestrahlung Wellenlängen in den Flanken der Absorptionsbande des Moleküls, so wird die Änderung geringer. Dieses hängt, wie bereits erwähnt, auch damit zusammen, dass die Moleküle bei den verschiedenen Wellenlängen unterschiedliche Anregungswahrscheinlichkeiten haben. (siehe Theoriekapitel 2.1.1)

Verdeutlicht wird die Wellenlängenabhängigkeit auch nochmals in Abbildung 35, wo die relativen Änderungen der Kapazität in Abhängigkeit von der Wellenlänge aufgetragen sind.

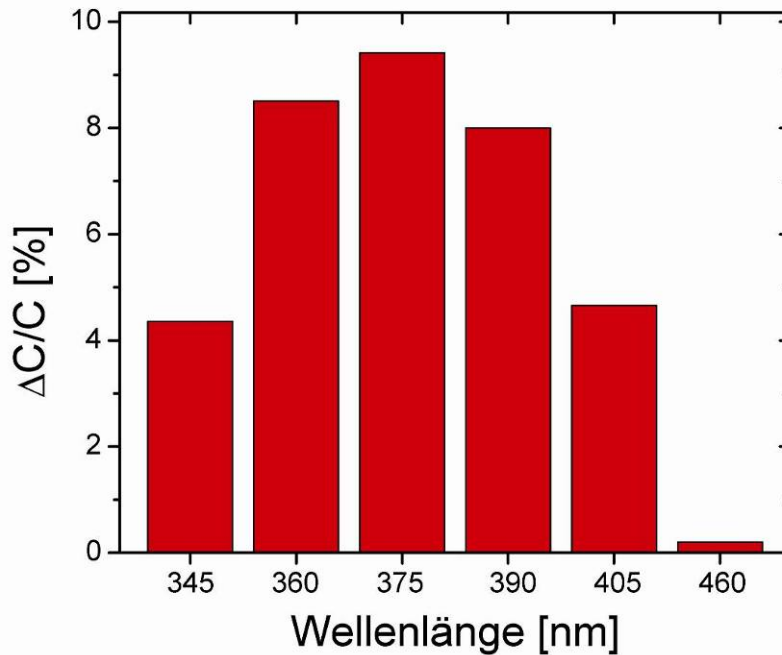


Abbildung 35: Wellenlängenabhängigkeit der relativen Kapazitätsänderung, gemessen bei 500 Hz und 1 V AC für eine 20 Gewichtsprozent Azobenzolether enthaltende PMMA Schicht ($\sim 7 \mu\text{m}$). Als Referenz galt der Kapazitätswert der unbehandelten Probe.

6.2.2. Reversibilität des Schaltens und Langzeitstabilität der Kapazität

In dieser Arbeit wurde untersucht, welche Änderung der Kapazität durch eine Isomerisierung der Azobenzolether-Moleküle erreicht werden kann und ob der zeitliche Verlauf dieser Veränderung mit dem Verlauf der Absorptionsänderung einher geht. Hierfür wurde an den gleichen Proben, die auch als Kondensatoren verwendet wurden, optische Untersuchungen durchgeführt. Es wurde erwartet, dass das optische Schaltverhalten der Moleküle mit der Kapazitätsänderung konform ist, da sich durch die Isomerisierung der Azomoleküle die Permittivität des Dielektrikums ändert. Ob die zeitlichen Abläufe identisch sind, ist Gegenstand der hier beschriebenen Untersuchung. Bei der Betrachtung der optischen Eigenschaften, wird davon ausgegangen, dass die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen und die Ausrichtung der Dipole der geschalteten Moleküle keine Auswirkungen auf die gemessenen Absorptionsspektren haben. Erst wenn es zu Kristallisation der Moleküle kommt, wie bereits in Referenz 80 gezeigt wurde, oder wenn polarisiertes Licht verwendet wird kann es zu Änderungen der Spektren führen.

Für die kapazitiven Änderungen spielen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen aber eine wichtige Rolle, da sich diese im elektrischen Feld orientieren können und somit zur Permittivität und dem dielektrischen Verlustfaktor beitragen. Die durch die Isomerisierung der Moleküle von

trans nach *cis* erzeugten Dipole können sich in dem angelegten Feld orientieren, allerdings kann es durch die Polymerketten zu Behinderungen kommen, die erst durch Erwärmung der Proben und der damit höheren Flexibilität der Polymersegmente verringert werden.

Man kann in Abbildung 36 deutlich eine Übereinstimmung zwischen der elektrischen und der optischen Antwort auf Bestrahlung mit UV- (375 nm) und sichtbarem Licht (550 nm) erkennen. Bereits Yamaguchi et al. haben eine Übereinstimmung zwischen der optischen und der elektrischen Signaländerung beschrieben.⁸⁵

In der Darstellung erkennt man, dass sowohl die Absorption, als auch die Kapazität durch Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht in eine Sättigung gelangen. Dieser Vorgang ist reversibel, siehe auch Abbildung 36, und kommt durch die Isomerisierung der Moleküle und die damit verbundene Änderung der Permittivität des Dielektrikums zustande.

Die relativ lange Bestrahlungsdauer, bis eine Sättigung erreicht wird, ergibt sich aus der großen Schichtdicke und der geringen Leistung der verwendeten Lampe bei den zum Schalten verwendeten Wellenlängen. Ebenfalls einen Einfluss auf die Schaltkinetik hat die Molekülkonzentration. Je dicker und je höher konzentriert die Schichten sind, desto länger sind die benötigten Schaltzeiten. Der Grund hierfür ist, dass die meiste absorbierte Lichtenergie für den Isomerisierungsprozess verwendet wird. Des Weiteren ist das vorhandene lokale freie Volumen in einigen Fällen für den Isomerisierungsprozess nicht ausreichend. Das bedeutet, dass eventuelle strukturelle Änderungen in der Matrix vollzogen werden müssen, welche auf einer anderen, längeren zeitlichen Skala ablaufen als die Isomerisierung der Moleküle selbst.^{82,86} Des Weiteren findet eine durch die Steifigkeit der Polymermatrix etwas gehemmte Orientierung der Moleküle statt, welche sich ebenfalls in der geringeren Verzögerung der kapazitiven Antwort widerspiegelt.

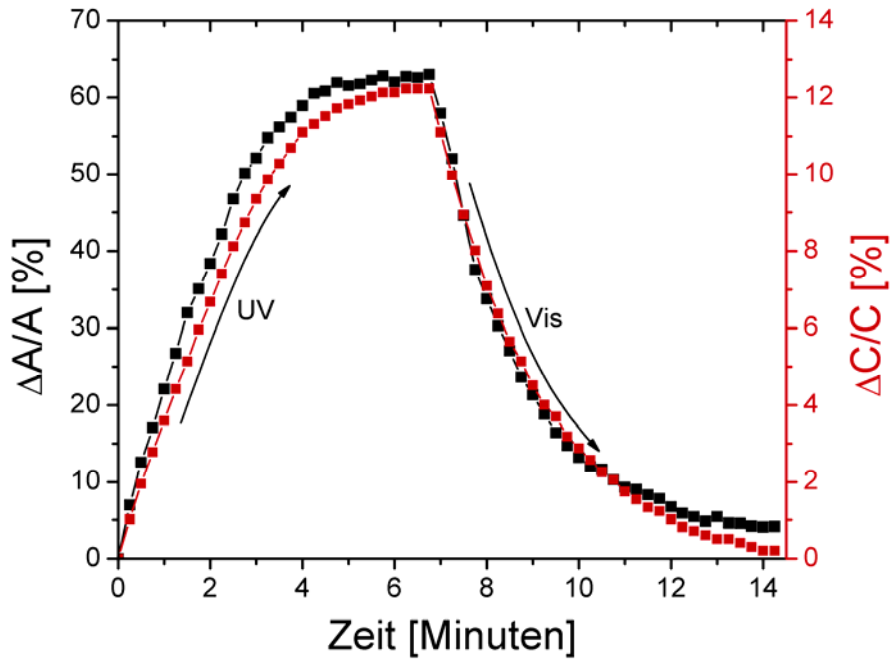


Abbildung 36: Vergleich der Absorptionsänderung mit der Änderung der Kapazität für $\sim 7 \mu\text{m}$ dicke 20 Gew.-% Azobenzolether/PMMA-2 Filme. Eine Übereinstimmung ist erkennbar.

Der zeitliche Verlauf des Rückschaltens ist für beide betrachteten Werte quasi gleich, was daran liegt, dass im *trans*-Zustand der Moleküle nahezu kein Dipolmoment vorliegt.

Andererseits beeinflusst die Konzentration der Moleküle die Kapazität insofern negativ, als dass bei einer geringeren Konzentration auch nur geringe Effekte in Hinblick auf die Kapazitätsänderung erreicht werden.

Abbildung 37 zeigt die Reversibilität und Reproduzierbarkeit des photoinduzierten Effekts der Kapazitätsänderung einer $1,2 \mu\text{m}$ dicken 40 Gewichtsprozent Azobenzolether enthaltenden Schicht. Unter UV-Licht (375 nm) zeigt die Kapazität zunächst einen steilen Verlauf und erreicht Werte von mehr als 50 % Änderung (schwarz). Dann geht die Änderung in eine Sättigung über. Bei Bestrahlung mit sichtbarem Licht (hier 550 nm, rote Linie) wird der Ausgangswert der Kapazität wieder erreicht. Man erkennt, dass hier ebenfalls zunächst ein steiler Abfall in der Kapazität zu verzeichnen ist, der dann wiederum in eine Sättigung übergeht. Das Rückschalten verläuft zunächst ähnlich schnell, es wird aber etwas mehr Zeit benötigt um in die Sättigung zu gelangen.

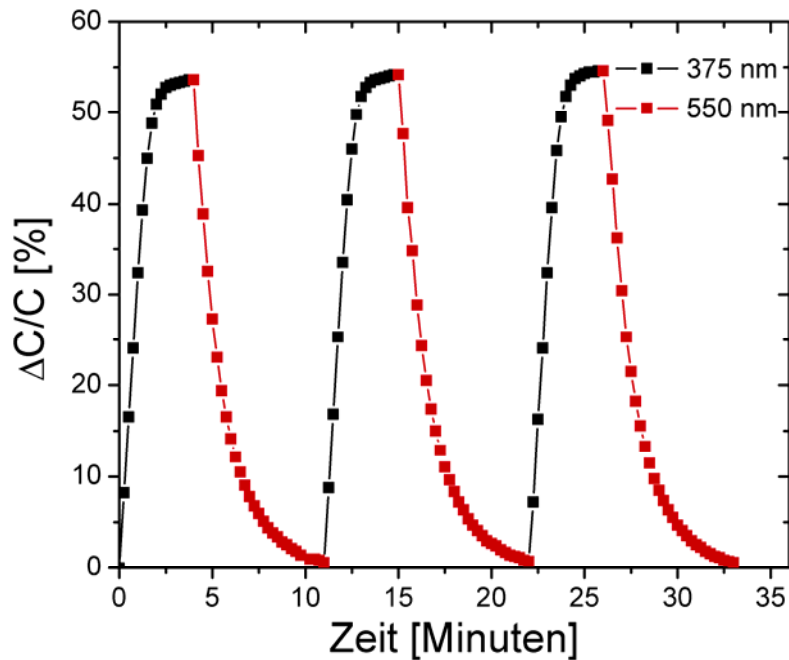


Abbildung 37: Reversibilität und Reproduzierbarkeit der Kapazitätsänderung unter UV- (schwarz, 375 nm; $4,6 \text{ mW/cm}^2$) und sichtbarem (rot, 550 nm, 14 mW/cm^2) Licht für eine $1,2 \text{ }\mu\text{m}$ dicke 40 Gew.-% Azobenzolether/PMMA Schicht.

Durch die durch UV Licht induzierte *trans* → *cis* Isomerisierung der Azobenzolderivate in der Matrix und die damit erzeugte Verstärkung der Dipolmomente der Moleküle ändert sich die Permittivität des Dielektrikums. Diese Moleküle können sich zusätzlich je nach vorhandenem freiem Volumen entlang der Feldlinien orientieren. Dieses bewirkt zusätzlich eine Vergrößerung des E-Feldes. Durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht werden die Moleküle in den nahezu unpolaren *trans*-Zustand zurückgeschaltet. Dadurch hebt sich die Orientierung der Dipole im elektrischen Feld auf.

Weitere Untersuchungen bei Temperaturen oberhalb T_g , siehe Kapitel 6.2.4, zeigen, dass durch die Erweichung der Matrix und der sich damit vergrößernden Flexibilität der Polymerketten und Molekülbeweglichkeit noch größere Effekte zu erwarten sind.^{87, 88}

Die zeitliche Stabilität der Kondensatoren, ohne jegliche Bestrahlung, wurde ebenfalls untersucht. Hierfür wurden ein Kondensator mit bekannter Schichtdicke von $7 \text{ }\mu\text{m}$ und eine zweite Probe gleicher Schichtdicke und Zusammensetzung so lange mit UV Licht (375 nm) bestrahlt, bis der Kapazitätswert und die Absorption die maximale Änderung erreicht hatten. Vor der Bestrahlung und direkt daran anschließend wurden UV/Vis-Messungen in bestimmten zeitlichen Abständen an diesen Proben durchgeführt. Das Ergebnis ist in Abbildung 38 gezeigt. Diese Abbildung zeigt, dass die zeitliche Änderung der Absorption der Probe mit der zeitlichen Änderung der Kapazität übereinstimmend ist. Die Kapazität des durch UV-Licht geladenen Kondensators ist über mehrere Stunden relativ stabil. Das

bedeutet, dass die Moleküle im Dunkeln thermisch relaxieren. Die Änderung der hier verglichenen Signale hängt mit der Schichtdicke der Proben und auch der Umgebungstemperatur zusammen. Da die Proben bei Raumtemperatur gelagert wurden, kann man diesen Einfluss als gering einschätzen. Das thermische Rückschalten der Moleküle findet beschleunigt erst bei Temperaturen oberhalb von 55°C statt.

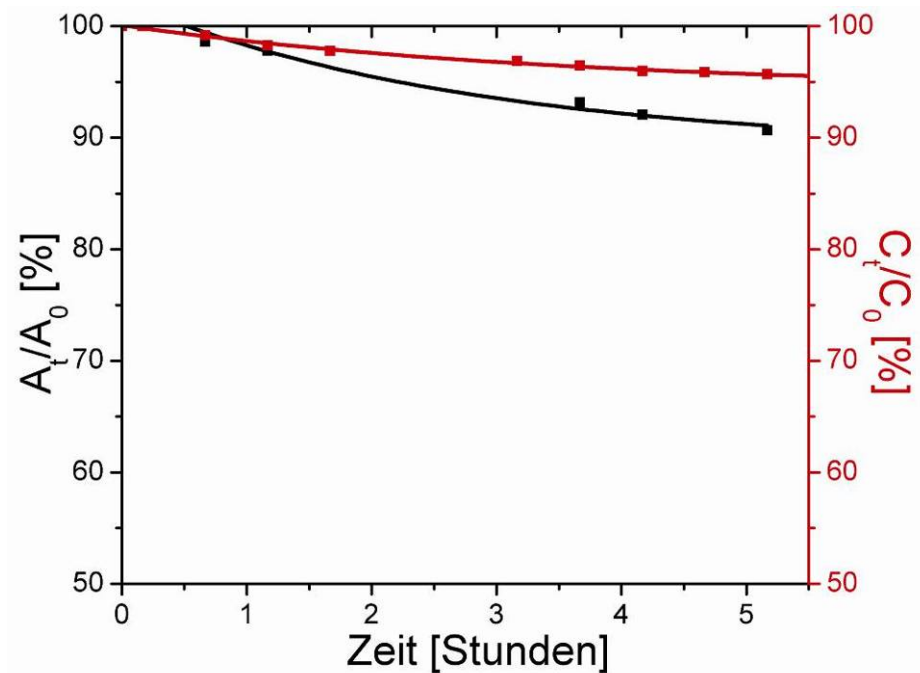


Abbildung 38: Langzeitstabilität der Kondensatoren.⁸⁹ In schwarz ist der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderung gezeigt, in rot der Verlauf der Kapazitätsänderung mit der Zeit.

6.2.3. Frequenzabhängigkeit der Kapazität

In einem elektrischen Feld, bei angelegter Wechselspannung, werden die Elektroden des Kondensators ständig abwechselnd positiv und negativ aufgeladen, was von außen betrachtet aussieht, als würde der Kondensator sich entladen. Ändert man zusätzlich die Frequenz in diesem Feld, so ändert sich die Permittivität des Dielektrikums und die Fähigkeit, Ladungen aufzunehmen, wird geringer. Es bilden sich Wechselfelder aus, in denen die Dipole sich orientieren. Durch die schnelle Umpolarisierung des angelegten Elektrischen Feldes können die Dipole aber nicht in gleicher Geschwindigkeit folgen. Bei sehr hohen Frequenzen wird der Effekt, dass die Dipole dem Wechselfeld nicht mehr folgen können stärker, weshalb es zu einer Vergrößerung der Verluste kommt, die eine Reduzierung der relativen Permittivität nach sich zieht.

Es ist in der Abbildung 39 ersichtlich, dass die dielektrische Permittivität in der reinen PMMA-Probe geringer ist, als in der Probe mit vierzig Gewichtsanteilen Azobenzolether.

Aufgrund der nur ungefähr bestimmbaren Probengeometrie und der Verwendung unterschiedlicher Elektrodengrößen, die nicht genau bestimmt werden konnten, war es nicht möglich die Absolutwerte für die Permittivität und den dielektrischen Verlustfaktor exakt zu bestimmen. Daher sind die Werte nur qualitativ gezeigt, um die Tendenz darzustellen. Aus diesem Grund ist in Abbildung 39 zusätzlich eine normierte Darstellung des Verlustfaktors und der Permittivität dargestellt.

Man kann daraus folgern, dass die dielektrische Permittivität für PMMA mit steigender Molekülkonzentration ansteigt. Diese liegt zum einen daran, dass die Moleküle im thermodynamisch stabilen Grundzustand ein Dipolmoment (ca. 0,5 D) besitzen (als cis-Isomer vorliegend beträgt das Dipolmoment der Moleküle ca. 3 D), zum anderen aber auch daran, dass die Moleküle quasi ein zusätzlich freies Volumen schaffen, wodurch eine größere Mobilität der Polymerketten ermöglicht wird.^{90,91} Dieses wurde bereits in einer Arbeit von D. Luo und L. Deng beschrieben.⁹² Abbildung 39 zeigt ein für Kondensatoren typisches Verhalten mit ansteigen der Frequenz. Die Permittivität des Dielektrikums sinkt ab einer bestimmten Frequenz steil ab, hier 10^5 Hz, und der Verlustfaktor, dargestellt in rot, steigt ab dieser Frequenz an, bis ein Maximum erreicht wird.

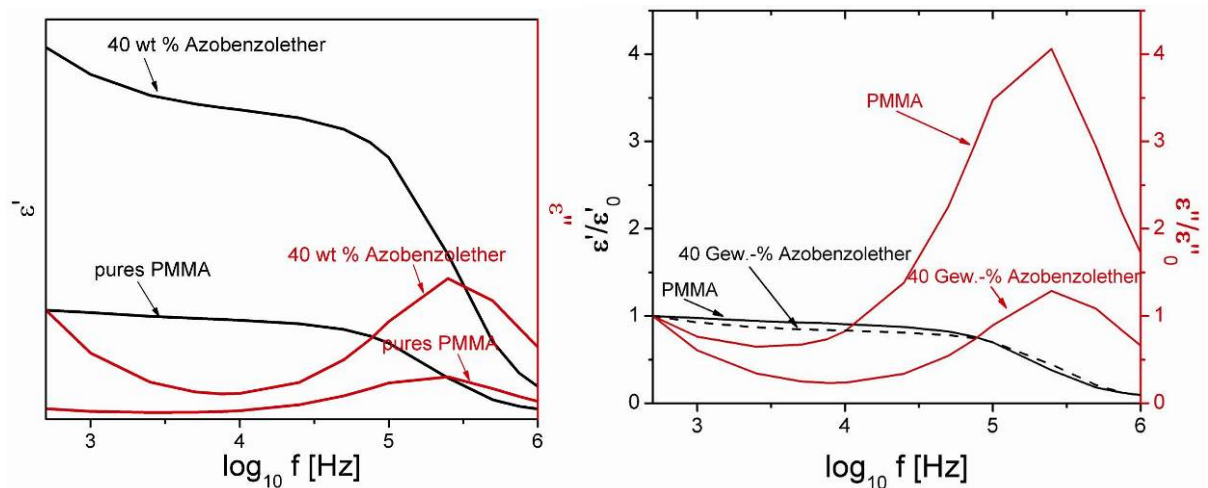


Abbildung 39: Frequenzabhängigkeit der Kapazität von reinem PMMA und 40 Gew.-% Azobenzolether enthaltendem PMMA als absolute und normierte Werte.

Bestrahlt man nun eine Chromophore enthaltende Schicht mit UV-Licht, so erwartet man, dass eine Änderung des frequenzabhängigen Verhaltens und der damit zusammenhängenden Faktoren (ϵ' , ϵ'' und ϕ) eintritt. Exemplarisch dargestellt ist das zu erwartende frequenzabhängige Verhalten für 40 Gew.-% Azobenzolether enthaltendes PMMA in Abbildung 40. Auch hier ist zunächst eine qualitative Darstellung der Werte gezeigt um den

Zusammenhang beschreiben. Die Bestrahlung einer reinen PMMA Schicht hat keinen Einfluss auf die oben beschriebenen Faktoren, weshalb das Ergebnis hier nicht gezeigt ist. Die Kurven liegen, wie erwartet, auch nahezu übereinander.^{80,92}

Die Azobenzolether enthaltenden Proben zeigen ein ähnliches Verhalten, wie die reinen Polymerproben, aber hier nimmt die Bestrahlung aufgrund der Isomerisierung der Moleküle Einfluss auf den Kurvenverlauf. Durch die UV-Bestrahlung der Probe werden die Dipolmomente der Moleküle verstärkt, wie bereits mehrfach beschrieben. Die Vergrößerung des Verlustes bei hohen Frequenzen kann durch die zu langsame Antwort der Moleküle auf das ständig wechselnde Feld erklärt werden.⁹³

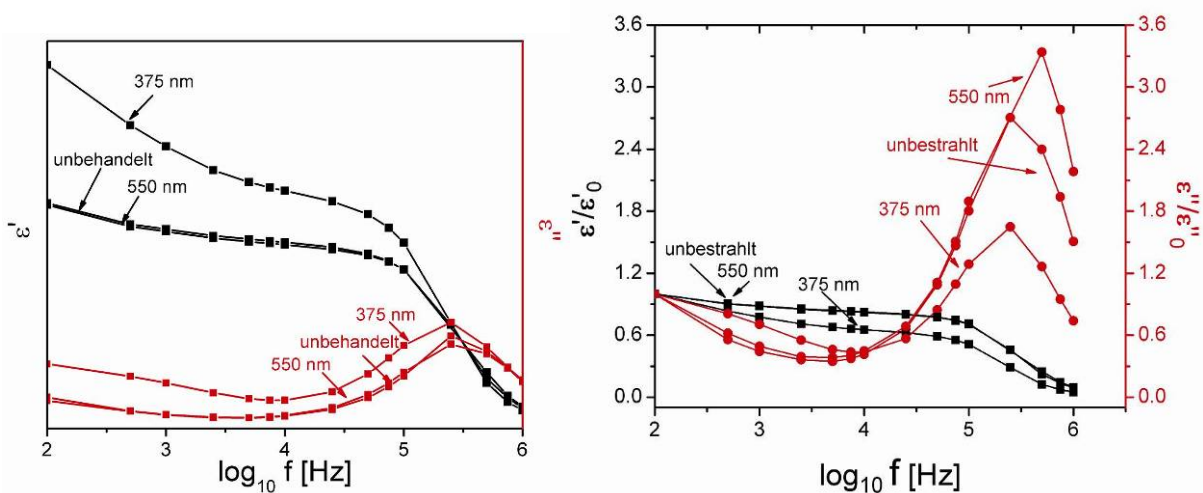


Abbildung 40: Frequenzabhängigkeit der Kapazität unter Einfluss von UV-Licht (375 nm) für eine 2µm dicke 40 Gew.-% Azobenzolether/PMMA Schicht, dargestellt für Absolutwerte und normierter Werte.

Diese Erkenntnisse sind Grund dafür, weshalb alle anderen an den Kondensatoren durchgeführten Messungen bei niedrigen Frequenzen erfolgten, weil hier der Einfluss der molekularen Dipole besonders groß ist.

6.2.4. Abhängigkeit von externen elektrischen Feldern und Temperatureinfluss

Da die Permittivität des Mediums temperaturabhängig ist, folgt, dass die Kapazität ebenfalls von der Temperatur abhängt.⁹⁴ Im Fall von Kompositmaterialien spielt die Umgebungstemperatur bei der Durchführung der Messungen eine große Rolle, da die Polymermatrix sich immer mehr aufweicht, je näher man an die T_g des jeweiligen Materials kommt.

Die Änderung der Kapazität in Abhängigkeit von der Molekülkonzentration einerseits und der Temperatur andererseits ist in Abbildung 41 gezeigt. Hier ist der Temperatureffekt auf zwei Proben gleicher Schichtdicke aber unterschiedlicher Zusammensetzungen, zwanzig und vierzig Gewichtsprozent, unter konstanter UV-Bestrahlung und konstantem äußeren elektrischen Feld vermessen worden. Man erkennt, dass die beiden Proben sich ähnlich verhalten. Die Kapazitätsänderung steigt zunächst langsam aber stetig mit steigender Temperatur an. Beim Erreichen von ungefähr 36 °C bei der höher konzentrierten Probe und circa 42 °C bei der Probe mit geringerem Prozentanteil an Molekülen, ändert sich die Steigerung des ΔC mit weiter steigender Temperatur. Die Kapazitätsänderung verläuft schneller. Dieser Wendepunkt kann als Anzeichen für eine Erweichung der Matrix angesehen werden. Daher kann man diese Temperaturen als Glasübergangstemperaturen der beiden Probenarten ansehen. Zu erkennen ist auch, dass sich der quasi-lineare Verlauf der beiden Kurven nach Überschreiten von T_g ab Erreichen von ca. 50 °C ändert. Die Kapazität geht zunächst in eine Sättigung über und wird dann, hier nur angedeutet sichtbar, etwas geringer. Zurückzuführen ist dieses Verhalten auf die bei erhöhter Temperatur beschleunigt stattfindende thermische Rückisomerisierung der Moleküle in das thermodynamisch stabilere *trans*-Isomer. Da die Proben während der gesamten Messung UV-Bestrahlung (Labino Handlampe) ausgesetzt waren, überwog dennoch der Prozess der Photoisomerisierung zum *cis*-Isomer, da dieser ca. eine Größenordnung schneller verläuft.

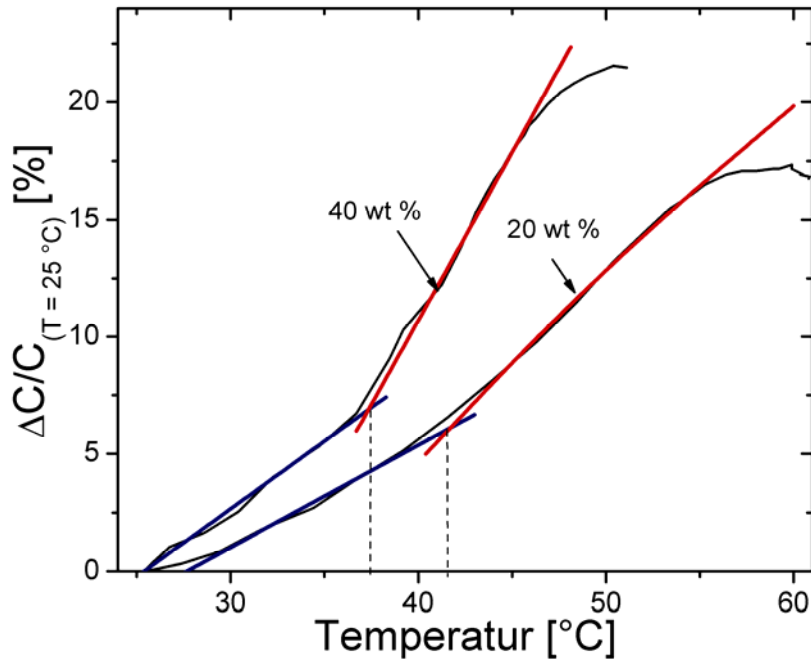


Abbildung 41: Die relative Änderung der Kapazität von Proben mit 20 Gew.-% und 40 Gew.-% Azobenzoether in PMMA unter kontinuierlicher UV-Bestrahlung (Labino Handlampe) und angelegtem elektrischen Feld von $7 \cdot 10^5$ V/m. Die Heizrate war für beide Proben 10 °C/min.

Unabhängige DSC (Differential Scanning Calorimetry) Messungen zur Bestimmung der T_g des hier benutzten Materials (T_g -Onset = 39 °C), durchgeführt mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von 10 K/min, bestätigen die hier getätigte Aussage, dass es sich bei dieser Temperatur um die T_g der Proben handelt.

Werden die Messungen in einem zusätzlichen elektrischen Feld unter konstanter Bestrahlung mit UV-Licht (hier 375 nm) durchgeführt, so versuchen die Moleküle sich entlang der Feldrichtung zu orientieren.^{95,96,97}

Die Feldstärke darf allerdings nicht zu groß gewählt werden, da sonst ein elektrischer Durchbruch auftreten kann, welcher die Proben zerstört. Die Spannungen müssen für die hier durchgeführten Experimente dementsprechend unterhalb der so genannten "Durchschlagsspannung" liegen.⁹⁸

Unterhalb der Glasübergangstemperatur des PMMAs können die Moleküle sich nur ein wenig in Feldrichtung orientieren, da die Matrix noch nicht flexibel genug ist. Oberhalb der T_g ist die Matrix weicher, da das Polymer zu fließen beginnt. In diesem Zustand können die Moleküle sich leicht entlang der Feldrichtung orientieren. Diese Effekte ergeben zusammen eine Steigerung der Kapazitätsänderung, die in Abbildung 42 gezeigt ist.

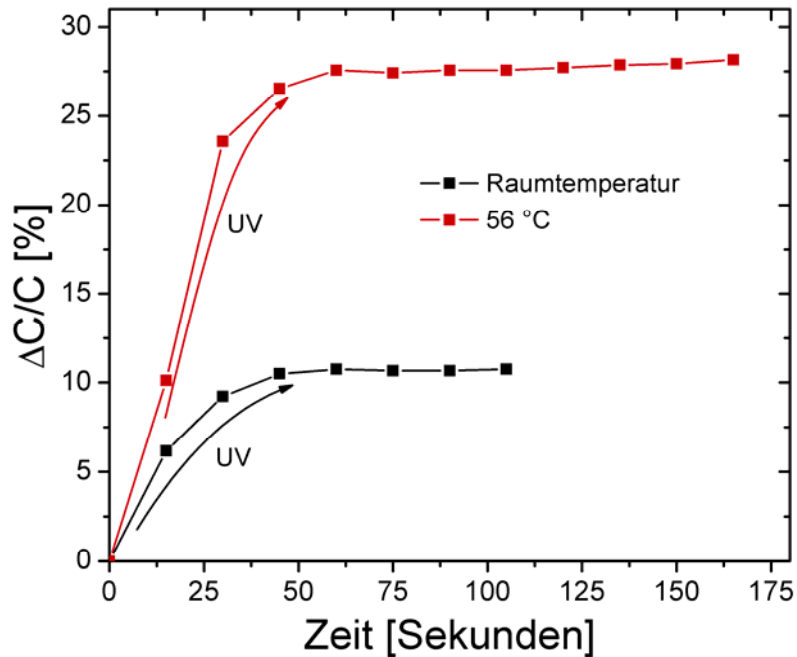


Abbildung 42: Der Einfluss der Temperatur auf die relative Kapazitätsänderung unter angelegtem elektrischen Feld. Gezeigt sind die Kurvenverläufe bei Raumtemperatur und bei 56 °C für 7 μm dicke PMMA Filme mit 20 Gew.-% Azobenzolether-Anteil. Eine externe elektrische Gleichspannung von 3 V war während der Experimente angelegt. Zur Beleuchtung wurde die Labino Handlampe verwendet. Die weiteren Parameter für die Kapazitätsmessungen waren 500 Hz und 1 VAC.

Man erkennt in dieser Abbildung deutlich, dass eine mehr als doppelt so große Änderung der Kapazität erreicht wird, wenn man die Proben über T_g hinaus erhitzt. Dieses liegt an der bereits beschriebenen Erweichung der Matrix und der damit verbundenen besseren Orientierung der Moleküle im elektrischen Feld.

Wird die Temperatur allerdings so hoch, dass die thermische Rückschaltung der Moleküle einsetzt, so besteht ein konkurrierender Prozess innerhalb der Probe zwischen hin- und rückschalten. Dieses hat wiederum Einfluss auf die Orientierung der Moleküle, da diese im elektrischen Feld aufgrund ihrer verschiedenen Dipolmomente unterschiedlich stark orientiert werden.

Da die Proben während der gesamten Messdauer mit UV-Licht bestrahlt wurden, siehe Abbildung 42, überwog die Isomerisierung von *trans* zu *cis*. Denn die thermische Rückisomerisierung ist ungefähr eine Größenordnung langsamer als die Photoisomerisierung. Aus diesem Grund ist die Kapazität der erhitzten Probe im Vergleich zu der bei Raumtemperatur vermessenen Probe stark vergrößert.

In der nachfolgenden Abbildung, Abbildung 43, ist das Aufladen des Kondensators mit UV-Licht bei Raumtemperatur und der Verlauf der Kapazitätsänderung unter Erhöhung der Temperatur über die Glasübergangstemperatur hinaus, bis zum thermischen Rückschalten der

Moleküle und späterer Abkühlung der Probe aus Raumtemperatur gezeigt. Der Versuch wurde unter Anlegen einer externen elektrischen Spannung von 3 V DC durchgeführt. Man erkennt, dass es sich hierbei um einen hystereseartigen Verlauf handelt.

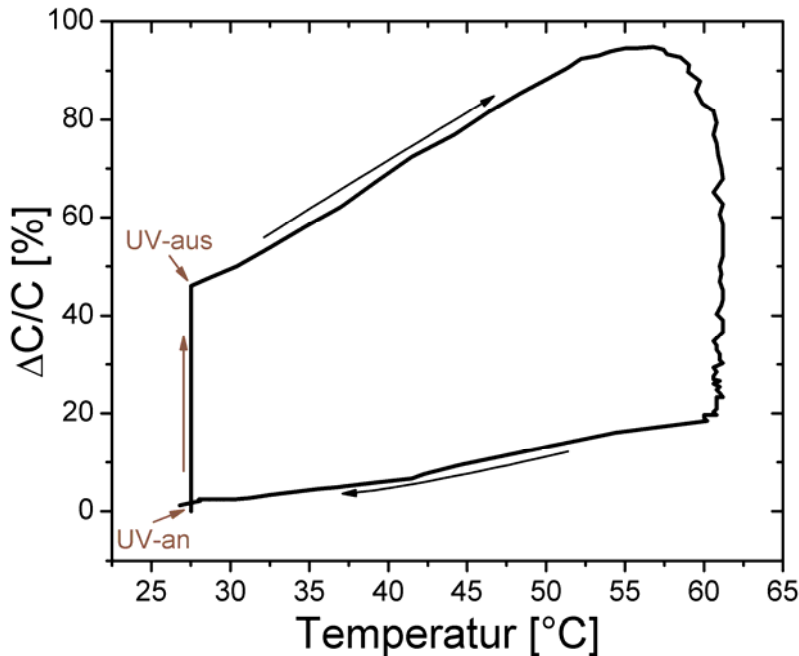


Abbildung 43: Aufladen der Kapazität mittels UV-Licht (Labino Handlampe) und anschließende Temperaturerhöhung, bis die thermische Rückisomerisierung der Azobenzolether-Moleküle bei ca. 58°C eintritt. Ein hystereseartiger Verlauf ist für eine 7 μm dicke 20 Gewichtsprozent Azobenzolether Moleküle enthaltende Schicht gezeigt. Aufheizen über die T_g hinaus und Abkühlen führt die Probe wieder in ihren Ausgangszustand. Die Messung wurde unter anlegen einer äußeren elektrischen Spannung von 3 V DC durchgeführt.

Zunächst wird der Kondensator bei Raumtemperatur unter kontinuierlicher Bestrahlung mit UV Licht (Handlampe) aufgeladen. Sobald die Kapazität gesättigt ist, wird die Beleuchtung eingestellt und die Probe wird mit einer konstanten Heizleistung innerhalb von zehn min auf 60°C erhitzt. Hierbei steigt die Kapazität weiter an. Dieses kommt, wie bereits bei Abbildung 41 beschrieben, daher dass die Azobenzolether/PMMA-Matrix über deren T_g erhitzt wird, die wie unabhängige DSC-Messungen zeigten bei ungefähr 40°C (Heizrate 10 °C/min) liegt. Aus diesem Grund haben die Polymerketten und auch die Chromophore nun die Möglichkeit sich freier gegeneinander zu verschieben und mehr zu bewegen, da die Viskosität oberhalb T_g deutlich abnimmt. Die Moleküle können sich nun besser in Richtung des Feldes orientieren. Erhitzt man die Probe weiter, so tritt zunächst keine Verhaltensänderung auf. Die Kapazität steigt weiter an, bis zu dem Punkt, an die thermische Isomerisierung der Moleküle einsetzt, die wie bereits beschrieben bei ungefähr 58 °C beginnt. Während des direkten thermischen Rückschaltens verläuft die Kapazitätsänderung sehr schnell. Kühlt man die Probe dann

wieder auf Raumtemperatur ab, so erreicht man wieder den Anfangszustand vor Aufladen des Kondensators mit UV Licht, da die Moleküle nun kein wirkliches Dipolmoment mehr haben und sich somit nicht mehr in Feldrichtung orientieren.

6.3. Elektro-optische Eigenschaften - Widerstand

Der Ansatz optische Schalter zu bauen ist in jüngster Vergangenheit unter anderem zum Beispiel von der Gruppe um J. S. van der Molen in Zusammenarbeit mit der Gruppe um B. L. Feringa verfolgt worden. Van der Molen et al. haben intrinsisch schaltbare Diarylethene zwischen zweidimensionale Gold-Elektroden-Arrays als molekulare Brücken verwendet, die durch Bestrahlung mit Licht verschiedener, definierter Wellenlängen ihre Leitfähigkeit ändern. Die Diarylethene waren mit zusätzlicher Phenylmethyl-Seitenkette ausgestattet, welche über Schwefelbrücken an die Elektroden gebunden waren, damit die Isomerisierung reversibel erfolgen konnte.⁹⁹ Bei der Isomerisierung tritt keine nennenswerte Volumenänderung der Moleküle auf, weshalb das System keinem mechanischen Stress ausgesetzt war.⁶ Das Problem mit diesem System ist, dass die Amplitude der Leitfähigkeitsänderung einer Drift unterliegt und mit steigender Anzahl an Zyklen immer geringer wird.⁶

Das in dieser Arbeit verwendete System basiert nicht auf intrinsisch schaltbaren Molekülen. Es werden Azobenzole verwendet, da deren Isomerisierung keine Ermüdung zeigt die Isomere mit zwei deutlich unterschiedlichen Wellenlängen angesprochen werden können. Die Azobenzolderivate ändern ihre Geometrie und somit ihr Volumen, was auf das Gesamtsystem einen mechanischen Stress ausübt. Dieser Vorgang wird hier verwendet um photoschaltbare Materialien zu entwickeln, deren elektrische Eigenschaften sich allein durch die Änderung der räumlichen Ausdehnung der Moleküle schalten lassen.

In diesem Teil der Arbeit werden die elektrischen Eigenschaften der Komposite beschrieben. Es wird gezeigt, inwiefern die Isomerisierung der Azobenzolmoleküle die Leitfähigkeit der Kompositschichten beeinflusst, welche Maßnahmen zur Stabilisierung der Komposite ergriffen wurden und wie man die Ergebnisse interpretieren und modellieren kann.

Die Moleküle wurden hierbei in verschiedene Polymermatrizen eingebracht und als leitende Partikel wurden entweder zweidimensionale Netzwerke aus Gold- oder Platinclustern aufgebracht; teils durch thermisches Verdampfen, teils durch Kathodenzerstäubung. [†]

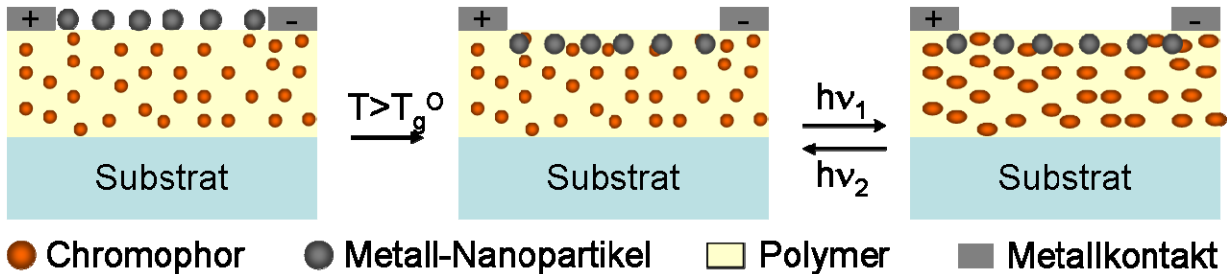


Abbildung 44: Schemazeichnung des für die Widerstandsmessungen verwendeten Systems. Die linke Abbildung zeigt die Probe im Ausgangszustand nach Präparation. Die mittlere Darstellung zeigt die Probe mit eingebetteten Metall-Nanopartikeln vor Bestrahlung, bzw. nach Rückisomerisierung und die rechte Darstellung zeigt die Probe im mit UV-Licht bestrahlten Zustand.

Da die Änderungen der Leitfähigkeit der Komposite nur durch die Abstandsänderung der Nanopartikel zueinander, ausgelöst durch die Isomerisierung der Moleküle, bewirkt werden soll, muss zunächst herausgefunden werden, welcher Leitfähigkeitsbereich für die Anwendungen in Frage kommt.

Am Beispiel eines während dieser Arbeit hergestellten 2D-Komposites soll das Wachstum von Metallen auf Polymeren und die Leitungsmechanismen in solchen Kompositen verdeutlicht werden.

Zunächst ist exemplarisch eine Perkulationskurve von Gold-Nanopartikeln auf einer 15 Gew.-% Azobenzolether-2 enthaltenden PMMA-3 Schicht in Abbildung 45 gezeigt.

[†] Die in diesem Teil der Arbeit diskutierten Ergebnisse sind teilweise in einer Publikation im Journal *Nanotechnology* veröffentlicht worden.

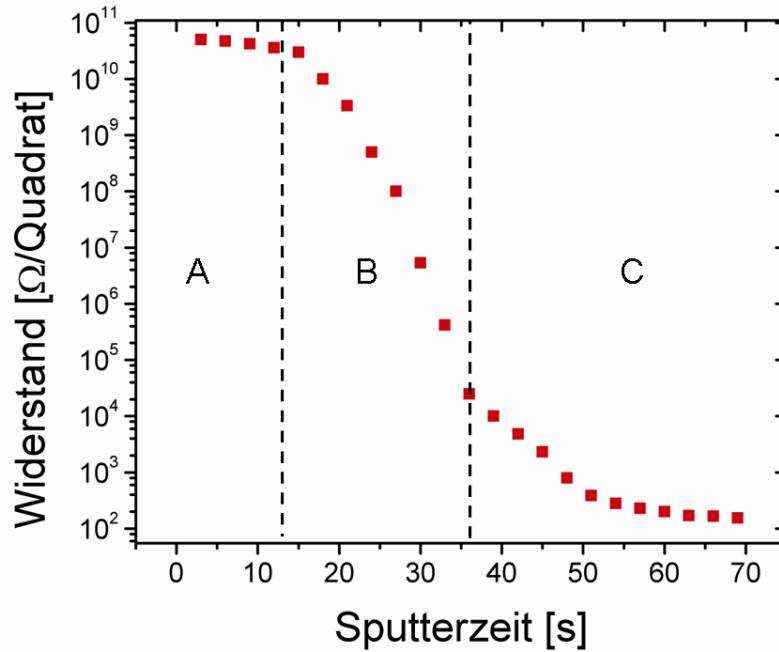


Abbildung 45: Perkulationskurve für Gold auf einer 15 Gew.-% Azobenzolether-2 enthaltenden PMMA-2 Schicht. Der Bereich der Perkolationskurve ist deutlich zu erkennen, er liegt zwischen 10 und 35 s Sputterzeit, was einer abgeschiedenen Menge von 2,6 nm bis 7,2 nm Gold entspricht.

Das Wachstum der Metallpartikel auf dem Polymergemisch und die damit verbundene elektrische Leitfähigkeit der Komposite kann anhand der Perkulationskurve, die in Abbildung 45 dargestellt ist, verdeutlicht werden. Zunächst befinden sich wenige Metallcluster auf der Polymeroberfläche, so dass die isolierenden Eigenschaften des Polymers die Leitfähigkeit des Komposits bestimmen. Dieser Bereich ist in der Abbildung mit "A" gekennzeichnet. Einzelne Atome und kleine Metallpartikel können auf der Oberfläche diffundieren und sich an bereits gebildeten Nanopartikeln oder Defekten anlagern. Scheidet man weiteres Metall ab, so werden die Nanopartikel größer und die Abstände zwischen den einzelnen Nanopartikeln verringern sich. Dieses führt dazu, dass Elektronen von Nanopartikel zu Nanopartikel tunneln können. Da hierdurch ein gewisser Tunnelstrom zustande kommt, ändert sich die Leitfähigkeit des gesamten Komposits von isolierend bis zur Ausbildung erster metallischer Leitpfade. Scheidet man weiterhin Metallpartikel auf die Probe ab, so wachsen die Nanopartikel weiter zusammen. Besteht mindestens ein geschlossener Pfad aus metallischen Partikeln zwischen den Elektroden, ändern sich die elektrischen Eigenschaften der Probe ab diesem Zeitpunkt drastisch. Man bezeichnet diesen Punkt als Perkolationschwelle, dieser Bereich ist in Abbildung 45 als Bereich "B" gekennzeichnet. Nach Überschreiten der Perkolationschwelle ist der Komposit metallisch leitend, mit geringen Widerständen (Bereich "C").

Als veranschaulichendes Modell ist die Perkolation von Gold-Palladium auf kohlebeschichteten TEM-Netzchen in Abbildung 46 dargestellt. Die Darstellung zeigt die unterschiedlichen Zustände (links) vor der Perkolation und (rechts) oberhalb der Perkolationsschwelle.

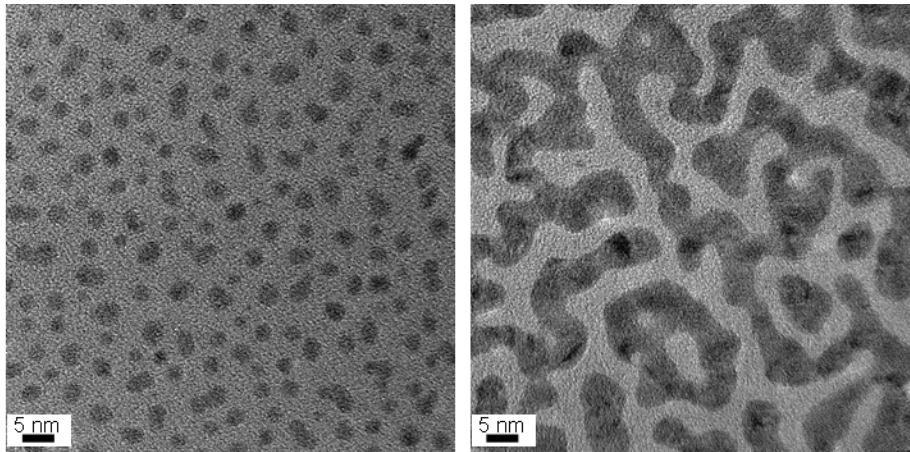


Abbildung 46: Darstellung verschiedener Konzentrationen von AuPd auf einem Kohlefilm. Das linke Bild entspricht dem Zustand $p < p_c$, und das rechte Bild bezeichnet den Zustand $p > p_c$. (Entstanden in Zusammenarbeit mit AG Prof. L. Kienle, Uni Kiel)

Um bei den elektro-optischen Anwendungen die besten Effekte zu erzielen, wurden die Metallpartikel in Mengen nahe zur Perkolationsschwelle (Bereich B) aufgebracht. Dieses wurde entweder beim thermischen Aufdampfen *in-situ* durch Strommessungen kontrolliert, oder das Sputtern wurde intervallweise durchgeführt und nach jedem Schritt eine Strommessung vorgenommen um die Leitfähigkeit zu messen. Dieser Leitfähigkeitsbereich wurde gewählt, da hier noch kein geschlossener Metallfilm vorliegt. Es wurde erwartet, dass die Partikel durch die Isomerisierung der Moleküle bewegt werden können und dass dadurch die Leitfähigkeit beeinflusst wird.

Vorherige Arbeiten mit Polymer/Metall-Nanokompositen haben gezeigt, dass die Leitfähigkeit dieser Komposite mit der Zeit geringer wird.⁸⁰ Dieses kann unter anderem daran liegen, dass aufgrund der unterschiedlichen Abstände der Metallpartikel zueinander verschieden große Widerstände zu überbrücken sind. Da der Strom eher durch die kleinen Widerstände fließt, treten hier große Feldstärken auf, was zu Deformation durch Massentransport und Defekten der Metallpartikel führen kann. Des Weiteren kann es nach der Herstellung der Komposite zu Relaxationsprozessen des Polymers kommen, wodurch sich Stress abbaut und sich die Polymersegmente bewegen. Zudem sind die Metallpartikel nicht in ihrer Position auf der Polymeroberfläche fixiert, sondern können sowohl auf der Oberfläche, als auch in die Matrix hinein diffundieren.

Als Möglichkeit diese Komposite zu stabilisieren und den Abfall der Leitfähigkeit einzugrenzen beziehungsweise zu stoppen, wird das thermische Einbetten der Metallcluster in die Polymermatrix verwendet.^{100,101}

6.3.1. Stabilisierung der Komposite durch Einbetten der Nanopartikel

Nach dem Aufbringen der Metall-Nanopartikel wurden die Filme elektrischen und elektrooptischen Analysen unterzogen. Da die meisten Proben ohne weitere Behandlung keine stabile Leitfähigkeit aufwiesen, wurden diese einer Temperaturbehandlung unterzogen. Während dieser Temperaturerhöhung wurden die Nanopartikel eingebettet, was zu einer Stabilisierung der Leitung führte. Gleichzeitig wurde an die Proben eine Spannung von 1 Volt angelegt, um herauszufinden welchen Einfluss die Temperaturerhöhung auf die Leitfähigkeit hat und dann daraus zu schließen, welche Leitungsmechanismen vorliegen.

Eine exemplarische Auftragung des Stroms gegen die Temperatur für das Einbetten von Platin-Nanopartikeln in eine Azobenzolether-2 enthaltende PMMA-2 Matrix ist in Abbildung 47 dargestellt. Die Heizrate betrug 8 °C/min und als ca. 60 °C erreicht waren, wurde die Temperatur für 10 min gehalten. Es ist zu erkennen, dass die Leitfähigkeit zunächst linear ansteigt. Dieses ist ein Hinweis auf einen thermisch aktivierten Elektronen-Hopping-Prozess, da eine metallische Leitfähigkeit mit Zunahme der Temperatur abnehmen würde. Ab einer Temperatur von ca. 60 °C sinkt die Leitfähigkeit dann rapide. Sobald die Temperatur erniedrigt wird, ändert sich die Abnahme der Leitfähigkeit wieder und zeigt eine ähnliche Steigung wie die Aufheizkurve. Aus diesem Verhalten lässt sich auf thermische aktivierte Leitungsmechanismen, insbesondere auf Elektronenübertragung durch Tunnelprozesse von einem zum anderen Nanopartikel schließen, siehe oben. Die rapide Abnahme der Leitfähigkeit bei 60 °C hängt damit zusammen, dass die Oberflächenglastemperatur T_g^0 erreicht und überschritten wurde. Dadurch erweicht die Matrix und die Metallpartikel können in die Matrix einsinken, bzw. werden von Polymerketten umschlungen.⁴⁶ Dieses geschieht auch zur Minimierung der Oberflächenenergie des Systems.

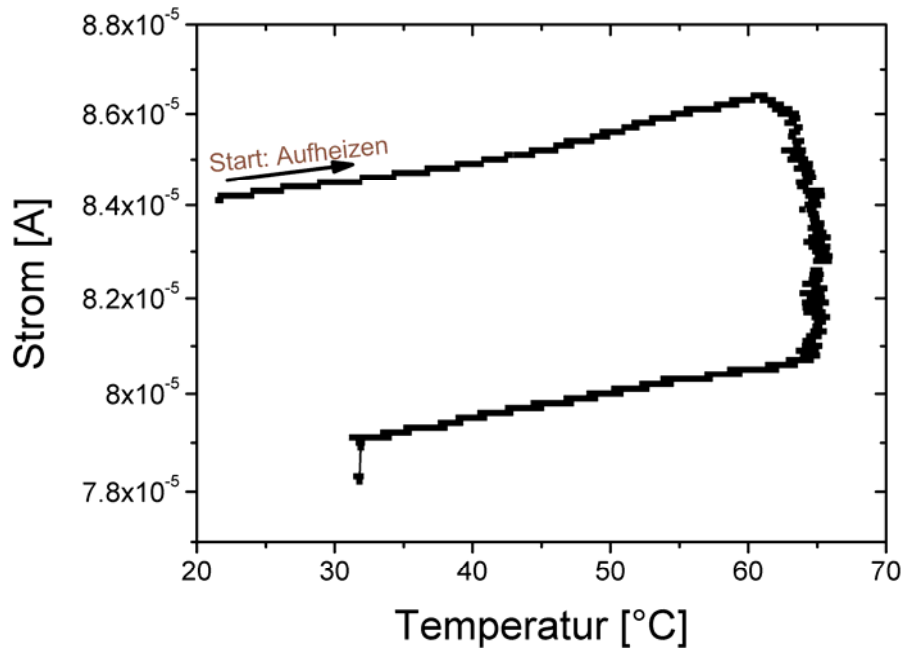


Abbildung 47: Ein typischer Verlauf einer Einbettkurve für Platin-Nanopartikel in Polymethylmethacrylat. Zunächst steigt der Strom linear mit der Temperatur an. Ab Erreichen und Überschreiten der Oberflächenglastemperatur des Polymers (hier ca. 60°C) wird die Leitfähigkeit drastisch geringer. Die Temperatur wird für ca. 10 min konstant gehalten und anschließend wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei die Abnahme der Leitfähigkeit ein ähnliches Verhalten zeigt, wie die Aufheizkurve.

Nachdem die Temperatur für einige Zeit oberhalb der T_g konstant gehalten wurde, wird die Probe langsam abgekühlt. Hierbei tritt wieder ein linearer Kurvenverlauf auf. Besseren Aufschluss gibt es, wenn man eine Arrhenius-Auftragung des Stroms gegen die reziproke Temperatur macht. Die hieraus berechneten Aktivierungsenergien des thermisch aktivierten Tunnelns liegen in der Größenordnung von 0,05 eV, was der thermischen Energie bei Raumtemperatur entspricht.

Dass das Einbetten der Metallpartikel in die Matrix tatsächlich eine Stabilisierung der Proben bewirkt, ist exemplarisch in der nachfolgenden Darstellung, Abbildung 48 verdeutlicht.

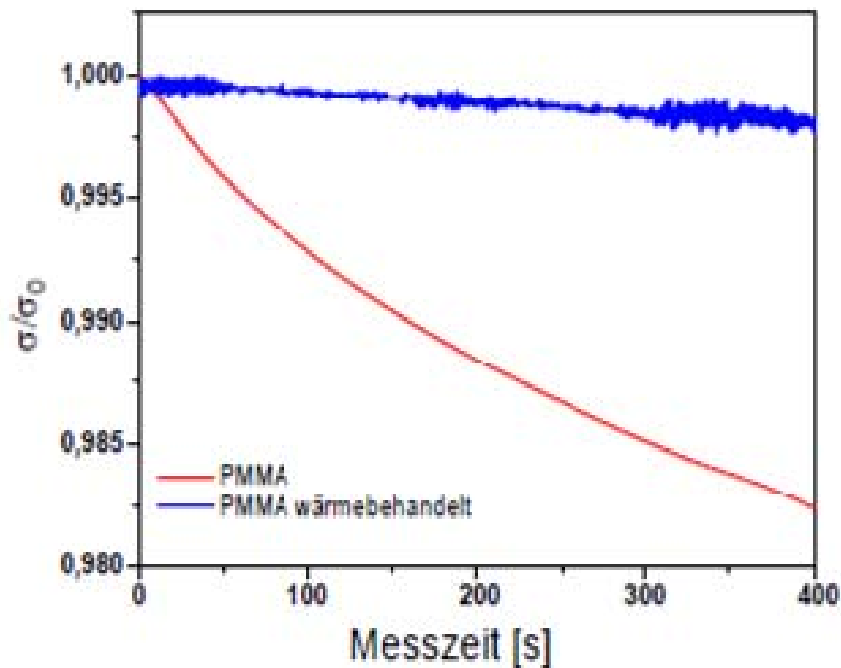


Abbildung 48: Stabilisierung der elektrischen Leitfähigkeit einer nominell 2,4 nm dicken Goldschicht durch Erhitzen der Probe auf 90 °C für 5 min.⁸⁰

Vor dem Einbetten der Goldpartikel in die Polymermatrix änderte sich die Leitfähigkeit der Probe innerhalb von nur sechs Minuten um fast zwei Prozent. Nach dem Einbetten der Metallpartikel wurde die Verringerung der Leitfähigkeit durch die Zeit deutlich reduziert. Die Leitfähigkeit blieb nahezu konstant.

6.3.2. Elektro-optisches Schalten der Leitfähigkeit der Komposite mit Au und Pt Nanopartikeln

Durch die Isomerisierung der Moleküle ändert sich, wie bereits beschrieben, auch das Volumen das diese einnehmen. Dieser Effekt wurde für die hier beschriebenen Experimente ausgenutzt.

Dargestellt in Abbildung 49 ist das elektro-optische Schalten eines ca. 120 nm dicken 40 Gew.-% Azobenzolether-2 enthaltenden PMMA-2 Films mit einer nominell ca. 1 nm dicken Platin-Schicht nach dem thermischen Einbetten der Platinpartikel.

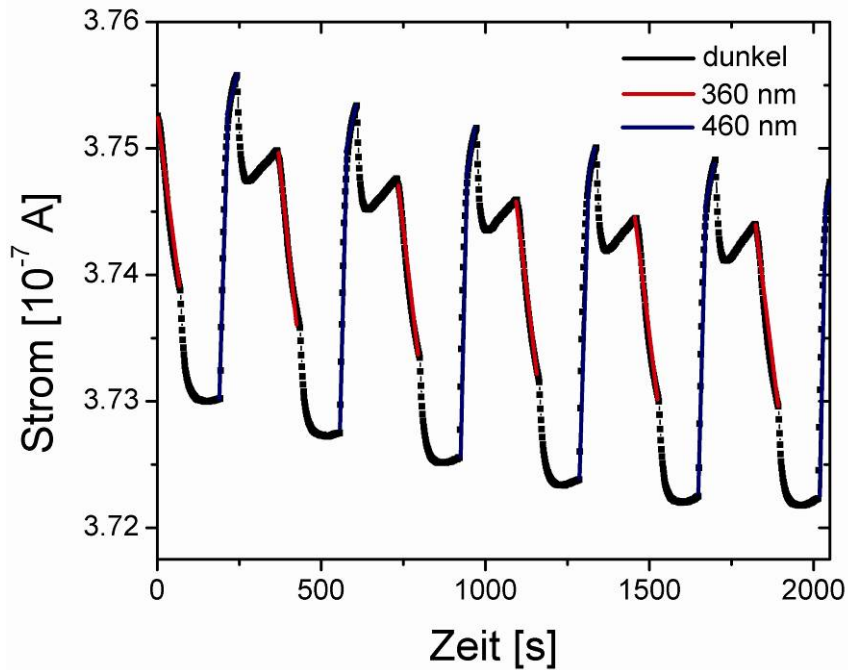


Abbildung 49: Elektro-optisches Schalten der Leitfähigkeit eines 40 Gew.-% Azobenzolether-2/PMMA-2 Komposits mit Pt-Nanopartikeln. (Bestrahlungsdauer war je 70 s für 360 nm und 50 s für 460 nm, Lampenleistung, siehe Kapitel 5.4)

Der in Abbildung 49 gezeigte Kurvenverlauf für das elektro-optische Schalten der Azobenzolether enthaltenden Metall/Polymer-Nanokomposite trifft auf verschiedenste Kombinationen aus Metall-Nanopartikeln und dem Azobenzolether-Polymer-Gemisch zu. Dargestellt ist hier der Verlauf für Platin-Nanopartikel auf 40 Gew.-% Azobenzolether-2 enthaltendem PMMA-2. Die durch blaue und rote Farbe gekennzeichneten Bereiche des Kurvenverlaufes entsprechen der Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 360 nm (rot) und 460 nm (blau). Die farblich nicht hervorgehobenen Bereiche im Graphen bezeichnen die nicht bestrahlten Phasen.

Durch die Bestrahlung mit UV-Licht (360 nm) werden die Chromophore in der Matrix *trans* → *cis*-isomerisiert und es verringert sich die Leitfähigkeit. Dieses wird erwartet, da das *cis*-Isomer um ca. 120 \AA^3 mehr Platz benötigt als das *trans*-Isomer.¹⁰² Diese Volumenexpansion führt zu einer Vergrößerung der Separation zwischen den Metall-Nanopartikeln. Dieses wurde mit Hilfe der Positronenannihilationslebenszeitspektroskopie (PALS) in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. Klaus Rätzke untersucht und bestätigt. Die Ergebnisse zeigen, dass tatsächlich eine Verringerung des freien Volumens der Proben eintritt, was auf eine räumliche Ausdehnung der Moleküle durch die Isomerisierung zum *cis*-Isomer schließen lässt.¹⁰³ Diese Interpretation wird auch durch Arbeiten mit flüchtigen organischen Dämpfen (volatile organic compounds, VOC) bestätigt,

die in dieser Arbeitsgruppe durchgeführt wurden. Diese von Christian Hanisch durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass sich die Leitfähigkeit von Metall/Polymer-Nanokompositen unter Einfluss von VOC drastisch ändert. Der Grund hierfür liegt im Schwellen des Polymerfilms durch die Aufnahme des Lösungsmittels. Dieser Prozess ist reversibel und reproduzierbar.¹⁰¹

Wird die Bestrahlung mit UV-Licht ausgesetzt (nicht farbig), so nimmt die Leitfähigkeit zunächst weiter ab, dann wird die Abnahme geringer und die Leitfähigkeit der Probe pendelt sich schließlich ein. Dieser Effekt wird hauptsächlich der Erwärmung durch die Bestrahlung zugeschrieben, weniger einer Polymerrelaxation. Verwendet man dann blaues Licht zum Zurückschalten der Moleküle, so sieht man, dass dieses einen Anstieg der Leitfähigkeit mit sich bringt.

Unter blauem Licht (460 nm, blau hinterlegt) steigt die Leitfähigkeit zunächst an. Sie geht dann aber in eine beginnende Sättigung über. Der Anstieg der Leitfähigkeit durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht wird der Rückisomerisierung der Moleküle in den *trans*-Zustand zugeschrieben, welche die ursprüngliche Separation der Nanopartikel wieder herstellt. Hierdurch wird auch die ursprüngliche Kondition für die Hopping-Prozesse zwischen den Partikeln wieder hergestellt.

Diese reversible Volumenänderung zieht eine ebenso reversible Vergrößerung der Abstände zwischen den Metall-Nanopartikeln nach sich, was wiederum die Vergrößerung des elektrischen Widerstandes bewirkt. Durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht werden die Moleküle zurück in das *trans*-Isomer überführt.

Dieses Verhalten ist reproduzierbar und spiegelt sich in den meisten untersuchten Proben für die elektro-optische Widerstandsmessung wieder. Bei Leitfähigkeiten unterhalb von 1×10^{-8} S wurden keine Änderungen erreicht, da hier die Abstände der Metallpartikel zueinander zu groß sind, als dass die Volumenänderung der Moleküle einen merkbaren Einfluss auf die Separation der Partikel ausüben könnte.

Um die Größenordnung der durch die Isomerisierung der Moleküle bewirkten räumlichen Ausdehnung des Films einschätzen zu können, wurden Modellversuche durchgeführt. Es wurden Zugversuche mit verschiedenen Zugspannungen durchgeführt. Hierfür wurde 125 μm dicke Kaptonfolie (*Goodfellow GmbH*) mit bekanntem Elastizitätsmodul verwendet. Auf diese Folien wurde die 40 Gewichtsprozent Azobenzolether-2 enthaltende Lösung durch spin coating unter Verwendung der üblichen Parameter aufgetragen. Anschließend wurde die Folie in 2,0 x 20 mm große Streifen geschnitten und mittig mit einer 0,25 mm breiten Maske abgeschirmt. Es wurden Kontakte aus Au/Pd aufgetragen und anschließend über den zuvor

abgeschirmten Bereich ein dünner nahezu perkolierter Film aus Au/Pd aufgesputtert und die Cluster wurden durch zehnmütiges Erhitzen der Probe auf 100 °C eingebettet.

Diese Teststreifen wurden für die Zugversuche genutzt. Es wurden Zugspannungen von bis zu 0,5 N angelegt, bei welcher eine Ausdehnung des Films um 0,1 % und eine daraus resultierende Stromreduktion um etwa 20 % bewirkt wurde.

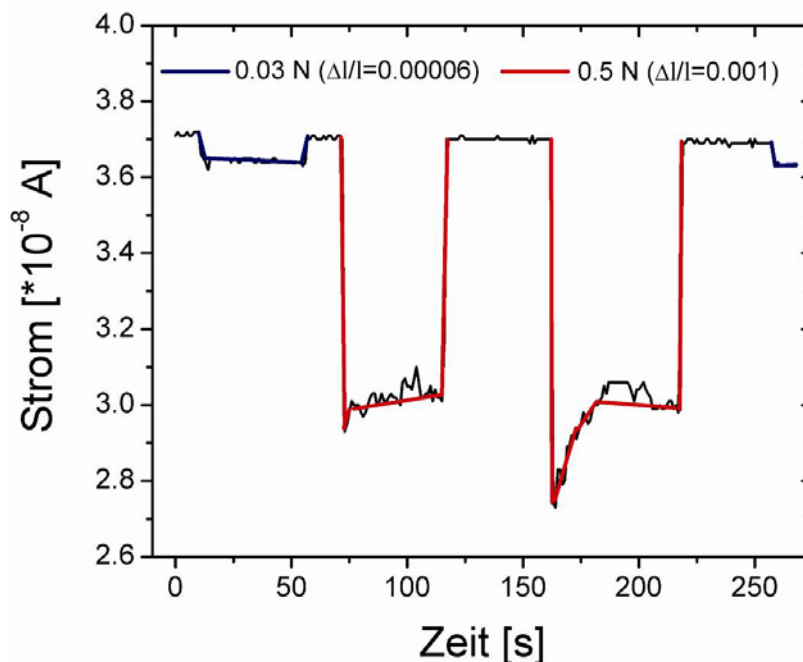


Abbildung 50: Elektrische Antwort auf das Anlegen verschiedener Zugspannungen, siehe Text.

Das Anlegen einer Zugspannung von 0,03 N bewirkte eine Ausdehnung des Films um 0,006 %. Hierbei verringert sich die Leitfähigkeit um ca. 1 %, siehe Abbildung 50. Dieses liegt in der Größenordnung der Stromänderung durch die Isomerisierung der Moleküle, welche eine Stromänderung von 0,5 % nach sich zieht. Das entspricht einer Ausdehnung von 0,003 %. Bei diesen Experimenten ist nur die uniaxiale Ausdehnung in Zugrichtung berücksichtigt worden.¹⁰⁴

Auch AFM-Untersuchungen der oberflächennahen Regionen von reinen Azobenzolether-2/PMMA-Schichten vor und nach der Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht, welche in Kooperation mit der Arbeitsgruppe von Prof. Olaf Magnussen durchgeführt wurden, zeigten, dass reversible Veränderungen der Filmtopographie eintreten. Zusätzlich zu dem von den Molekülen im *cis*-Zustand mehr benötigten Volumen, wird spekuliert, dass getrieben durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen eine Diffusion der als *cis*-Isomer vorliegenden Moleküle zu den bereits an der Oberfläche befindlichen Molekülen im *cis*-Zustand eintritt. Diese

Gleichgewichtsverschiebung der Moleküle im Film wird durch die Bestrahlung mit sichtbarem Licht rückgängig gemacht.¹⁰⁵

Eine Begründung dafür, weshalb die Änderungen der Leitfähigkeit nur in der Größenordnung um 0,5 bis 1 % liegen, ist dass der Strom durch ein Netzwerk aus Metallpartikeln fließt. Verbesserungen können möglicherweise dadurch erlangt werden, dass man den Elektrodenabstand weiter verringert, so dass eine Perkolation bereits mit noch weniger Partikeln erreicht wird, oder durch den Einsatz von eindimensionalen Metall-Nanodrähten. Dieses würde zu einer Vergrößerung der Amplitude führen.⁴⁹

Ein weiterer bereits in dieser Arbeit verfolgter Ansatz zur Verbesserung des Signals war die Änderung der Polymermatrix zu weichen Polymeren. Zunächst wurde die Polymermatrix zu einem Elastomer geändert. Hiervon erhoffte man sich einen größeren Effekt, da diese Matrix wesentlich flexibler ist und die Isomerisierung der Moleküle somit einfacher erfolgen können sollte.

Man sieht in der nachfolgenden Abbildung, dass die Wahl eines Elastomers als Matrix der Effektvergrößerung nicht zuträglich war.

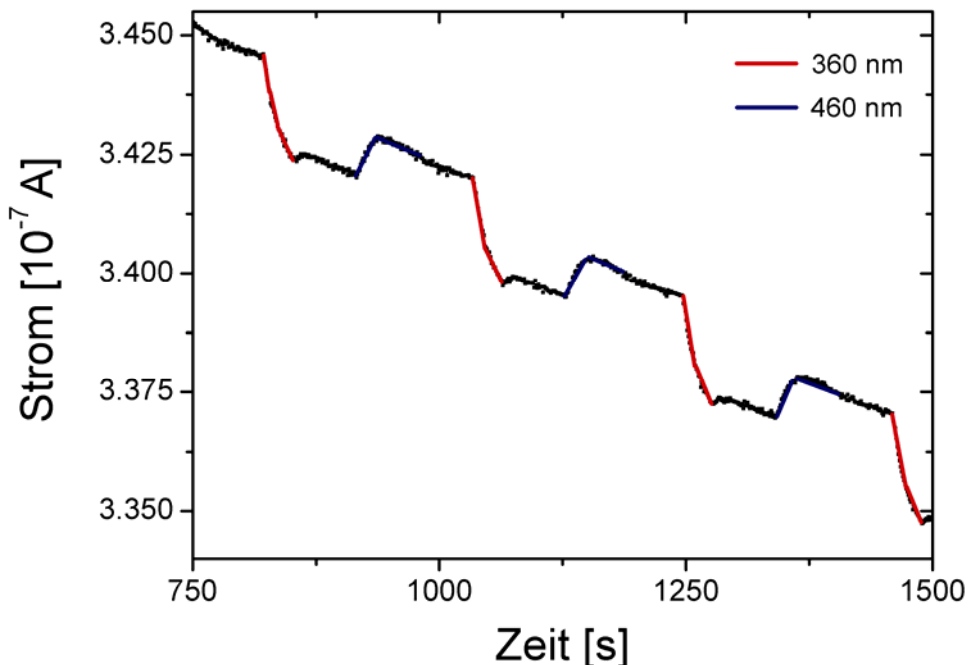


Abbildung 51: Elektro-optisches Schalten der Oberflächenleitfähigkeit einer Probe aus 40 Gew.-% Azobenzolether in PB (2190k) mit Au-Nanopartikeln.

Zusätzlich trat noch das Problem des verstärkten "Drifts" auf, der bei thermoplastischen Polymeren durch thermisches Einbetten der Nanopartikel verringert werden konnte. Hier jedoch befindet sich das Polymer bei Raumtemperatur bereits oberhalb seiner T_g , weshalb

höchstens ein Einfrieren der Matrix von Vorteil gewesen wäre. Dieses wiederum hätte eventuell Probleme mit der Isomerisierung, und Kondensation des Wassers aus der Luft auf der Probe hervorgerufen. Da für eine Umsetzung solcher Experimente eine neue Messapparatur hätte konstruiert werden müssen, wurde dieser Ansatz nicht weiter verfolgt.

7. Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung optisch ansprechbarer Schalter auf Basis von intrinsisch leitfähigen Chromophoren oder unter Verwendung leitfähiger Polymere in Verbindung mit schaltbaren Molekülen ist Gegenstand der jetzigen Forschung.^{6,106}

Schwerpunkt dieser Doktorarbeit war es, ein neues Konzept zur Herstellung photosensitiver Schalter zu entwickeln. Die hier präsentierte Arbeit ist im Rahmen des *Sonderforschungsbereichs 677 – Funktion durch Schalten* entstanden.

Auf Basis von Metall/Polymer-Nanokompositen, die zusätzlich Azobenzolderivate enthalten, wurden Widerstände und Kondensatoren hergestellt, die durch die Bestrahlung mit UV- und sichtbarem Licht reversibel ihre Leitfähigkeit bzw. ihre Kapazität ändern.

Azobenzol ist nicht intrinsisch leitfähig, aber durch den Einfluss von Licht ändert es seine räumliche Ausdehnung und sein Dipolmoment, wenn man es aus dem *trans*-Isomer in das *cis*-Isomer transformiert. Die Eigenschaft, sein Volumen zu ändern, wird für die in dieser Arbeit entstandenen photoschaltbaren Widerstände ausgenutzt.

Die Widerstände wurden durch Spin Coating von Azobenzolether/PMMA-Lösungen (in Toluol) auf Glassubstrate hergestellt. Diese wurden durch eine Maske Kontakte aus Platin oder Gold mittels Kathodenzerstäubung versehen. Dann wurden auf diese Schichten noch fast perkolierte Filme aus Pt- oder Au-Partikeln abgeschieden. Es zeigte sich, dass die Perkolation bei Verwendung von Platin eher einsetzte. Das liegt daran, dass die Platinpartikel stärker mit dem Substrat interagieren als die Goldpartikel. Das führt zu kleineren Diffusionslängen, was eine engere Größenverteilung der Platinpartikel bewirkt. Aus den Messungen zur Bestimmung der Perkolationsschwelle wurde festgestellt, dass der bestimmende Leitungsmechanismus in diesem Bereich durch thermisch aktiviertes Hopping und Tunneln gegeben ist, was sich durch thermische Untersuchungen bestätigte. Die Leitfähigkeit der für die elektro-optischen Messungen verwendeten Proben lag zwischen 1×10^{-8} S und 1×10^{-6} S. Dieser Bereich wurde gewählt, da die Partikel in diesem Bereich dicht genug aneinander liegen, so dass eine Leitfähigkeit durch Tunneln ermöglicht ist. Gleichzeitig ist aufgrund der kleinen Partikelabstände die Möglichkeit gegeben, dass die Volumenänderung der Moleküle durch die Isomerisierung Einfluss auf die Partikelseparation nehmen kann. Dieses würde eine Änderung in der Leitfähigkeit bewirken, da die Tunnelwahrscheinlichkeit exponentiell vom Abstand zwischen den Teilchen abhängt. Bei einem perkolierten Film hätte die Molekül-Isomerisierung keinen Einfluss auf die Leitfähigkeit, da die Volumenänderung nicht

ausreicht, um den Perkolationpfad zu trennen. Durch die Bestrahlung mit UV-Licht wird das von den Molekülen eingenommene Volumen größer. Dieses bewirkt, dass sich die Abstände zwischen den Metallpartikeln ebenfalls vergrößern, was eine Verringerung der Leitfähigkeit durch den Partikelfilm bedingt. Rückgängig gemacht werden kann dieses durch eine Bestrahlung mit blauem Licht, da hierdurch die ursprüngliche Partikelseparation wieder hergestellt wird.

Zusätzlich ergab sich in Bezug auf die elektro-optischen Messungen, dass bei Strömen unter 10^{-8} A (bei 1 V) keine stabilen Schaltungen erreicht werden konnten. Erst oberhalb dieser Leitfähigkeit konnten gute Messergebnisse erzielt werden, bis hin zu Strömen von ca. 10^{-5} A (bei 10 V), da ansonsten die Perkolation zu weit fortgeschritten war und die Moleküle durch ihre Isomerisierung keine genügende Änderung des Abstands der Partikel zueinander bewirken konnten. Die auf diese Weise erzielten Änderungen des Widerstandes lagen konstant bei 0,5 % bis 1 %.

Bedingt ist diese relativ kleine Änderung dadurch, dass die Moleküle durch die Isomerisierung kein drastisch größeres Volumen einnehmen. Dieses konnte durch Messungen des freien Volumens der Proben mit PALS bestätigt werden. Dementsprechend war zu erwarten, dass die Abstände zwischen den Metallpartikeln nicht drastisch, aber dennoch merklich vergrößert bzw. verkleinert werden. Modellexperimente haben gezeigt, dass das Anlegen einer Dehnungsspannung von 0,03 N eine Ausdehnung von ungefähr 0,006 % nach sich zieht. Die Moleküle bewirken durch ihre Isomerisierung zum *cis*-Isomer eine Ausdehnung von etwa 0,003 %. Die gemessenen Effekte durch das elektro-optische Schalten waren zwar nicht besonders groß, was daran liegen kann, dass ein zweidimensionales Netzwerk aus Edelmetall-Partikeln verwendet wurde, wo es viele Verzweigungen und unvollständige Pfade gibt. Dennoch wurden stabilere Signale als mit intrinsisch leitfähigen Molekülen, wie Diarylethenen, wie sie beispielsweise von den Gruppen um van der Molen und Feringa verwendet werden,⁶ verzeichnet.

Die Zeitschrift Nanotechnology hat diesen Ansatz und die bisher erzielten Ergebnisse als interessant und viel versprechend bewertet und zur Veröffentlichung einer Zusammenfassung der erschienenen Publikation aufgefordert. (<http://nanotechweb.org/cws/article/lab/44697>)

Die Kondensatoren wurden auf ähnliche Art hergestellt wie die schaltbaren Widerstände. Hier wurden aber die Azobenzol/PMMA-Lösungen auf die ersten Metallkontakte abgeschieden, die zuvor auf die Substrate aufgetragen wurden. Auf die Polymerfilme wurden dann transparente Metallelektroden (~ 5 nm) aufgebracht um eine Bestrahlung mit Licht zu gewährleisten. Für die Verwendung als photoschaltbarer

Kondensator wurde hauptsächlich die reversible Änderung des Dipolmomentes der Azobenzolderivate und deren Orientierung im elektrischen Feld ausgenutzt. Um die Effekte zu maximieren, wurde versucht, Kondensatoren mit möglichst großen Chromophorkonzentrationen herzustellen. Dieses konnte durch die Verwendung von Azobenzolderivaten mit verzweigten Seitenketten verwirklicht werden.

Die Dipoländerung durch die Bestrahlung mit UV-Licht bewirkte eine deutliche Änderung der Permittivität des Dielektrikums, die sich wiederum in der Veränderung der Kapazität widerspiegelte. Hierbei spielten auch die Molekülkonzentration, die Frequenz und die Temperatur eine Rolle.

Je größer die Molekülkonzentration innerhalb der analysierten Filme war, desto größer war die erreichte Änderung der Kapazität. Der Grund hierfür liegt darin, dass mehrere schaltbare Dipole vorhanden sind und dadurch das E-Feld mehr verstärkt wird. Eine Erhöhung der Frequenz hingegen bewirkt einen gegensätzlichen Effekt da die Verluste größer werden, wie in Kapitel 6.2.3 beschrieben.

Es wurde ein vollständig reversibles Schalten der Kapazität unter dem alternierenden Einfluss von UV- und sichtbarem Licht festgestellt. Die Änderungen in der Kapazität lagen hierbei über 50 %. Wie in Kapitel 6.2.4 gezeigt ist könnte dieses sogar noch erhöht werden, wenn die Messungen bei erhöhter Temperatur, T nahe T_g , und einem angelegten externen elektrischen Feld durchgeführt würden. Die Temperaturerhöhung über T_g bewirkt eine erhöhte Flexibilität der Matrix, da sich die Polymerketten und Moleküle freier bewegen können. Zusätzlich können sich die durch Bestrahlung mit UV-Licht gebildeten, bzw. verstärkten Dipole nun leichter entlang des elektrischen Feldes orientieren, da ihnen mehr freies Volumen zur Verfügung steht. Die Messtemperatur darf allerdings nicht zu hoch oberhalb T_g liegen, da ansonsten das Rückschalten der Moleküle in den thermodynamisch stabileren *trans*-Zustand beschleunigt wird. Wenn gleichzeitig Bestrahlung mit UV-Licht erfolgt, besteht ein konkurrierender Prozess zwischen der Hin- und Rückisomerisierung, wobei die Photoisomerisierung um ca. eine Größenordnung schneller verläuft als die thermische Isomerisierung. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass der Ausgangszustand nach UV-Bestrahlung und Temperaturbehandlung wieder erreicht werden kann. Beide Prozesse sind demnach vollständig reversibel.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass in dieser Doktorarbeit sowohl photoschaltbare Widerstände als auch Kondensatoren entwickelt wurden, die ihre Eigenschaften durch den Einfluss von Licht reversibel ändern. Das Konzept, mit

Azobenzolderivaten zu arbeiten, anstatt intrinsisch leitfähige Moleküle und Polymere zu verwenden, ist aufgegangen.

Da die bisher erzielten Effekte bei den Widerständen jedoch relativ klein waren, soll nun in der Weiterführung des Projektes der Schwerpunkt auf die Verbesserung der elektro-optischen Schalteigenschaften gelegt werden.

Zunächst sollen mit den Nanopartikeln weitere Verbesserungen erzielt werden. Die Stabilität der Komposite kann durch die Minimierung der möglichen Leitungspfade erhöht werden. Dieses kann beispielsweise durch die Verwendung lithographisch hergestellter „nano gaps“, oder durch den Einsatz von nahezu perkolierten Nanodrähten aus Metallpartikeln umgesetzt werden. Des Weiteren sollen andere Chromophore, wie Spiropyrane und Diarylethene, zum Einsatz kommen. Der Vorteil beim Einsatz von Diarylethenen wäre, dass diese Moleküle sich nicht thermisch, sondern nur durch den Einfluss von Licht schalten lassen.

Eine weitere Möglichkeit, die Schalteffizienz der Komposite zu erhöhen, ist die Verwendung von Kohlenstoff-Nanoröhrchen (CNTs) an Stelle von Metall-Nanopartikeln. Die CNTs haben den Vorteil, dass sie nicht sphärisch sind. Durch ihre längliche Form werden niedrigere Füllfaktoren benötigt um die Perkolationsschwelle zu erreichen. Ein Problem hierbei ist die eventuell auftretende Agglomeration, welche man allerdings durch gezielte Funktionalisierung verhindern kann.

Für diese Experimente wurden mit Carboxyl-Gruppen funktionalisierte Mehrwandige-Kohlenstoff-Nanoröhrchen (MWNTs) in einer Polystyrolmatrix verwendet um Filme herzustellen. Nach Auflösen der Polystyrolmatrix, so dass quasi nur ein Netzwerk aus MWNTs blieb, wurde die Azobenzolether-2 enthaltende PMMA-Lösung aufgetragen. Anschließend wurden die elektro-optischen Eigenschaften unter dem Einfluss von UV- und sichtbarem Licht gemessen. Die bisherigen Vorversuche zeigen, dass dieser Ansatz durchaus viel versprechend ist. Exemplarisch ist in Abbildung 52 das elektro-optische Schalten eines solchen Komposits mit Schalteffizienz von ca. 2 % dargestellt. Die durch die Bestrahlung mit Licht erzielten Änderungen der Leitfähigkeit liegen inzwischen bei bis zu 10 %, und damit weit über den mit Metall-Partikeln erzielten Werten.

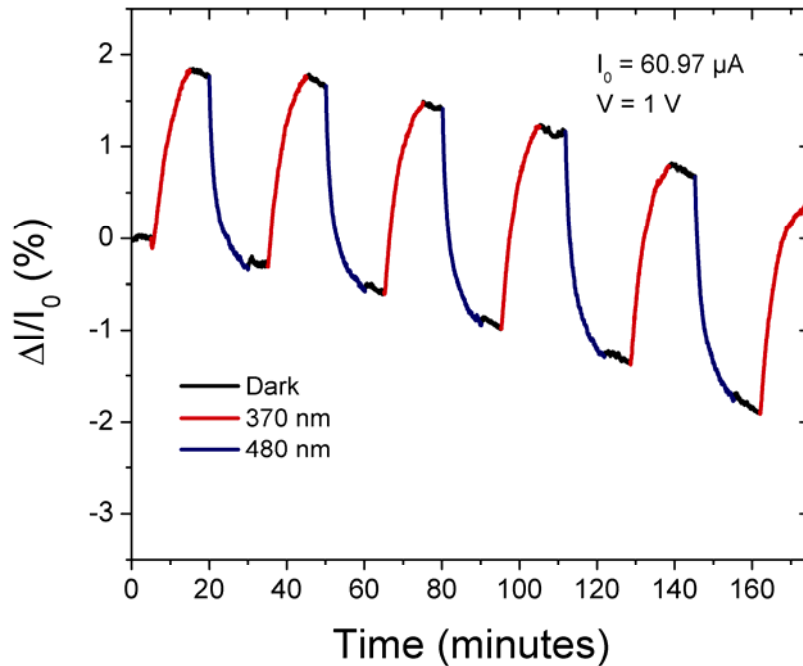


Abbildung 52: Die Leitfähigkeit eines 3 Gew.-% COOH-funktionalisierte MWNT enthaltenden Komposits mit 50 Gew.-% Azobenzolether-2. Die Leitfähigkeit steigt um ca. 2 % unter Einfluss von UV Licht (370 nm, rote Linie), relaxiert zu einer leichten Drift in Dunkelheit und kann durch Verwendung von Licht der Wellenlänge 480 nm (blaue Linie) zurückgeschaltet werden.

Als weitere Möglichkeit die elektro-optischen Schalteffekte der Leitfähigkeit zu erhöhen, kann man den Einsatz von leitfähigen Polymeren, beispielsweise Polyanilin oder Poly (3,4-ethylendioxythiophen) poly(styrolsulfonat) (PEDOT PSS) in Verbindung mit Chromophoren sehen. Hier kann die intrinsische Leitfähigkeit durch die Isomerisierung der Moleküle beeinflusst werden.¹⁰⁶

Eine Möglichkeit, um die messbaren Effekte im Zusammenhang mit der Kapazität noch zu vergrößern, wäre es, Metallpartikel oder Kohlenstoff-Nanoröhrchen in das Dielektrikum einzufügen. Hierdurch könnten auch die Absolutwerte der Kapazität erhöht werden. Zudem könnten dünnere Filme zu größeren Kapazitäten führen, wobei hier aber elektrische Durchschlagsfestigkeit zu beachten ist. Diese gilt es zusätzlich zu untersuchen.

8. Liste der eigenen Publikationen

1. C. Pakula, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, D. Zargarani, R. Herges, F. Faupel, *Nanotechnology*, **2010**, *21*, 465201.
2. C. Pakula, C. Hanisch, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, C. Bornholdt, D. Zargarani, R. Herges, F. Faupel, *Journal of Materials Science*, **2011**, *46*, 2488-2494.
3. V. Zaporojtchenko, C. Pakula, S.W. Basuki, T. Strunskus, D. Zargarani, R. Herges, F. Faupel, *Applied Physics A*, **2011**, *201*, 421-427.
4. S. Harms, K. Rätzke, C. Pakula, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, W. Egger, P. Sperr, F. Faupel, *Polymer Science Polymer Physics B*, **2011**, *49(6)*, 404-408
5. M. Müller, Y. Gonzalez-Garcia, C. Pakula, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel, R. Herges, D. Zargarani, O. M. Magnussen, *Applied Surface Science*, **2011**, *257*, 7719-7726.

Mit unter meiner Anleitung entstandene Arbeiten aus dem AK Materialverbunde:

Ahmed Adel Taha Zayed "Electro-optical properties of gold/platinum polymer nanocomposite films doped with azobenzene-ethers" Master Thesis, 2010.

Sri Wahyuni Basuki "Photo-induced capacitance modulation in chromophore/PMMA blends and DC conductance modulation in MWCNT based resistors" Master Thesis, 2010.

Hannan Jebril Mahammud "Study of electrical and optical effects of spiropyran/Polymer blends with metal nanoparticles" Master Thesis, 2010.

9. Danksagung

Herrn Prof. Dr. Franz Faupel danke ich ganz herzlich, dass ich in seiner Arbeitsgruppe auf diesem interessanten Thema promovieren durfte.

Dr. Vladimir Zaporojtchenko bin ich zutiefst zu Dank verpflichtet. Er hat sehr viel mit mir über die Durchführung der Experimente und auch über die theoretischen Betrachtungsweisen diskutiert und mich dadurch sehr in meiner Arbeit unterstützt. Aber auch bei nicht-wissenschaftlichen Themen stand er mir mit Ratschlägen oder auch einfach nur durch Zuhören zur Seite.

Bei Herrn Dr. Thomas Strunskus möchte ich mich ebenfalls für die konstruktiven Diskussionen über alle die Arbeit betreffenden Themen bedanken. Er hat mir dadurch sehr geholfen.

Prof. Dr. Klaus Rätzke danke ich recht herzlich dafür, dass er mir mein "großer Bruder" war. Er stand mir bei allen Angelegenheiten mit Rat und Tat zur Seite und hatte immer etwas Süßes für mich in seiner Schreibtischschublade.

Prof. Dr. Rainer Adelung und Prof. Dr. Mady Elbahri danke ich ebenfalls für die Unterstützung bei der Diskussion meiner Versuchsdurchführungen und entstandener Ergebnisse.

Dr.-Ing. Christian Hanisch danke ich für die entstandene Freundschaft und die motivierenden Gespräche.

Dipl.-Ing. Stefan Rehders danke ich im speziellen für die Konstruktion der für meine Experimente extra hergestellten Probenhalter und die "Black-Box", und natürlich für die Hilfestellung beim Auftreten technischer Probleme mit dem Sputter Coater, mit dem UV/Vis, oder sonstigen technischen Geräten im Nanokomposit-Labor. Auch Christoph Ochmann danke ich insbesondere für die Hilfe bei technischen Problemen mit den Anlagen, hauptsächlich beim Reparieren des Probenhalters der "Black-Box". Aber ich danke den beiden auch herzlich dafür, dass sie die besten Bürokollegen sind, mit denen man lustige, aber auch ernsthafte Diskussionen erleben kann.

Ebenfalls möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Rainer Kloth für die Hilfe bei Computer- und Elektronikproblemen und für die netten Gespräche bei den Kaffeerunden bedanken.

Dr.-Ing. Sebastian Wille danke ich für das kritische Lesen von Teilen meiner Dissertation und die gemeinsamen Jahre als Bürokollegen und Freunde. Dipl.-Ing. Sören Kaps, Dr.-Ing.

Alexander Bartsch, Dipl.-Phys. Stephan Harms und Dipl.-Phys. Tomislav Hrkac danke ich herzlich für die Freundschaft, die sie mir seit wir uns kennen entgegengebracht haben. Insbesondere für die entspannten Mittagspausen und die aufmunternden Worte. Die gemeinsamen Abende, wenn wieder ein Anlass zum Feiern anstand, oder wir uns einfach mal wieder zum Schnacken getroffen haben.

Dr. Ulrich Schürmann, Dipl.-Phys. Björn Gojdka, Dipl.-Phys. Tilo Peter, Dipl.-Ing. Kerstin Meurisch, M. Sc. Amit Kulkarni, Dr.-Ing. Venkata Sai Kiran Chakravadhanula, Dr.-Ing. Seid Jebriil, Dr.-Ing. Muhammad Qasim Shaik danke ich für die freundschaftliche Atmosphäre, die lustigen Mittagspausen und die gemeinsamen Abende.

M.Sc. Ahmed Al Zayed, M.Sc. Sri Wahyuni Basuki und M.Sc. Hannan Jebriil Mahammud haben durch ihre Probenpräparationen und Messungen im Rahmen ihrer Masterarbeiten zu dieser Arbeit beigetragen. Meinen wissenschaftlichen Hilfskräften M.Sc. Umut Tunca Sanli, M.Sc. Christine Kirchhoff, M.Sc. Daniel Dorow-Gerspach und B.Sc. David Haffner danke ich für die Unterstützung bei der Probenpräparation und auch für die Durchführung einiger Experimente, wie für die Kondensatoren. Des Weiteren danke ich M. Sc. Jan Grolig, B. Sc. Jannis N. Lemke und Justin Jetter für die Programmierung der *LabView* Programme für den elektro-optischen Messtand und die automatische Steuerung des Aufheizens und Abkühlens der Verdampfer im Rahmen ihrer Tätigkeiten als wissenschaftliche Hilfskräfte.

Auch den weiteren Mitgliedern der Arbeitsgruppen *Funktionale Nanomaterialien* (Fnano), *Nanochemistry und Nanoengineering* (Nanochem) und *Materialverbunde* (Matv), die hier nicht namentlich aufgeführt sind, danke ich recht herzlich für das gute Arbeitsklima und die Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit. Der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Rainer Herges danke ich für die Synthese der hier verwendeten Chromophore, insbesondere Dr. Dordaneh Zargarani. Und der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Magnussen danke ich für die Messungen am AFM zur Bestimmung der Oberflächeneffekte vor, während und nach der Photoisomerisierung. Namentlich genannt seien hier Dipl.-Phys. Mathias Müller und Dr. Yaiza Gonzalez-García.

Der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Eckhard Quandt danke ich für das Bereitstellen des Keithley 2400 Sourcemeters und einiger AFM-Messungen, hierbei danke ich insbesondere Dipl.-Ing. Kristina Schlüter, und der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. Lorenz Kienle danke ich für die TEM-Messungen. Christin Szillus danke ich für die vielen gemeinsamen Mittagspausen, lustige Unterhaltungen zwischendurch, aufmunternde Worte, wenn es mal wieder nicht so schnell voran ging wie erhofft.

Bei Dipl.-Chem. Antje Modrow und Dipl.-Chem. Kathrin Wuttig möchte ich mich für die schönen Nachmittage und Abende während des Studiums und der Promotion in den Kieler Campus Suiten und bei den Mädels zuhause bedanken.

Als letztes möchte ich mich aus tiefstem Herzen bei meinen Eltern, meiner Schwester und meinem Freund Knut für die moralische Unterstützung bedanken, die ich während meines Studiums und meiner Promotion und auch sonst in allen Lebenslagen erhalten habe.

10. Abbildungsverzeichnis

- Abbildung 1: Die Strukturformeln der beiden Isomere des Azobenzols. Links ist das *trans*- und rechts das *cis*-Isomer gezeigt.
- Abbildung 2: Vereinfachtes Zustandsdiagramm für Azobenzol. ϵ beschreibt den Extinktionskoeffizienten und ϕ steht für die Quantenausbeute. k steht für die Rate der thermischen Isomerisierung.²⁹
- Abbildung 3: Isomerisierungsmechanismen für Azobenzol.^{nach 23}
- Abbildung 4: Zeitlicher Verlauf des Anteils *cis*-Isomere unter Bestrahlung mit Licht der Wellenlängen 313 nm, 366 nm und 436 nm.²⁵
- Abbildung 5: UV/Vis-Spektren von Azopolymeren mit den verschiedenen Azobenzol-Typen in den Seitenketten. Die Azobenzol-Typ-Seitenkette (pMEA) absorbiert im Wellenlängenbereich um 350 nm, die des Aminoazobenzol-Typs (pMAEA) hat ihr Absorptionsmaximum bei ca. 430 nm und die des Pseudostilben-Typs (pDR1M) bei ungefähr 500 nm.^{nach}
- Abbildung 6: Aufgetragen ist das Volumen gegen die Temperatur von Polymeren in Abhängigkeit von der Abkühlgeschwindigkeit.^{nach 34}
- Abbildung 7: Die verschiedenen Wachstums-Modi für dünne Filme. i) zeigt das layer-by-layer Wachstum (Frank van der Merwe), ii) stellt das Inselwachstum (Volmer-Weber) dar und iii) zeigt Stranski-Krastanov-Wachstum.
- Abbildung 8: Schematische Darstellung der bei der Schichterzeugung ablaufenden Prozesse. A) Physisorption, B) Oberflächendiffusion, C) Desorption / Reflektion, D) Diffusion in das Substratmaterial, E) Chemisorption.
- Abbildung 9: Darstellung eines zweidimensionalen Gitters am Beispiel der Polymerisation von Monomeren mit 4 funktionellen Gruppen. Die "+" bezeichnen besetzte Plätze. (a) entspricht $p < p_c$, (b) entspricht $p \approx p_c$ und (c) bezeichnet den Zustand $p > p_c$.
- Abbildung 10: Schema eines Netzwerkes zwischen zwei Elektroden. Die Punkte stellen die Lücken im Perkulationspfad dar. Die Leitungspfade sind durch eine unterschiedliche Anzahl an Verbindungen in transversaler und longitudinaler Richtung verknüpft, was durch die Koordinationszahl (k) repräsentiert wird.⁴⁹
- Abbildung 11: Das Inverse des kritischen Volumenanteils $1/p_c$ aufgetragen gegen das Achsenverhältnis der Ellipsoide, die in einer Matrix den Perkulationspfad bilden.⁵¹
- Abbildung 12: Veranschaulichung des Poling-Prozesses durch Anlegen eines elektrischen Feldes.
- Abbildung 13: Schwingungen der Elektronen der Metallpartikel, angeregt durch ein elektrisches Feld.
- Abbildung 14: Schematische Darstellung des Aufbaus einer DSC-Anlage.
- Abbildung 15: Schema des Rotationsbeschichtungs-Prozesses.

- Abbildung 16: Schematischer Aufbau der Anordnung der Komponenten und Mechanismus der Kathodenzerstäubung für DC-Sputtern.
- Abbildung 17: Dargestellt sind die Strukturformeln der *trans*- (oben) und *cis*-Konformation (unten) von 4-Hexyl-4'-Octoxy-Azobenzol.
- Abbildung 18: Strukturformeln der *trans*- (oben) und *cis*-Konformation (unten) des Moleküls 4-Hexyl-(4'-propyl-butoxy)-Diazen.
- Abbildung 19: Technische Zeichnung einer ähnlichen Kammer, wie der für die Goldverdampfung verwendeten. [Zeichnung von Stefan Rehders]
- Abbildung 20: Technische Zeichnungen des zur *in-situ* Strommessung beim Aufdampfen (a) und zur elektro-optischen Messung (b) verwendeten Probenhalters.⁷⁰ [Zeichnung von Stefan Rehders]
- Abbildung 21: Technische Zeichnung der durch Drahterudierung hergestellten Masken für die Herstellung der Metallkontakte. [Zeichnung von Stefan Rehders]
- Abbildung 22: Schema des Elektro-Optischen Messstands.
- Abbildung 23: Messaufbau zur Bestimmung der Impedanz unter Erhöhung der Temperatur.
- Abbildung 24: Absorptionsspektren für etwa 40 nm dicke Schichten aus Azobenzolether-1 in Konzentrationen von 10 bis 40 Gew.-% in PMMA (35 kg/mol). Man erkennt, dass sich das Absorptionsverhalten ab einem Gehalt von über 25 Gew.-% Moleküle ändert. Die Absorption wird zunächst geringer und wird dann zu einem Peak mit breiter Flanke zu höheren Wellenlängen.
- Abbildung 25: Konzentrationsabhängigkeit der Absorption, von 50 nm dünnen Filmen bestehend aus 10 bis 40 Gewichtsprozent Azobenzolether-2 enthaltendem PMMA-1. Gezeigt sind die UV/Vis-Absorptionsspektren in einem Wellenlängenbereich von 300 nm bis 700 nm.
- Abbildung 26: Absorptionsintensität für die Moleküle Azobenzolether-1 und Azobenzolether-2 bei Konzentrationen von 10 bis 40 Gewichtsprozent in PMMA-1 und PMMA-2
- Abbildung 27: Zeitabhängigkeit UV-Bestrahlung mit 360 nm Wellenlänge (4 mW/cm²) für 40 Gew.-% Azobenzolether-2 in PMMA-1 (100 nm).
- Abbildung 28: Zeitlicher Verlauf der *cis* → *trans* Isomerisierung bei Bestrahlung mit blauem Licht der Wellenlänge 460 nm (11 mW/cm²) für eine 100 nm dicke Schicht aus 40 Gew.-% Azobenzolether-2 in PMMA-1.
- Abbildung 29: Exemplarisch ist der die zeitliche Änderung der Absorption einer 100 nm dicken 40 Gew.-% Azobenzolether-2 enthaltenden PMMA-2 Matrix bei Bestrahlung mit Licht der Wellenlänge 360 nm (4 mW/cm²) abgebildet.
- Abbildung 30: Zeitabhängigkeit des Übergangs von *trans* zu *cis* für die Wellenlängen 330 nm (schwarz), 350 nm (rot) und 360 nm (blau).
- Abbildung 31: Schematische Darstellung des hier verwendeten Kondensatoraufbaus in Seitenansicht.
- Abbildung 32: Schema des für die Kapazitätsmessungen verwendeten Systems. In orange sind die Moleküle dargestellt (rund = *trans*; oval = *cis*). Grau sind die Elektroden, hellblau ist das Substrat und hellgelb ist die Polymermatrix.

- Abbildung 33: Absorptionsspektrum von Azobenzolether-2 in Chloroform.
- Abbildung 34: Wellenlängenabhängigkeit der Kapazität, dargestellt für eine 1,2 µm dicke 40 Gew.-% Azobenzolether-2 enthaltende PMMA-2 Probe.
- Abbildung 35: Wellenlängenabhängigkeit der relativen Kapazitätsänderung, gemessen bei 500 Hz und 1 V AC für eine 20 Gewichtsprozent Azobenzolether enthaltende PMMA Schicht. Als Referenz galt der Kapazitätswert der unbehandelten Probe.
- Abbildung 36: Vergleich der Absorptionsänderung mit der Änderung der Kapazität. Eine Übereinstimmung ist erkennbar.
- Abbildung 37: Reversibilität und Reproduzierbarkeit der Kapazitätsänderung unter UV- (schwarz, 375 nm; 4,6 mW/cm²) und sichtbarem (rot, 550 nm, 14 mW/cm²) Licht für eine 1,2 µm dicke 40 Gew.-% Azobenzolether/PMMA Schicht.
- Abbildung 38: Langzeitstabilität der Kondensatoren. In schwarz ist der zeitliche Verlauf der Absorptionsänderung gezeigt, in rot der Verlauf der Kapazitätsänderung mit der Zeit.
- Abbildung 39: Frequenzabhängigkeit der Kapazität von reinem PMMA und 40 Gew.-% Azobenzolether enthaltendem PMMA als absolute und normierte Werte.
- Abbildung 40: Frequenzabhängigkeit der Kapazität unter Einfluss von UV-Licht (375 nm) für eine 2µm dicke 40 Gew.-% Azobenzolether/PMMA Schicht, dargestellt für Absolutwerte und normierter Werte.
- Abbildung 41: Die relative Änderung der Kapazität von Proben mit 20 Gew.-% und 40 Gew.-% Azobenzolether in PMMA unter kontinuierlicher UV-Bestrahlung (Labino Handlampe) und angelegtem elektrischen Feld von $7 \cdot 10^5$ V/m. Die Heizrate war für beide Proben 10 °C/min.
- Abbildung 42: Der Einfluss der Temperatur auf die relative Kapazitätsänderung unter angelegtem elektrischen Feld. Gezeigt sind die Kurvenverläufe bei Raumtemperatur und bei 56 °C für 7µm dicke PMMA Filme mit 20 Gew.-% Azobenzolether-Anteil. Eine externe elektrische Gleichspannung von 3 V war während der Experimente angelegt. Zur Beleuchtung wurde die Labino Handlampe verwendet. Die weiteren Parameter für die Kapazitätsmessungen waren 500 Hz und 1 VAC.
- Abbildung 43: Aufladen der Kapazität mittels UV-Licht (Labino Handlampe) und anschließende Temperaturerhöhung, bis die thermische Rückisomerisierung der Azobenzolether-Moleküle bei ca. 58°C eintritt. Ein hystereseartiger Verlauf ist für eine 7 µm dicke 20 Gewichtsprozent Azobenzolether Moleküle enthaltende Schicht gezeigt. Aufheizen über die T_g hinaus und Abkühlen führt die Probe wieder in ihren Ausgangszustand. Die Messung wurde unter anlegen einer äußeren elektrischen Spannung von 3 V DC durchgeführt.
- Abbildung 44: Schemazeichnung des für die Widerstandsmessungen verwendeten Systems. Die linke Abbildung zeigt die Probe im Ausgangszustand nach Präparation. Die mittlere Darstellung zeigt die Probe mit eingebetteten Metall-Nanopartikeln vor Bestrahlung, bzw. nach Rückisomerisierung und die rechte Darstellung zeigt die Probe im mit UV-Licht bestrahlten Zustand.
- Abbildung 45: Perkulationskurve für Gold auf einer 15 Gew.-% Azobenzolether-2 enthaltenden PMMA-3 Schicht. Der Bereich der Perkolation ist deutlich zu

erkennen, er liegt zwischen 10 und 35 s Sputterzeit, was einer abgeschiedenen Menge von 2,6 nm bis 7,2 nm Gold entspricht.

Abbildung 46: Darstellung verschiedener Konzentrationen von AuPd auf einem Kohlefilm. Das linke Bild entspricht dem Zustand $p < p_c$, und das rechte Bild bezeichnet den Zustand $p > p_c$. (Entstanden in Zusammenarbeit mit AG Prof. L. Kienle, Uni Kiel)

Abbildung 47: Ein typischer Verlauf einer Einbettkurve für Platin-Nanopartikel in Polymethylmethacrylat. Zunächst steigt der Strom linear mit der Temperatur an. Ab Erreichen und Überschreiten der Oberflächenglastemperatur des Polymers (hier ca. 60°C) wird die Leitfähigkeit drastisch geringer. Die Temperatur wird für ca. 10 min konstant gehalten und anschließend wird die Probe auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei die Abnahme der Leitfähigkeit ein ähnliches Verhalten zeigt, wie die Aufheizkurve.

Abbildung 48: Stabilisierung der elektrischen Leitfähigkeit einer nominell 2,4 nm dicken Goldschicht durch Erhitzen der Probe auf 90 °C für 5 min.⁷¹

Abbildung 49: Elektro-optisches Schalten der Leitfähigkeit eines 40 Gew.-% Azobenzolether-2/PMMA-2 Komposits mit Pt-Nanopartikeln. (Bestrahlungsdauer war jeweils 50 s, Lampenleistung, siehe Kapitel 5.4)

Abbildung 50: Elektrische Antwort auf das Anlegen verschiedener Zugspannungen, siehe Text.

Abbildung 51: Elektro-optisches Schalten der Oberflächenleitfähigkeit einer Probe aus 40 Gew.-% Azobenzolether in PB (2190k) mit Au-Nanopartikeln.

Abbildung 52: Die Leitfähigkeit eines 3 Gew.-% COOH-funktionalisierte MWNT enthaltenden Komposits mit 50 Gew.-% Azobenzolether-2. Die Leitfähigkeit steigt um ca. 2 % unter Einfluss von UV Licht (370 nm, rote Linie), relaxiert zu einem leichten Drift in Dunkelheit und kann durch Verwendung von Licht der Wellenlänge 480 nm (blaue Linie) zurückgeschaltet werden.

11. Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere an Eides Statt durch meine Unterschrift, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne fremde Hilfe angefertigt habe. Alle Textpassagen, die wörtlich oder dem Sinn nach auf Publikationen oder Vorträge anderer Autoren beruhen, ebenso Zeichnungen, Skizzen und andere bildliche Darstellungen, die nicht von mir stammen, sind als solche kenntlich gemacht. Ich versichere außerdem, dass ich keine andere Literatur, als die hier angegebene verwendet habe.

Diese Arbeit wurde bisher keiner anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und auch als ganzes noch nicht veröffentlicht. Auszüge dieser Arbeit sind in wissenschaftlichen Zeitschriften erschienen, wie der Liste der eigenen Publikationen (Kapitel 8) entnommen werden kann.

Kiel, den 05.10.2011

Name (+ Unterschrift)

12. Literaturverzeichnis

- ¹ E. Kim, Y.-K. Choi, M.-H. Lee *Macromolecules* **1999**, *32*(15), 4855-4860.
- ² M. Irie, T. Fukaminato, T. Sasaki, N. Takami, T. Kawai *Nature* **2002**, *420*(6917), 759-760.
- ³ T. Fukaminato, T. Sasaki, T. Kawai, N. Tamai, M. Irie *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*(45), 14843-14849.
- ⁴ K. Uchida, N. Izumi, S. Sukata, Y. Kojima, S. Nakamura, M. Irie *Angewandte Chemie Internationale Edition* **2006**, *45*(39), 6470-6473.
- ⁵ S. M. Aldoshin *Russian Chemical Bulletin, International Edition* **2008**, *57*(4), 718-735.
- ⁶ S. J. van der Molen, J. Liao, T. Kudernac, J. S. Agustsson, L. Bernard, M. Calame, B. J. van Wees, B. L. Feringa, C. Schönenberger *Nano Letters* **2009**, *9*(1), 76-80.
- ⁷ N. Katsonis, M. Lubomska, M. M. Pollard, B. L. Feringa, P. Rudolf *Progress in Surface Science* **2007**, *82*(7-8), 407-434.
- ⁸ T. Tsujioka, M. Irie *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **2007**, *11*(1), 1-14.
- ⁹ Y. Yu, M. Nakano, T. Ikeda *Nature* **2003**, *425*, 145.
- ¹⁰ T. Ikeda, M. Nakano, Y. Yu, O. Tsutsumi, A. Kanazawa *Advanced Materials* **2003**, *15*(3), 201-205.
- ¹¹ M. Irie *Proceedings of the Japan Academy Series B* **2010**, *86*(5), 472-483.
- ¹² D. Roy, J. N. Cambre, B. S. Sumerlin *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*(1-2), 278-301.
- ¹³ A. Aviram, M. A. Ratner *Chemical Physics Letters* **1974**, *29*(2), 277-283.
- ¹⁴ H. Song, M. A. Reed, T. Lee *Advanced Materials* **2011**, *23*(14), 1583-1608.
- ¹⁵ P. A. Sullivan, L. R. Dalton *Accounts of Chemical Research* **2010**, *43*(1), 10-18.
- ¹⁶ M. Irie *Chemical Reviews* **2000**, *100*(5).
- ¹⁷ H. Rau *Angewandte Chemie* **1973**, *85*(6), 248-258.
- ¹⁸ M. Ueda, H.-B. Kim, T. Ikeda, K. Ichimura *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, 1229-1233.
- ¹⁹ C. Barrett, A. Natansohn, P. Rochon *Chemistry of Materials* **1995**, *7*, 899-903.

- 20 J. J. De Lange, J. M. Robertson, I. Woodward *Proceedings of the Royal Society, Section A* **1939**, 171(946), 398-410.
- 21 Y.-Q. Shen, H. Rau *Macromolecules* **1991**, 192, 945-957.
- 22 E. W.-G. Diau *Journal of Physical Chemistry A* **2004**, 108, 950-956.
- 23 S. Xie, A. Natansohn, P. Rochon *Chemistry of Materials* **1993**, 5, 403-411.
- 24 G. Zimmerman, L.-Y. Chow, U.-J. Paik *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80 (14), 3528-3531.
- 25 H. Rau, Z. Sekkat *Photoreactive Organic Thin Films* **2002**, Wiley.
- 26 M.-S. Ho, A. Natansohn, C. Barrett, P. Rochon *Canadian Journal of Chemistry* **1995**, 10(11), 1773-1778.
- 27 N. K. Viswanathan, D. Y. Kim, S. Bian, J. Williams, W. Liu, L. Li, L. Samuelson, J. Kumar, S. K. Tripathy *Journal of Materials Chemistry* **1999**, 9, 1941-1955.
- 28 J. A. Delaire, K. Nakatani *Chemical Reviews* **2000**, 100, 1817-1845.
- 29 K. G. Yager, C. J. Barrett *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, 182, 250-261.
- 30 K. Sakamoto, K. Usami, M. Kikegawa, S. Ushioda *Journal of Applied Physics* **2003**, 93 (2), 1039-1043.
- 31 T. A. Osswald, G. Menges, *Materials Science of Polymers for Engineers*, Chapter 1, Carl Hanser Verlag, Munich, **1996**.
- 32 J. M. G. Cowie, V. Arrighi, *Polymers: Chemistry and Physics of modern Materials*, 3rd edition, CRC Press, Boca Raton, **2007**.
- 33 G. W. Ehrenstein *Polymer-Werkstoffe, Struktur - Eigenschaften - Anwendung* **1999**, Hanser-Verlag.
- 34 R. J. Young, P. A. Lovell *Introduction to Polymers, 2nd edition*, **1996**, Chapman and Hall.
- 35 J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J. R. Stevens, J. R. Dutcher *Physical Review Letters* **1996**, 77(10), 2002-2005.
- 36 A. M. Mayes *Macromolecules* **1994**, 24, 3114-3115.
- 37 G. Menges *Werkstoffkunde Kunststoffe*, **1990**, Hanser.
- 38 P. R. Couchman, F. E. Karasz *Journal of the American Chemical Society* **1978**, 11(1), 117-119.
- 39 P. R. Couchman *Physics Letters* **1979**, 70A(2), 155-157.

- 40 L. Andruzzi, A. Altomare, F. Ciardelli, R. Solaro, S. Hvilsted, P. S. Ramanujam *Macromolecules* **1999**, 32(2), 448-454.
- 41 C. R. Carlen, D. J. McGee *Optics Communications* **1998**, 152(4-6), 342-346.
- 42 D. L. Smith *Thin-Film Deposition - Principles and Practice* **1995**, McGraw-Hill.
- 43 R. D. Deshmukh, R. J. Composto *Langmuir* **2007**, 23, 13169-13173.
- 44 V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, F. Faupel *Macromolecules* **2001**, 34(5), 1125-1127.
- 45 V. M. Rudoy, O. V. Dement'eva, I. V. Yaminskii, V. M. Sukhov, M. E. Kartseva, V. A. Ogarev *Colloid Journal* **2002**, 64(6), 746-754.
- 46 K. Dolgner, Dissertation, *Gezieltes Design von Edelmetall-Polycarbonat-Grenzflächen durch Einbetten von metallischen Nanopartikeln*, Kiel, **2008**.
- 47 D. Stauffer, A. Aharony *Perkolationstheorie - eine Einführung* **1995**, VCH Verlag Weinheim.
- 48 S. W. Broadbent, J. M. Hammersley *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* **1957**, 53, 629-641.
- 49 T. Kiefer, G. Villanueva, J. Brugger *Design and Optimization of Nanogap Array Sensors* **2008**, Proceeding of Eurosensors XXII, Dresden, Germany.
- 50 J. W. Essam *Reports on Progress in Physics* **1980**, 43, 833-912.
- 51 E. J. Garboczi, K. A. Dnyder, J. F. Douglas und M. F. Thorpe *Physical Review E* **1995**, 52(11), 819-828.
- 52 U. Schürmann, W. Hartung, H. Takele, V. Zaporozhchenko, F. Faupel *Nanotechnology* **2005**, 16(8), 1078-1082.
- 53 C. A. Neugebauer, M. B. Webb *Journal of Applied Physics* **1962**, 33(1), 74-83.
- 54 J. G. Swanson, D. S. Campbell, J. C. Anderson *Thin Solid Films* **1967**, 1(5), 325-342.
- 55 A. Heilmann *Polymer Films with Embedded Metal Nanoparticles* **2003**, Springer Verlag, Berlin.
- 56 S. Panteny, R. Stevens, C. R. Bowen *Ferroelectrics* **2005**, 319, 199-208.
- 57 H. Lindner *Physik für Ingenieure*, 16., verbesserte Auflage **2003**, Fachbuchverlag Leipzig, München.
- 58 K. Berdel, J. G. Rivas, P. H. Bolívar, P. de Maagt, H. Kurz *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques* **2005**, 53(4), 1266-1271.
- 59 I. Muzikante, E. Fonavs, L. Brehmer, B. Stiller *Advances in Colloid and Interface Science* **2005**, 116, 133-141.

- 60 C. Fiorini, J. –M. Nunzi, F. Charra, and P. Raimond, *Photosensitive Optical Materials and Devices*, Mark P. Andrews, ed. *Proceedings SPIE* **1997**, 2998, 286-274.
- 61 D. Lu, H. Zhang, J. A. Gordon, M. Fallahi *Electronic Letters* **2004**, 40(16).
- 62 J. A. Delaire, Y. Atassi, I. Maltey, K. Nakatani *Pure Applied Optics* **1996**, 5, 529-540.
- 63 Y. Atassi, J. Chauvin, J. A. Delaire, J.-F. Delois, I. Fanton-Maltey, K. Nakatani *Pure & Applied Chemistry* **1998**, 70(11), 2157 - 2166.
- 64 H. Knoll *CRC Handbook of Organic Photochemistry and Photobiology 2nd edition*, **2004**, Leipzig.
- 65 U. Schürmann, Dissertation, *Eigenschaften von Polymer-Silber-Nanokompositen hergestellt durch Co-Sputtern*, **2006**, Kiel.
- 66 U. Kreibig, M. Vollmer *Optical Properties of Metal Clusters* **1995**, Springer Verlag , Berlin.
- 67 J. J. Mock, M. Barbic, D. R. Smith, D. A. Schultz, S. Schultz *Journal of Chemical Physics* **2002**, 116(15), 6755-6759.
- 68 C. J. Orendorff, T. K. Sau, C. J. Murphy *Small* **2006**, 2(5), 636-639.
- 69 J. J. Mock, R. T. Hill, A. Degiron, S. Zauscher, A. Chilkoti, D. R. Smith *Nano Letters* **2008**, 8(8), 2245-2252.
- 70 K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, 107(3), 668-677.
- 71 M. Schnell, Dissertation, *Phasenverhalten von Polyethylen in Mischsystemen*, Mainz, **2003**.
- 72 K. Norrmann, A. Ghanbari-Siahkali and N. B. Larsen *Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section C*, **2005**, 101, 174-201.
- 73 D. W. Schubert, T. Dunkel *Materials Research Innovations* **2003**, 7, 314-421.
- 74 B. T. Chen *Polymer Engineering and Science* **1983**, 23(7), 399-403.
- 75 D. Meyerhofer *Journal of Applied Physics* **1978**, 49(7), 3993-3997.
- 76 S. Wille, Diplomarbeit, *Wachstumsuntersuchungen und Methodenentwicklung zur Leitfähigkeitsmessung von PTCDA*, Kiel, **2004**.
- 77 C. Bornholdt, Dissertation, *Ligandgetriebener lichtinduzierter Spin-Crossover in Einzelmolekülen bei Raumtemperatur*, Kiel, **2008**.
- 78 Sycon, *User Manual STM-100/MF Thickness/Rate Monitor*, Sycon Instruments, **1997**, New York.

- 79 C. Pakula, Diplomarbeit, *Untersuchung der elektro-optischen Eigenschaften chromophorhaltiger Metall/Polymer-Nanokomposite*, Kiel, **2008**.
- 80 C. Hanisch, Dissertation, *Polymer-Metall-Nanokomposite nahe der Perkolationschwelle für sensorische Anwendungen*, Kiel, **2009**.
- 81 C. Pakula, C. Hanisch, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, C. Bornholdt, D. Zargarani, R. Herges und F. Faupel *Journal of Materials Science* **2011**, 46(8), 2488-2494.
- 82 K. Tawa, K. Kamada, T. Sakaguchi, K. Ohta *Polymer* **2000**, 41(9), 3235-3242.
- 83 J. Guo, J. Si, G. Qian, J. Zu, J. Qiu, M. Wang, K. Hirao *Journal of Physics: Condensed Matter* **2006**, 18, 5739-5744.
- 84 T. Xu, G. Chen, C. Zhang, Z. Hao, X. Xu, J. Tian *Optical Materials* **2008**, 30(9), 1349-1354.
- 85 H. Yamaguchi and H. Nakanishi *Sensors and Actuators B* **1993**, 13-14, 376-379.
- 86 C. S. Paik, H. Morawetz *Macromolecules* **1972**, 5(2), 171-177.
- 87 J. Erichsen, J. Kanzow, U. Schürmann, K. Dolgner, K. Günther-Schade, , T. Strunskus, V. Zaporojtchenko, F. Faupel *Macromolecules* **2004**, 37(5), 1831-1838.
- 88 H. Yamaguchi and H. Nakanishi *Biochimica et Biophysica Acta* **1993**, 1148, 179-184.
- 89 Sri Wahyuni Basuki, *Master Thesis, Photo-induced capacitance modulation in chromophore/PMMA blends and DC conductance modulation in MWCNT based resistors*, **2010**, Kiel.
- 90 D. Lei, J. Runt, A. Safari, R. E. Newnham *Macromolecules* **1987**, 20, 1797.
- 91 I.M. Kalogeras, E. R. Neagu, A. Vassilikou-Dova *Macromolecules* **2004**, 37, 1042.
- 92 D. Luo, L. Deng *Applied Physics Letters* **2006**, 88, 181104.
- 93 H. Sakai, H. Murata, M. Murakami, K. Ohkubo, S. Fukuzumi *Applied Physics Letters* **2009**, 95(25), 252901.
- 94 J.-G. Hyun, S.-D. Cho, K.-W. Paik *Journal of Electronic Materials* **2005**, 34(9), 1264-1269.
- 95 S. Yu. Grebenkin and B.V. Bol'shakov *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2006**, 184, 155-162.
- 96 Z. Sekkat and M. Dumont *Applied Physics B* **1992**, 54(5), 486-489.
- 97 A. Kozanecka-Szmigiel, K. Switkowski, B. Pura, E. Schab-Balcerzak, M. Siwy *Photonics Letters of Poland* **2009**, 1(4), 181-183.
- 98 R. Asmatulu, B. Geist, W. B. Spillman jr, R. O. Claus *Smart Materials and Structures* **2005**, 14, 1493-1500.

- ⁹⁹ D. Dulić, S. J. van der Molen, T. Kudernac, H. T. Jonkman, J. J. D. de Jong, T. N. Bowden, J. van Esch, B. L. Feringa, B. J. van Wees *Physical Review Letters* **2003**, *91(20)*, 207402.
- ¹⁰⁰ C. Hanisch, A. Kulkarni, V. Zaporojtchenko, F. Faupel *Journal of Physics: Conference Series* **2008**, *100(5)*, 052043.
- ¹⁰¹ C. Hanisch, N. Ni, A. Kulkarni, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel *Journal of Materials Science* **2011**, *46(2)*, 438-445.
- ¹⁰² J. G. Victor, J. M. Torkelson *Macromolecules* **1987**, *20(9)*, 2241-2250.
- ¹⁰³ S. Harms, K. Rätzke, C. Pakula, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, W. Egger, P. Sperr, F. Faupel *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics* **2011**, *49(6)*, 404-408.
- ¹⁰⁴ C. Pakula, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, D. Zargarani, R. Herges, F. Faupel *Nanotechnology* **2010**, *21(46)*, 465201.
- ¹⁰⁵ M. Müller, Y. Gonzalez-Garcia, C. Pakula, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, F. Faupel, R. Herges, D. Zargarani, O. M. Magnussen *Applied Surface Science* **2011**, *257(17)*, 7719-7726.
- ¹⁰⁶ X. Guo, D. Zhang, G. Yu, M. Wan, J. Li, Y. Liu, D. Zhu *Advanced Materials* **2004**, *16(7)*, 636-640.