

**Freies Volumen an
Polymer-Dünnschichten,
Polymer-Festkörper-Grenzflächen
und Polymer-Nanokompositen**

Dissertation

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

Stephan Harms

Kiel

2011

1. Gutachter: Prof. Dr. Klaus Rätzke
2. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Adelung

Datum der mündlichen Prüfung: 6. März 2012

Für Friederike

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	iii
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	5
2.1 Polymere	5
2.1.1 Einführung	5
2.1.2 Molekulargewicht	6
2.1.3 Der Glasübergang	7
2.1.4 Freies Volumen	8
2.1.4.1 Relatives freies Volumen	10
2.1.4.2 Freies Volumen nach Simha und Boyer	11
2.1.4.3 Williams-Landell-Ferry Gleichung	12
2.2 Polymer/Festkörper-Grenzflächen	13
2.2.1 Polymer-Nanokomposite	13
2.2.2 Interphase	13
2.2.3 Grenzflächen	14
2.3 Positronen-Annihilations-Spektroskopie	16
2.3.1 Positronen und Positronium	16
2.3.2 Das Element Positronium	16
2.3.3 Erzeugung von Positronen	17
2.3.4 Positronen in Materie	18
2.3.4.1 Pick-Off-Annihilation	18
2.3.4.2 Thermalisierung	19
2.3.4.3 Mittlere Implantationstiefe	19

2.3.4.4	Makhov'sches Implantationsprofil	20
2.3.4.5	Diffusion und Trapping	20
2.3.4.6	Positronen an der Oberfläche von Proben	22
2.3.5	Tao-Eldrup-Modell	23
2.4	Stand der Literatur	25
2.4.1	Glasübergangstemperatur dünner Filme	25
2.4.2	Kettendynamik dünner Polymerfilme	27
2.4.3	Molekulardynamik-Simulationen	29
2.4.4	Nanokomposite	29
3	Experimentelle Methoden	33
3.1	Positronen-Spektroskopie	33
3.1.1	Konventionelle Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie	33
3.1.2	Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie mit moderierten Positronen	36
3.1.3	Lebenszeit-Spektrenauswertung	39
3.1.3.1	Diskrete Spektrenauswertung	39
3.1.3.2	Kontinuierliche Spektrenauswertung	40
3.1.3.3	Bewertung von Fits	42
3.1.4	Behandlung von Mehrschichtsystemen	42
3.1.5	Doppler-Spektroskopie	46
3.1.5.1	Experimentelle Anforderungen	47
3.1.5.2	Auswertung von Doppler-Spektren	48
3.2	Probenpräparation	50
3.2.1	Thermisches Aufdampfen	50
3.2.2	Rotationsbeschichten	52
3.2.3	Filmgießen	53
3.3	Probencharakterisierung	54
3.3.1	Dynamische Differenzkalorimetrie	54
3.3.2	Profilometrie	55
3.3.3	Röntgenreflektrometrie	55

4	Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten	59
4.1	Freies Volumen von Hydrogel-Dünnschichten	59
4.1.1	Schichtdickenabhängiges Schwellen	60
4.1.2	Positronen-Strahl Messungen	62
4.1.3	Resultate und Diskussion	62
4.1.4	Zusammenfassung	64
4.2	Freies Volumen beim Schalten von PMMA-Azobenzol-Filmen . . .	66
4.2.1	Optisches Schalten von Chromophoren	66
4.2.2	Positronen-Strahl Messungen	69
4.2.3	Resultate und Diskussion	69
4.2.4	Zusammenfassung	73
4.3	Alterung und freies Volumen von PIM-1-Filmen	74
4.3.1	Alterung von Membranpolymeren	74
4.3.2	Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIM)	75
4.3.3	Freies Volumen von PIM-1-Filmen	75
4.3.3.1	Spektrenauswertung	77
4.3.4	Resultate und Diskussion	77
4.3.5	Diffusion des freien Volumens in dünnen Filmen	80
4.3.6	Zusammenfassung	82
5	Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen	85
5.1	Teflon AF/Silicium-Grenzfläche	86
5.1.1	Probenpräparation	87
5.1.1.1	Thermisches Aufdampfen	88
5.1.1.2	Rotationsbeschichtung	89
5.1.2	Lebenszeit-Spektroskopie	90
5.1.2.1	Spektrenauswertung	90
5.1.3	Ergebnisse	91
5.1.3.1	Aufgedampftes Teflon AF	91
5.1.3.2	Modellierung des Intensitätsprofils	92
5.1.4	Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie	93
5.1.4.1	Modellierung mittels VEPFit	95
5.1.4.2	Aufgeschleudertes Teflon AF	96

5.1.4.3	Einfluss des nativen Siliciumoxids	98
5.1.5	Diskussion	98
5.1.6	Zusammenfassung	101
5.2	Polybutadien/Silicium-Grenzfläche	102
5.2.1	Polybutadien (PB)	102
5.2.2	Lebenszeitspektroskopie an Polybutadien	102
5.2.2.1	Temperaturabhängige Lebenszeiten von Bulk-PB	103
5.2.2.2	Referenzmessungen oberhalb der Knie-Temperatur	104
5.2.2.3	Polybutadien/Silicium-Grenzfläche	106
5.2.3	Zusammenfassung und Diskussion	107
5.3	Polystyrol/Silicium-Grenzfläche	109
5.3.1	PALS Tiefenprofile	109
5.3.2	Resultate und Diskussion	110
5.3.3	Zusammenfassung	111
6	Freies Volumen in Polymer-Nanokompositen	113
6.1	Poly(ethylen-alt-Propylen)/SiO ₂ -Nanokomposite	113
6.1.1	Probenpräparation	114
6.1.2	Elementaranalyse	115
6.1.3	DSC	115
6.1.4	PALS	115
6.1.5	Resultate und Diskussion	116
6.1.5.1	Elementaranalyse	116
6.1.5.2	DSC	116
6.1.5.3	PALS	118
6.1.6	Zusammenfassung	122
7	Zusammenfassung und Ausblick	125
	Literaturverzeichnis	129
	Publikationen	157

A	Epoxid-Silica-Nanokomposite	159
	Untersuchte Proben	159
	Lebenszeit-Spektroskopie	160
	Resultate	161
	Aufteilung der o-Ps-Lebenszeit	162
	Fazit	163
B	Positronen-Implantation in Schichtsystemen	165
	Polystyrol/Gold-Grenzfläche	166
	Positronenstrahl Messungen	166
	Spektrenauswertung	168
	Geant4-Simulationen	169
	Implantationsprofil	171
	Rückstreuung von Positronen	171
	Implantation in einzelne Probenschichten	174
	Fazit	174
C	Freie-Volumen-Messungen an Bioklebstoffen	175
	Untersuchte Proben	176
	Positronenstrahl Messungen	176
	Vergleich mit publizierten Messungen	177
	Fazit	178
	Danksagung	179

Kapitel 1

Einleitung

Polymerwerkstoffe zeichnen sich durch geringes spezifisches Gewicht, einfache Verarbeitungsmöglichkeiten und geringe Rohstoffpreise aus. Im Vergleich zu Metallen und keramischen Werkstoffen haben Polymere durch ihr niedriges Elastizitätsmodul und ihre geringe Zugfestigkeit für viele Anwendungen wesentliche Nachteile. Diese Eigenschaften lassen sich jedoch durch die Zugabe von Füllstoffen beeinflussen, wodurch Polymerkomposite mit verbessertem Verhalten entstehen. Auf diese Weise lassen sich nicht nur die mechanischen, sondern auch die optischen und elektrischen Eigenschaften des Materials verändern.

Von einem Nanokomposit wird gesprochen, sobald Füllstoffe eingesetzt werden, deren Abmessungen geringer als 100 nm sind. Die große Oberfläche, oft in Kombination mit einem hohen Aspektverhältnis $a = l/d$, führt dazu, dass bereits geringe Konzentrationen der Nanopartikel von wenigen Gewichtsprozenten die Eigenschaften des Nanokomposits wesentlich beeinflussen. Der Bereich des Polymers um die Nanopartikel, der im Vergleich zum Bulk veränderte Eigenschaften besitzt, wird als Interphase bezeichnet und ist für das veränderte Verhalten von Nanokompositen im Vergleich zu Mikrokompositen verantwortlich. Wie wichtig die Berücksichtigung der Interphase ist, macht folgendes Beispiel deutlich: Ein Nanokomposit mit 15 vol% sphärischer Nanopartikel, $d = 15$ nm, und einer Breite der Interphase von 5 nm ergibt einen Volumenanteil der Interphase von 54%. Somit werden die Gesamteigenschaften des Komposits maßgeblich von den Interphaseeigenschaften geprägt. Durch den gezielten Einsatz von Nanofüllstoffen können Materialien mit neuartigen Eigenschaften hergestellt werden.

1. Einleitung

Da in einem Nanokomposit der Bereich der Interphase mit experimentellen Methoden oft nur schwer vom Bulk-Polymer zu trennen ist, werden zur Untersuchung der Interphaseeigenschaften dünne Polymerfilme verwendet. Bei diesen Filmen wird davon ausgegangen, dass sich an der Grenzfläche zum Substrat ebenfalls eine Interphase bildet, in der die gleichen Eigenschaften wie in einem Nanokomposit aus gleichem Polymer und Füllstoff vorliegen. Die planare Probengeometrie ermöglicht die Untersuchung der Probe mit einer Reihe von Methoden, die zur direkten Untersuchung von Nanokompositen nicht geeignet sind.

Eine für Polymere wichtige Eigenschaft ist das freie Volumen. Es handelt sich dabei um das unbesetzte Volumen zwischen den Polymerketten, das eine Voraussetzung für die Kettenmobilität in Polymeren ist. Das freie Volumen hat Einfluss auf die Viskosität, Elastizität, Diffusion und physikalische Alterung von Polymeren.

Zur Messung des freien Volumens hat sich die Positronen-Annihilations-Lebenszeitspektroskopie (PALS) etabliert. Bei dieser Methode wird das Positron als Sonde für die Lochgrößen des freien Volumens eingesetzt. Die Eindringtiefe des Positrons in Materie ist dabei abhängig von seiner kinetischen Energie. Durch Messungen am moderierten Positronenstrahl, wie sie am Forschungsreaktor München (FRM) II möglich sind, können tiefenaufgelöste Messungen des freien Volumens an dünnen Filmen durchgeführt werden.

In dieser Arbeit wird die Verteilung des freien Volumens an der Polymer/Festkörper-Grenzfläche untersucht sowie das freie Volumen in verschiedenen Polymerdünnfilmen. In Kapitel 4 werden dazu Messungen an dünnen Hydrogel-, Azobenzol-PMMA-Filmen sowie PIM-1-Membranfilmen vorgestellt. Diese Untersuchungen machen die vielfältige Einsatzmöglichkeit der Positronen-Strahltechnik deutlich.

In Kapitel 5 wird anschließend für verschiedene Polymer/Festkörper-Kombinationen überprüft, ob eine Änderung des freien Volumens in der Interphase auftritt, wie stark diese Änderung des freien Volumens ausgeprägt ist und wie weit die Interphase ausgedehnt ist.

Um die Leistungsfähigkeit der Methode zur Untersuchung der Interphase zu bestimmen, wurde als Modellsystem auf Silicium aufgedampftes Teflon AF verwendet. Durch die gewählte Präparationsmethode konnte dafür gesorgt werden, dass die Polymerketten keine Möglichkeiten zum Relaxieren haben und sich daher

keine ausgedehnte Interphase ausbilden kann. Zum Vergleich wurden Proben mit aufgeschleudertem Teflon AF untersucht, in denen sich eine Interphase ausbilden kann, die geringeres freies Volumen als das Bulk-Polymer besitzt.

Weitere Untersuchungen der Interphase werden für die Polybutadien/Silicium-Grenzfläche sowie für die Polystyrol/Silicium-Grenzfläche durchgeführt. Auch diese Systeme zeigen eine Interphase, die im Vergleich zum Bulk-Polymer eine geringere Lebenszeit aufweist.

Als Ergänzung zu den Positronenstrahlungsmessungen wurde die Eignung der konventionellen PALS-Technik zur Untersuchung von Nanokompositen überprüft. Dabei wurde ein Poly(ethylen-alt-Propylen)/SiO₂-Nanokomposit verwendet, für das aus Neutronenstrahlexperimenten bekannt ist, dass keine ausgedehnte Interphase vorliegt. Die in Kapitel 6 vorgestellten Messungen zeigen, dass die Ausdiffusion von Positronen einen großen Einfluss auf die Ergebnisse der Messung haben.

Die vorliegende Arbeit zeigt, dass die Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie, insbesondere tiefenaufgelöste Messungen am Positronenstrahl, eine hervorragende Methode ist, um das freie Volumen in der Interphase zu bestimmen. Die gewonnenen Ergebnisse können dazu beitragen, ein tieferes Verständnis der Eigenschaften von Nanokompositen zu erlangen.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Polymere

2.1.1 Einführung

Ein Polymer besteht aus Molekülbausteinen (Monomeren), die zu einer kettenförmigen Struktur verbunden sind. Die einzelnen Ketten werden auch als Makromoleküle bezeichnet. Die Bindung innerhalb der Ketten erfolgt typischerweise über kovalente Bindung. Wenn die Monomere alle gleichartig sind, so spricht man von einem Homopolymer. Sind verschiedene Typen von Monomeren beteiligt, so handelt es sich um ein Copolymer [1].

Die einzelnen Polymerketten können einen verschieden starken Verzweigungsgrad aufweisen wie in Abb. 2.1 dargestellt. Die physikalischen Eigenschaften sind hiervon stark abhängig, so dass sich Polymere in die Klassen Thermoplaste, Elastomere und Duroplaste einteilen lassen [2]:

- **Thermoplaste:** Thermoplaste sind nicht oder nur schwach vernetzte Polymere, die oft in teilkristalliner Form vorliegen [3]. Amorphe Thermoplaste werden im Bereich der Glasübergangstemperatur weich. Sie verhalten sich in diesem Temperaturbereich gummielastisch. Kristalline Thermoplaste verlieren ihre Festigkeit erst, nachdem ihre Kristalle geschmolzen sind. Deren Schmelzbereich liegt meist oberhalb der Glasübergangstemperatur des Polymers. Thermoplaste lassen sich durch Erwärmen oberhalb ihrer Schmelztemperatur verformen. Aus dieser Eigenschaft leitet sich ihre Bezeichnung ab.

2. Grundlagen

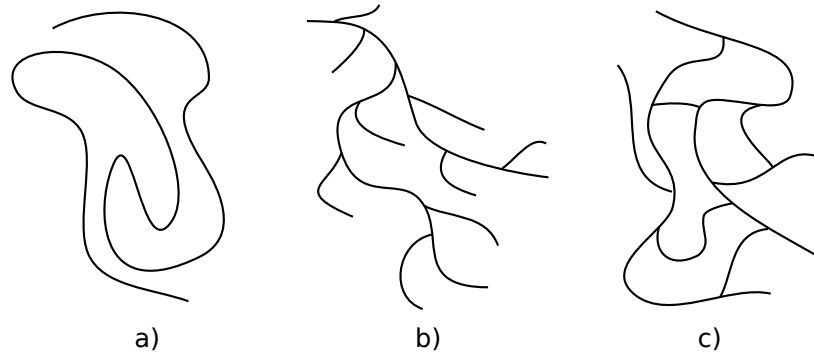


Abbildung 2.1: Schematisches Modell für a) lineare, b) verzweigte und c) vernetzte Makromoleküle

- **Elastomere:** Im Gegensatz zu Thermoplasten sind die Molekülketten der Elastomere weitmaschig vernetzt. Dies führt dazu, dass sie oberhalb ihrer Glasübergangstemperatur nicht viskos fließen, sondern ein elastisches Verhalten zeigen. Für die Elastizität eines Polymers ist es außerdem erforderlich, dass es nicht kristallisiert sondern in amorpher Form vorliegt.
- **Duroplaste:** Die Vernetzung eines Duroplasts ist wesentlich engmaschiger als bei einem Elastomer. Die Glasübergangstemperatur eines Duroplasts liegt definitionsgemäß oberhalb von 50 °C. Die engmaschige Vernetzung führt dazu, dass Duroplaste nicht quellen und beständig gegen Lösungsmittel sind.

2.1.2 Molekulargewicht

Viele Eigenschaften eines Polymers hängen neben dessen Verzweigungsgrad auch von der Länge bzw. dem Gewicht M_w der Polymerketten und dessen Gewichtsverteilung ab. Ein Beispiel dafür ist die Molekulargewichtsabhängigkeit der Viskosität die sich bei der Herstellung von Polymerfilmen mittels Rotationsbeschichten (Abschnitt 3.2.2) bemerkbar macht [4].

Zur Charakterisierung eines Polymers wird neben dem Molekulargewicht meist der Verhältnis des massengewichteten mittleren Molekulargewichtes \overline{M}_w zu dessen Zahlenmittelwert \overline{M}_n angegeben. Abhängig vom Polymerisationsmechanismus weicht dieser Wert zum Teil deutlich von einer scharfen Molekulargewichts-

verteilung ($\overline{M}_w/\overline{M}_n = 1$) ab. Eine breite Verteilung des Molekulargewichtes wirkt sich bei der Verarbeitung mittels Extrusion und Spritzgießen sogar positiv aus, da kurze Polymerketten als Schmiermittel wirken und die Kristallisation einschränken [3].

2.1.3 Der Glasübergang

Wird ein nicht-kristallines Polymer aus dem flüssigen Zustand abgekühlt, so geht es erst in den gummiartigen und bei weiterer Reduzierung der Temperatur in den glasförmigen Zustand über. Dabei steigt die Viskosität kontinuierlich an. Der Übergang in den glasförmigen Zustand wird als Glasübergang bezeichnet und findet bei einer Viskosität von $\eta = 10^{12} \text{ N s m}^{-2}$ statt. Die Temperatur, bei der die Umwandlung stattfindet, wird als Glasübergangstemperatur T_g bezeichnet.

Bei der Glasübergangstemperatur findet eine sprunghafte Änderung des Wärmeausdehnungskoeffizienten α und der spezifischen Wärmekapazität c_p statt. Der Sprung der spezifischen Wärmekapazität wird oft zur Bestimmung von T_g mittels der dynamischen Differenzkalorimetrie (Differential Scanning Calorimetry - DSC) verwendet.

Aus thermodynamischer Sicht handelt es sich beim Glasübergang nicht streng um einen thermodynamischen Übergang zweiter Ordnung. Ein Unterschied des Glasübergangs zu anderen Umwandlungen wie dem Schmelzen besteht darin, dass der Glasübergang bei keiner festen Temperatur stattfindet, sondern heiz- bzw. kühlratenabhängig ist. Oberhalb der Glasübergangstemperatur sind die Polymerketten frei beweglich, so dass sich in einer kurzen Zeitskala ein Gleichgewicht einstellen kann. Bei Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur ist die Beweglichkeit der Polymerketten stark eingeschränkt. Durch eine schnelle Abkühlung der Probe unterhalb der Glasübergangstemperatur ist es auf Grund der eingeschränkten Beweglichkeit der Ketten nicht möglich, einen neuen Gleichgewichtszustand herzustellen. In der Probe wird so ein Ungleichgewichtszustand eingefroren. In Abb. 2.2 ist das spezifische Volumen einer Probe bei der Abkühlung mit zwei stark unterschiedlichen Kühlraten schematisch dargestellt. Bei der Differenz zwischen den Kurven handelt es sich um zusätzliches freies Volumen, das durch Einfrieren der Kettenkonformation entstanden ist. Physikalische Alterung

2. Grundlagen

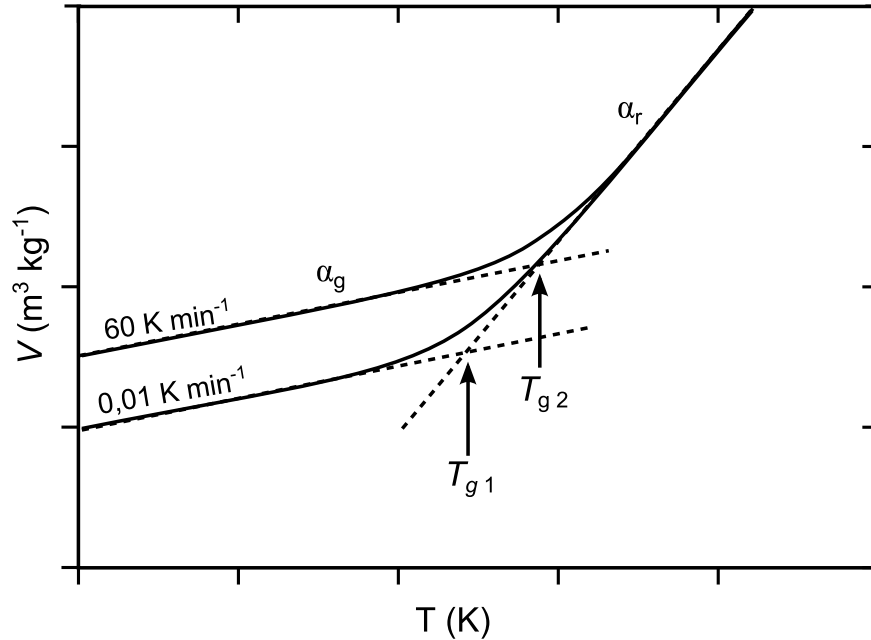


Abbildung 2.2: Kühlratenabhängiges spezifisches Volumen nach Kovacs [5]

kann dazu führen, dass dieses zusätzliche freie Volumen wieder verschwindet. In Abschnitt 4.3 wird dieser Effekt für dünne Membranfilme untersucht.

2.1.4 Freies Volumen

Das Konzept des freien Volumens wurde unter anderem von Eyring [6] eingeführt und zuerst auf Flüssigkeiten angewandt [7, 8]. Es beruht darauf, dass zur Bewegung der Moleküle Platz (freies Volumen) vorhanden sein muss. Somit hat das freie Volumen in einem Polymer auf die Moleküldynamik Einfluss, so dass die Viskosität, Elastizität [9–11], Diffusion, Permeabilität [12] und physikalische Alterung [13] letztendlich auf Effekte des freien Volumens zurückzuführen sind. Allgemein wird das freie Volumen V_f als die Differenz zwischen dem spezifischen Volumen $V_{sp} = \rho^{-1}$ und dem besetzten (occupied) Volumen V_o angenommen

$$V_f = V_{sp} - V_o$$

Bei dieser Definition besteht das Problem, dass das besetzte Volumen nicht eindeutig bestimmbar ist [14]. Um eine quantitative Aussage über V_o zu treffen wird

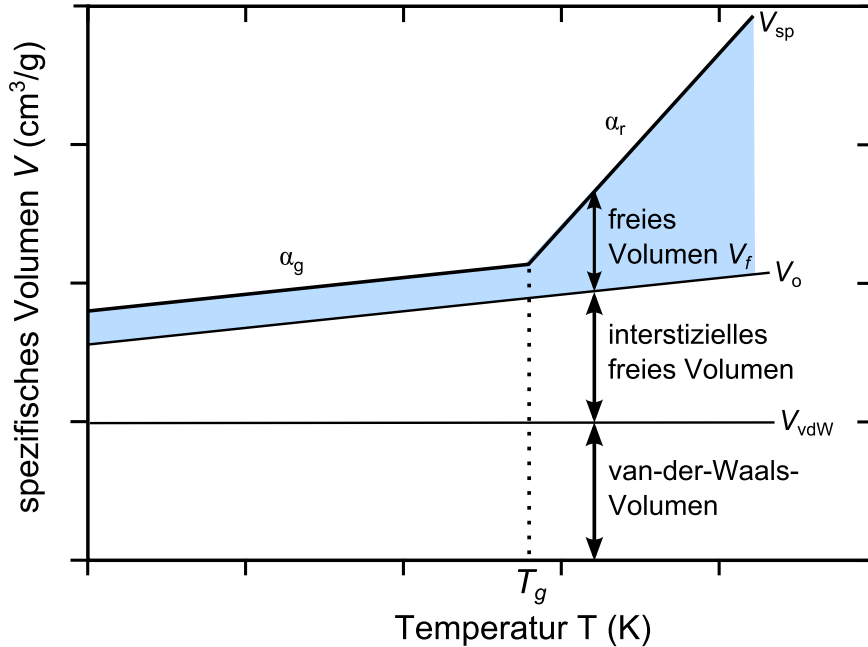


Abbildung 2.3: Darstellung des spezifischen Volumens unterhalb und oberhalb der Glasübergangstemperatur. Bei der blau eingefärbten Fläche handelt es sich um das freie Volumen.

meist das van-der-Waals-Volumen V_{vdW} zur Beschreibung dieser Größe verwendet. Zur Berechnung des van-der-Waals-Volumens wird um jedes Atom oder jede funktionelle Gruppe eine Kugel mit dem entsprechenden van-der-Waals-Radius gezogen. Die Radien können aus Röntgenbeugungsexperimenten oder gaskinetischen Streuquerschnitten gewonnen werden und sind unter anderem von Bondi tabelliert worden [15, 16]. Diese Beschreibung des besetzten Volumens V_0 wurde ursprünglich auch im Zusammenhang mit Flüssigkeiten eingeführt und muss für die Anwendung auf Polymere noch mit einem Korrekturfaktor für das van-der-Waals-Volumen versehen werden. Dieser wird typischerweise als 1,3 angenommen, da in einem Kristall mit dichtester Kugelpackung die maximale Packungsdichte $0,74 \approx 1/1,3$ entspricht.

$$V_f = V_{\text{sp}} - 1,3 V_{\text{vdW}}$$

Ein Problem bei dieser Definition des freien Volumens ist die Tatsache, dass das van-der-Waals-Volumen als Konstante ohne Temperaturabhängigkeit definiert ist. Das Modell lässt sich außerdem nur auf glasartige Polymere anwenden.

2. Grundlagen

In Abb. 2.3 ist das spezifische, freie und besetzte Volumen einer Probe dargestellt. Das besetzte Volumen setzt sich aus dem van-der-Waals-Volumen und dem interstitiellen Volumen zusammen. Der Begriff des interstitiellen Volumens wurde von Vrentas und Duda [17–20] eingeführt und beruht auf Arbeiten von Cohen und Turnbull [21, 22]. Während das van-der-Waals-Volumen unabhängig von der Temperatur ist, nimmt das interstitielle Volumen durch die thermische Bewegung der Ketten zu. Die Differenzierung zwischen interstitiellem und freiem Volumen erfolgt dadurch, dass für die Umverteilung des interstitiellen Volumens Energie erforderlich ist, das freie Volumen hingegen ohne Energieaufwand umverteilt werden kann. Somit ist für Prozesse wie Diffusion vor allem das freie Volumen in einer Probe von Bedeutung.

Eine weitere Möglichkeit der Definition des freien Volumens besteht in der Verwendung des Expansionsvolumens V_E und wurde durch Hildebrand [23, 24] eingeführt. Dabei wird das spezifische Volumen zur Temperatur $T = 0$ K extrapoliert und als V_0 angenommen. Das Expansionsvolumen ist als Differenz des spezifischen Volumen zu V_0 definiert

$$V_E(T) = V_{sp}(T) - V_0$$

Da bei der Temperatur $T = 0$ K auch unbesetztes Volumen existiert, ist das Expansionsvolumen immer geringer als das tatsächlich unbesetzte Volumen V_f .

Eine dritte Möglichkeit der Definition des freien Volumens ist die Verwendung des Fluktuationsvolumens. Hierbei handelt es sich um das Volumen, das der Schwerpunkt eines Moleküles durch seine thermische Bewegung überschreitet. Diese Beschreibung ist ohne die Kenntnis einiger nicht immer bekannter Größen auf sphärische Moleküle begrenzt [25, 26] und kann daher nicht direkt auf Polymere angewandt werden.

2.1.4.1 Relatives freies Volumen

Außer der Definition des totalen freien Volumens V_f ist häufig das relative freie Volumen (fractional free volume) f von Interesse. Es wird durch Bilden des Quotienten aus freiem und spezifischem Volumen gewonnen.

$$f = \frac{V_f}{V_{sp}} \quad (2.1)$$

2.1.4.2 Freies Volumen nach Simha und Boyer

Bei der Untersuchung von Polystyrolproben stellten Fox und Flory [27] für Temperaturen unterhalb der Glasübergangstemperatur fest, dass kein Einfluss des Molekulargewichts auf das spezifische freie Volumen zu beobachten ist. Für $T > T_g$ und genügend großes Molekulargewicht stellten sie die empirische Formel

$$V_f = K + (\alpha_r - \alpha_g)T \quad (2.2)$$

auf, bei der K dem freien Volumen bei $T = 0\text{ K}$ entspricht und die Wärmeausdehnungskoeffizienten unter- und oberhalb von T_g mit α_g und α_r bezeichnet sind.

Aufbauend auf diesem Modell haben Simha und Boyer eine Beschreibung des freien Volumens aufgestellt, die sowohl unter- als auch oberhalb der Glasübergangstemperatur einen konstanten Wärmeausdehnungskoeffizienten α_g und α_r vorsieht [28]. Das spezifische Volumen berechnet sich in den beiden Temperaturbereichen demnach als

$$V_{\text{sp}}(T) = V_{0\text{g}} + \alpha_g T \quad : \quad T \leq T_g \quad \text{und} \quad (2.3)$$

$$V_{\text{sp}}(T) = V_{0\text{r}} + \alpha_r T \quad : \quad T \geq T_g. \quad (2.4)$$

Hierbei entspricht $V_{0\text{g}}$ und $V_{0\text{r}}$ das auf die Temperatur $T = 0\text{ K}$ extrapolierte spezifische Volumen.

Simha und Boyer haben für eine Reihe von Polymeren gezeigt, dass das Produkt aus Glasübergangstemperatur T_g und $\Delta\alpha = \alpha_r - \alpha_g$ sowie T_g und α_r universelle Konstanten sind:

$$(\alpha_r - \alpha_g) T_g = K_1 \quad (2.5)$$

$$\alpha_r T_g = K_2 \quad (2.6)$$

Diese ergeben sich als $K_1 = 0,113$ und $K_2 = 0,164$. Der Wert von K_1 führt bei diesem Modell dazu, dass der Anteil des freien Volumens an und unterhalb von T_g konstant ist und 11,3 % beträgt.

2. Grundlagen

2.1.4.3 Williams-Landell-Ferry Gleichung

Der Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Glasübergangstemperatur wird sowohl durch die Vogel-Fulcher-Tammann- (VFT) als auch durch die Williams-Landell-Ferry-Gleichung (WLF) hergestellt [11]. Beide Gleichungen beruhen auf der durch Doolittle [29] im Jahre 1951 aufgestellten empirischen Gleichung zur Beschreibung der Viskosität von n -Alkanen oberhalb der Glasübergangstemperatur:

$$\eta = A \exp\left(\frac{B}{f}\right) \quad (2.7)$$

Bei dieser Beschreibung stellen A und B Konstanten dar.

Hierauf aufbauend wurde von Williams, Landell und Ferry folgende Gleichung aufgestellt

$$\log\left(\frac{\eta_T}{\eta_{T_r}}\right) = \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + T - T_r}, \quad (2.8)$$

bei der T_r eine Referenztemperatur darstellt. C_1 und C_2 sind in dieser Formel Konstanten. Wenn als Referenztemperatur die Glasübergangstemperatur gewählt wird, so ergeben sich für fast alle Polymere die universellen Konstanten $C_1 = -17,44$ und $C_2 = 51,6$ K. Zusammen mit der Doolittle-Gleichung ergibt sich hieraus als Konsequenz, dass das relative freie Volumen f an der Glasübergangstemperatur 2,5 % entspricht. Dieser Wert für das relative freie Volumen liegt deutlich unterhalb des durch die Simha-Boyer-Theorie vorhergesagten Anteils. Untersuchungen haben gezeigt, dass für viele Polymere ein Anteil des freien Volumens von ca. 2 % zutreffend ist [30].

2.2 Polymer/Festkörper-Grenzflächen

2.2.1 Polymer-Nanokomposite

Durch Zugabe eines Füllstoffes zu einem Polymer kann dessen Eigenschaft stark verändert werden. Dazu gehören das mechanische, elektrische, thermische sowie optische Verhalten des Materials. Hierdurch eröffnet sich ein riesiges Feld neuer Materialien, die für spezielle Anwendungen z.B. im Flugzeugbau oder in der Automobilindustrie auf die entsprechenden Bedürfnisse angepasst werden können.

Von einem Nanokomposit wird gesprochen, sobald eine charakteristische Länge l des Füllstoffes $l < 100$ nm beträgt [31, 32]. Neben sphärischen Nanopartikeln werden zunehmend Partikel mit einem großen Aspektverhältnis eingesetzt. Silicium-Partikel werden sowohl als sphärische Partikel (silica) oder in Form von Ton (clay oder layered silica) als Füllstoff eingesetzt. Ein weiterer viel verwendeter Füllstoff ist Kohlenstoff, in Form von Ruß (carbon black), Kohlenstoff-Nanoröhrchen (carbon nanotubes - CNT) oder Graphen [33]. Das Aspektverhältnis $a = l/d$ zwischen den genannten Partikel-Arten erstreckt sich über mehrere Größenordnungen zwischen $a < 0.01$ für planare Partikel und $a > 1000$ für CNTs. Dabei besitzen sowohl die planaren Füller wie auch CNTs ein sehr großes Oberflächen- zu Volumen-Verhältnis $\alpha = A/V$.

Da die Interaktion zwischen Polymer und Füllstoff nur über deren Oberfläche erfolgen kann, werden die Eigenschaften des Materials bei einem Nanokomposit viel stärker und schon bei einem geringeren Füllfaktor verändert als bei einem Mikrokomposit. Für die Grenzfläche zwischen Polymeren und Festkörpern wird beobachtet, dass in einem schmalen Bereich um den Festkörper die Eigenschaften des Polymers verändert sind. Dieser Bereich wird als Interphase bezeichnet.

2.2.2 Interphase

Wird bei gleichem Füllfaktor der Partikelradius verringert, so nimmt damit der mittlere Interpartikelabstand ab. Bei einem Nanokomposit kann dieser Abstand so weit verringert sein, dass dieser der Ausdehnung der Interphase entspricht. In einem solchen Komposit hängen die Eigenschaften des Polymers ausschließlich von den Interphaseneigenschaften ab. Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abb.

2. Grundlagen

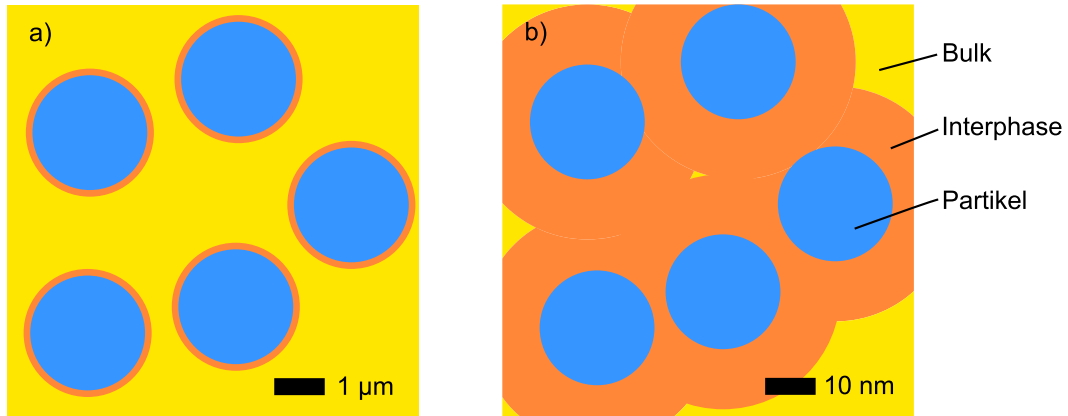


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines a) herkömmlichen Polymer-Komposits mit Partikelradien $r = 1 \mu\text{m}$ und b) Polymer-Nanokomposits mit $r = 10 \text{ nm}$. Der Anteil der Interphase nimmt bei gleichem Füllgrad mit sinkendem Partikelabstand zu, so dass die Eigenschaften des Komposits sehr stark durch die Interphaseneigenschaften beeinflusst werden.

2.4 gezeigt. Da die Eigenschaften der Interphase bisher zu einem großen Teil nicht verstanden sind, spielt es für die gezielte Entwicklung neuer Nanokomposite eine entscheidende Rolle ein tiefes Verständnis für diesen Bereich des Polymers zu erlangen.

Zur Untersuchung der Interphaseneigenschaften ist es sinnvoll den Volumenanteil der Interphase in einer Probe zu variieren und den daraus resultierenden Effekt zu bestimmen. Die Variation des Partikeldurchmessers ist dabei nicht ohne weiteres möglich, da kommerzielle Füllstoffpartikel nicht mit beliebigen Durchmessern erhältlich sind. Daher wird meist der Anteil eines Füllstoffes mit einem ausreichend geringen Durchmesser variiert. Für die Untersuchung von Polymer-Nanokompositen in Kapitel 6 wurde dieses Vorgehen gewählt.

2.2.3 Grenzflächen

Eine weitere Möglichkeit die Interphase zu untersuchen besteht in der Herstellung dünner Polymerfilme auf einem Substrat, das in seinen Oberflächeneigenschaften dem sonst verwendeten Füllstoff gleicht. Silicium ist dazu sehr gut geeignet, da es ein viel verwendeter Füllstoff ist und es mit wohldefinierten Eigenschaften als Substrat erhältlich ist. Zur Untersuchung der Interphase ist es möglich, dessen

2.2 Polymer/Festkörper-Grenzflächen

Anteil durch Variation der Schichtdicke zu verändern und dabei eine über den Film gemittelte Größe zu messen. Ein Problem bei diesem Verfahren ist allerdings die freie Oberfläche, die ebenfalls eine vom Bulk abweichende Eigenschaften zeigen kann. Eine andere Möglichkeit ist die Durchführung von tiefenaufgelösten Messungen. In Kapitel 5 wird für verschiedene Systeme gezeigt, dass so Oberflächeneffekte von Interphaseneffekten getrennt werden können.

2.3 Positronen-Annihilations-Spektroskopie

Die Existenz des Positrons als Antiteilchen des Elektrons wurde von Dirac im Jahre 1928 vorhergesagt [34]. Das Positron wurde bereits wenige Jahre später experimentell von Anderson beobachtet [35], der dafür den Nobelpreis erhielt. Die Bedeutung der Positron-Annihilation für die Materialwissenschaft hat sich allerdings erst in den 1960er Jahren herausgestellt [36].

2.3.1 Positronen und Positronium

Zur Untersuchung von Festkörpern wird dieser mit Positronen bestrahlt. Die kinetische Energie entscheidet darüber, wie tief die Positronen in das Material eindringen können. Der Vorgang des Abbremsens der Positronen wird Thermalisierung genannt. Dabei streuen die Positronen an Valenz- und Kernelektronen und übertragen dabei ihre kinetische Energie bis auf wenige Elektronenvolt innerhalb einer Zeitspanne 10^{-13} s [37]. Nachdem ein Positron thermalisiert worden ist, gibt es bis zur Annihilation verschiedene Möglichkeiten, wie es sich im Material verhalten kann. Es kann ungebunden als freies Positron im Festkörper diffundieren [38] oder in einem lokalen Potentialtopf eingefangen werden. Dieser Prozess wird Trapping genannt und tritt unter anderem an Fehlstellen in Kristallen auf. In Isolatoren gibt es außerdem die Möglichkeit des Einfangs eines freien Elektrons zur Bildung eines dem Wasserstoff ähnlichen metastabilen Elements, dem Positronium [39].

2.3.2 Das Element Positronium

Der gebundene Zustand zwischen einem Positron und einem Elektron wird als Positronium (Ps) bezeichnet. Auch wenn es sich dabei nicht um ein klassisches Element handelt, wird dessen Abkürzung Ps auch als Elementsymbol verwendet und im Periodensystem oberhalb des Wasserstoffs eingeordnet. Da es sich bei den Bestandteilen des Positroniums um Fermionen mit Spin $1/2$ handelt, kann das Positron entweder als Triplett- (parallele Spinausrichtung) oder Singulett-Zustand (1S_0) (antiparallele Spinausrichtung) vorliegen. Der Triplett-Zustand (3S_1) wird dabei auch als ortho-Positronium (o-Ps) bezeichnet, beim Singulett-Zustand handelt es sich um para-Positronium (p-Ps). Die Häufigkeit des Auftretens der bei-

2.3 Positronen-Annihilations-Spektroskopie

den Zustände ergibt sich aus quantenmechanischen Gesichtspunkten als 3 : 1. Die Vakuum-Lebenszeit des p-Ps beträgt 0,125 ns, die des o-Ps 142 ns [40]. Dabei kann aus Gründen der Energie-, Impuls- und Spinerhaltung das p-Ps nur in zwei Quanten zerfallen, die jeweils eine Energie von 511 keV besitzen und einen Winkel von 180° aufweisen. Das o-Ps hingegen würde bei direktem Zerfall in drei Quanten annihilieren, deren Energie- und Winkelverteilung beliebig sein kann. Dieser Prozess findet in Materie nur relativ selten statt, da es innerhalb der langen Lebenszeit in der Regel vorher zu einer Pick-Off-Annihilation kommt. In Abschnitt 2.3.4 wird hierauf näher eingegangen.

2.3.3 Erzeugung von Positronen

Für den Laboreinsatz ist die am häufigsten verwendete Positronenquelle ^{22}Na . Bei diesem Isotop führt der β^+ -Zerfall zu einem angeregten Zustand des ^{22}Ne , welches durch die Abgabe eines 1275 keV γ -Quants in den Grundzustand übergeht. Das dabei erzeugte γ -Teilchen lässt sich für die Lebenszeitspektroskopie als „Start“-Signal einsetzen. Durch seine, im Vergleich zum 511 keV Annihilationsgammaquant, wesentlich höhere Energie lässt es sich messtechnisch gut von diesem trennen. Für die Laboranwendung wird das Isotop meist als $^{22}\text{NaCl}$ in wässriger Lösung verwendet. Durch Pipettieren lassen sich Positronenquellen mit genau definierter Aktivität herstellen. Die Halbwertszeit von 2,6 Jahren ist zudem lang genug, um die Isotopenlösung mehrere Jahre verwenden zu können.

Bei Verwendung einer ^{22}Na -Quelle ist die Verteilung der kinetischen Energie der Positronen relativ breit mit einer mittleren Energie von 216 keV und einem Maximum bei 545 keV [41]. Die Proben für die Untersuchung mit konventioneller Lebenszeitspektroskopie müssen daher eine Dicke von $d > 0,5$ mm aufweisen, um sicherzustellen, dass alle Positronen innerhalb der Probe annihilieren. Um dünnere Proben zu untersuchen, ist es möglich diese durch Stapeln zu einem Paket mit ausreichender Schichtdicke zusammenzufassen. Dieses ist bei dünnen Schichten, die sich auf einem Substrat befinden, nicht möglich. Um solche Proben mittels PAS-Technik untersuchen zu können, ist ein moderierter Positronenstrahl erforderlich. Bei einem solchen Instrument lässt sich die kinetische Energie der Positronen genau vorgeben, zudem ist auch die Energieverteilung wesentlich schmaler.

2. Grundlagen

Für Positronenstrahl-Anwendungen liegt ein Nachteil von Isotopen wie ^{22}Na als Positronenquelle darin, dass die maximal erreichbare Aktivität begrenzt ist. Die Erzeugung von Positronen durch Paarbildung ist daher eine Alternative, die allerdings einen enormen technischen Aufwand mit sich bringt und nur im Rahmen einer Großforschungsanlage möglich ist. Für die Paarbildung wird γ -Strahlung mit Energien oberhalb von 1022 keV benötigt. Im Forschungszentrum Rossendorf wird als nötige γ -Strahlung die Bremsstrahlung eines Beschleunigers verwendet [42, 43].

An der Positronenquelle NEPOMUC am Forschungsreaktor II (FRM-II) in München wird durch den Einfang von Neutronen in ^{113}Cd , das einen sehr hohen Einfangquerschnitt für thermische Neutronen besitzt, die γ -Strahlung erzeugt, die für die Paarbildung notwendig ist [44]. Da sich der Einfangquerschnitt für die Paarbildung proportional zum Quadrat der Kernladungszahl Z verhält, wird für die Umwandlung der hochenergetischen γ -Strahlung in Positronen-Elektronen-Paare am NEPOMUC Platin verwendet. Die negative Austrittsarbeit von Positronen in Platin sorgt dafür, dass diese nach dem Erzeugen aus dem Material austreten. Mit Hilfe weiterer dünner Platin-Filme werden die Positronen anschließend moderiert und daraufhin mittels elektrischer Felder auf die gewünschte kinetische Energie gebracht. Durch diesen sehr effektiven Prozess wird am FRM-II ein Positronenstrahl mit einer Intensität von bis zu 10^8 Positronen pro Sekunde erzeugt.

2.3.4 Positronen in Materie

2.3.4.1 Pick-Off-Annihilation

Die sehr lange Lebenszeit die das o-Ps bei einem Zerfall in drei Quanten hat, wird experimentell in Materie so gut wie nicht beobachtet. Vielmehr führt das o-Ps eine Pick-Off-Annihilation durch. Dabei wird das Elektron, mit dem das Positron gepaart ist, gegen ein anderes mit antiparallelem Spin ausgetauscht. Die Austauschwahrscheinlichkeit des Elektrons ist dabei von der lokalen Elektronendichte abhängig und wird in Abschnitt 2.3.5 noch im Zusammenhang mit dem Tao-Eldrup-Modell diskutiert. Allgemein wird eine Verkürzung der Lebenszeit als Quenching bezeichnet [45]. Neben der Pick-Off-Annihilation existieren noch

2.3 Positronen-Annihilations-Spektroskopie

das Magnetic- [46] und Chemical-Quenching, das ebenfalls zur Verkürzung der Lebenszeit führt. Für die Materialanalyse ist vor allem das Chemical-Quenching von Bedeutung. Viele Molekülgruppen sind dafür bekannt, dass sie Chemical-Quenching hervorrufen [47–50]. Chemische Gruppen, die zu einer Reduzierung der Lebenszeit beitragen, sorgen oft auch dafür, dass eine Verringerung der Bildungswahrscheinlichkeit des Positroniums auftritt. Dieser Effekt wird als Inhibition bezeichnet und tritt somit meist gemeinsam mit dem Chemical-Quenching auf. In der vorliegenden Arbeit ist die Inhibition bei der Zugabe von Azo-Gruppen zu PMMA beobachtet worden.

2.3.4.2 Thermalisierung

Bevor es zur Annihilation eines Positrons kommt, muss dieses auf thermische Energie (wenige eV) gebracht werden. Dieses erfolgt durch Stöße mit Kern- und Valenzelektronen. Die Valenzelektronen können durch diese Stöße zu freien Elektronen werden, so dass ein Positron bei der Thermalisierung eine Spur von Elektronen bildet. Nach dem Spur-Modell [45] sind diese freien Elektronen zur Bildung des Positroniums erforderlich.

Die während der Thermalisierung zurückgelegte Strecke ist dabei abhängig von der ursprünglichen kinetischen Energie E_{kin} des Positrons. Daher können bei der Untersuchung einer Probe mit moderierten Positronen durch Änderungen dieser Energie Tiefenprofile des freien Volumens erzeugt werden.

2.3.4.3 Mittlere Implantationstiefe

Zur Interpretation von Positronenstrahl-Messungen ist die Kenntnis der Implantationstiefe der Positronen erforderlich. Da es sich bei der Thermalisierung der Positronen in der Probe um einen stochastischen Prozess handelt, ist die Implantationstiefe keine diskrete Tiefe, vielmehr handelt es sich um eine Tiefenverteilung. Als wichtigstes Moment dieser Verteilung kann die mittlere Implantationstiefe z_m angesehen werden. Untersuchungen zur Beschreibung der mittleren Implantationstiefe wurden erstmals von Mills und Wilson [51] durchgeführt. Dabei hat sich gezeigt, dass sich die experimentellen Daten gut mit Hilfe eines Exponentialgesetzes beschreiben lassen

2. Grundlagen

$$z_m(E) = \frac{A}{\rho} E^n. \quad (2.9)$$

In dieser Formel ist ρ die Dichte des Materials und E die in eV angegebene kinetische Energie der Positronen. Bei den Parametern A und n handelt es sich um Konstanten. Experimentelle Untersuchungen und Simulationen haben gezeigt, dass je nach System Wertepaare im Bereich $2,62 \mu\text{g cm}^{-2} \leq A \leq 3,8 \mu\text{g cm}^{-2}$ und $1,60 \leq n \leq 1,71$ verwendet werden können [52, 53]. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben wurden die von Algers et al. für die Polymere PS, PMMA und SAN gefundenen Werte von $A = 2,81 \mu\text{g cm}^{-2}$ und $n = 1,71$ verwendet [54].

2.3.4.4 Makhov'sches Implantationsprofil

Eine genaue Beschreibung der Implantation von Positronen kann mit Hilfe des Makhov'schen Implantationsprofils erfolgen. Diese Verteilung beschreibt die Wahrscheinlichkeit eines Positrons der Energie E in einer Tiefe z thermalisiert zu sein [55–58].

$$P(z, E) = \frac{m z^{m-1}}{z_0(E)^m} \exp \left[- \left(\frac{z}{z_0} \right)^m \right] \quad (2.10)$$

mit

$$z_0(E) = z_m(E) \ln(2)^{-1/m} \quad (2.11)$$

Die Parameter m , n , und A sind auch hier empirische Parameter. Dabei können für n und A die gleichen Werte wie bei der mittleren Implantationstiefe verwendet werden. Der Parameter m sollte im Bereich von 2 liegen. Die Verwendung einer ganzen Zahl hat dabei den Vorteil, dass es möglich ist eine analytische Integration des Implantationsprofils durchzuführen, welche später verwendet wird, um die Intensitäten innerhalb von Probenschichten zu bestimmen.

2.3.4.5 Diffusion und Trapping

Ein thermalisiertes Positron hat die Möglichkeit in der Probe zu diffundieren. Die Strecke L_+ , die bei diesem Vorgang zurückgelegt werden kann, ist sowohl von der Diffusionskonstante D_+ als auch von der Zeit abhängig, die für den Diffusionspro-

2.3 Positronen-Annihilations-Spektroskopie

zess zur Verfügung steht. Die Diffusionszeit des Positrons bzw. des Positroniums ist durch dessen Lebenszeit τ beschränkt. So dass sich die Diffusionslänge ergibt als

$$L_+ = \sqrt{6 D_+ \tau_+}. \quad (2.12)$$

Für Silicium wurden, abhängig von der Dotierung und Wärme-Vorbehandlung der Probe, Diffusionslängen bei Raumtemperatur im Bereich zwischen 100 nm und 240 nm gemessen [59–63]. Allgemein hängt die Diffusionslänge stark von der Proben-temperatur ab, da die Diffusionskonstante über die Einstein-Beziehung eine Temperaturabhängigkeit aufweist und ebenfalls von der temperaturabhängigen Mobilität μ_+ beeinflusst wird [64]. Andere Faktoren, von denen die Diffusionslänge abhängt sind elektrische Felder innerhalb der Probe [65].

Während in Metallen und Halbleitern Diffusionslängen von mehreren hundert Nanometern vorliegen können, sind die Diffusionslängen in Polymeren wesentlich geringer. Untersuchungen an Polyurethan am moderierten Positronenstrahl zeigen Diffusionslängen von $L_+ = 6,8$ nm [66]. Weitere Messungen an mit Ni beschichteten Polymeren durch Suzuki et al. [67] führen zu Diffusionslängen von $L_+ = 10$ nm bei Polyethylen und $L_+ = 32$ nm bei Polycarbonat. Die von Hirata et al. durchgeführte Messungen über die Ps-Quenching Rate an amorphen Polymeren ergeben noch geringere Diffusionslängen im Bereich von 1 nm [49].

Im vorangegangenen Abschnitt wurde bei der Betrachtung der Diffusion vor allem die Bewegung des Positrons berücksichtigt. Es stellt sich jedoch die Frage, ob das in einer freien Volumeneinheit gebildete Positronium in dieser gefangen ist oder die Möglichkeit besitzt, in ein benachbartes Loch zu wandern. Für die Tunnelwahrscheinlichkeit zwischen zwei Löchern mit endlich hohen Potential-Wänden zeigen Simulationsrechnungen, dass ab einem Lochradius von etwa 0,3 nm die Tunnelwahrscheinlichkeit bereits sehr gering ist [68]. Weitere Simulationen von Baugher et al. zeigen, dass die Möglichkeit des Tunnelns nur bei exakt gleich großen Löchern von Bedeutung ist [69]. Da in einem Polymer davon auszugehen ist, dass eine Größenverteilung der Löcher vorliegt, spielt das Tunneln zwischen benachbarten Hohlräumen somit keine Rolle.

2. Grundlagen

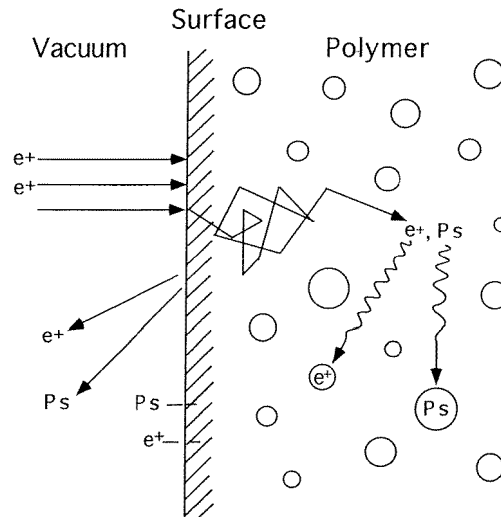


Abbildung 2.5: Thermalisierung, Diffusion und Reflektion von Positronen bei Positronenstrahl-Messungen. Ein Positron kann jeweils als freies Positron (e^+) oder Ps in der Polymer-Matrix, in einem Loch, an der Probenoberfläche oder im Vakuum annihilieren, aus [66].

2.3.4.6 Positronen an der Oberfläche von Proben

Typische Energien eines Positronenstrahls liegen im Bereich zwischen einigen hundert eV und etwa 20 keV und somit deutlich unterhalb der Energie von Positronen, welche durch eine ^{22}Na -Quelle erzeugt werden. Daher ist der Anteil an Positronen, die im Bereich der Probenoberfläche thermalisieren, bei Positronenstrahl-Messungen wesentlich höher. In Abb. 2.5 sind die verschiedenen Möglichkeiten der Annihilation eines Positrons veranschaulicht. Während Positronen, die tief in die Probe implantiert sind, nach der Diffusion als freies Positron (e^+) oder Positronium (Ps) annihilieren, können Positronen mit einer geringen Implantationstiefe zur Oberfläche diffundieren. Dort können sie ebenfalls als freies Positron annihilieren oder als Positronium Oberflächenzustände bilden. Dabei erscheint die Oberfläche zum Vakuum für das Positronium wie ein Loch mit sehr großem Radius, so dass entsprechend lange Lebenszeiten registriert werden. Positronen, die an der Probenoberfläche reflektiert werden, annihilieren an anderer Stelle in der Vakuumkammer und können dabei auch 3- γ -Zerfälle durchführen [61, 66].

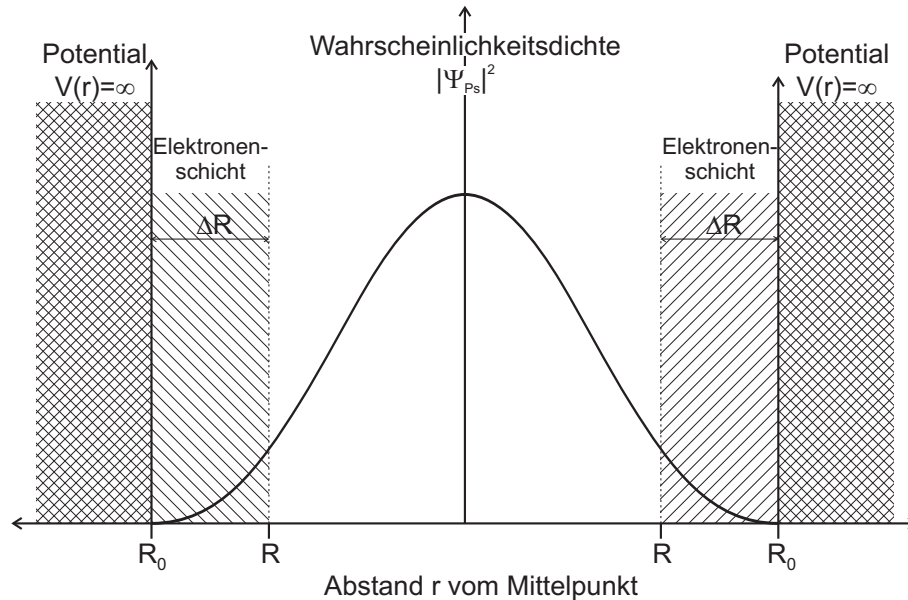


Abbildung 2.6: Das Tao-Eldrup-Modell schematisch in einer Dimension dargestellt. Die Wellenfunktion des Positroniums überlappt in einem Bereich der Breite ΔR mit der Elektronenschicht des umgebenden Lochs.

2.3.5 Tao-Eldrup-Modell

In Abschnitt 2.3.4 wurde bereits der Pick-Off-Prozess erläutert, der zu einer Verkürzung der o-Ps-Lebenszeit beiträgt. Um eine Aussage über die Größe von Löchern in Polymeren treffen zu können ist ein Modell notwendig, mit dessen Hilfe eine Relation zwischen Pick-Off-Lebenszeit und Lochradius hergestellt werden kann. Von Tao wurde dazu die Annahme gemacht, dass sich das Positronium in einem kugelförmigen Potentialtopf mit unendlich hohen Wänden befindet [70]. Um die Wechselwirkung zwischen Positron und den umgebenen Elektronen zu berücksichtigen, ist es notwendig, dass eine Überlappung der beiden Verteilungen auftritt. Dazu wurde von Eldrup angenommen, dass die Breite dieser Überlappung einem konstanten Wert ΔR entspricht [71]. Als Breite für diese Überlappung wird typischerweise $\Delta R = 0,166 \text{ nm}$ angenommen [72]. Schematisch ist dieser Sachverhalt eindimensional in Abb. 2.6 dargestellt. Mit der Annahme einer spingemittelten Zerfallsrate von 2 ns^{-1} innerhalb der Elektronenschicht lässt sich die Lebens-

2. Grundlagen

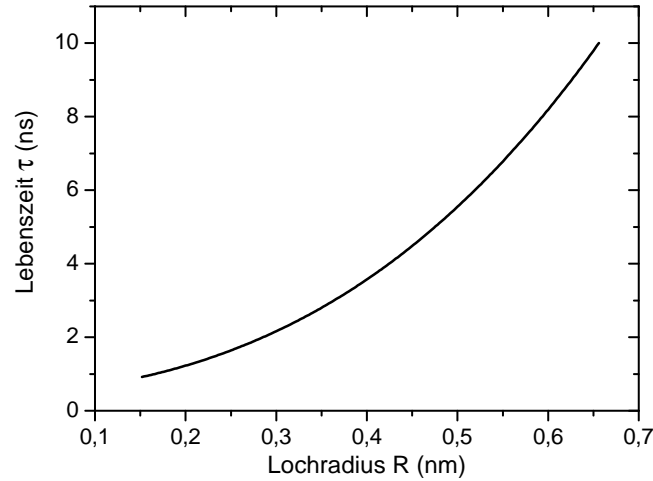


Abbildung 2.7: Lochgrößen-Lebenszeit-Relation nach dem Tao-Eldrup-Modell

zeit τ des Positrons berechnen, indem das Integral des Produkts der Aufenthalts- und Zerfallswahrscheinlichkeit genommen wird. Der so erhaltene Term

$$\tau = \frac{1}{2} \text{ns} \cdot \left[1 - \frac{R}{R + \Delta R} + \frac{1}{2\pi} \sin \left(\frac{2\pi R}{R + \Delta R} \right) \right]^{-1} \quad (2.13)$$

lässt sich leider nicht analytisch nach R auflösen. In Abb. 2.7 ist der Kurvenverlauf von Gl. 2.13 für Lebenszeiten zwischen 1 ns und 10 ns, wie sie typischerweise bei Polymeren auftreten, aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass innerhalb kleiner Intervalle von etwa 1 ns die Beziehung zwischen Lochradius und Lebenszeit als nahezu linear angenommen werden kann. Aufgrund der Einfachheit hat sich dieses Modell als Standardmodell zur Umrechnung gemessener Lebenszeiten in Lochgrößen etabliert. Die Erweiterung dieses Modells auf ellipsenförmige Löcher hat gezeigt, dass bei dieser Lochgeometrie die Lebenszeit vor allem vom kleinsten aller Durchmesser abhängt [73, 74]. Somit stellen die nach dem Tao-Eldrup-Modell gewonnenen Lochgrößen eine Untergrenze für die tatsächlich vorhandenen Hohlraumgrößen in der Probe dar.

2.4 Stand der Literatur

Erste systematische Untersuchungen zur Glasübergangstemperatur dünner Filme wurden 1994 von Keddie et al. [75] durchgeführt. Diese Messungen zeigten eine systematische Verringerung von T_g bei Polystyrol-Filmen $d < 50$ nm um bis zu 30 K durch Messung der thermischen Ausdehnung mittels Ellipsometrie. Diese Ergebnisse waren Ausgangspunkt von einer Reihe weiterer Untersuchungen des Glasübergangs dünner Filme, bei denen sich gezeigt hat, dass es wichtig ist zwischen der Bulk-, der Oberflächen- und der Glasübergangstemperatur der Interphase zu differenzieren.

2.4.1 Glasübergangstemperatur dünner Filme

Die von Keddie et al. festgestellte Reduzierung der Oberflächen-Glasübergangstemperatur konnte durch eine Reihe weiterer Experimente bestätigt werden [76–78]. DeMaggio et al. konnten mittels Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie eine Reduzierung der Glasübergangstemperatur nachweisen. Aus XPS Messungen beim Einbetten von Nanoclustern wurde in der Arbeitsgruppe Materialverbunde eine Reduzierung der Glasübergangstemperatur für PS nachgewiesen [79–81]. Die Verringerung von Oberflächen T_g wird von den meisten Autoren damit erklärt, dass an der freien Oberfläche die Mobilität der Ketten höher ist und daher der Glasübergang bei niedrigeren Temperaturen auftritt. Die Breite dieser Schicht wird von DeMaggio et al. als etwa 5 nm geschätzt [76]. Nicht alle Untersuchungen zeigten eine Verringerung, sondern teilweise eine konstante [82] oder sogar ansteigende Glasübergangstemperatur [83, 84] bei Verringerung der Filmdicke. Als Ursache für dieses Verhalten werden die Wechselwirkungen zwischen Polymer und Substrat angenommen.

Durch Messungen an freistehenden Filmen kann der Einfluss des Substrats ausgeschlossen werden. Die Ergebnisse verschiedener Gruppen wurden von Forrest et al. zusammengefasst [85]. Diese Untersuchungen haben größtenteils eine Verringerung der Glasübergangstemperatur gezeigt.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass bei großem Molekulargewicht $M_w > 500$ kg mol⁻¹ Confinement-Effekte eine Rolle spielen, die dazu führen, dass die Verringerung der Glasübergangstemperatur bereits bei größeren Schichtdicken

2. Grundlagen

auftritt. Bei niedrigerem Molekulargewicht wurde keine Abhängigkeit der T_g -Verringerung vom M_w festgestellt. Der Vergleich verschiedener Polymere lässt allerdings vermuten, dass die Monomer- bzw. Segmentlänge einen Einfluss auf die Breite der Schicht mit erhöhter Mobilität hat [86]. Für freistehende Filme kann allgemein von einer Reduzierung der Oberflächen-Glasübergangstemperatur gesprochen werden, das jeweilige Polymer und dessen Molekulargewicht beeinflussen lediglich die Stärke dieses Effekts.

Da Untersuchungen von dünnen Filmen auf einem Substrat keinen einheitlichen Trend in der Änderung des Glasübergangs zeigen, wird viel über mögliche Ursachen im Bereich der Probenpräparation und der Durchführung der Messungen spekuliert [87, 88]. Raegen et al. haben durch Änderungen des Atmosphärgases sowie durch Messungen im Vakuum gezeigt, dass die Effekte nicht auf eine Degradation des Polymerfilms durch Luft oder durch Feuchtigkeit auf der Probenoberfläche zurückzuführen sind [89]. Ein weiterer Kritikpunkt bei vielen Experimenten ist ein unzureichendes Ausheizen der Filme vor der Messung. Da die Zeit τ , bis sich ein thermodynamisches Gleichgewichtes einstellt, exponentiell mit dem Molekulargewicht steigt [90], ist für Proben mit einem hohen Molekulargewicht ein Ausheizen von nur wenigen Stunden nicht ausreichend [82, 85]. Beim Ausheizen muss berücksichtigt werden, dass die Temperatur nicht zu hoch gewählt werden darf, da es sonst zu einer Änderung der Polymerstruktur kommen kann [91]. Die Herstellung fast aller Proben erfolgt aus der Lösung, so dass im Polymerfilm verbleibendes Lösungsmittel ein Problem darstellen kann. Perlich et al. konnten für aus Toluollösung hergestellte Polystyrol-Filme zeigen, dass sowohl nach dem Ausheizen der Probe sowie nach einer Lagerung von mehr als zwei Jahren noch Lösungsmittel in der Probe verbleibt und sich dieses bevorzugt an der Grenzfläche zum Substrat anlagert [92].

Unabhängig von den oben beschriebenen Artefakten hat sich gezeigt, dass die Glasübergangstemperatur dünner Filme stark von der Polymer-Substrat-Wechselwirkung beeinflusst wird. Isotaktisches Polymethylmethacrylat (i-PMMA) zeigt auf Silicium-Substrat ein höheres T_g während es auf Gold-Substrat eine niedrigere Glasübergangstemperatur zeigt [93]. Ein Abfall von T_g konnte ebenfalls durch die Behandlung des Silicium-Substrats mit Hexamethyldisilazan (HMDS) erreicht werden [94]. Für die Änderung von T_g spielt ebenfalls die Taktizität des PMMA

eine Rolle. Grohens et al. konnten zeigen, dass isotaktisches PMMA auf Silicium einen Anstieg von T_g bewirkt, während syndiotaktisches PMMA zu einem Abfall von T_g bei abnehmender Filmdicke führt [95].

Die Eigenschaften und Ausdehnung der Interphase sind also sowohl vom Polymer als auch vom Substrat abhängig. Insbesondere kann eine starke Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat die Beweglichkeit der Ketten einschränken und damit zu einem Anstieg der Glasübergangstemperatur führen. Der beobachtete Abfall von T_g ist vermutlich ein Effekt der freien Oberfläche, denn messtechnisch ist es eine Herausforderung, bei dünnen Filmen die Oberflächen- von den Interphaseneffekten zu trennen. Zu den wenigen Methoden, die in der Lage sind tiefenaufgelöste Messungen zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur durchzuführen, gehören temperaturabhängige PALS-Messungen mit moderierten Positronen. Yean et al. haben für einen 80 nm PS-Film gezeigt, dass es mit dieser Technik möglich ist, an der Oberfläche des Films sowie an der Grenzfläche zum Substrat einen Abfall der Glasübergangstemperatur um 17 K bzw. 11 K im Vergleich zum Zentrum des Films zu detektieren [96, 97].

2.4.2 Kettendynamik dünner Polymerfilme

Ein Großteil der Untersuchungen an dünnen Filmen betrachtet lediglich die Temperatur des Glasübergangs. Diese Temperatur ist dadurch definiert, dass die Relaxation innerhalb der Probe auf der Zeitskala des Experiments abläuft. Die Untersuchung der Kettendynamik ist ein notwendiger Schritt, um ein besseres Verständnis der Vorgänge beim Glasübergang dünner Filme zu erlangen.

Für Polystyrol-Filme auf Siliciumoxid haben Zheng et al. eine Reduzierung der Polystyrol-Diffusion in einem breiten Bereich festgestellt, der eine Ausdehnung von bis zu 10 Gyrationen R_g von der Grenzfläche hat [98].

Kremer et al. haben 2002 dielektrische Messungen an PMMA-Filmen zwischen zwei Aluminium-Elektroden durchgeführt [99]. Im Gegensatz zu Ellipsometrie-Messungen, die diese Gruppe an gleichen Systemen durchgeführt hat, wurde bei den dielektrischen Messungen ein Abfall der Glasübergangstemperatur festgestellt. Außerdem wurde bei diesen Messungen eine Verbreiterung der Relaxationszeit-Verteilung festgestellt. Die unterschiedlichen Resultate zwischen Ellipso-

2. Grundlagen

metrie und dielektrischen Messungen werden dadurch erklärt, dass bei den dielektrischen Messungen eine zweite Aluminium-Schicht aufgebracht wurde, die Einfluss auf das Verhalten des Polymerfilms hat. Die Messdaten können mit Hilfe eines 3-Schicht Modells beschrieben werden, bei dem je nach Molekulargewicht eine immobile Polymerlage von je 1 nm - 2 nm an den Grenzflächen angenommen wird. Neuste Ergebnisse dieser Arbeitsgruppe zeigen sowohl für PS als auch für PMMA keine Änderung der Glasübergangstemperatur und der Dynamik im glasartigen Zustand der Proben mit abnehmender Filmdicke [88, 100, 101]. Dabei spielt es keine Rolle, ob das Polymer über kovalente Bindung, als Polymerbürste oder über Wasserstoff-Brückenbindungen auf SiO₂ aufgebracht ist oder nur eine schwache Wechselwirkung zum Gold-Substrat vorliegt.

Fluoreszenz-Messungen, bei denen nur eine dünne Schicht innerhalb des Films mit Chromophoren markiert wurde, zeigen eine Reduzierung der mit physikalischer Alterung verbundenen Struktur-Relaxation um den Faktor 2 an der Oberfläche und um den Faktor 15 an der Grenzfläche zum Substrat [102]. Weitere Messungen mit dieser Technik zeigen, dass bei dicken PS Filmen ($d = 270$ nm) eine Reduzierung des Oberflächen- T_g festzustellen ist, während die Glasübergangstemperatur in der Mitte des Films und an der Grenzfläche zum Glassubstrat der des Bulk entspricht [103]. Ellison et al. haben bei dünneren Filmen auch im Zentrum und an der Grenzschicht zum Substrat einen Abfall der Glasübergangstemperatur festgestellt, der weniger stark ausgeprägt ist als der Abfall an der freien Oberfläche. Neuste Messungen an freistehenden Filmen zeigen allerdings, dass bei einer Filmdicke von $d = 56$ nm die markierte Mittelschicht eine ebenso stark ausgeprägte Reduzierung (-34 K) der Glasübergangstemperatur aufweist wie die freie Oberfläche dieser Proben [104].

Bei der experimentellen Bestimmung der Kettendynamik ergeben sich bei gleichen Systemen scheinbar widersprüchliche Resultate. Dieses kann dadurch begründet sein, dass verschiedene Messmethoden unterschiedliche Zeitskalen abbilden. Für den Glasübergang spielt vor allem die Dynamik von Kettensegmenten eine Rolle [105]. Sowohl die Dynamik von Seitengruppen als auch die Bewegung der gesamten Polymerketten kann bei abweichenden Temperaturen verstärkt auftreten, ohne dass davon der Glasübergang beeinflusst wird.

2.4.3 Molekulardynamik-Simulationen

Neben Experimenten sind Simulationen ein Mittel, um die Prozesse an der Polymer-Festkörper-Grenzfläche besser zu verstehen. Durch Molekulardynamik-Simulationen (MD-Simulationen) können Dichte, Temperatur, Änderung der Kettenlänge und Abstand der Wände der Simulationszelle und deren Potential variiert werden und dabei sowohl die Struktur als auch die Dynamik betrachtet werden. Ein Problem bei der Untersuchung von Polymeren am Glasübergang besteht darin, dass die experimentell vorliegende Zeitskala um viele Größenordnungen höher liegt, als das durch Simulationen handhabbare Zeitintervall. Da auch die durch Simulationen beschreibbaren Längenskalen beschränkt sind, werden typischerweise kurzkettige Moleküle zwischen dicht aneinander liegenden Wänden simuliert.

Mittels MD-Simulationen wurde von Schneider et al. die Dynamik einer unterkühlten Schmelze unter verschiedenen Randbedingungen untersucht: In einem Fall starke Wechselwirkung (raue Wand), im anderen Fall geringe Wechselwirkung (glatte Wand) [106]. Bei einer starken Wechselwirkung zwischen Wand und Polymer kommt es zu einem Anstieg der Relaxationszeit, die mit zunehmendem Abstand zur Wand auf dem Bulk-Wert abfällt. Bei geringer Wechselwirkung liegt der umgekehrte Fall einer kürzeren Relaxationszeit mit nur geringem Abstand zur Wand vor. Dieses Verhalten erklärt einen Großteil der experimentell gefundenen Verschiebung der Glasübergangstemperatur.

Bei der Simulation von 1,4-Polybutadien, das sich zwischen Wänden aus Graphen befindet, wurde durch MD-Simulationen von Yelash et al. eine anisotrope Dichteverteilung festgestellt [107]. Die Dichteschwankungen treten bis zu einem Abstand von zwei Gyrationenradien von der Wand der Simulationszelle auf.

Da ein Großteil der Simulationen nur die Schmelze betrachtet, die experimentelle Bestimmung der Dynamik jedoch auch den glasartigen Zustand abbildet, ist ein direkter Vergleich zwischen der experimentellen Bestimmung des Glasübergangs mit Simulationen oft nur schwer durchführbar.

2.4.4 Nanokomposite

Polymer-Nanokomposite werden in jüngster Zeit intensiv untersucht. Im Rahmen dieses Literaturüberblicks kann daher keine vollständige Übersicht der aktuellen

2. Grundlagen

Forschung gegeben werden, so dass hier auf einige Review-Artikel verwiesen werden soll [31, 108–112]. Im Folgenden wird daher insbesondere auf Positronen-Annihilationsmessungen an Polymer-Nanokompositen eingegangen.

In vielerlei Hinsicht ähnelt das Verhalten des Polymers in Nanokompositen dem von dünnen Filmen, da die Bewegung der Polymerketten im Nanokomposit ebenfalls durch das Confinement eingeschränkt wird [113, 114]. Somit spielt der Interpartikelabstand in einem Nanokomposit eine entscheidende Rolle. Dieser wird neben dem Partikeldurchmesser und dessen Konzentration auch von der Dispersion der Partikel innerhalb des Komposits beeinflusst. Die Partikeldispersion ist allerdings schwer zu kontrollieren und kann sich sogar während einer Messung z.B. durch Partikel-Agglomeration ändern [115].

Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Festkörper spielt, wie es schon bei dünnen Filmen beobachtet wurde, eine entscheidende Rolle für das Verhalten eines Nanokomposits [113].

Wang et al. haben für PALS Messungen an Styrol-Butadien festgestellt, dass die normierte o-Ps-Intensität bei mit Carbon-Black gefülltem Nanokomposit stärker abfällt, als bei einem mit Schichtsilikat gefüllten Nanokomposit [116]. Sie erklären dieses mit der stärkeren Wechselwirkung zwischen Polymer und Partikeln im Falle von Carbon-Black. In beiden Systemen wird keine Beeinflussung der o-Ps-Lebenszeit mit Änderung der Partikelkonzentration festgestellt. Für ein PDMS/Silica-Nanokomposit haben Winberg et al. einen Anstieg der o-Ps-Lebenszeit bei Temperaturen $T < 35^\circ\text{C}$ für ein Komposit mit 44 wt% Silica-Partikel beobachtet. Dieser Anstieg der Lebenszeit wird auf ein höheres freies Volumen durch die eingeschränkte Mobilität der Ketten um die Partikel zurückgeführt. [117]. Neben dem Anstieg der Lebenszeit wurde für das Nanokomposit festgestellt, dass die o-Ps-Intensität nicht linear mit dem Gewichtsanteil der Partikel abfällt. Dieses Verhalten wird von den Autoren durch eine Ausdiffusion der Positronen aus den Nanopartikeln erklärt.

Für ein Nanokomposit aus Poly(2-vinylpyridine) und Silica-Partikel mit 15 nm Durchmesser zeigen Messungen von Shane et al. einen Anstieg der o-Ps-Lebenszeit unterhalb der Glasübergangstemperatur mit zunehmendem Partikelanteil [118]. Dieser Anstieg erklären sie mit einem Modell, das eine Polymerlage von ≈ 1 nm um die Partikel vorsieht, die eine eingeschränkte Mobilität besitzt. Weitere von

der Gruppe durchgeführte Messungen an dünnen Filmen des gleichen Systems zeigen im Vergleich dazu eine in der Mobilität eingeschränkten Polymerlage von 4 – 5 nm. Für das untersuchte Nanokomposit mit stark anziehender Wechselwirkung zwischen Polymer und Partikeln wurde nur ein geringer Anstieg der mit PALS bestimmten Glasübergangstemperatur bei steigendem Partikelanteil festgestellt.

Bei den PALS-Untersuchungen von Nanokompositen zeichnet sich ab, dass die beobachteten Änderungen des freien Volumens und in der mit dieser Methode bestimmten Glasübergangstemperatur stark vom jeweiligen System abhängt. Die Polymer-Festkörper-Wechselwirkung spielt daher für Nanokomposite eine entscheidende Rolle. Die beobachteten Änderungen in der o-Ps-Intensität weisen darauf hin, dass es bei der Untersuchung von Nanokompositen mit PALS wichtig ist die Positronen- bzw. Positronien-Diffusion zu berücksichtigen.

Kapitel 3

Experimentelle Methoden

3.1 Positronen-Spektroskopie

3.1.1 Konventionelle Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie

Mittels Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS) können sowohl Metalle und Halbleiter auf Fehlstellen und Defekte untersucht werden als auch Polymere auf ihr freies Volumen.

Im Laborbetrieb dieser Methode wird als Positronenquelle üblicherweise das Isotop ^{22}Na verwendet. Es kann entweder direkt auf die Probe aufgetropft oder als gekapselte Quelle zwischen zwei Probenhälften platziert werden. Dadurch kann unter normalen Umständen vermieden werden, dass die zu untersuchende Probe radioaktiv kontaminiert wird. Es ist hierbei natürlich nicht zu vermeiden, dass einige Positronen in dieser Quelle annihilieren. Daher muss das Material der Quelle geschickt gewählt werden. Zur Untersuchung von Polymeren wird üblicherweise entweder Aluminium oder das Polyamid Kapton[®] verwendet. Aluminium erzeugt wie die meisten Metalle nur zwei kurze Lebenszeitkomponenten: Eine interstitielle und eine von Defekten stammende. Da es sich bei Kapton[®] um ein Polymer handelt, würde man bei diesem Material erwarten eine lange o-Ps Lebenszeitkomponente zu erhalten. Dieses Polyamid hat jedoch die Eigenschaft, kein Positronium zu bilden, so dass sein Spektrum keine langen Lebenszeitkomponenten aufweist [119]. Somit ist sichergestellt, dass alle langen Lebenszeitkomponenten $\tau > 0,5 \text{ ns}$ aus der zu untersuchenden Probe und nicht aus der Quelle stammen. Zur Tren-

3. Experimentelle Methoden

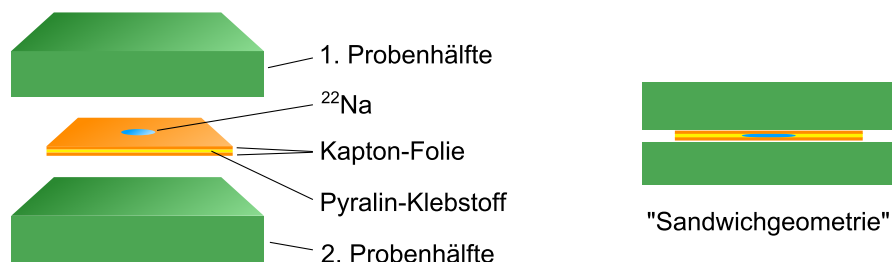


Abbildung 3.1: Platzierung der ²²Na-Quelle zwischen den beiden Probenhälften (links). Im rechten Teil der Abbildung ist die Sandwichgeometrie im Schnitt dargestellt.

nung der kurzen Lebenszeiten $\tau < 0,5 \text{ ns}$ ist es möglich bei der Auswertung der Spektren eine Quellkorrektur anzuwenden.

Damit möglichst alle Positronen aus dieser Quelle innerhalb der Probe annihilieren, sollte diese aus zwei Teilen bestehen und wird ober- und unterhalb der Quelle platziert. Typische Abmessungen für die gekapselte Quelle sind $5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm} \times 20 \mu\text{m}$. Jede Probenhälfte hat Abmessungen von ca. $9 \text{ mm} \times 9 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$. Diese Sandwichgeometrie ist in Abb. 3.1 dargestellt.

PALS Messungen finden generell im Vakuum bei $p < 10^{-6} \text{ mBar}$ statt. Damit wird ausgeschlossen, dass zusätzliche Lebenszeiten durch Annihilation unter Atmosphäre auftreten. Insbesondere hat sich bei der Untersuchung von Membranpolymeren herausgestellt, dass Luftsauerstoff sowohl einen Einfluss auf die Lebenszeit als auch auf die Intensität des o-Ps haben kann [120–122]. Die PALS-Messapparatur der Arbeitsgruppe Materialverbunde an der Technischen Fakultät der Universität Kiel wurde von Christoph Nagel aufgebaut [123] und ist schematisch in Abb. 3.2 dargestellt.

Zur temperaturabhängigen Messung des freien Volumens ist der Probenhalter sowohl kühl- als auch heizbar. Die Proben-Temperatur kann genau eingestellt werden und während der Messung auf $\pm 1 \text{ K}$ konstant gehalten werden. Die Lebenszeit des Positrons bzw. Positroniums kann durch die Zeitdifferenz des beim ²²Na-Zerfall erzeugten 1275 keV Start- und des 511 keV Stop-Gammas der Annihilation bestimmt werden. Um diese kurzen Zeitdifferenzen exakt zu bestimmen, werden besonders schnelle Detektoren benötigt. Der Aufbau verwendet dazu Szintillationsdetektoren, bestehend aus Bicron[™] BC-420 Plastikszintillator und einem Hamamatsu[™] H1949-50 Photomultiplier. Im Szintillationsmaterial wird als Resultat

3.1 Positronen-Spektroskopie

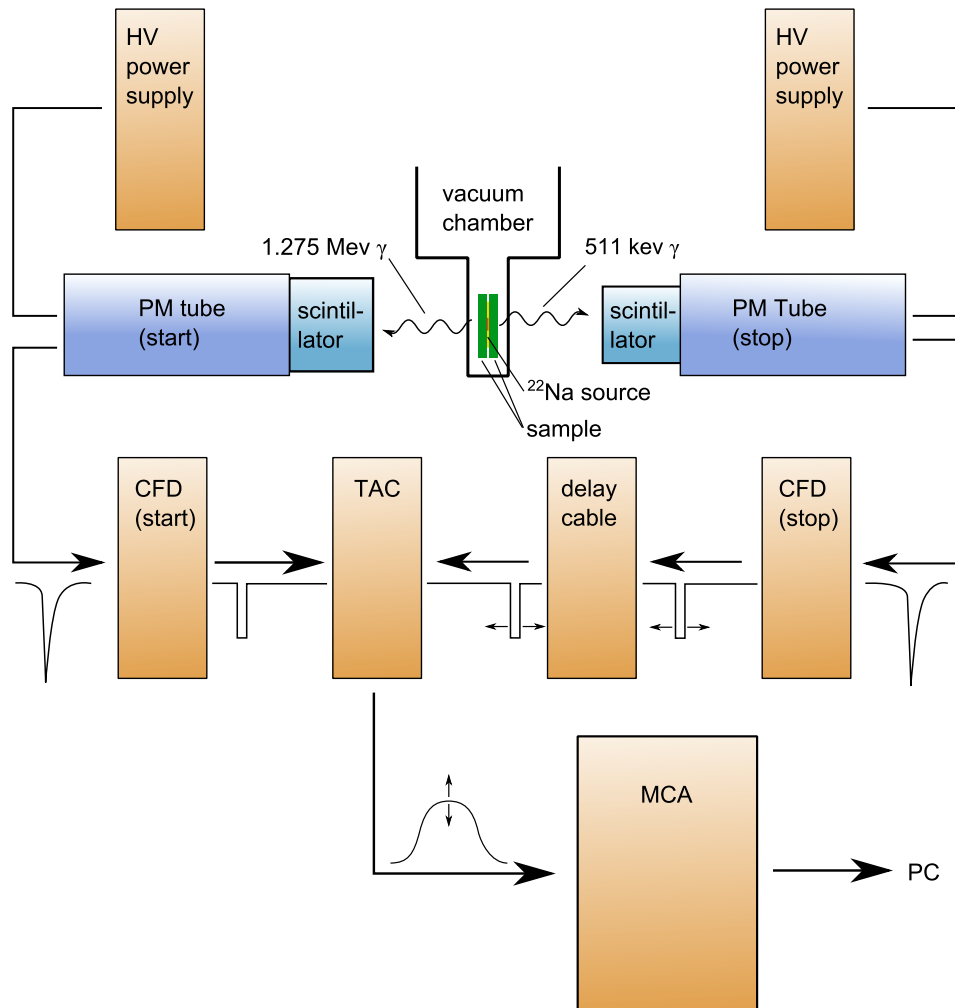


Abbildung 3.2: PALS-Aufbau der Arbeitsgruppe Materialverbunde

Der Comptonstreuung Licht im Wellenlängenbereich von ca. 400 nm erzeugt. Im Photomultiplier (PMT) werden die Photonen durch den Photoeffekt in ein elektrisches Signal umgesetzt, welches anschließend durch Sekundärelektronenemission verstärkt wird. Der Comptoneffekt führt dabei dazu, dass das erzeugte Energiespektrum ein Plateau besitzt, das an der so genannten Comptonkante abfällt. Die Lage der Comptonkante ist dabei von der Energie des γ -Teilchens abhängig. Die Hochspannungsnetzteile dienen zur Versorgung der Photomultiplier. Der Wert der eingestellten Hochspannung legt dabei den Verstärkungsfaktor der Dynode in der PMT fest.

3. Experimentelle Methoden

Zur Analyse, ob es sich bei dem im Detektor gemessenen Ereignis um ein 1275 keV oder 511 keV γ -Teilchen gehandelt hat, dienen die Constant-Fraction-Diskriminatoren (CFD). Die Elektronik in diesen Baugruppen teilt das Eingangssignal auf, verzögert eines der Signale und führt es mit invertierter Polarität und einem festgelegten Faktor dem ursprünglichen Signal zu. Die Schwellwertbildung zur Zeitmessung im so erzeugten Ausgangssignal ist sehr robust gegen Schwankungen in der Flankensteilheit. Außer der Bestimmung des Zeitpunktes des Flankenanstiegs dienen die CFD als Energiefilter. Durch Festlegung einer oberen und unteren Grenzenergie werden in einem der beiden CFDs nur Signale weitergeleitet, deren Energie dem eines Start-Gamma entspricht. Die Energieschwellen des anderen CFDs ist auf den Bereich des Stop-Gammas eingestellt. Um eine maximale Zählrate zu erhalten sollte nicht nur die Comptonkante sondern auch ein Teil des erzeugten Plateaus ausgewählt werden.

Die Zeitdifferenz der am Ausgang der CFDs anliegenden Signale wird mit Hilfe eines Zeit-Amplituden-Wandlers (time amplitude converter - TAC) in eine der Zeitdifferenz proportionale Spannung umgewandelt. Da der TAC bei kleinen Zeitunterschieden eine Nichtlinearität aufweist, wird das Stop-Signal über ein Verzögerungskabel (delay cable) geleitet. Somit arbeitet der TAC im linearen Bereich und leitet die erzeugte Spannung an den Vielkanalanalysator (multichannelanalysator - MCA) weiter. Jeder Spannungsimpuls wird dort entsprechend seiner Höhe in den entsprechenden Kanal des Spektrum eingetragen. Die Kanalnummer entspricht dabei den Zeitdifferenzen zwischen Erzeugung und Annihilation des Positrons und damit dessen Lebenszeit. Das gemessene Spektrum wird schließlich zur Auswertung auf einen Computer übertragen.

3.1.2 Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie mit moderierten Positronen

Während die konventionelle Positronen-Lebenszeit-Spektroskopie es nur zulässt Proben einer Dicke $d > 0,5$ mm zu untersuchen, ist es durch den Einsatz von moderierten, monoenergetischen Positronen möglich sowohl dünne Filme, mit einer Dicke von wenigen Nanometern bis zu einigen Mikrometern, zu analysieren als auch tiefenaufgelöste Messungen durchzuführen [125]. Der Aufbau eines solchen

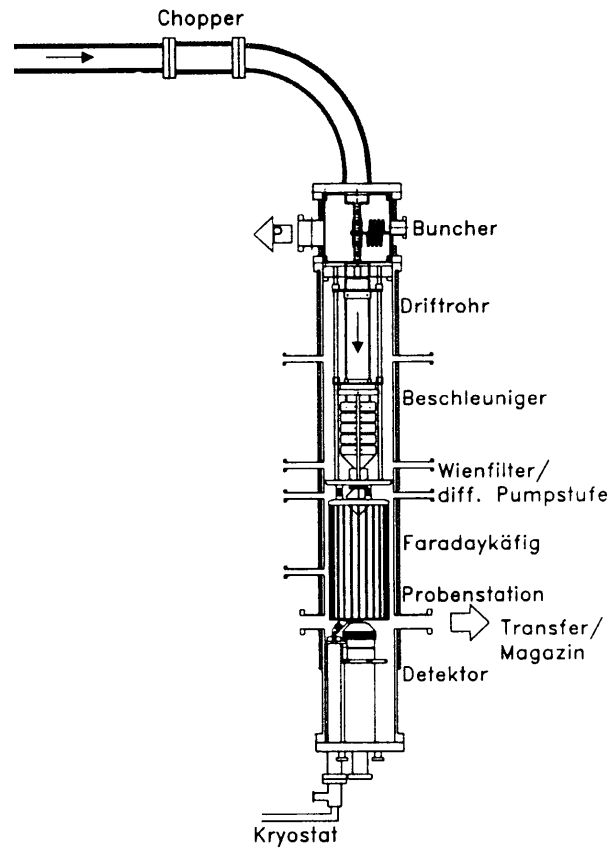


Abbildung 3.3: Aufbau des Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) am Forschungsreaktor II in München, aus [124]

Spektrometers erfolgt als Positronenstrahl, bei dem es möglich ist, den Positronen sowohl eine definierte kinetische Energie als auch eine Zeitstruktur aufzuprägen.

Die in Frage kommenden Positronenquellen sowie der Vorgang der Moderation wurde bereits in Abschnitt 2.3.3 beschrieben. Im Folgenden soll speziell auf den Aufbau des Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) am FRM II eingegangen werden, der in Abb. 3.3 dargestellt und detailliert in der Dissertation von Bauer-Kugelman beschrieben ist [124]. Die entsprechenden Komponenten finden sich allerdings auch bei anderen Positronenstrahlen wie dem sich zur Zeit im Aufbau befindendem ELBE Positron Source (EPOS) in Dresden Rossendorf wieder [126].

Da die Erzeugung und Moderation örtlich getrennt vom Spektrometer stattfindet, werden die Positronen die nur wenigen eV besitzen in einem Strahlrohr zur

3. Experimentelle Methoden

Apparatur geführ. Ein axiales Magnetfeld sorgt dafür, dass sich die Positronen nur entlang des Strahlrohrs bewegen. Zusätzliche Korrekturspulen sorgen für eine Zentrierung des Positronenstrahl innerhalb des Strahlrohrs.

Bevor die Positronen in der Apparatur auf die gewünschte kinetischen Energie beschleunigt werden, erhalten sie die für Lebenszeit-Messungen erforderliche Zeitstruktur. Aktuell arbeitet das PLEPS mit einer Taktrate von 50 MHz, so dass ein Spektrum eine Breite von 20 ns besitzt. Um mit diesem Aufbau auch Polymere mit sehr langen Lebenszeiten ohne Einschränkung untersuchen zu können wird zur Zeit daran gearbeitet die Taktrate zu reduzieren um die Zeitachse der Spektren auszuweiten.

Die Erzeugung der Zeitstruktur erfolgt über den Vorbuncher, Chopper und Buncher. Der Vorbuncher, der nicht in Abb. 3.3 gezeigt ist, sorgt durch ein sägezahnförmiges Hochfrequenzfeld dafür, dass der zuvor kontinuierliche Positronenstrahl in einzelne Pakete zerlegt wird. Diese Pakete durchlaufen anschließend den Chopper, der die Positronen, die sich zwischen den Paketen befinden durch Ablenkung aus dem Strahl herausfiltert. Die übrigen Positronen durchlaufen den Buncher, der dafür sorgt, dass die Positronen-Pakete weiter komprimiert werden, um so die Zeitauflösung der Apparatur zu optimieren. Diese komprimierten Pakete durchlaufen das Drift-Rohr und werden anschließend im Beschleuniger auf die gewünschte kinetische Energie gebracht. Danach durchlaufen sie den Wien-Filter, der dafür sorgt, dass keine Positronen aus der Probenkammer zurück in den Beschleuniger gelangen können. Die so erzeugten monoenergetischen Positronen werden schließlich auf die Probe geführt. Der aus Wolfram gefertigte Faraday-Käfig sorgt dafür, dass von der Probe reflektierte Positronen mit einer definierten kurzen Lebenszeit annihilieren. Neben diesen beschriebenen Komponenten befinden sich eine Reihe von Korrekturspulen an der Apparatur, die zur präzisen Strahlführung erforderlich sind.

Als Detektor verwendet das PLEPS einen Szintillationsdetektor mit kristallinem BaF₂. Die Zeitauflösung des Aufbaus beträgt ca. 230 ps. Während der Messung kann die Probe über den Kryostaten auf eine definierte Temperatur gehalten werden.

3.1.3 Lebenszeit-Spektrenauswertung

Bei dem vom Vielkanalanalysators aufgezeichneten Spektrum handelt es sich um ein Histogramm über die Wahrscheinlichkeit $P(t)$ der Registrierung eines γ -Teilchens zum Zeitpunkt t . Ist die Kanalbreite des MCA Δt , so hat das Spektrum $S(n)$ die Form

$$S(n) = N_0 \int_{t_n}^{t_n + \Delta t} P(t) dt \quad , \quad \text{wobei } t_{n+1} = t_n + \Delta t. \quad (3.1)$$

Dabei ist N_0 die Gesamtzahl an Ereignissen im Spektrum und die Kanalnummer wird mit n bezeichnet.

Die Wahrscheinlichkeit der Registrierung eines Ereignisses ist gegeben durch die Faltung der Zerfallsfunktion $N(t)$ und des durch falsche Koinzidenzen gebildeten Hintergrundsignals (background) B mit der Auflösungsfunktion (resolution function) $R(t)$ der Apparatur

$$P(t) = R(t) * (N(t) + B). \quad (3.2)$$

Die Auflösungsfunktion wird in der Regel als Summe mehrerer Gaußfunktionen gebildet, deren Halbwertsbreite (full width at half maximum - FWHM) typischerweise im Bereich zwischen 200 ns und 300 ns liegt. Diese wird üblicherweise durch die Messung einer Referenzprobe (Si, Al oder SiC) mit bekannter Lebenszeit bestimmt.

3.1.3.1 Diskrete Spektrenauswertung

Wird davon ausgegangen, dass nur endlich viele diskrete Lebenszeiten τ_i im Spektrum enthalten sind, so kann die Zerfallsfunktion $N(t)$ als Summe exponentieller Zerfälle mit den entsprechenden Lebenszeiten angenommen werden

$$N(t) = \sum_{i=1}^k \frac{I_i}{\tau_i} \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad , \quad (3.3)$$

Hierbei ist k die Anzahl der Lebenszeitkomponenten, deren Intensitäten mit I_i bezeichnet sind.

3. Experimentelle Methoden

Bei der Untersuchung von Metallen und Halbleitern werden üblicherweise zwei Lebenszeiten verwendet: Eine Bulk- (τ_1) und eine Defekt-Lebenszeit (τ_2). In Polymeren treten in der Regel mindestens drei Lebenszeiten auf: $\tau_1 = \tau_{\text{p-PS}} \approx 125$ ps, $\tau_2 \approx 400$ ps (freies Positron) und $\tau_3 = \tau_{\text{o-PS}} \approx 1$ ns – 10 ns. Die 3. Lebenszeit wird durch die Größe der freien Volumen-Einheiten beeinflusst. Da diese in einem Polymer allerdings nicht alle dieselbe Größe haben, handelt es sich bei der längsten Lebenszeitkomponente $\tau_{\text{o-PS}}$ eines Polymerspektrums um keinen diskreten Wert sondern um eine Lebenszeitverteilung. Daher werden Polymerspektren nach Möglichkeit nicht in diskrete Lebenszeiten zerlegt sondern es wird eine kontinuierliche Lebenszeitauswertung durchgeführt.

Die Spektrenauswertung mit diskreten Komponenten wurde für diese Arbeit mit der Software *POSFIT* [127] durchgeführt. Als grafische Oberfläche kam eine auf Positronstahl-Daten optimierte Version *POSWIN* [128] zum Einsatz.

3.1.3.2 Kontinuierliche Spektrenauswertung

Wird davon ausgegangen, dass eine Verteilung von Lochgrößen im Polymer vorliegt, so sollte sich diese auch in den gemessenen Lebenszeiten widerspiegeln. Das Computerprogramm *MELT* (maximum entropy of lifetime) [129] zerlegt dazu das Spektrum in Lebenszeiten, die auf einem logarithmisch äquidistanten Raster liegen. Somit ist es bei Verwendung dieser Software nicht erforderlich die Anzahl der Lebenszeitkomponenten vorzugeben. Stattdessen ist ein Entropieparameter eingeführt, der die Streuung in der Intensität benachbarter Lebenszeiten begrenzt. Bei der Auswertung simulierter Spektren hat sich bei dieser Software allerdings herausgestellt, dass nicht immer die in den Spektren enthaltenen Lebenszeitverteilung gefunden wurde und das Ergebnis sehr stark von dem Entropieparameter abhängt [130–133].

Die Software *CONTIN* [134] ist ebenfalls zur Auswertung von Spektren mit einem kontinuierlichen Lebenszeitanteil geeignet. Dazu wird eine numerische Laplace-Inversion des Spektrums durchgeführt. Es tritt dabei allerdings ebenfalls das Problem auf, dass nicht immer die im synthetischen Spektrum enthaltenen Lebenszeitkomponenten gefunden wurden [130–133].

In der vorliegenden Arbeit wurde der größte Teil der Spektren mit Hilfe der Software *LifeTime 9 (LT 9)* [135] ausgewertet. Bei dieser Software wird die Anzahl der Lebenszeitkomponenten vor der Auswertung festgelegt, es wird jedoch zugelassen, dass einzelne Komponenten eine Verteilung in den Lebenszeiten aufweisen.

Bei der Auswahl einer geeigneten Verteilung besteht das Problem, dass die Lochgrößenverteilung im Polymer unbekannt ist und zudem nicht sichergestellt ist, dass die verschiedenen großen Löcher dieselbe Trapping-Wahrscheinlichkeit für das Positron bieten. Bei der Lebenszeit-Analyse wird die Log-Normal-Verteilung $L(\lambda)$ verwendet, da diese im Vergleich zur Gauß-Verteilung den Vorteil besitzt für negative Lebenszeiten die Wahrscheinlichkeit gleich Null zu liefern.

So kann die Zerfallsfunktion geschrieben werden als

$$N(t) = N \int_0^{\infty} L(\lambda) I \lambda \exp(-\lambda t) d\lambda \quad (3.4)$$

mit der Verteilungsfunktion

$$L(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \sigma_0} \exp\left(-\frac{\left(\ln(\lambda) - \ln\left(\frac{1}{\tau_0}\right)\right)^2}{2 \sigma_0^2}\right) \frac{1}{\lambda}. \quad (3.5)$$

Die Parameter τ_0 und σ_0 legen den Erwartungswert und die in Standardabweichung dieser Verteilung fest. Für die Auswertung der Lebenszeitspektren sind allerdings der Erwartungswert τ und die Standardabweichung σ der erzeugten Lebenszeitverteilung von Interesse. Diese ergeben sich als

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{\sigma_0^2}{2}\right) \quad (3.6)$$

und

$$\sigma = \sqrt{\tau^2 (\exp(\sigma_0^2) - 1)}. \quad (3.7)$$

Die Standardabweichung σ wird dabei meist als Dispersion bezeichnet.

3. Experimentelle Methoden

3.1.3.3 Bewertung von Fits

Um zu beurteilen, ob eine gewählte Auswertmethode (diskret oder kontinuierlich) und die Anzahl der gewählten Lebenszeitkomponenten das gemessene Spektrum gut beschreibt, wird als Maß die Fit-Varianz χ^2 betrachtet. Die Auswertprogramme *LT* und *POSFIT* orientieren den Fit so, dass dieser Wert möglichst dicht bei 1 liegt. Typische Werte sind $0,95 < \chi^2 < 1,1$. In Abb. 3.4 ist der Fit eines PDMS-Membranspektrums mit diskreter und kontinuierlicher Auswertung dargestellt. Selbstverständlich verbessern zusätzliche Parameter bzw. das nicht Fixieren einzelner Parameter die Fit-Varianz, so dass man versucht mit möglichst wenig gefitteten Parametern auszukommen. Dabei muss jedoch unbedingt darauf geachtet werden, dass der Fit auch physikalisch sinnvoll ist. Beispielsweise zerfällt Positronium immer zu o-Ps und p-Ps, so dass $\tau_{\text{p-Ps}}$ und $\tau_{\text{o-Ps}}$ immer gemeinsam auftaucht, wenn auch das quantenmechanisch zu erwartende Verhältnis $I_{\text{p-Ps}}/I_{\text{o-Ps}} = 1/3$ in der Praxis nur selten auftritt. Außerdem sollte bei der Verwendung einer Dispersion $\sigma_{\text{o-Ps}}$ darauf geachtet werden, dass diese geringer ist als die dazugehörige Lebenszeit ($\sigma_{\text{o-Ps}} < \tau_{\text{o-Ps}}$).

3.1.4 Behandlung von Mehrschichtsystemen

Für die Interpretation von Positronenspektren von Proben, die kein oder nur ein einfaches Schichtsystem aufweisen, ist es meist ausreichend die mittlere Implantationstiefe z_m zu betrachten. Für den Großteil der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wird dieser Ansatz angewandt. Genauere Informationen über den Anteil der Positronen, die bei einer gegebenen Implantationsenergie E in die Tiefe z implantiert werden, muss das Makhov'sche Implantationsprofil $P(z, E)$ (Gl. 2.10) verwendet werden. Da die so beschriebene Implantation der Positronen von einer Probe homogener Dichte ausgeht, können damit Mehrschichtsysteme nicht direkt beschrieben werden. Um solche Systeme beschreiben zu können ist die Einführung der Transmission $T(z, E)$ hilfreich

$$T(z, E) = 1 - \int_0^z P(z', E) dz'. \quad (3.8)$$

3.1 Positronen-Spektroskopie

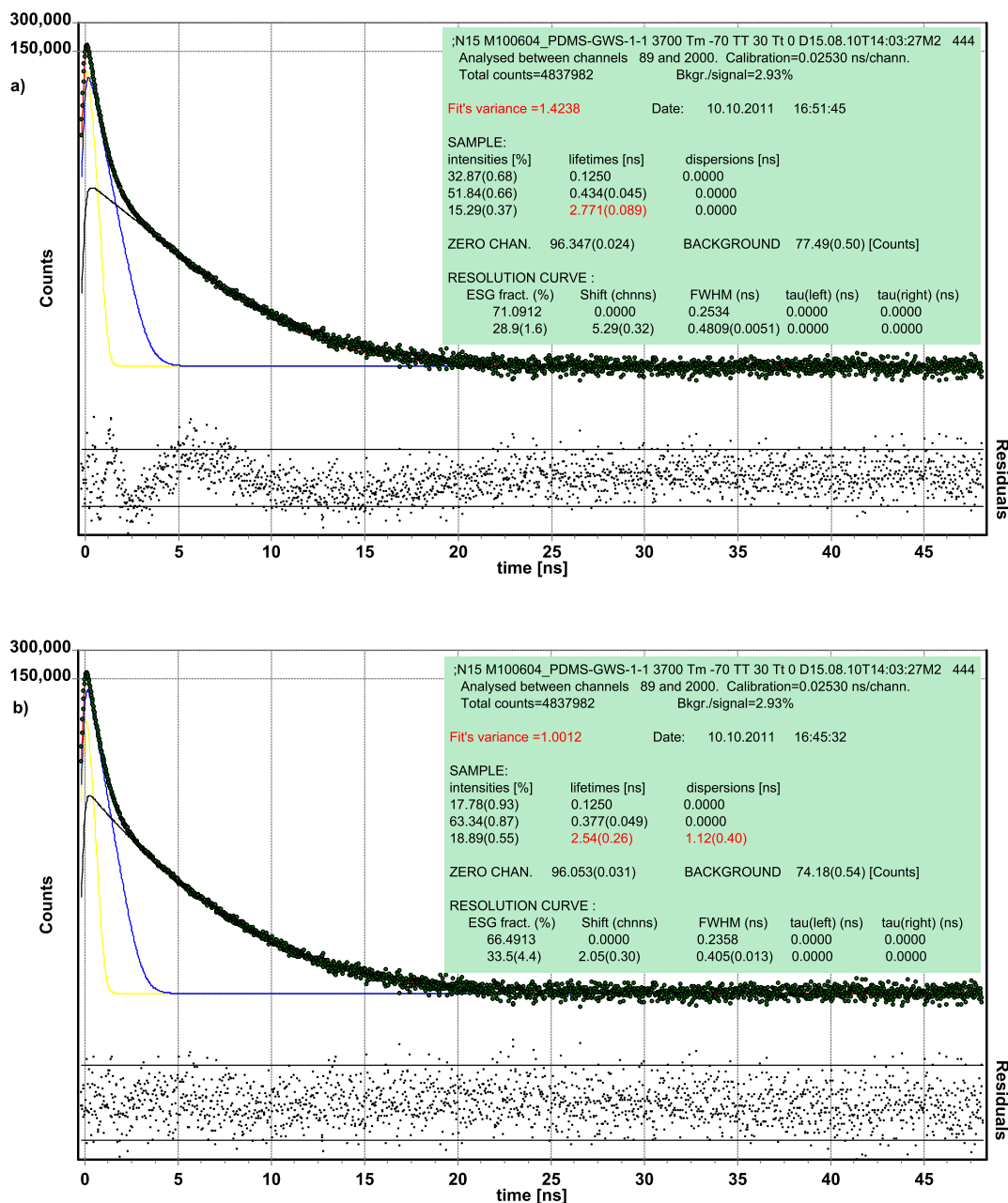


Abbildung 3.4: Zwei Beispiele für das Ergebnis der Auswertung eines PDMS-Membranspektrums mit der Software *LT 9* in halblogarithmischer Auftragung. Die 1. Lebenszeitkomponente wurde auf $\tau_1 = 125$ ps (gelb) fixiert. In a) wurde der Fit mit drei diskreten Lebenszeiten durchgeführt, in b) wurden zwei diskrete und eine kontinuierliche Lebenszeit (τ_3, σ_3 (schwarz)) verwendet. Die Fit-Varianz χ^2 verbessert sich deutlich von $\chi^2 = 1,424$ auf $\chi^2 = 1,001$. Im unteren Teil der Grafiken ist das Residuum aufgetragen. Die Abweichung zwischen gefittetem und gemessenem Spektrum zeigt die Verbesserung des Fits bei der Einführung einer kontinuierlichen Lebenszeit ebenfalls sehr gut.

3. Experimentelle Methoden

Die Transmission beschreibt den Anteil der Positronen, die in der Tiefe z noch nicht auf thermische Energien abgebremst wurden. Der Anteil an Positronen, die in einer Tiefe z thermische Energien erreichen, ist ausschließlich von der jeweiligen Dichte $\rho(z)$ und der Energieverteilung abhängig, mit der die Positronen diese Tiefe erreichen [136]. Die gegen z aufgetragene Transmissionskurve eines beliebigen Schichtsystems muss kontinuierlich verlaufen. Um dieses zu erreichen, werden die Implantationsprofile $P(z, E)_i$ der einzelnen Schichten i um δ_i entlag der z -Achse verschoben [137]:

$$P_i(z, E) = P(z - \delta_i, E) \quad (3.9)$$

Die Dichte der einzelnen Schichten geht mit dem Parameter z_0 (Gl. 2.11) in das jeweilige Implantationsprofil ein. Die Berechnung der Implantationsprofile von Mehrschichtsystemen erfolgte für diese Arbeit numerisch in der Umgebung *MATLAB*.

Für ein Schichtsystem aus 350 nm Polystyrol ($\rho_{\text{PS}} = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$) und 50 nm Gold ($\rho_{\text{AU}} = 19,3 \text{ g cm}^{-3}$), das auf ein Glassubstrat ($\rho_{\text{Glas}} = 2,5 \text{ g cm}^{-3}$) ist die Transmission und das Implantationsprofil für verschiedene Energien $1 \text{ keV} \leq E \leq 16 \text{ keV}$ in Abb. 3.5 bzw. 3.6 dargestellt. Die hohe Dichte der Goldschicht führt dazu, dass die Transmission in diesem Bereich der Probe sehr stark abfällt. Entsprechend groß ist der Anteil an Positronen, die in diese Schicht implantiert werden.

Bei der Interpretation von Positronenspektren können die Implantationsprofile dazu dienen den Anteil $\eta_i(E)$ an Positronen zu bestimmen, die bei einer gegebenen Energie in einer bestimmten Schicht i implantiert werden. Der jeweilige Anteil kann durch Integration des Implantationsprofils innerhalb der Schichtgrenzen z_i und z_{i+1} bestimmt werden.

$$\eta_i(E) = \int_{z_i}^{z_{i+1}} P_i(z, E) dz \quad (3.10)$$

Bei bekannten Lebenszeiten τ^i und Bildungswahrscheinlichkeiten I^i können so Intensitäten und Mischlebenszeiten für ein Mehrschichtsystem bei gegebenen Strahlenergien E berechnet werden:

3.1 Positronen-Spektroskopie

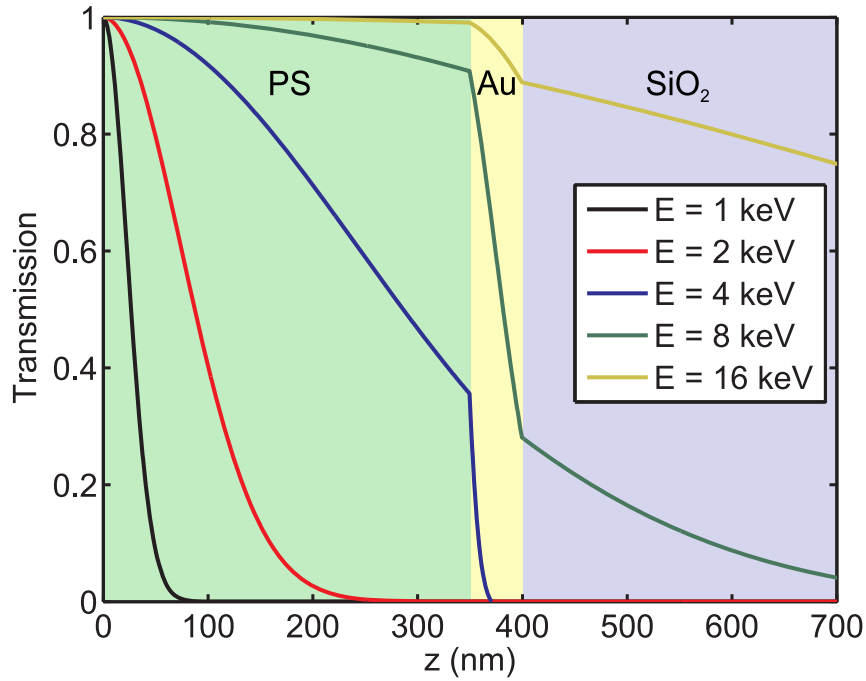


Abbildung 3.5: Transmissionswahrscheinlichkeit für ein Mehrschichtsystem aus 350 nm Polystyrol und 50 nm Gold auf Glassubstrat

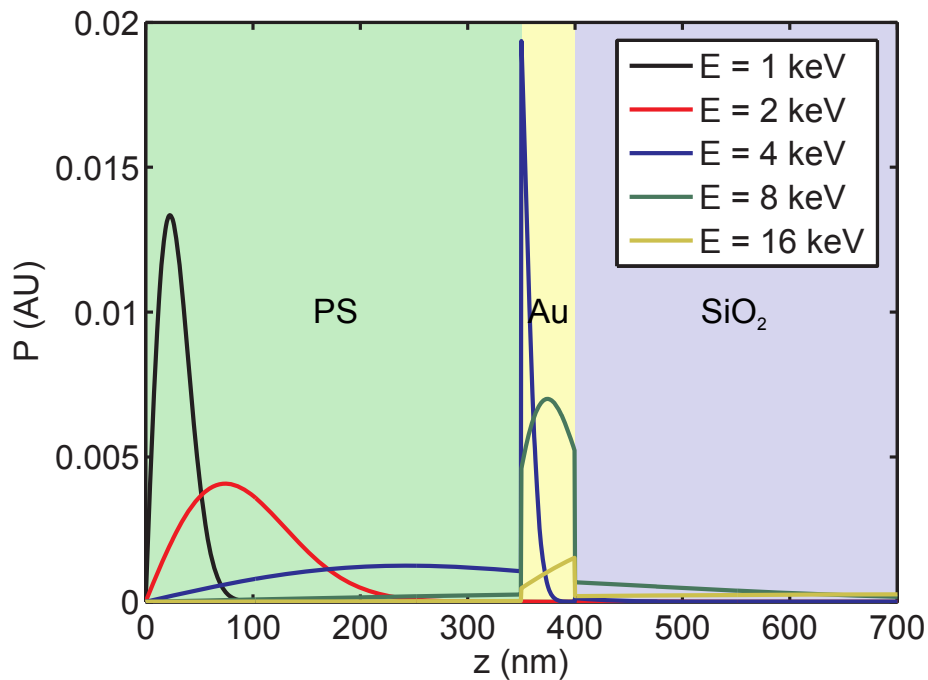


Abbildung 3.6: Das Implantationsprofil ergibt sich durch Zusammenfügen von Makrov'schen Implantationsprofilen für die einzelnen Schichten

3. Experimentelle Methoden

$$I(E) = \sum_i \eta_i(E) I^i \quad (3.11)$$

$$\tau(E) = \frac{\sum_i \eta_i(E) \tau^i I^i}{I(E)} \quad (3.12)$$

Bei den so berechneten energieabhängigen Lebenszeiten $\tau(E)$ und Intensitäten $I(E)$ muss berücksichtigt werden, dass weder die Diffusion von Positronen noch deren Rückstreuung an Schichtgrenzen berücksichtigt wird. Für Polymerproben ist bekannt, dass die Diffusionslänge nur wenige Nanometer beträgt und daher vernachlässigt werden kann [49, 138, 139].

Die Rückstreuung von Positronen, sowohl an der Probenoberfläche als auch an Grenzschichten innerhalb der Probe, wird durch das Makhov'sche Implantationsprofil nicht berücksichtigt. Diese Effekte können durch die Monte Carlo Simulationssoftware *Geant4* berücksichtigt werden, die die Implantation von Teilchen (unter anderem auch Positronen) durch eine beliebige Probengeometrie berechnet [140, 141]. Dabei wird auf Bibliotheken zurückgegriffen, die die Streuquerschnitte der Elemente für die jeweilige Teilchenart enthält. In Anhang B werden Ergebnisse der mittels *Geant4* simulierten Implantation von Positronen in das Mehrschichtsystem Polystyrol/Gold/Glas vorgestellt.

3.1.5 Doppler-Spektroskopie

Die Energie der beiden γ -Quanten, die bei der Annihilation entstehen, entspricht in der Regel nicht genau der umgewandelten Ruhemasse m_0 von Elektron und Positron gemäß $m_0 c^2 = 511 \text{ keV}$. Auf Grund der Impulserhaltung übertragen die γ -Quanten zusätzlich den Impuls p der an der Annihilation beteiligten Elektronen

$$E = m_0 c^2 \pm \frac{1}{2} p_L c. \quad (3.13)$$

Die Vakuumlichtgeschwindigkeit ist hier mit c bezeichnet und p_L stellt die Impulskomponente des Elektrons in der Ausbreitungsrichtung der γ -Quanten dar. Durch den Prozess des Thermalisierens ist der Impuls des Positrons so gering, dass nur der Elektronenimpuls für die Doppler-Verbreiterung eine Rolle spielt.

Die Messung der Doppler-Verbreiterung lässt sich bei Festkörpern zur Untersuchung von Fehlstellen einsetzen. Positronen, die in Defekten eingefangen werden, annihilieren bevorzugt mit Valenzelektronen. Da diese gegenüber Kernelektronen ein niedrigeres Moment aufweisen, führen Defekte im Festkörper zu einer Verringerung der Dopplerverbreiterung [142]. Da die Diffusionslänge von Positronen in Festkörpern sehr groß ist (mehrere hundert Nanometern) und Positronen bevorzugt in Defekten eingefangen werden, können bereits sehr geringe Defektkonzentrationen detektiert werden.

Bei Polymeren erhält man mit dieser Methode Informationen über die chemische Umgebung, in der das Positron annihiliert [143, 144]. Besonders die Annihilation des Positroniums beeinflusst den S -Parameter. Da o-Ps bei der Pick-Off-Annihilation bevorzugt mit gebundenen Elektronen zerstrahlt, die einen hohen Impuls besitzen, tritt dabei eine starke Doppler-Verbreiterung auf. Die Molekülstruktur, aus der das Elektron stammt, beeinflusst dessen Impuls und damit die Stärke der Verbreiterung. Die Annihilation des p-Ps führt hingegen zu einer geringeren Doppler-Verbreiterung, da hierbei meist freie Elektronen beteiligt sind.

3.1.5.1 Experimentelle Anforderungen

Da der Betrag der Doppler-Verbreiterung in der gleichen Größenordnung wie die Energieauflösung von Germanium-Detektoren liegt (typ. 1,1 keV - 1,3 keV), die für die Doppler-Spektroskopie eingesetzt werden, muss durch technische Maßnahmen dafür gesorgt werden eine bestmögliche Energieauflösung zu erhalten. Die Vorverstärker werden daher gemeinsam mit dem Germanium-Kristall mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um ihr Rauschen so gering wie möglich zu halten. Außerdem wird die Verstärkung des Vielkanalanalysators elektronisch stabilisiert, so dass eine Drift über einen längeren Zeitraum verhindert wird.

Die Aktivität der Quelle spielt für Doppler-Messungen ebenfalls eine Rolle. Ist diese zu hoch, so kann es zu einem sogenannten Pile-Up kommen. Bei diesem Effekt trifft ein zweites Gamma in den Detektor, bevor das Signal des vorherigen vollständig abgefallen ist. Das Pile-Up hat Einfluss auf die Linienform und den Untergrund des Spektrums.

3. Experimentelle Methoden

Zur Unterdrückung des Untergrundes ist ein Koinzidenz-Betrieb von zwei Detektoren möglich. Dafür werden zwei Detektoren verwendet, die von der Probe aus gesehen in einem Winkel von 180° zueinander angeordnet sind. Durch eine Koinzidenzschaltung werden nur Ereignisse aufgezeichnet, wenn in beiden Detektoren gleichzeitig ein γ -Quant detektiert wird. Die Energien werden anschließend in ein zweidimensionales Spektrum eingetragen. Im Bereich der Diagonalen des 2-D Spektrums befinden sich Ereignisse, bei denen die Summe beider γ -Quanten genau den erwarteten 1022 keV entspricht. Werden nur diese Ereignisse zur Auswertung verwendet, so ist das Untergrundsignal um zwei bis drei Größenordnungen geringere als bei einem konventionellen Spektrum. Auf diese Weise können die Bereiche links und rechts des Annihilationspeaks, die sogenannten „wings“ genauer ausgewertet werden.

3.1.5.2 Auswertung von Doppler-Spektren

Die Beschreibung der Kurvenform der dopplerverbreiterten 511 keV Annihilationslinie erfolgt über zwei Parameter: Dem S - (shape) und dem W -Parameter (wing) [145]. Der S -Parameter gibt den Anteil an Ereignissen im Zentrum des Spektrums wieder, bei dem ein geringer Impuls der Annihilationselektronen vorlag. Der W -Parameter spiegelt den Anteil der Zerfälle mit Elektronen von hohem Impuls wieder. In Abb. 3.7 sind die beiden Bereiche am Beispiel einer Galliumarsenid-Probe (GaAs) veranschaulicht:

$$S = \frac{A_S}{A}, \quad W = \frac{A_W}{A} \quad (3.14)$$

Die Auswahl der Bereiche ist dabei nicht einheitlich festgelegt. Typischerweise werden sie so gewählt, dass sich $S \approx 0,5$ ergibt. Um mehrere Proben untereinander vergleichen zu können, ist es wichtig, dass die Bereiche identisch ausgewählt werden. Für viele Untersuchungen reicht es aus, nur den S -Parameter zu betrachten, da bei gleichem Fehlstellentyp der W -Parameter keine zusätzliche Information liefert und statistisch weniger signifikant ist. Daher ist bei den in Abschnitt 5.1.4 vorgestellten Doppler-Messungen der aufgedampften Teflon AF-Proben auf die Diskussion des W -Parameters verzichtet worden.

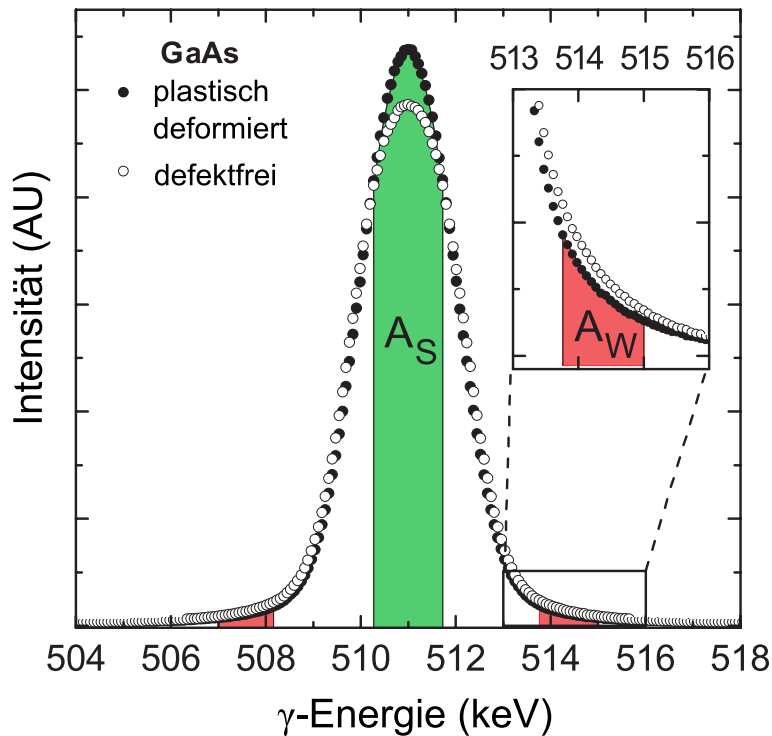


Abbildung 3.7: Illustrierung des S - und W -Parameters anhand der Doppler-Verbreiterung einer defektfreien und einer plastisch verformten Galliumarsenid-Probe. Die Bestimmung der S - und W -Parameter erfolgt durch Bildung des Quotienten der Flächen A_S und A_W zur Gesamtfläche A unter der entsprechenden Kurve. Aus [142].

Bei Positronenstrahlungsmessungen kann zur Auswertung des Implantationsenergie abhängigen S -Parameters das Computerprogramm *VEPFit* verwendet werden [146]. Eine Stärke dieser Software ist die Analyse von Mehrschichtsystemen. Die Implantation von Positronen wird dabei mittels des Makov'schen Implantationsprofils behandelt. Zusätzlich wird die Diffusion der Positronen nach deren Thermalisierung von *VEPFit* berücksichtigt. Durch einen Fitvorgang ermöglicht das Programm die Bestimmung der Positronen-Diffusionslängen L_+ sowie den Wert des S -Parameters in den einzelnen Schichten der Probe.

3.2 Probenpräparation

Zum Herstellen dünner Polymerfilme existieren eine Reihe verschiedener Verfahren, die je nach Anwendung Vorteile mit sich bringen. Im Zusammenhang mit dieser Arbeit wurden drei verschiedene Techniken angewandt: Rotationsbeschichten, thermisches Aufdampfen und das Gießen von Filmen. Die durch Rotationsbeschichtung hergestellten Filme zeichnen sich durch eine besonders geringe Oberflächenrauigkeit aus. Das thermische Aufdampfen hat dagegen den Vorteil, dass kein Lösungsmittel zum Einsatz kommt. Um Filme mit einer Dicke im Mikrometer-Bereich herzustellen eignet sich besonders das Filmgießen. Allerdings ergeben sich bei diesem Verfahren Einschränkungen bezüglich der Homogenität und Rauheit des Films.

3.2.1 Thermisches Aufdampfen

Das thermische Aufdampfen (engl. thermal evaporation) dünner Schichten ist ein Verfahren, welches zum Erzeugen dünner Filme aus der Gasphase eingesetzt wird [147]. Die Arbeitsgruppe Materialverbunde hat viel Erfahrung mit dieser Methode zur Erzeugung von Metall- und Polymerschichten, aber insbesondere auch bei der Herstellung von Metall-Polymer-Nanokompositen [148, 149]. Das Prinzip dieser Methode besteht darin, dass das aufzudampfende Material erhitzt wird, so dass es in die Gasphase übergeht und anschließend auf dem kalten Substrat kondensiert. Dieser Prozess muss im Vakuum bei $p < 10^{-6}$ mBar erfolgen, damit die freie Weglänge der verwendeten Moleküle größer als der Abstand vom Verdampfer zum Substrat ist.

Bei einer punktförmigen Verdampfungsquelle würde der Abstand der Probe und dessen Orientierung eine große Rolle auf die Aufdampfrate haben. Daher ist der Verdampfungstigel als Knudsenzelle konstruiert. Wie in Abb. 3.8 gezeigt handelt es sich um einen von außen geheizten Zylinder mit einer kleinen Öffnung an der Oberseite. Der Dampfdruck innerhalb der Zelle kann durch den Heizstrom variiert werden. Beim Verdampfen von Polymeren besteht das Problem, dass die Polymerketten selbst nicht flüchtig sind. Sie gehen bei Erhöhung der Temperatur zuerst in ihre Bestandteile, z.B. Monomere oder Polymerkettenfragmente über, die dann ihrerseits in die Gasphase übergeben. Bei diesem Vorgang entstehen Ra-

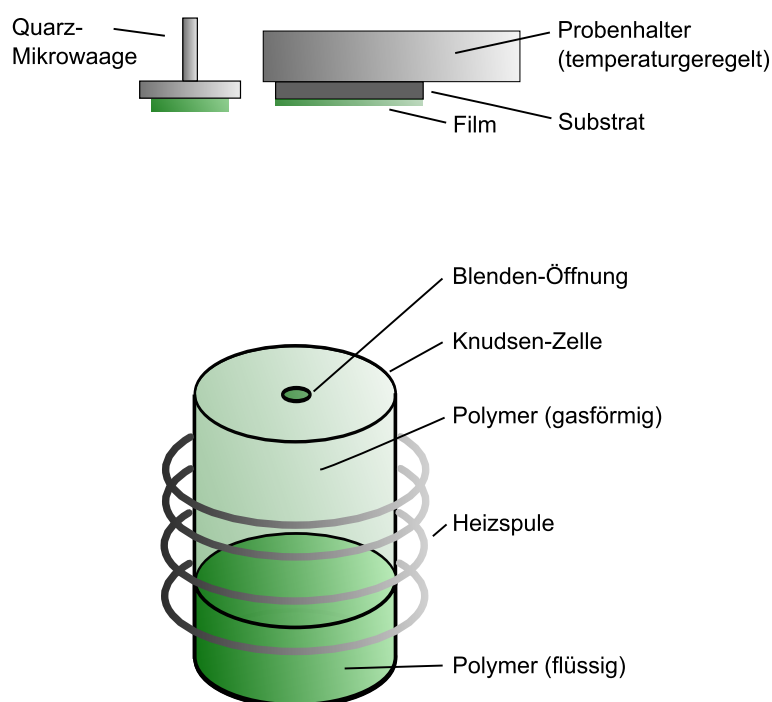


Abbildung 3.8: Knudsen Zelle zum thermischen Aufdampfen dünner Polymerfilme

dikale, welche beim Abkühlen dazu beitragen, dass die erzeugte Polymerstruktur nicht der ursprünglichen entspricht. Insbesondere ändert sich der Vernetzungsgrad, das Molekulargewicht M_w , dessen Verteilung M_w/M_n und auch die Dichte ρ des Materials. Bei Copolymeren kann ein weiteres Problem darin bestehen, dass die verschiedenen Monomere einen unterschiedlichen Dampfdruck haben. Dadurch kann die aufgedampfte Schicht eine andere chemische Zusammensetzung aufweisen als das ursprünglich verdampfte Polymer [150]. Da sich die Filme nach dem Kondensieren nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, hängt die Morphologie des entstandenen Filmes stark von den Kondensationsbedingungen (Substrat-Temperatur und Aufdampftrate) ab. Ein anschließendes Ausheizen der aufgedampften Filme ist somit wichtig um wohldefinierte Filmeigenschaften zu erhalten.

Trotz der oben beschriebenen Problematik lassen sich einige Polymere sehr gut verdampfen und besitzen danach kaum geänderte Eigenschaften. Dazu gehören Poly- α -methylstyrol [151], fluoriertes Ethylenpropylen (FEP), Nylon 6 [152] und Teflon AF [153]. Eine Änderung des Molekulargewichtes bei diesen Polymeren

3. Experimentelle Methoden

ist dabei allerdings auch festzustellen. Zur Kontrolle der Schichtdicke wird beim thermischen Verdampfen eine Quarz-Mikrowaage verwendet. Das Messprinzip der Mikrowaage basiert darauf, dass die Resonanzfrequenz des Quarzes massenabhängig ist. Aus dessen Verschiebung und der bekanntern Dichte des Polymers kann die Schichtdicke bzw. Aufdampftrate bestimmt werden.

3.2.2 Rotationsbeschichten

Die Herstellung von dünnen Filmen mittels Rotationsbeschichtung (engl. spin coating) ist eine in der Industrie viel verwendete Methode, die z.B. zum Auftragen des Photoresist bei Halbleitern [154] aber auch bei nicht-planaren Oberflächen wie optischen Gläsern Einsatz findet. Mit diesem Verfahren können eine Vielzahl von Polymeren auf unterschiedlichsten Substraten aufgetragen werden. Da die sich ausbildende Schichtdicke sehr genau einstellen lässt, kann das Rotationsbeschichten sogar dazu dienen das verwendete Polymer zu charakterisieren [155].

Das Verfahren besteht aus drei Schritten die in Abb. 3.9 schematisch dargestellt sind. Der 1. Schritt ist das Aufbringen der Polymerlösung auf das Substrat wobei die Menge an Flüssigkeit keinen Einfluss auf die Schichtdicke hat, solange die Polymerlösung als Newton'sche Flüssigkeiten angesehen werden kann [156]. Nach dem Auftragen der Polymerlösung stellt sich auf dem rotierenden Substrat ein Kräfte-Gleichgewicht zwischen Zentrifugalkraft und der Kraft die notwendig ist die viskose Flüssigkeit über das Substrat fließen zu lassen ein. Die Polymerlösung wird dabei nach außen beschleunigt, so dass der Flüssigkeitsfilm immer dünner wird. Gleichzeitig verdampft ein Teil des Lösungsmittels. Hierdurch erhöht sich die Viskosität der Polymerlösung, so dass es bei gegebener Rotationsgeschwindigkeit immer langsamer fließen kann bis sich schließlich ein Polymerfilm mit nur noch geringem Lösungsmittelgehalt ausbildet, dessen Schichtdicke sich auch bei länger anhaltendem Schleudern nicht mehr ändert. Es ist somit leicht ersichtlich, dass auch die Verdampfungsrate des Lösungsmittels einen Einfluss auf den sich ausbildenden Film hat. Nicht geeignet sind leicht flüchtige Lösungsmittel wie Aceton, welche zu ungleichmäßigen Filmdicken führen. Stattdessen werden als Lösungsmittel in der Regel Toluol, THF, oder Cyclohexan zum Rotationsbeschichten verwendet. Um eventuelle mechanische Spannungen in den erzeugten

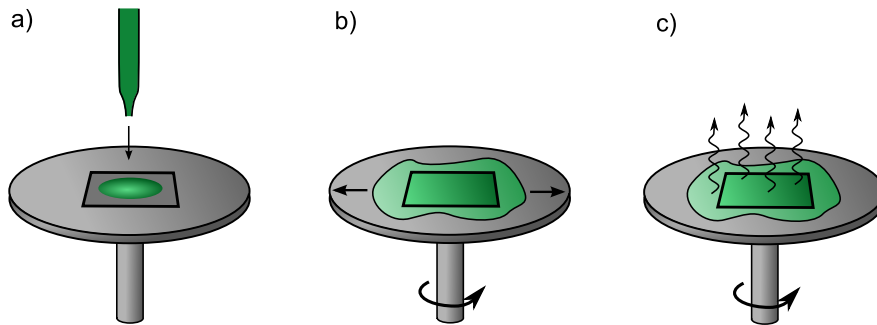


Abbildung 3.9: Prinzip des Rotationsbeschichtens: a) Aufbringen der Polymerlösung, b) Verteilen der Lösung auf dem Substrat, c) Verdampfen des Lösungsmittels

Polymerfilmen abzubauen, sollten die Schichten nach dem Rotationsbeschichten für einige Zeit oberhalb von T_g ausgeheizt werden. Dieser Prozess dient auch dazu, noch vorhandenes Lösungsmittel aus dem Film zu entfernen.

Zur Berechnung der erzeugten Schichtdicke beim Rotationsbeschichten hat Meyerhofer [157] eine semi-empirischen Formel aufgestellt. Von Schubert [158] wurde diese Formel durch Eliminierung der Polymer- und Lösungsmittel-Abhängigkeit vereinfacht zu

$$d \propto \omega^{-\frac{1}{2}} \eta^{\frac{1}{3}} c_0. \quad (3.15)$$

Dabei ist ω die nach dem Beschleunigen erreichte Rotationsgeschwindigkeit, η die Viskosität der Polymerlösung und c_0 die Ausgangskonzentration des Polymers im Lösungsmittel. Die Abhängigkeit des Molekulargewichtes M_w und dessen Verteilung M_w/M_n ist in der oben stehenden Formel bereits in der Viskosität η enthalten und die Verdampfungsrate des Lösungsmittels geht in den proportionalen Anteil ein.

3.2.3 Filmgießen

Um Polymerfilme mit hoher Schichtdicke (im μm Bereich) herzustellen, ist das Filmgießen dem Rotationsbeschichten vorzuziehen. Typische Beispiele solcher Filme sind Membranen [159]. Bei dieser Technik wird das Polymer ebenfalls in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, welches im Gegensatz zum Rotationsbeschichten auch einen hohen Dampfdruck besitzen darf [160]. Es wird anschließend auf das

3. Experimentelle Methoden

Substrat gegossen, wobei dafür zu sorgen ist, dass die Schichtdicke der Lösung homogen ist. Das Lösungsmittel wird nun langsam verdampft, so dass schließlich ein Polymerfilm auf dem Substrat gebildet wird. Die Schichtdicke des Filmes hängt beim Filmgießen von der Konzentration der Polymerlösung und dessen Dicke nach dem Gießen ab. Zur Herstellung kleiner Filme wird das Substrat in eine Petrischale gelegt und diese mit einer zweiten fast vollständig abgedeckt, um die Verdampfungsrate gering zu halten. Auch bei dieser Methode können die sich ausbildenden Spannungen im Film und das verbleibende Lösungsmittel durch Ausheizen einige K oberhalb von T_g beseitigt werden.

3.3 Probencharakterisierung

3.3.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (differential scanning calorimetry – DSC) misst den zeitabhängigen Wärmestrom in oder aus einer Probe im Vergleich zu einer Referenzprobe. Für Polymerproben lassen sich hiermit die spezifische Wärmekapazität und eine Reihe von Umwandlungen und deren Temperaturen bestimmen. Dazu gehören der Schmelzpunkt, die Glasübergangstemperatur, Kristallisation und die Zersetzungstemperatur des Polymers [161, 162].

Für eine DSC Messung wird eine geringe Probenmenge von typischerweise 10 mg benötigt, die in einem Probenigel platziert wird. Ein zweiter, leerer Tigel dient als Referenz. Beide Tigel werden dem gleichen, zuvor festgelegten Temperaturprofil ausgesetzt. Dabei wird die Differenz an zugeführter Wärmeenergie zwischen Probe und Referenz bestimmt.

Das Ergebnis der Messung ist der Verlauf des Wärmestroms gegen die Temperatur. Bei der Glasübergangstemperatur zeigt der Verlauf der Kurve einen Sprung der Höhe Δc_p . Die Glasübergangstemperatur T_g wird entweder aus dem Onset oder dem Wert bei $1/2 \Delta c_p$ bestimmt. Für das Schmelzen einer Probe wird die Schmelztemperatur T_M aus dessen Onset bestimmt. Die Schmelzwärme H kann aus der Fläche unter der Schmelzkurve ermittelt werden.

3.3.2 Profilometrie

Bei der Profilometrie handelt es sich um eine berührende Abtastmethode zur Charakterisierung der Oberflächentopologie. Der Höhenbereich, der durch diese Methode abgebildet werden kann beträgt wenige 10 nm bis hin zu einigen 100 μm . Dabei wird eine Diamantspitze mit konstanter Geschwindigkeit und Anpressdruck über die Probenoberfläche bewegt. Aus der Auslenkung der Spitze kann die Topologie der Probenoberfläche bestimmt werden. Eingesetzt wird diese Technik unter anderem für die Bestimmung der Rauheit von Oberflächen. Zur Bestimmung der Dicke eines Polymerfilms wird gezielt ein Kratzer in der Polymerschicht erzeugt. Die Schichtdicke wird aus einem quer zum Kratzer gemessenen Schnitt bestimmt.

Bei dem verwendeten Dektak 8000 Profilometer beträgt der Radius der Diamantspitze 12,5 μm . Für die Messungen der Schichtdicke der Teflon AF und Polystyrol Proben wurde ein Anpressdruck von 1 mg verwendet. Die Auflösung des Gerätes beträgt laut Datenblatt im verwendeten Verstärkungsbereich ± 1 nm. Reproduzierbare Messungen sind mit einer Genauigkeit von ca. ± 10 nm durchführbar.

3.3.3 Röntgenreflektometrie

Eine weitere Methode zur Bestimmung der Schichtdicken von Filmen im Bereich einiger 10 nm bis einiger 100 nm ist die Röntgenreflektometrie im englischen x-ray reflectometry (XRR) oder grazing incidence x-ray reflectometry (GIXR) genannt [163, 164]. Hierbei wird die Probe unter einem flachen Winkel Θ von typischerweise $0,5^\circ - 5^\circ$ mit monochromatischer Röntgenstrahlung beleuchtet. Als Wellenlänge wird in der Regel die K- α -Linie von Kupfer mit $\lambda = 0,154$ nm verwendet. Der Detektor befindet sich in einer $2\text{-}\Theta$ -Anordnung. Da der Brechungsindex für Röntgenlicht in Materie $n < 1$ ist, tritt unterhalb eines kritischen Winkels Θ_c Totalreflektion auf.

Bei größeren Winkeln wird ein Teil sowohl an der Probenoberfläche als auch an der Grenzfläche zwischen Probe und Substrat reflektiert. Die reflektierte Strahlung besitzt einen Gangunterschied Δ der sich aus Abb. 3.10 unter Verwendung des Brechungsindex n der Schicht bestimmen lässt.

3. Experimentelle Methoden

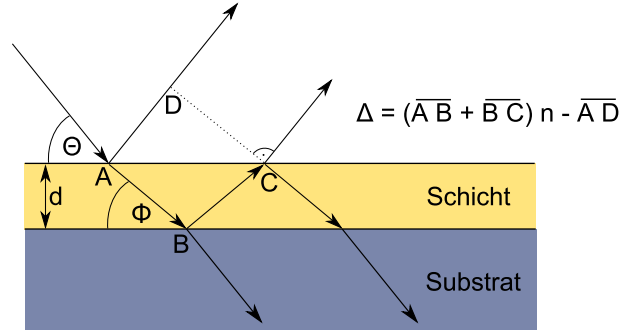


Abbildung 3.10: Reflexion an der Filmoberfläche und Grenzfläche Δ zwischen Film und Substrat. Bei einem Gangunterschied der beiden Strahlenwege, der einem Vielfachen der Wellenlänge entspricht tritt konstruktive Interferenz auf.

Eine konstruktive Interferenz tritt genau dann auf, wenn der Gangunterschied einem Vielfachen m der Wellenlänge λ entspricht. Dabei lässt sich der Gangunterschied auch über das den Einfallswinkel Θ und dem Winkel der Totalreflektion Θ_c bestimmen [165].

$$m \lambda = \Delta = 2 d \sin(\Phi) \approx 2 d \Phi = 2 d \sqrt{\Theta^2 - \Theta_c^2} \quad (3.16)$$

Bei der Betrachtung der Reflektionswinkel Θ_1 und Θ_2 verschiedener Maxima mit den Indices m_1 und m_2 lassen sich die Formeln für das Brechungsgesetz zusammenfassen und dabei den Winkel der Totalreflektion Θ_c eliminieren [166]. Man erhält so für die Schichtdicke

$$d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{m_2^2 - m_1^2}{\Theta_2^2 - \Theta_1^2}}. \quad (3.17)$$

An Stelle der Maxima können auch Minima (destruktive Interferenzen) betrachtet werden. Somit erhält man

$$d = \frac{\lambda}{2} \sqrt{\frac{(m_2 + \frac{1}{2})^2 - (m_1 + \frac{1}{2})^2}{\Theta_2^2 - \Theta_1^2}}. \quad (3.18)$$

Die Minima und Maxima können aus der gegen den Winkel Θ aufgetragenen Streuintensität, der sogenannten Kissing-Fringes bestimmt werden. In Abb. 3.11 sind die Röntgenspektren für zwei Polymerfilme gezeigt. Bei steigender Schicht-

3.3 Probencharakterisierung

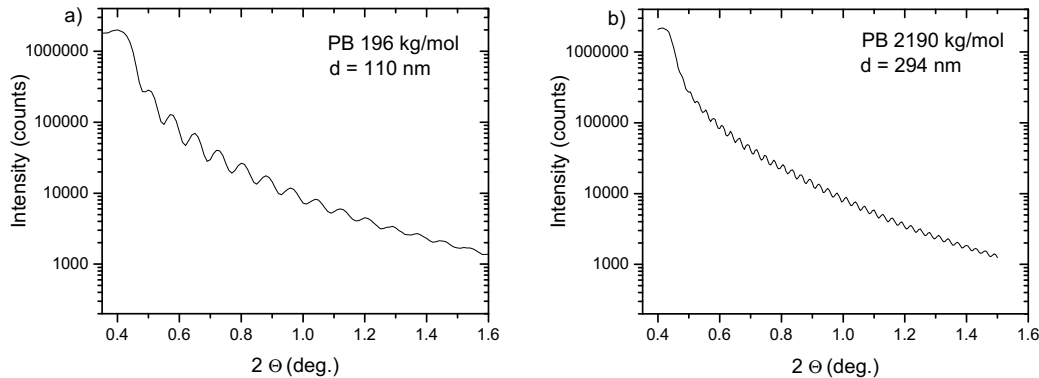


Abbildung 3.11: Kissing-Fringes für einen 110 nm und einen 294 nm dicken Polybutadien-Film. Die Filmdicke wurde aus den Winkeln von zwei Maxima bestimmt. Um den Fehler in der Schichtdickenbestimmung so gering wie möglich zu halten werden dabei Extrema verwendet, deren Ordnung weit auseinander liegt. Der Winkel der Totalreflektion beträgt $\Theta_c \approx 0,45^\circ$.

dicke nimmt der Abstand zwischen den Extrema ab. Für dicke Filme lassen sich durch die gegebene Auflösungsfunction des Spektrometers die Ordnungen nicht mehr trennen, so dass die maximal zu bestimmende Schichtdicke mit dieser Methode bei einigen 100 nm liegt. Die Röntgenreflektometrie hat den großen Vorteil, dass keine weiteren Parameter der zu untersuchenden Schicht erforderlich sind [167]. Neben der Schichtdicke lässt sich zudem auch die Rauheit des Films bestimmen. Diese spiegelt sich in der Stärke des Abfalls der Amplitude zwischen Minima und Maxima in der Streuintensität wieder.

Für die Untersuchung von Mehrschichtsystemen ist die Röntgenreflektometrie ebenfalls geeignet. Die sich hierbei ergebenden Interferenzmuster sind allerdings weitaus komplexer. Daher existieren Softwarepakete, mit deren Hilfe sich die Interferenzmuster auswerten lassen [168].

Kapitel 4

Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten

In diesem Kapitel werden Messungen des freien Volumens an dünnen Polymerfilmen vorgestellt, die bereits veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht sind. Während für alle Systeme die Positronenstrahltechnik zum Einsatz kommt, sind die mit dieser Methode untersuchten Mechanismen von vollkommen unterschiedlicher Natur: Bei Hydrogelfilmen wird die Beeinflussung des Schwellvermögens vom freien Volumen analysiert [169]. Bei PMMA-Azobenzol-Filmen führt die trans-cis-Umschaltung zu einer Volumenänderung [170]. Bei Membranpolymeren entsteht durch die physikalische Alterung eine zeit- und tiefenabhängige Verringerung des freien Volumens [171].

4.1 Freies Volumen von Hydrogel-Dünnschichten

Hydrogele bestehen aus einem verzweigten Polymernetzwerk, das bei Aufnahme von Wasser schwillt, sich jedoch nicht in Wasser auflöst. Von besonderem Interesse sind sogenannte smarte Hydrogele. Diese Hydrogele ändern ihr Schwellvermögen durch äußere Einflüsse wie Temperatur, pH-Wert, Druck, elektrische Spannung oder Ionen-Konzentration [172, 173]. Daher sind sie für die Anwendung als Sensoren oder Aktoren in der Mikrosystemtechnik interessant. Hydrogele finden au-

4. Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten

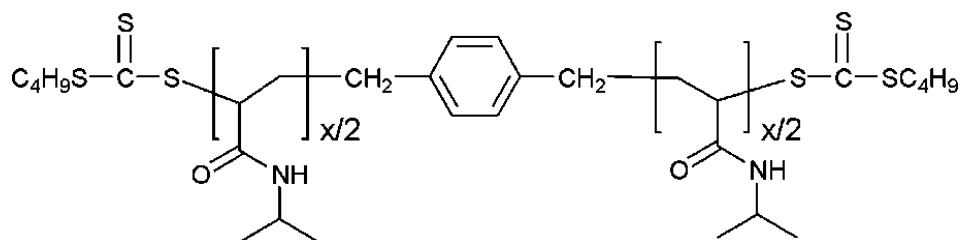


Abbildung 4.1: Strukturformel von Poly(N-isopropylacrylamid) mit n-Butyltrithiocarbonat-Endgruppen (nbc-PNIPAM), $x = 172$, LCST = 33 °C

ßerdem im medizinischen Bereich als Kontaktlinsen oder als Teil von Implantaten Verwendung.

Poly(N-isopropylacrylamid) (PNIPAM) ändert sein Schwellvermögen in Abhängigkeit von der Temperatur. Oberhalb von 33 °C gibt es eine reversible Phasenänderung von einem geschwollenen in einen kollabierten Zustand [174]. Die Temperatur wird als kritische Löslichkeitstemperatur (lower critical solution temperature - LCST) bezeichnet. Da die Übergangstemperatur im Bereich der menschlichen Körpertemperatur liegt, ist diese Klasse von Hydrogelen besonders interessant für medizinische Anwendungen wie der gezielten Freisetzung von Arzneimitteln (drug delivery) [175, 176].

Zur Bildung eines Polymernetzwerkes aus PNIPAM ist es notwendig, es als Dreiblock-Copolymer zu synthetisieren. Zur Bildung eines Copolymers sind kurze hydrophobe Endgruppen besonders geeignet, da diese das Schwellvermögen des gebildeten Hydrogels nur geringfügig einschränken.

In der vorliegenden Untersuchung wurde ein PNIPAM Copolymer mit kurzketten n-Butyltrithiocarbonat-Endgruppen (Abb. 4.1) untersucht um zu überprüfen, ob eine Korrelation zwischen Schwellvermögen und freiem Volumen vorliegt.

4.1.1 Schichtdickenabhängiges Schwellen

Dünne Filme dieses Copolymeres zeigen ein schichtdickenabhängiges Schwellvermögen: Je dünner die Filmdicke ist, desto stärker ist die relative Schichtdickenzunahme in einer Atmosphäre aus gesättigtem Wasserdampf. Für ultradünne nbc-PNIPAM Filme ($d = 10,5 \text{ nm}$) wurde ein Schwellvermögen um das 6,5-fache der Schichtdicke des trockenen Filmes beobachtet. Bei der kritischen Löslichkeitstem-

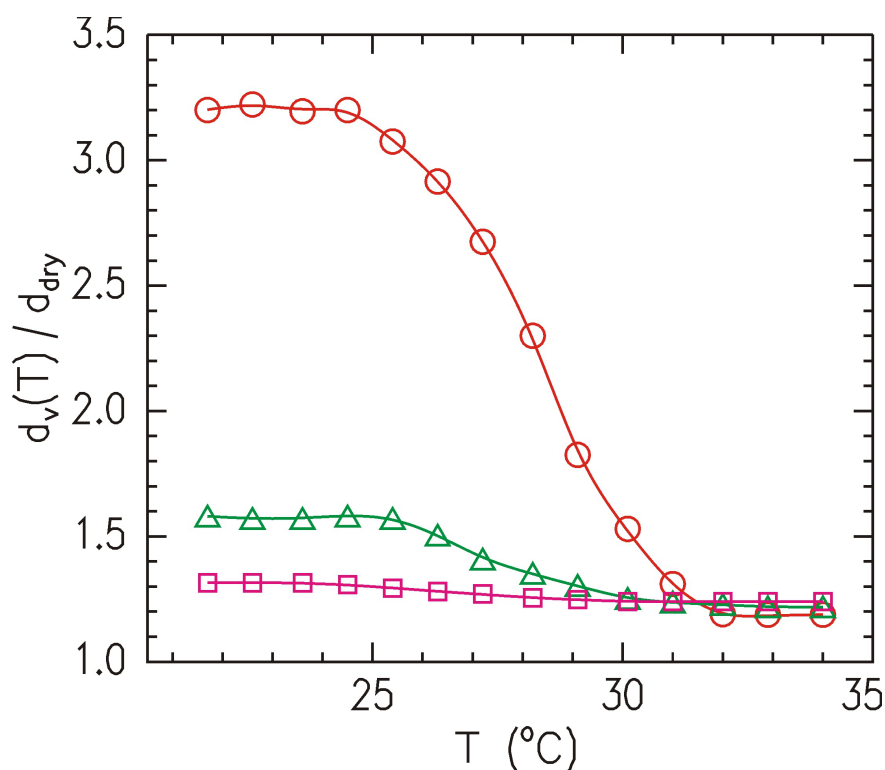


Abbildung 4.2: Temperaturabhängige Änderung der Schichtdicke von 40 nm (rot, Kreise), 150 nm (grün, Dreiecke) und 200 nm (violett, Quadrate) nbc-PNIPAM Filmen unter gesättigter Wasserdampf-atmosphäre. Die dargestellten Schichtdicken sind auf die Dicke der trockenen Filme normiert.

peratur (LCST) wurde eine Schichtdickenänderung um den Faktor 2,9 gemessen [177].

Die nbc-PNIPAM Filme wurden von Weijia Wang aus der Arbeitsgruppe von Peter Müller-Buschbaum durch Rotationsbeschichten hergestellt. Das Aufschleudern erfolgte bei einer Geschwindigkeit von $\omega = 2000 \text{ min}^{-1}$ für 30 s. Die Schichtdicken von $d = 40 \text{ nm}$, $d = 105 \text{ nm}$ und $d = 200 \text{ nm}$ wurden durch Variation der Konzentration des Polymers in 1,4-Dioxan erzielt. Die temperaturabhängige Schichtdicke der Filme wurde mittels XRD ermittelt und ist in Abb. 4.2 dargestellt. In der Grafik ist eine Änderung der Filmdicke unter gesättigter Wasserdampf-atmosphäre bei $T < T_{LCST}$ um den Faktor 3,2 (40 nm), 1,6 (105 nm) und 1,3 (200 nm) im Vergleich zu den trockenen Filmen zu erkennen.

4. Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten

4.1.2 Positronen-Strahl Messungen

Die Messungen des freien Volumens mittels PALS wurden am Positronenstrahl des FRM II durchgeführt. Da diese Messungen im Hochvakuum erfolgen, ist es nicht möglich, das freie Volumen der geschwollenen Filme zu bestimmen. Es wurden daher trockene Filme untersucht. Die Implantationsenergie wurde für die Messungen im Bereich $0,5 \text{ keV} \leq E \leq 2,5 \text{ keV}$ variiert. Nach Formel 2.9 und der Dichte des nbc-PNIPAM von $1,174 \text{ g cm}^{-3}$ entspricht dieses einer mittleren Implantationstiefe z_m zwischen 24 nm und 115 nm. Die Messungen wurden mit einer Zählrate von ca. $2400 \text{ Impulsen s}^{-1}$ durchgeführt. Für jede Messung wurden $2,5 \times 10^6$ bis $3,8 \times 10^6$ Zerfallsereignisse aufgenommen. Die Auflösungsfunktion der Apparatur wurde aus Referenzspektren einer Siliciumcarbid-Probe bestimmt. Ausgewertet wurden alle Spektren mit Hilfe der Software *LT9*. Dabei wurden alle Parameter bis auf die zuvor bestimmte Auflösungsfunktion als freie Fitparameter gewählt.

4.1.3 Resultate und Diskussion

In Abb. 4.3 und 4.4 sind die o-Ps-Intensitäten und Lebenszeiten der Hydrogel-Filme dargestellt. Die untere x -Achse beider Graphen stellt die Implantationsenergie dar, auf der oberen x -Achse ist die mittlere Implantationstiefe aufgetragen. Die in Grafik 4.3 dargestellten o-Ps-Intensitäten entsprechen für die Energie $E = 1 \text{ keV}$ den aus der Literatur bekannten Intensitäten von Bulk-Hydrogel Proben [178, 179]. Die Intensitäten der hier gemessenen Hydrogel-Filme fallen entsprechend der jeweiligen Filmdicke bei höheren Implantationsenergien ab, da zunehmend Positronen in das Silicium-Substrat implantiert werden.

Die o-Ps-Lebenszeiten der nbc-PNIPAM Filme (Abb. 4.4) werden durch den Abfall der Intensität nur in sofern beeinflusst, dass der Fehler des Fits für τ_3 bei geringerer o-Ps-Intensität größer ausfällt. Für einen Vergleich zwischen den Filmen sollte die o-Ps-Lebenszeit bei der Energie verglichen werden, bei der die Implantationstiefe der halben Filmdicke entspricht: $z_m \approx d/2$.

Entsprechend liegt die Lebenszeit für den 40 nm Film bei 2,39 ns (1 keV), für den 105 nm Film bei 2,34 ns (1,5 keV) und 2,35 ns (2,5 keV) bei dem 240 nm Film. Die gefundenen Unterschiede zwischen den Proben sind gering, es ist jedoch ein

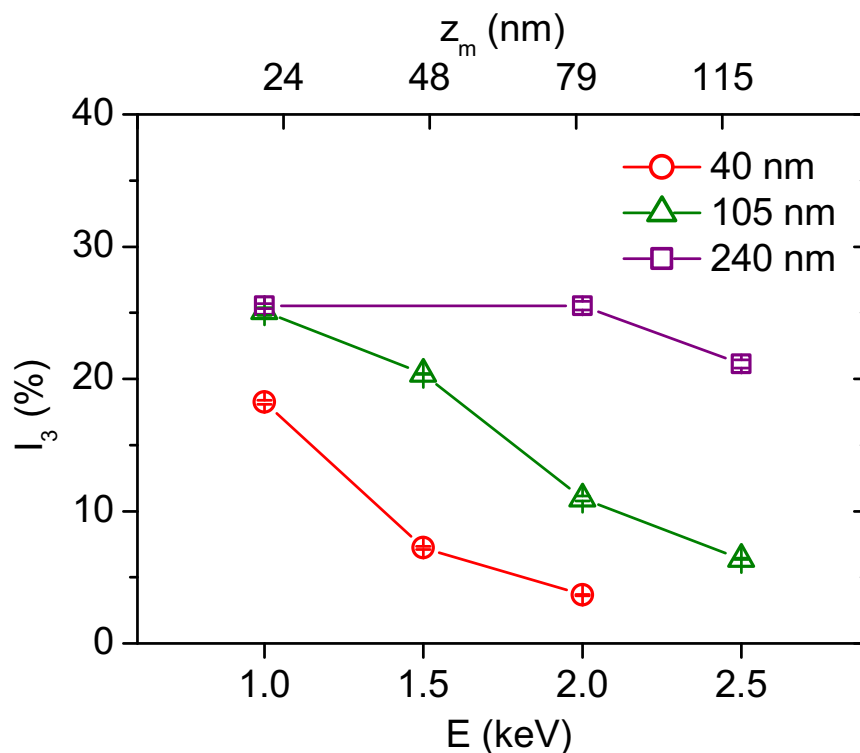


Abbildung 4.3: o-Ps-Intensität als Funktion der Beschleunigungsspannung. Die Proben mit 105 nm und 240 nm Schichtdicke zeigen bei 1 keV eine o-Ps-Intensität von 25 %. Die Intensität fällt zu höheren Implantationsenergien ab, da im Silicium-Substrat kein Positronium gebildet wird.

deutlicher Trend zu erkennen. In Abb. 4.5 ist sowohl die normierte Änderung der Schichtdicke beim Schwellen (linke Achse), als auch die o-Ps-Lebenszeit der trockenen Filme (rechte Achse, rot) aufgetragen. Es zeigt sich, dass je dünner der trockene Film ist, desto höher ist sowohl die Lebenszeit als Maß für das freie Volumen, als auch die relative Schichtdickenänderung beim Schwellen.

Neben dem freien Volumen sind für das Schwellen von nbc-PNIPAM-Filmen allerdings auch andere Bedingungen notwendig. Für das Schwellen dünner Filme muss berücksichtigt werden, dass die Filmdicke nicht mehr groß gegenüber dem Gyrationradius der Polymerketten ist. Sowohl die freie Oberfläche als auch die Grenzfläche zum Substrat kann Einfluss auf die Kettenanordnung und damit das Schwellvermögen haben. Besonders die Änderung der Oberflächen-Glasübergangstemperatur spielt hier eine große Rolle [80, 81, 102, 103]. Die hier durchge-

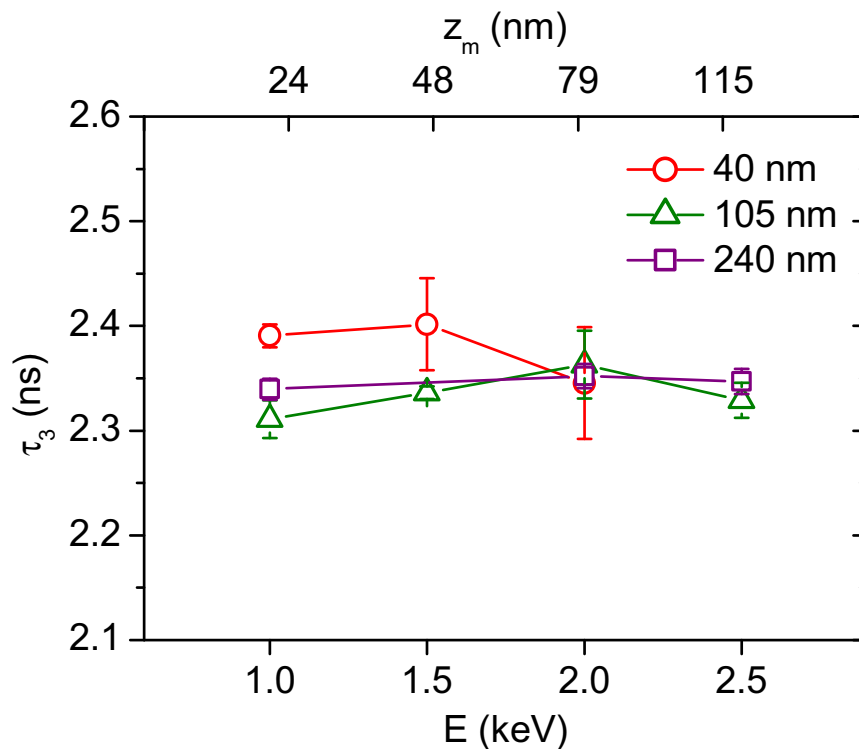


Abbildung 4.4: o-Ps-Lebenszeit als Funktion der Implantationsenergie. Die Auswertung der $d = 40$ nm Probe zeigt auf Grund der geringen o-Ps-Intensität (Abb. 4.3) bei $E \geq 1,5$ keV relativ große Fehler. Die übrigen Fehlerbalken entsprechen der Größe der Symbole.

fürten Untersuchungen haben ihren Fokus auf dem freien Volumen und lassen nur indirekt einen Rückschluss auf die Kettenbeweglichkeit zu.

Das Confinement durch die Grenzfläche stellt normalerweise eine Verringerung des freien Volumens dar. Die vorliegende Messung zeigt allerdings den umgekehrten Fall: Einen Anstieg des freien Volumens bei geringerer Filmdicke. Dieses kann durch die freie Oberfläche verursacht sein, die durch Erhöhung der Freiheitsgrade an der Oberfläche eine offener Molekülanordnung ermöglicht.

4.1.4 Zusammenfassung

Die Messungen des freien Volumens zeigen eine gute Korrelation zur Schichtdickenänderung beim Schwellen der Filme. Das größere freie Volumen des dünnen

4.1 Freies Volumen von Hydrogel-Dünnsfilmen

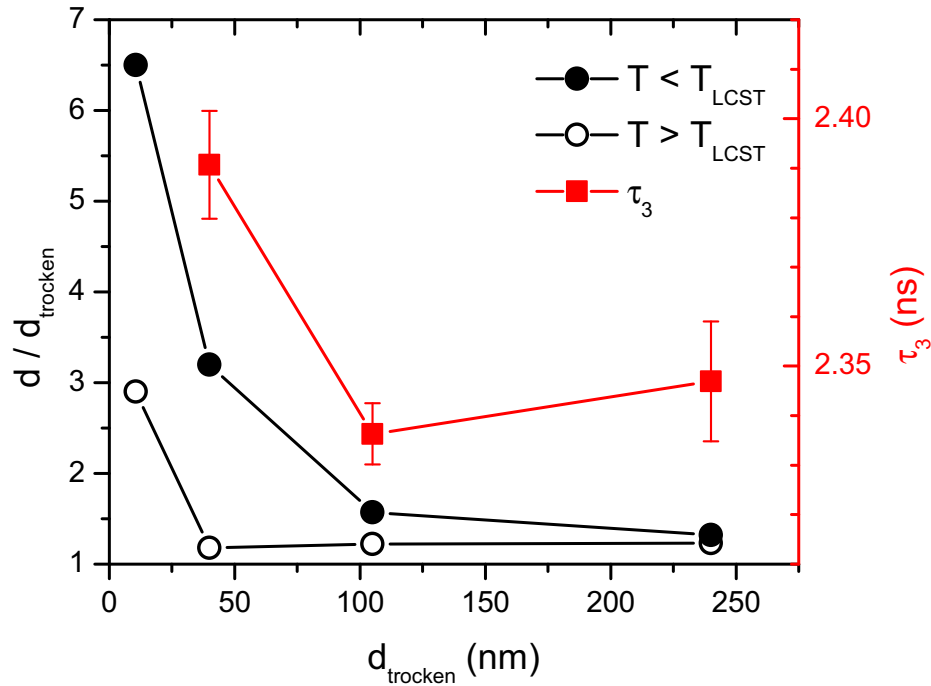


Abbildung 4.5: Schichtdicke von nbc-PNIPAM Filmen oberhalb und unterhalb der kritischen Löslichkeitstemperatur normiert auf die Schichtdicke der trockenen Filme (linke Achse). Im Vergleich dazu die o-Ps-Lebenszeiten der trockenen Filme (rechte Achse, rot).

Filmes ($d = 40$ nm) bedeutet ein größeres Schwellvermögen. Eine Verringerung des freien Volumens durch das Confinement scheint für die nbc-PNIPAM-Filme durch die zusätzlichen Freiheitsgrade an der freien Oberfläche überkompensiert zu werden.

4.2 Freies Volumen beim Schalten von PMMA-Azobenzol-Filmen

Die Möglichkeit durch reversible trans-cis-Umschaltung eines Chromophors die Eigenschaften eines Materials zu verändern, eröffnet viele neue Anwendungen im Bereich von Sensoren und Aktuatoren. Bei dem am häufigsten verwendeten Chromophor handelt es sich um die Azobenzol-Gruppe, bestehend aus einer Stickstoff-Doppelbindung und zwei Phenyl-Ringen. Dieser Komplex erzeugt durch sein π -Elektronensystem eine starke Absorption sowohl im sichtbaren-, als auch im UV-Bereich (Abb. 4.7). Durch Absorption eines Photons im UV-Bereich schaltet das Molekül vom Grundzustand (trans) in den metastabilen (cis)-Zustand. Die Rückschaltung kann entweder durch ein Photon im sichtbaren Bereich oder durch thermische Energie erfolgen. Die für Umschaltung notwendigen Wellenlängen hängen von den an der Azogruppe befindlichen Resten ab. Abbildung 4.6 zeigt die Strukturformel des bei der Untersuchung eingesetzten (4'-Hexyl-Phenyl)-[4(Propyl-Butoxy)-Phenyl]-Diazen. Für die trans-cis-Umschaltung wird UV-Licht der Wellenlänge $\lambda \approx 360$ nm benötigt und die Rückschaltung erfolgt bei $\lambda' \approx 460$ nm. Beim Umschalten des Moleküls ändert sich dessen Dipolmoment von 0,5 D (trans) zu 3 D (cis).

4.2.1 Optisches Schalten von Chromophoren

Für spezielle Anwendungen können die Reste an der Azo-Gruppe angepasst werden. Wird das Chromophor in einem Polymer gelöst, so kann außerdem die Polymer-Filmdicke entsprechend den Anforderungen angepasst werden. Bezüglich der nutzbaren Schichtdicke solcher Systeme sind allerdings durch die hohe Absorption des Azo-Chromophors Grenzen gesetzt, da bereits in einer 1 μ m dicken Schicht etwa 99 % der Intensität der zum Umschalten verwendeten Wellenlänge absorbiert wird [172]. Tanchak et al. haben mittels Neutronen-Reflektometrie an einem Copolymer, das eine Azo-Gruppe in der Seitenkette enthält, eine reversible Schichtdickenänderung von 0,6 % – 1,6 % gemessen [180]. Die verwendete Schichtdicke betrug zwischen 25 nm und 140 nm, wobei die größte Schichtdickenänderung für die 25 nm Probe gefunden wurde. Yanlai Yu et al. konnten Filme durch Be-

4.2 Freies Volumen beim Schalten von PMMA-Azobenzol-Filmen

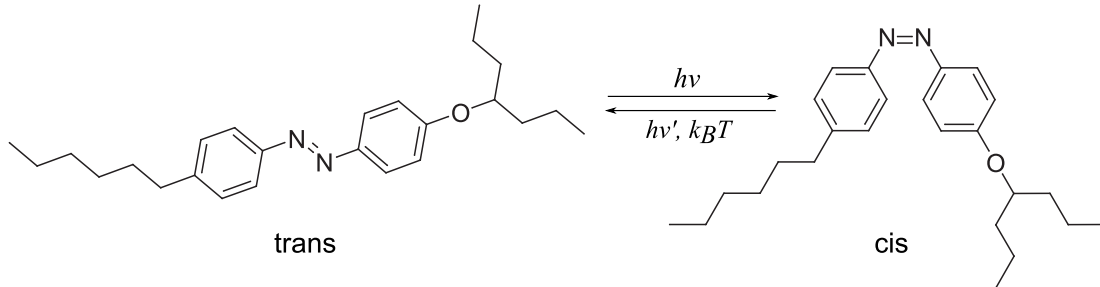


Abbildung 4.6: Chemische Struktur des verwendeten Azobenzol-Moleküls. Die trans-cis-Umschaltung erfolgt bei $\lambda \approx 360$ nm, die Rückschaltung in den trans-Zustand kann thermisch oder mit bei $\lambda' \approx 460$ nm erfolgen.

leuchtung gezielt in eine vorgegebene Richtung biegen. Durch die Verwendung von polarisiertem Licht wurde dabei erreicht, dass nur die Moleküle umgeschaltet wurden, die eine bestimmte geometrische Orientierung besaßen [181].

Es ist davon auszugehen, dass die Volumenänderung beim Schalten keinen Einfluss auf das besetzte Volumen hat. Somit ändert sich nur das unbesetzte Volumen der Probe. Da das freie Volumen nur einen geringen Anteil des Gesamtvolumens ausmacht, muss die relative Änderung des freien Volumens wesentlich größer sein als die des Gesamtvolumens.

Da sich nur dünne Filme ($d < 1$ μm) zum optischen Schalten eignen, kann die Messung des freien Volumens mittels konventioneller PALS nicht durchgeführt werden. Statt dessen ist die Verwendung von moderierten Positronen erforderlich. Erste Messungen des freien Volumens an einem Azobenzol-PMMA-Copolymer wurden von Algers et al. durchgeführt. Sie konnten für ein System, welches etwa 8 wt% Azobenzol enthielt, keine signifikante Änderung in der o-Ps-Lebenszeit bei der in-situ UV-Beleuchtung feststellen. Die Messung hat allerdings eine deutliche Änderung der o-Ps-Intensität ergeben.

Bei dem von uns untersuchten System handelt es sich um in PMMA gelöstes Azobenzol anstelle eines Copolymers. Dabei wurde als Konzentration des Azobenzol 40 wt% gewählt, um einen möglichst großen Effekt beim Schalten zu erzielen. Da das Azomolekül die Funktion eines Weichmachers für die PMMA-Matrix darstellt, zeigen DSC Messungen, dass sich die Glasübergangstemperatur durch Beimischung des Chromophors von 102 °C auf 38 °C (Onset, 10 K min^{-1}) erniedrigt wird [182].

4. Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten

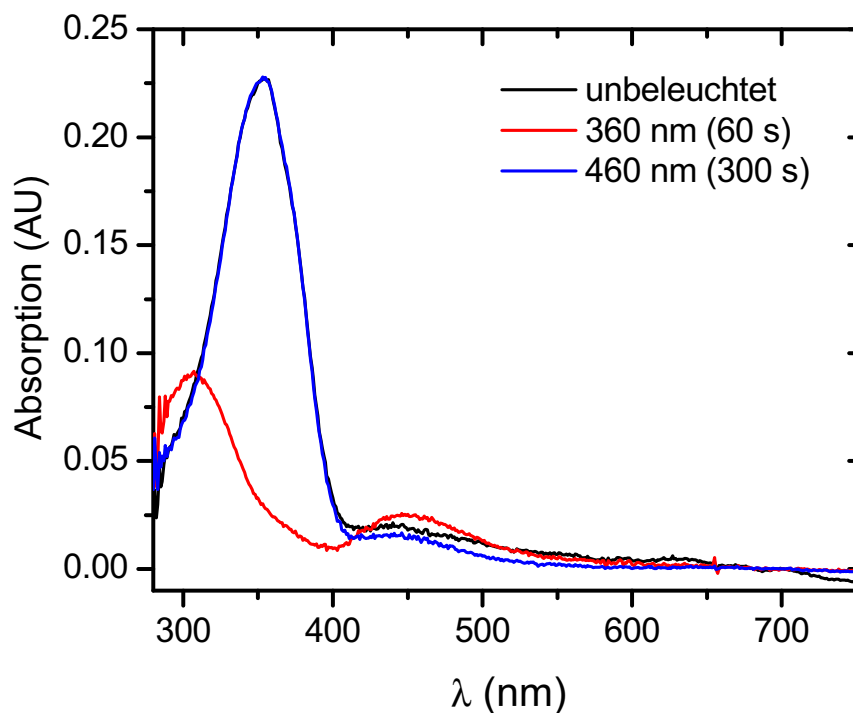


Abbildung 4.7: Absorptionsspektrum eines PMMA-Films mit 40 wt% Azobenzol. Die Spektren wurden bei Raumtemperatur für eine thermisch rückgeschaltete Probe (unbeleuchtet) und nach der Beleuchtung mit den angegebenen Wellenlängen und Zeiten aufgenommen. Der Umschaltvorgang ist vollkommen reversibel.

Die Präparation der untersuchten Proben wurden von Dr. Christina Pakula durchgeführt. Zur Verhinderung der Kristallisation und zur Verbesserung der Löslichkeit in der PMMA-Matrix wurde ein Azomolekül mit verzweigtem Rest verwendet. Das PMMA wurde von *Polymer Source* bezogen und besitzt ein Molekulargewicht von $M_W = 9,85 \text{ kg mol}^{-1}$ ($M_W/M_N = 1,09$). Zur Präparation der Filme wurde sowohl das Polymer als auch das Chromophor in Toluol gelöst und im Ultraschallbad für 20 min. behandelt. Vor der Herstellung der Polymerfilme mittels Rotationsbeschichten wurde die Lösung 24 h unter Lichtabschluss aufbewahrt. Damit sollte eine gute Vermischung von Polymer und Azobenzol erreicht und ein definierter Zustand (trans) des Azobenzol bei der Filmherstellung sichergestellt werden. Die Schichtdicke der aufgeschleuderten Filme wurde mit Hilfe eines Profilometers (Dektak 8000) bestimmt und betrug ca. 100 nm. Neben den

4.2 Freies Volumen beim Schalten von PMMA-Azobenzol-Filmen

PMMA-Azobenzol-Proben wurde eine Referenzprobe ohne Azobenzol-Moleküle unter ansonsten gleichen Bedingungen hergestellt.

Beim Beleuchten der Filme mit monochromatischem Licht (FWHM = 20 nm) der Wellenlänge 360 nm ($4,7 \text{ mW cm}^{-2}$, 60 s) wird das Azobenzol vollständig und reversibel in den cis-Zustand geschaltet. Die Rückschaltung erfolgt bei 460 nm ($10,8 \text{ mW cm}^{-2}$, 300 s). In Abb. 4.6 sind die mit einem UV-Vis.-Spektrometer (*Perkin Elmer Lambda 900*) gemessenen Absorptionsspektren vor und nach den Schaltvorgängen dargestellt. Für die so hergestellten Proben wurde eine Zeitkonstante der thermischen Rückschaltung in den trans-Zustand von 6 Stunden bestimmt.

4.2.2 Positronen-Strahl Messungen

Die Messungen des freien Volumens erfolgten am Pulsed Low Energy Positron System (PLEPS) des FRM II. Die Lebenszeitspektren wurden bei einer Strahlenergie von 0,5 keV bis 5,0 keV aufgenommen. Bei jeder Energie wurden zwischen $2,0 \times 10^6$ und $3,6 \times 10^6$ Ereignisse aufgenommen. Die Messzeit je Spektrum betrug dabei 20 min, so dass die totale Messzeit je Probe bei 2 Stunden lag. Es wurde die 40 wt% Azobenzol-PMMA-Probe sowohl vor, als auch nach der Beleuchtung mit einer UV-Diode (OTLH-0480-UV, *Laser Components*) und zusätzlich eine PMMA-Referenzprobe ohne Chromophor gemessen.

Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm *LT 9*. Dabei wurde für jede Strahl-Energie eine separate Auflösungsfunktion als Summe von drei Gaußfunktionen aus den Spektren einer SiC-Kalibrierprobe ermittelt. Typische Werte (bei 1,5 keV) sind $\text{FWHM}_1 = 330 \text{ ps}$ (62 %), $\text{FWHM}_2 = 280 \text{ ps}$ (30 %), $\text{FWHM}_3 = 670 \text{ ps}$ (8 %).

4.2.3 Resultate und Diskussion

Die Intensitäten I_3 und Lebenszeiten τ_3 der energieabhängigen PALS-Spektren sind in Abb. 4.8 und 4.9 dargestellt. Die obere x -Achse stellt dabei die nach Gl. 2.9 berechnete mittlere Implantationstiefe z_m dar. Bei der Implantationsenergie $E = 0,5 \text{ keV}$ führt die Reflektion von Positronen an der Probenoberfläche und die Bildung von Oberflächenzuständen sowohl zu einer Änderung der o-Ps-Intensität

4. Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten

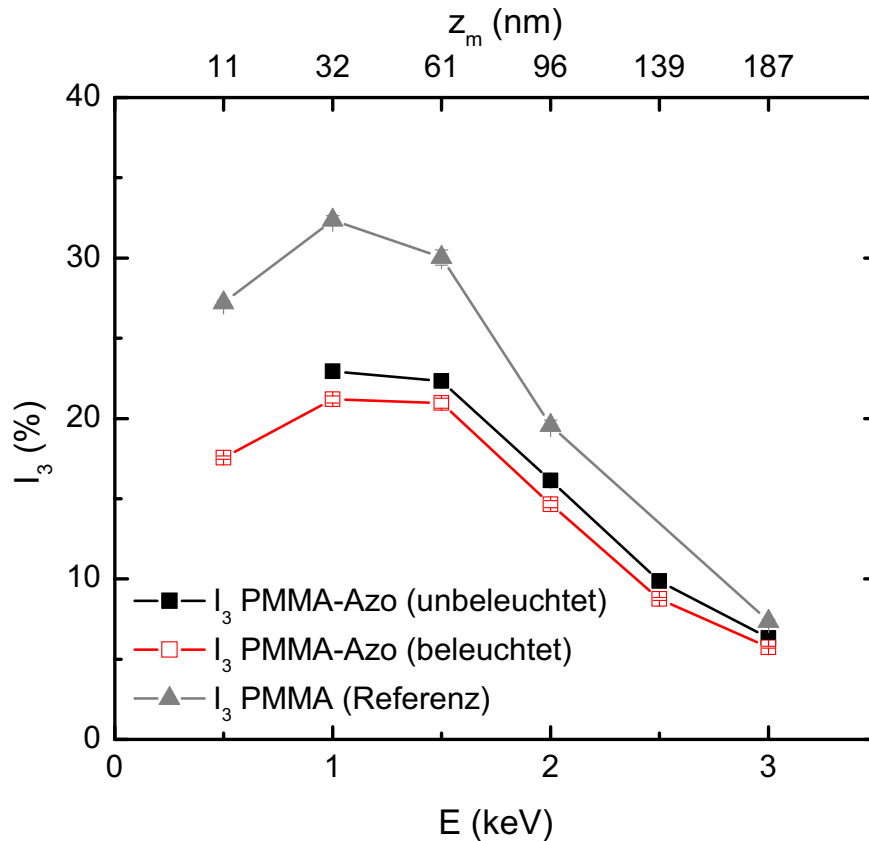


Abbildung 4.8: o-Ps-Intensität I_3 der 40 wt% des PMMA-Azobenzol Dünnsfilms als Funktion der Implantationsenergie vor und nach der Beleuchtung mit $\lambda = 365$ nm. Im Vergleich dazu die Azobenzol freie PMMA-Probe gleicher Filmdicke.

als auch dessen Lebenszeit. Dieser Effekt soll für die weitere Diskussion nicht weiter betrachtet werden. Bei Energien $E > 1,5$ keV implantieren zunehmend Positronen in das Silicium-Substrat. Da Silicium kein Positronium bildet führt es dazu, dass der Anteil der o-Ps-Zerfälle im Spektrum abnimmt und entsprechend die o-Ps-Intensität I_3 abfällt. Die Implantation von Positronen in das Silicium-Substrat hat allerdings auf die gemessene Lebenszeit nur insofern einen Einfluss, dass durch die geringere Anzahl an gemessenen o-Ps-Zerfällen der Fehler beim Fitvorgang ansteigt. Die o-Ps-Lebenszeit stellt weiterhin ein Maß für die Lochgröße der freien Volumeneinheiten im Polymer dar, weil sämtliche o-Ps-Zerfälle aus der Polymerschicht stammen.

4.2 Freies Volumen beim Schalten von PMMA-Azobenzol-Filmen

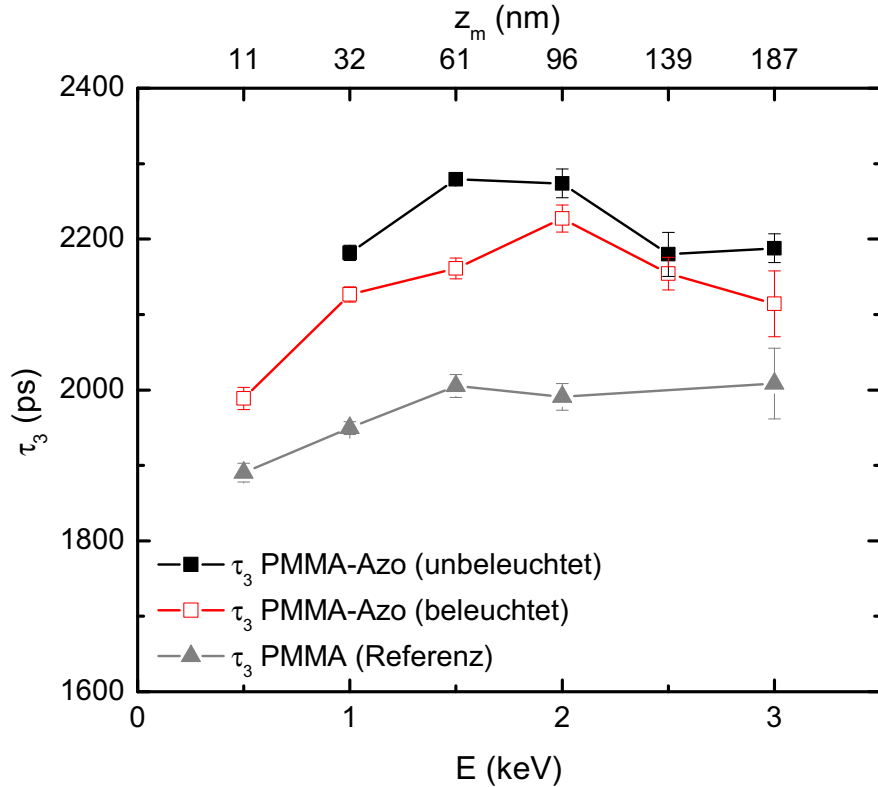


Abbildung 4.9: o-Ps-Lebenszeiten der PMMA-Azobenzol-Probe als Funktion der Implantationsenergie vor und nach der Beleuchtung mit UV-Licht (365 nm). Im Vergleich dazu die Azobenzol freie PMMA-Probe.

Die Intensitäten der Azobenzol freien PMMA-Probe gemessenen bei $E = 1,0$ keV und $E = 1,5$ keV stimmen mit Literaturwerten überein [183]. Es wird vermutet, dass die Hinzugabe von Chromophoren zu einer als Inhibition bezeichneten Verringerung der o-Ps-Intensität führt [48, 184]. Die mittlere Verringerung der Intensitäten um 24 % für die unbeleuchtete und 31 % für die beleuchtete Probe ($1 \text{ keV} \leq E \leq 2 \text{ keV}$) machen deutlich, dass es durch Hinzugabe von Azobenzol zur Inhibition gekommen ist. Nach dem Beleuchten kommt es, vermutlich durch die Erhöhung des Dipolmomentes von 0,5 D auf 3 D, zu einer weiteren Verstärkung der Inhibition. Daher kann die Intensität nicht als Maß für die Anzahl der Löcher bei den vorliegenden Proben verwendet werden. Die weitere Diskussion soll sich daher auf die in Abb. 4.9 gezeigten o-Ps-Lebenszeiten konzentrieren.

4. Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten

Der Vergleich der unbeleuchteten Azobenzol-PMMA-Probe mit der reinen PMMA-Probe zeigt, dass durch das Chromophor die Lebenszeit um ca. 300 ps ansteigt. Das Chromophor stellt für das PMMA einen Weichmacher dar, so dass größere freie Volumeneinheiten in der Probe erzeugt werden. Diese Beobachtung ist konsistent mit einem durch DSC Messungen beobachteten Abfall der Glasübergangstemperatur [48, 182].

Nach der Beleuchtung des Azobenzol-PMMA-Films nimmt die Lebenszeit bei allen gemessenen Implantationsenergien deutlich ab. Am ausgeprägtesten ist der Abfall der Lebenszeit bei $E = 1,5 \text{ keV}$ um 100 ps. Bei dieser Energie liegt das Implantationsprofil zentral in der Polymerschicht ($z_m = 61 \text{ nm}$), so dass die Messung bei dieser Implantationsenergie besonders aussagekräftig ist.

Im vorliegenden Fall liegt genau wie bei der durch Neutronreflektrometrie [180] sowie durch Biegeexperimente [181] gemessenen Schichtdickenänderungen eine Verringerung des Volumens vor. Wird die Änderung in der Lebenszeit nach dem Tao-Eldrup Modell in eine Lochgrößenänderung umgerechnet, so verringert sich die Größe der Löcher von $0,125 \text{ nm}^3$ auf $0,113 \text{ nm}^3$. Dieses entspricht einer relativen Änderung des freien Volumens um 9,6 %. Die Ursache, warum in den Experimenten von Algers et al. keine signifikante Änderung im freien Volumen gefunden wurde, könnte daran liegen, dass es sich dort um ein System gehandelt hat, in dem die Azogruppe nicht im PMMA gelöst war sondern als Copolymer in der Hauptkette des Polymers eingebaut war. Die trans-cis-Umschaltung von Azobenzol, das in die Polymer-Hauptkette eingebaut ist, kann durch sterische Hinderung unvollständig erfolgen. Zudem lag die von dieser Gruppe verwendete Konzentration des Azobenzols bei ca. 8 wt%, wohingegen die hier gemessenen Filme eine deutlich höhere Konzentration von 40 wt% aufweist.

Da eine Verkürzung der Lebenszeit durch Quenching oft gemeinsam mit der hier beobachteten Inhibition auftritt, kann nicht ausgeschlossen werden, dass bei den vorliegenden Proben die o-Ps-Lebenszeit durch chemisches Quenching beeinflusst wird [48]. Somit könnte die Änderung der Lebenszeit eine Konsequenz der Änderung des Dipolmoments der Azobenzolgruppe sein. Da sich durch zufällige Anordnung der Azogruppen im vorliegenden System die Dipolfelder aufheben können, ist davon auszugehen, dass die Abnahme der Lebenszeit nach dem Beleuchten hauptsächlich durch eine Verringerung des freien Volumens erzeugt wird.

4.2.4 Zusammenfassung

Es wurden dünne PMMA-Filme untersucht, in denen eine Azobenzol-Gruppe von 40 wt% gelöst wurde. Der verzweigte Rest des Azobenzol-Moleküls sorgt dabei sowohl für die Löslichkeit in dieser hohen Konzentration im PMMA, als auch dafür, dass keine Kristallisation und somit eine isotrope Anordnung des Azobenzols erzeugt wird. Für dieses System wurden Messungen des freien Volumens am Positronenstrahl vorgenommen. Beim Schalten der Azo-Gruppe vom trans- in den cis-Zustand konnte eine relative Verringerung des freien Volumens von ca. 9 % beobachtet werden.

4.3 Alterung und freies Volumen von PIM-1-Filmen

Die Gastrennung mittels Membranen ist im Vergleich zum Linde-Verfahren eine energieeffiziente Alternative, die überall dort eingesetzt werden kann, wo keine hochreinen Gase benötigt werden. Besonders für die Speicherung des CO₂ aus Kraftwerken besteht neben der Verwendung von keramischen Membranen enormes Potential in Polymer-Membranen, da diese kosteneffizient und in großem Maßstab herstellbar sind.

Die normierte Durchlässigkeit eines Gases durch eine Membran, die Permeabilität P ergibt sich als das Produkt der Löslichkeit S des Gases und dessen Diffusionskoeffizienten D [185]. Zur Trennung zweier Gase A und B ist eine gute Selektivität α zwischen den beiden Gasen entscheidend, diese ist als das Verhältnis der jeweiligen Permeabilitäten definiert: $\alpha = P_A/P_B$. Aus Untersuchungen zum Zusammenhang zwischen Selektivität und Permeabilität hat Robeson eine obere Grenze für die Selektivität bei gegebener Permeabilität postuliert [186, 187].

Zu den Polymeren mit sehr hoher Permeabilität bei guter Selektivität gehören vor allem glasartige Polymere wie PTMSP, Teflon AF[®] und Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIM). Entscheidend für die gute Permeabilität dieser Membranen ist die Diffusivität D , die wiederum durch das hohe freie Volumen in diesen Membranmaterialien gegeben ist. Nach der IUPAC Einordnung bezeichnet man diese Membranen mit Porenradien $r < 2$ nm als mikroporös [188].

4.3.1 Alterung von Membranpolymeren

Für die Anwendung glasartiger Polymere als Membranmaterial stellt die Reduzierung der Permeabilität mit der Lagerungs- oder Einsatzzeit ein Problem dieser Materialien dar. Dieser Effekt ist auch als physikalische Alterung bekannt [189, 190]. Es hat sich gezeigt, dass die physikalische Alterung um so stärker ausfällt, je dünner die entsprechenden Filme sind [185, 191]. Für den Einsatz als Membranen mit hohem Gasdurchsatz sind allerdings dünne Filme unabdingbar. Die genauen Mechanismen der physikalischen Alterung sind weitestgehend noch ungeklärt. Dabei stellt sich insbesondere die Frage, ob die Reduzierung des freien

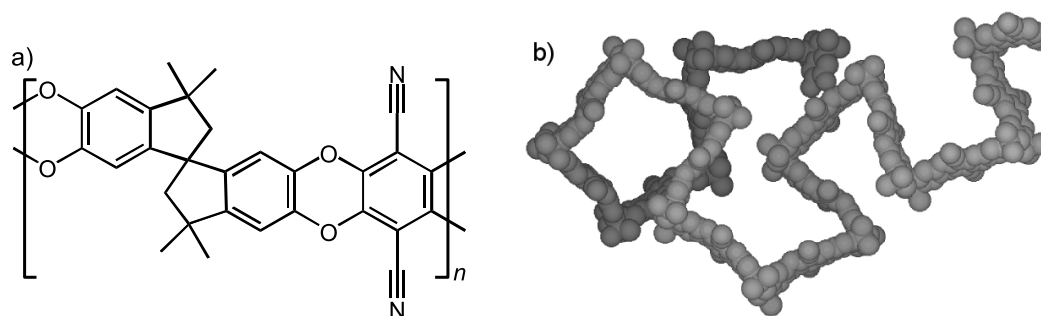


Abbildung 4.10: a) Chemische Struktur und b) Modell der Kettenanordnung von PIM-1 [193]. Das Molekül besitzt eingeschränkte Rotationsfreiheit an allen Bindungen der Hauptkette, so dass sich eine zufällig angeordnete, starre Struktur ergibt.

Volumens homogen abläuft oder sich ein Gradient des freien Volumens im Film ausbildet [192]. Um diese Frage zu klären, soll die Verteilung des freien Volumens mittels PALS-Strahltechnik an dünne PIM-Filmen untersucht werden.

4.3.2 Polymere mit intrinsischer Mikroporosität (PIM)

Für die Untersuchung der Alterung wurde das PIM-1-Polymer aus der Klasse der Polymere von intrinsischer Mikroporosität verwendet. In Abb. 4.10 ist dessen Molekularstruktur dargestellt. Diese zeichnet sich dadurch aus, dass es eine eingeschränkte Rotationsfreiheit in sämtlichen Bindungen der Hauptkette besitzt. Neben PIM-1, das erstmals 2004 synthetisiert wurde [193] existieren mittlerweile eine Reihe weiterer PIM-Polymere (PIM-2 - PIM-7), dessen Molekularstruktur sich vor allem durch die verwendeten Seitenketten unterscheidet. PIM-1 liegt bei Raumtemperatur in einem glasartigen Zustand vor, bis zur Zersetzungstemperatur $T_D > 350^\circ\text{C}$ ist kein Glasübergang messbar [189]. Diese Eigenschaft ermöglicht einen weiten Temperatureinsatzbereich des Polymers.

4.3.3 Freies Volumen von PIM-1-Filmen

Das Verhalten des freien Volumens wurde an Bulk-Proben bereits intensiv untersucht [189, 194–196]. Dabei wurden gestapelte Membranfilme mit konventioneller PALS analysiert. In der vorliegenden Arbeit wurden tiefenaufgelöste Messungen des freien Volumens mit moderierten Positronen am FRM-II durchgeführt. Dazu

4. Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten

Tabelle 4.1: Schichtdicke d in Abhängigkeit von den Präparations-Bedingungen der PIM-1-Filme. Bei der Herstellung wurde sowohl die Rotationsgeschwindigkeit ω als auch die PIM-1-Konzentration $c_{\text{PIM-1}}$ variiert. Die Filmdicken wurden mit einem Dektak 8 Profilometer bestimmt.

d (nm)	Methode	ω (min^{-1})	$c_{\text{PIM-1}}$ (mg ml^{-1})
300	Aufschleudern	1000	20
500	Aufschleudern	1000	40
1300	Aufschleudern	500	40
3800	Filmgießen	-	20

wurden sowohl aufgeschleuderte wie auch gegossene PIM-1-Filme auf Silicium-Substrat untersucht. Die Herstellung und Charakterisierung mit anderen Methoden wurde von Nhamo Chaukura aus der Arbeitsgruppe von Peter Budd durchgeführt. In Tabelle 4.1 sind Details zu den Bedingungen bei der Herstellung der verwendeten Filme aufgeführt. Nach der Präparation wurden alle Filme für 24 h in Methanol getränkt und anschließend für 4 Stunden bei 70 °C im Vakuum getrocknet. Durch diese Nachbehandlung ist sichergestellt, dass alle Proben einen definierten Ausgangszustand besitzen. Die Filme wurden bis zur weiteren Messung in Polyethylen-Beuteln bei Raumtemperatur aufbewahrt.

Die Positronenstrahl-Messungen wurden zu zwei Zeitpunkten (118 Tage und 293 Tage) nach der Präparation durchgeführt. Eine frühere Messung der ungealterten Filme war nicht möglich, da in diesem Zeitraum keine Strahlzeit zur Verfügung stand. Durch die Wahl verschieden dicker Filme kann sowohl der Effekt der Schichtdicke als auch der Einfluss der Alterung untersucht werden.

Für die Messungen wurde die kinetische Energie der Positronen im Bereich von 1 keV bis 12 keV variiert. Bei jeder Strahlenergie wurden mindestens $3,6 \times 10^6$ Zerfallsereignisse aufgenommen. Die Auflösungsfunktion der Apparatur wurde über die Messung einer Siliciumcarbid-Probe bestimmt. Typische Werte ($E = 2$ keV) sind $\text{FWHM}_1 = 210$ ps (59 %), $\text{FWHM}_2 = 236$ ps (40 %, -9 ch.), $\text{FWHM}_3 = 470$ ps (1 %, +10 ch.).

4.3.3.1 Spektrenauswertung

Für die Auswertung der Spektren wurde die Software *LT9* verwendet. Da Spektren von Membranpolymeren sehr lange o-Ps-Lebenszeiten aufweisen, werden diese entweder mit einer Dispersion σ_3 oder einer vierten Lebenszeitkomponente τ_4 gefittet. Im Falle der Auswertung mit vier Komponenten ist ungeklärt, ob dabei tatsächlich eine bimodale Verteilung der Löcher vorliegt [197].

Die für PIM-1-Filme gewonnenen Spektren wurden mit fixierter Auflösungsfunktion gefittet. Um zu beurteilen, ob die Verwendung einer Dispersion oder einer vierten Lebenszeit bessere Ergebnisse liefert wurden die Fit-Varianzen χ^2 verglichen. Ausgangspunkt war der klassische Ansatz mit drei diskreten Lebenszeitkomponenten. Dabei hat sich gezeigt, dass sich die über alle Energien gemittelte Fit-Varianz χ^2 durch Hinzufügen zusätzlicher Freiheitsgrade nur geringfügig verbessert: $\chi_{3\text{ LT}}^2 = 1,11$; $\chi_{3\text{ LT} + \text{Dispersion}}^2 = 1,07$; $\chi_{4\text{ LT}}^2 = 1,06$. Aufgrund der geringen Unterschiede wird für die weitere Diskussion die Auswertung mit 3 diskreten Lebenszeiten verwendet.

4.3.4 Resultate und Diskussion

Die Auswertung der Spektren hat gezeigt, dass die beiden dünnen PIM-1-Filme ($d = 300\text{ nm}$ und $d = 500\text{ nm}$) (Abb. 4.11) ein qualitativ anderes Verhalten als die Filme mit größeren Filmdicken ($d = 1300\text{ nm}$ und $d = 3800\text{ nm}$) (Abb. 4.12) zeigen. Daher werden die Resultate im folgenden getrennt diskutiert.

In Abb. 4.11 sind die Lebenszeiten (oberer Teil) und Intensitäten (unterer Teil) der Filme mit $d = 300\text{ nm}$ und $d = 500\text{ nm}$ gegen die Implantationsenergien aufgetragen. Die offenen Symbole geben die Messungen für eine Alterung von 118 Tagen wieder. Die gefüllten Symbole stellen die Messung der $d = 300\text{ nm}$ Probe bei einer Alterung von 293 Tagen dar. Die obere x -Achse entspricht der über Formel 2.9 und der Dichte $\rho_{\text{PIM-1}} = 1,15\text{ g cm}^{-3}$ berechneten mittleren Implantationstiefe z_m . Die Pfeile geben in der Grafik die o-Ps-Intensität und Lebenszeit der Bulk Referenzprobe wieder [195]. Für beide Schichtdicken ergibt die Messung eine von der Implantationsenergie unabhängigen Lebenszeit von $\tau_3 \approx 2,1\text{ ns}$. Diese liegt deutlich unterhalb des aus Messungen einer Bulk-Probe bekannten Wertes von $\tau_3 \approx 5,1\text{ ns}$. Die o-Ps-Intensitäten zeigen eine starke Abhängigkeit von der

4. Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten

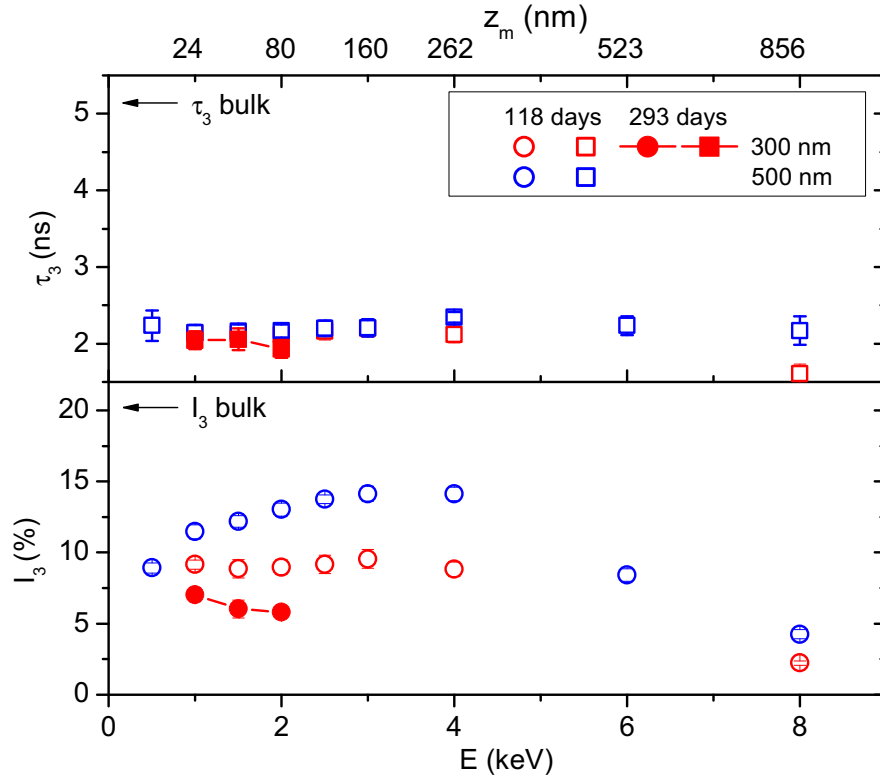


Abbildung 4.11: o-Ps-Lebenszeiten (oben) und Intensitäten (unten) von 300 nm und 500 nm PIM-1-Filmen. Die offenen Symbole repräsentieren die nach 118 Tagen durchgeführte Messungen. Die gefüllten und verbundenen Symbole zeigen die Messung des 293 Tage alten 300 nm Films. Der 500 nm Film wurde nicht erneut gemessen. Die Pfeile stellen die o-Ps-Lebenszeit und Intensität einer PIM-1 Bulk-Referenzprobe dar [195].

Implantationsenergie. Für die Energie $E = 0,5 \text{ keV}$ fällt die Intensität auf etwa 9 % ab. Für die 500 nm Probe steigt der Wert auf $I = 14,1 \%$ bei $E = 3 \text{ keV}$ an und fällt mit weiter steigender Beschleunigungsspannung ($E \geq 6 \text{ keV}$) wieder ab. Der Abfall der Intensität bei hohen Energien wird durch die Implantation von Positronen in das Silicium-Substrat verursacht, in dem keine Ps-Bildung stattfindet. Die Daten der 300 nm Probe zeigen keinen Gradienten in der Intensität. Bei einer Alterung von 118 Tagen zeigen sie für $E \leq 4 \text{ keV}$ einen konstanten Wert von $I_{\text{o-Ps}} = 9 \%$. Diese Intensität ist bei der erneuten Messung nach 293 Tagen auf ca. 6 % abgefallen.

Aus Grafik 4.11 wird deutlich, dass die Verringerung der durch τ_3 repräsentierten Lochgröße von PIM-1-Filme mit $d \leq 500 \text{ nm}$ schon nach etwa 3 Monaten

4.3 Alterung und freies Volumen von PIM-1-Filmen

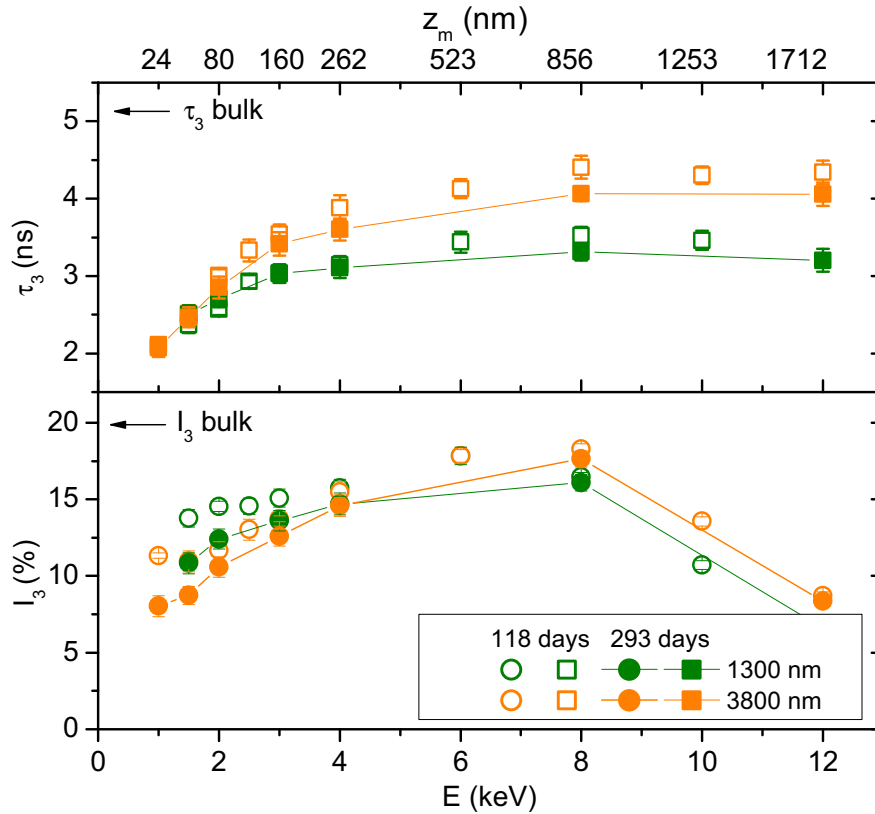


Abbildung 4.12: o-Ps-Lebenszeiten (oben) und Intensitäten (unten) von 1300 nm und 3800 nm PIM-1-Filmen. Die offenen Symbole repräsentieren die nach 118 Tagen durchgeführten Messungen. Die gefüllten und verbundenen Symbole zeigen die Messung der 293 Tage alten Filme. Die Pfeile stellen o-Ps-Lebenszeit und Intensität einer Bulk-Referenzprobe dar [195].

vollständig abgeschlossen ist. Die erneute Messung nach 10 Monaten zeigt eine weitere Reduzierung der o-Ps-Intensität welche auf eine Verringerung der Anzahl der Löcher oder auf eine Degradation hindeutet.

Die Auswertung der Lebenszeitspektren für die $d = 1300$ nm und die $d = 3800$ nm Probe ist in Abb. 4.12 dargestellt. Hierbei ist deutlich zu erkennen, dass sowohl die o-Ps-Lebenszeit als auch die Intensität eine Abhängigkeit von der Implantationsenergie zeigen.

Die Proben besitzen an der freien Oberfläche ($E = 1,0$ keV) eine o-Ps-Lebenszeit von $\tau_{\text{o-Ps}} = 2,1$ ns. Dies ist der gleiche Wert, den auch die gealterten Filme mit geringerer Schichtdicke zeigen. Mit steigender Implantationsenergie ist für beide

4. Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten

Filme ein Anstieg der Lebenszeit auf einen von der Schichtdicke und Alterungszeit abhängigen Wert zu beobachten. Diese Werte liegen deutlich unter dem Bulk-Referenzwert von $\tau_{\text{o-Ps}} = 5,1$ ns. Der Verlauf der o-Ps-Intensität zeigt einen Abfall zur Probenoberfläche je nach Dicke und Alterungszeit der Probe auf 8 % - 11 %. Bei mittleren Implantationsenergien steigt die o-Ps Intensität auf 16 % - 18 % an und erreicht nahezu den Wert der Bulk-Referenzprobe ($I_{\text{o-Ps}} = 20$ %). Der Abfall bei Energien $E \geq 10$ keV ist durch die Implantation in das Silicium-Substrat bedingt.

Der Verlauf der Intensität und Lebenszeit der PIM-1-Proben kann durch die Ausdiffusion des freien Volumens erklärt werden. Curro et al. haben 1982 ein Modell zur Diffusion des freien Volumens in amorphen Polymeren aufgestellt [198]. Sie sind jedoch nur auf die Reduzierung des freien Volumens in Abhängigkeit von der Alterung eingegangen und haben nicht die tiefenabhängige Reduzierung des freien Volumens bei dünnen Filmen behandelt.

4.3.5 Diffusion des freien Volumens in dünnen Filmen

Bei der Beschreibung des Alterungszustandes von Membranen mittels der Verringerung der Permeabilität besteht das Problem, dass die ermittelten Permeabilitäten immer einen über den Membranfilm gemittelten Wert darstellen [199, 200]. Die Messung einer tiefenaufgelösten Alterung mit moderierten Positronen wurde bereits von Rowe et. al an dünnen Polysulfon- und Matrimid[®]-Filmen [201] durchgeführt. Die Reduktion der Lebenszeit an der Oberfläche des Films wurde dabei mittels eines einfachen Modells interpretiert.

Hier soll erstmals ein quantitativer Vergleich der aus PALS-Daten ermittelten Alterung mit einem Modell der Ausdiffusion des freien Volumens aufgestellt werden. Der Diffusions-Prozess ist sowohl zeit- als auch schichtdickenabhängig. Dabei steht als einzige Senke zur Reduzierung des freien Volumens die freie Oberfläche des Films zur Verfügung, an der sowohl die Lebenszeit als auch die Intensität ein Minimum zeigt, dass unabhängig von der Filmdicke ist. Um die zeit- (t) und tiefenabhängige (x) Ausdiffusion des freien Volumens der Konzentration C zu

4.3 Alterung und freies Volumen von PIM-1-Filmen

Tabelle 4.2: Verwendete Parameter zur Beschreibung des Diffusionsverhaltens des freien Volumens in PIM-1-Filmen

Größe	1,3 μm PIM-1	3,8 μm PIM-1	Einheit
D	$1,5 \cdot 10^{-21}$	$1,5 \cdot 10^{-21}$	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
C_1	0,25	0,15	ns
C_0	0,35	0,60	ns
$l/2$	1300	3800	nm

beschreiben, wird die Lösung der Diffusionsgleichung für einen ausgasenden Film verwendet [202]

$$C(x, t) = C_1 + \frac{4C_0}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \left[\frac{1}{2n+1} \exp \left\{ \frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2} \right\} \sin \left\{ \frac{(2n+1)\pi x}{l} \right\} \right]. \quad (4.1)$$

Der konzentrationsunabhängige Diffusionskoeffizient ist hier durch D gegeben, l gibt die Dicke eines freistehenden Filmes an, der zu beiden Seiten ausgasen kann. Aus Symmetriegründen muss für einen Film der Dicke d , der auf einem undurchlässigen Substrat aufgebracht ist, die doppelte Schichtdicke angenommen werden: $l = 2d$. Die Konzentration an der Oberfläche wird als C_1 bezeichnet, die Ausgangskonzentration zum Zeitpunkt $t = 0$ ist durch die Summe $C_0 + C_1$ gegeben.

Da sich für die PIM-1-Filme neben der Lebenszeit (Größe der Löcher) auch die Intensität (Anzahl der Löcher) bei der Alterung verringert, soll für die Konzentration C das Produkt aus Lebenszeit und Intensität betrachtet werden. Dieses kann proportional zum spezifischen freien Volumen angenommen werden [203, 204]. Die Bestimmung der Parameter C_0 und C_1 erfolgte aus den experimentellen Daten für die Filme der Schichtdicken 1300 nm und 3800 nm. Die Diffusionskonstante D ergab sich als identischer Wert für beide Schichtdicken und beide Alterungszeiten. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.2 aufgeführt.

In Abb. 4.13 ist das Produkt aus der experimentell ermittelten Intensität und Lebenszeit gegen die mittlere Implantationstiefe aufgetragen. Da die Intensität bei Energien $E \geq 10 \text{ keV}$ durch die Implantation in das Silicium-Substrat abfällt, war eine Korrektur der entsprechenden Werte vor Bildung des Produktes

4. Freies Volumen in Polymer-Dünnschichten

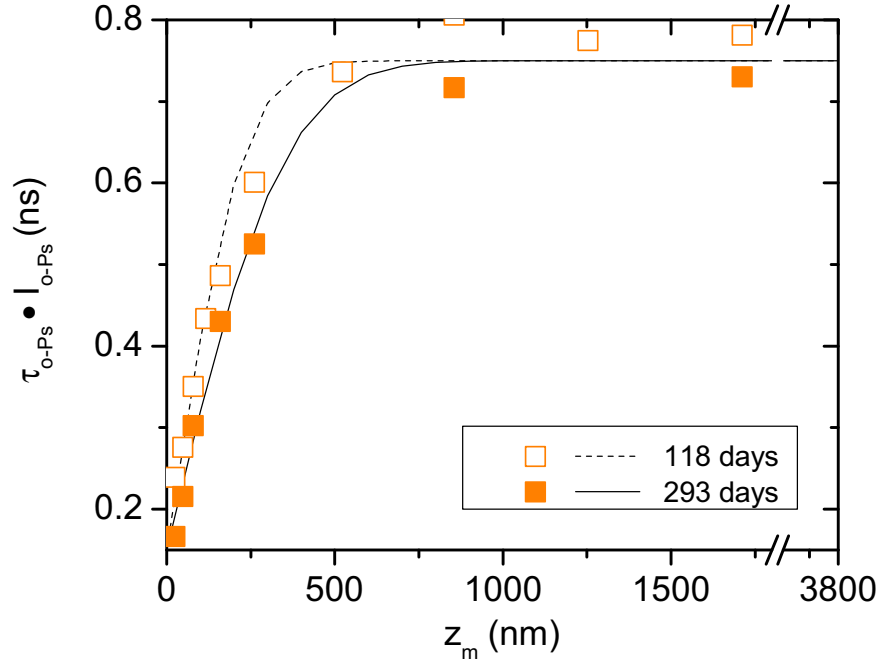


Abbildung 4.13: Produkt aus Lebenszeit und Intensität als Maß für das freie Volumen für den 1300 nm PIM-1-Film, aufgetragen gegen die mittlere Implantationstiefe z_m . Die Linien sind über das Diffusionsmodell Gl. 4.1 berechnet. Die offenen Symbole bzw. die gestrichelte Linie stellen Messung und Modell nach 118 Tagen dar, die gefüllten Symbole und die durchgezogene Linie zeigen die Alterung nach 293 Tagen.

erforderlich. Die gleiche Darstellung wurde in Abb. 4.14 für die 3800 nm Probe gewählt. Für Implantationstiefen $z_m \leq 250$ nm ist eine sehr gute Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und Modell zu beobachten. Die geringere Übereinstimmung bei $z_m > 250$ nm könnte darin begründet sein, dass bei dem verwendeten Diffusionsmodell von einer Diffusionskonstante ausgegangen wird, die unabhängig von der Konzentration des freien Volumens ist.

4.3.6 Zusammenfassung

Für PIM-1-Filme mit Schichtdicken zwischen 300 nm und 3,8 μm wurde die tiefenabhängige Verteilung des freien Volumens zu zwei Alterungszeitpunkten bestimmt. Dabei hat sich gezeigt, dass dünne Filme ($d \leq 500$ nm) bereits nach drei Monaten bezüglich der Lochgrößen vollständig gealtert sind. Für dicke Fil-

4.3 Alterung und freies Volumen von PIM-1-Filmen

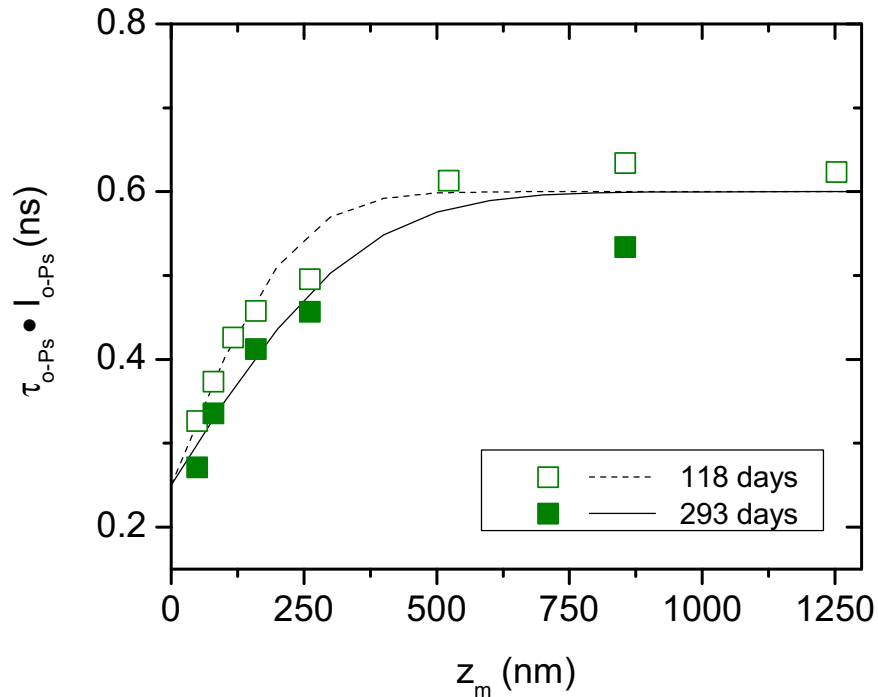


Abbildung 4.14: Produkt aus Lebenszeit und Intensität als Maß für das freie Volumen für den 3800 nm PIM-1-Film aufgetragen gegen die mittlere Implantationstiefe z_m . Die Linien sind über das Diffusionsmodell Gl. 4.1 berechnet. Die offenen Symbole bzw. die gestrichelte Linie stellen Messung und Modell nach 118 Tagen dar, die gefüllten Symbole und die durchgezogene Linie zeigen die Alterung nach 293 Tagen.

me (1,3 μm und 3,8 μm) konnte auch zum zweiten Untersuchungszeitpunkt (nach 10 Monaten) ein Gradient in o-Ps-Intensität und Lebenszeit gefunden werden. Daher ist davon auszugehen, dass die Alterung dieser Filme noch nicht abgeschlossen ist. Die tiefenabhängige Verteilung des freien Volumens kann mit einem Diffusionsmodell beschrieben werden. Die dabei gewonnene Diffusionskonstante kann dazu verwendet werden den Alterungsprozess von PIM-1-Filmen beliebiger Schichtdicke vorherzusagen.

Kapitel 5

Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

Das Schwerpunktprogramm 1369, in dessen Rahmen diese Arbeit durchgeführt wurde, beschäftigt sich mit der Fragestellung, wie sich die Polymereigenschaften an der Grenzfläche zu einem Festkörper verändern und wie weit diese Interphase räumlich ausgedehnt ist. Da die hier vorgestellten Untersuchungen hauptsächlich auf Ergebnissen der tiefenaufgelösten Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS) beruhen, wird in erster Linie auf das freie Volumen eingegangen. Mit dieser Größe sind wichtige Eigenschaften des Polymers wie Dichte, Viskosität und Glasübergangstemperatur verknüpft.

Bei PALS handelt es sich um eine etablierte Technik zur Untersuchung des freien Volumens von Polymeren. Tiefenaufgelöste Messungen von Polymer-Festkörper-Schichten sind allerdings ein neues Anwendungsfeld dieser Technik. Daher ist es für die Auswertung der Messdaten notwendig, die Methode mit Hilfe eines Referenzsystems zu testen, um sie dann zur Untersuchung der Interphase einsetzen zu können.

Für den Großteil der untersuchten Proben wurde als Festkörper Silicium gewählt. Aus verschiedenen Gründen ist es besonders gut für die Messungen am Positronenstrahl geeignet. Die niedrige Kernladungszahl $Z = 14$ sorgt dafür, dass nur ein geringer Anteil an Positronen vom Substrat zurückgestreut wird. Es liegen zu diesem Substrat sehr viele Untersuchungen am Positronenstrahl vor, auf

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

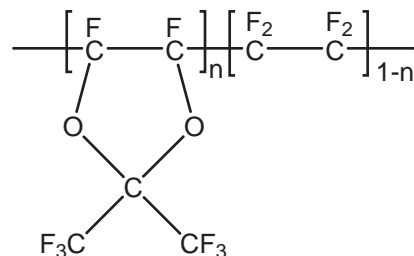


Abbildung 5.1: Strukturformel des DuPont Teflon AF[®] 2400 Copolymers, $n = 0.87$

die zur Interpretation der Spektren zurückgegriffen werden kann. In kristalliner Form hat es die Eigenschaft, dass es kein Positronium bildet, wodurch die Interpretation der Lebenszeitspektren vereinfacht wird. Silicium-Wafer sind zudem in hoher Reinheit, mit wohldefinierter Dotierung und geringer Oberflächenrauheit erhältlich.

Als Polymer des Referenzsystems wurde aufgedampftes Teflon AF[®] 2400 verwendet. Durch den Aufdampfprozess und die hohe Glasübergangstemperatur $T_g = 240^\circ\text{C}$ dieses Polymers kann erreicht werden, dass sich nur eine sehr schmale Interphase ausbildet. Die Erfahrungen an diesem System wurden benutzt, um Proben mit aufgeschleudertem Teflon AF, Polybutadien und Polystyrol zu untersuchen. Die bereits veröffentlichten Ergebnisse der aufgeschleuderten Teflon AF Proben zeigen, dass die Lebenszeit dieses Systems an der Grenzfläche zum Silicium-Substrat deutlich absinkt, so dass dort von einer ausgedehnten Interphase mit höherer Dichte als im Bulk ausgegangen werden muss [205].

5.1 Teflon AF/Silicium-Grenzfläche

Für die Untersuchung der Polymer-Festkörper-Grenzflächen wurde das System Teflon AF/Silicium als Modellsystem ausgewählt. Teflon AF ist ein statistisches Copolymer, das zu 13 % aus Tetrafluorethylen und 87 % aus 2,2-bis(Trifluoromethyl)-4,5-Difluoro-1,3-Dioxol besteht (Abb. 5.1) und in amorpher Form vorliegt. In Tab. 5.1 sind wichtige Eigenschaften dieses Polymers zusammengefasst. Durch das große freie Volumen, die hohe Glasübergangstemperatur und die gute mechanische Stabilität eignet sich Teflon AF hervorragend als Membranpolymer.

5.1 Teflon AF/Silicium-Grenzfläche

Tabelle 5.1: Eigenschaften von Teflon AF 2400 [206]

Eigenschaft	Wert	Einheit
Dichte	1,75	g cm^{-3}
Kontaktwinkel (Wasser)	105	$^{\circ}$
T_g	240	$^{\circ}\text{C}$
α	301	$\text{ppm } ^{\circ}\text{C}^{-1}$
Fließgrenze (23 $^{\circ}\text{C}$)	26	MPa
E-Modul	1,5	GPa

Der hohe Anteil an freiem Volumen äußert sich in einer sehr langen o-Ps-Bulk-Lebenszeit $\tau_{\text{o-Ps}} \approx 7 \text{ ns}$ [197]. Dadurch führt bereits eine geringe relative Veränderung des freien Volumens zu einer deutlichen Änderung im experimentell zu bestimmenden Wert von $\tau_{\text{o-Ps}}$.

5.1.1 Probenpräparation

Teflon AF 2400 hat die Eigenschaft, dass es in den üblichen organischen Lösungsmitteln wie nicht löslich ist. Es kommen zur Filmpräparation nur fluorierte Lösungsmittel in Frage: Flurinert[®] FC-40, FC-72, FC-75 und FC-77 von *3M Company*. Die Löslichkeit des Polymers in diesen Lösungsmitteln ist allerdings nicht besonders gut, so dass bei Raumtemperatur die maximale Konzentration in FC-40 bei ca. 1 wt% liegt. Für die Filmpräparation aus der Lösung kommen vor allem die Methoden des Rotationsbeschichtens und Filmgießens in Frage. Versuche der Präparation mittels Filmgießen haben gezeigt, dass es nur schwer möglich ist, einen Film mit definierter Dicke und geringer Oberflächenrauheit zu erzeugen. Mittels Rotationsbeschichtung ist es hingegen möglich, homogene Filme mit geringer Rauheit herzustellen. Bei der Präparation von Polymerfilmen aus der Lösung besteht allerdings generell das Problem, das es nicht möglich ist, das verwendete Lösungsmittel komplett aus dem Film zu entfernen [207]. Es ist nicht auszuschließen, dass verbleibendes Lösungsmittel die Eigenschaften der Interphase beeinflusst.

Eine Präparationsmethode, die vollkommen ohne Lösungsmittel auskommt, ist das thermische Aufdampfen. Nicht alle Polymere eignen sich für die Filmpräparation mit dieser Methode. Insbesondere für Teflon AF haben Untersuchungen

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

der AG Faupel gezeigt, dass ein Großteil der Eigenschaften des Polymers nach dem Aufdampfprozess erhalten bleibt [153].

Die Präparation der Filme erfolgte auf n-dotierten ($5 \Omega \text{ cm}$) Silicium-Substraten mit (100)-orientierter Oberfläche. Kristallines Silicium hat die Eigenschaft, dass sich in kürzester Zeit (einige Minuten) durch Luftsauerstoff eine Oberflächenschicht von 1 – 2 nm in SiO_2 umwandelt [207]. Da sich im SiO_2 im Gegensatz zu kristallinem Silicium Positronium bildet, könnte diese Schicht einen Einfluss auf die Positronenspektren haben. Daher wurde zusätzlich Substrat mit einer thermisch erzeugten SiO_2 -Schicht von ca. 300 nm verwendet. Mit Hilfe dieser Probe kann beurteilt werden, welchen Einfluss eine Oxidschicht auf die PALS-Messergebnisse hat.

5.1.1.1 Thermisches Aufdampfen

Die thermisch aufgedampften Teflon AF 2400 Proben wurden von Vladimir Zaporojtschenko nach den in [148] beschriebenen Verfahren hergestellt. Das Aufdampfen auf Silicium-Substrat erfolgte bei einem Druck von $p < 10^{-7}$ mBar. Die Aufdampftrate wurde mit Hilfe einer Micro-Quarzzaage überwacht und betrug einige nm min^{-1} . Es wurden Proben mit unterschiedlicher Filmdicke präpariert, damit sichergestellt ist, dass neben den Interphaseeigenschaften auch der Bulk-Wert des Films ermittelt werden kann. Die erzeugten Schichtdicken wurden sowohl mit Hilfe eines *Veeco* Dektak 8000 Profilometers bestimmt als auch mittels Ellipsometrie verifiziert. Dabei hat sich gezeigt, dass die durch das Profilometer gemessene Schichtdicke innerhalb der Messfehler zutreffend ist. Die ermittelten Schichtdicken der Filme betragen 33 nm, 360 nm und 717 nm. Die aufgedampften Filme wurden nach ihrer Präparation nicht ausgeheizt. Bedingt durch die Präparationsmethode ist kein Lösungsmittel in den Filmen enthalten, welches durch den Ausheizvorgang entfernt werden müsste. Die Polymerketten haben so nach der Präparation keine Möglichkeiten zur Relaxation, so dass mechanische Spannungen im Film vorhanden sein können. Die Ausbildung einer ausgedehnten Interphase kann somit verhindert werden.

Tabelle 5.2: Filmdicken d der rotationsbeschichteten Teflon AF Proben, gemessen mit Hilfe eines Profilometers. Als Substrat wurde Silicium sowohl mit nativer als auch thermisch erzeugter Oxidschicht verwendet

d (nm)	SiO ₂ (nm)
65	nativ
110	nativ
160	nativ
220	nativ
160	300

5.1.1.2 Rotationsbeschichtung

Für die Rotationsbeschichtung wurde Teflon AF 2400 im Lösungsmittel FC-40 (*3M Company*) als 1,0 %-ige Lösung von *DuPont* bezogen. Das Lösungsmittel FC-40 ist auf Grund des hohen Siedepunktes $T_B = 165^\circ\text{C}$ sehr gut für die Rotationsbeschichtung geeignet [208].

Es wurde für die Beschichtung Silicium mit einer nativer (wenige nm) und einer thermisch oxidierten (≈ 300 nm) SiO₂-Schicht auf der Oberfläche verwendet. Vor dem Beschichten wurde das Silicium Substrat mit Hilfe einer Wafer-Säge auf die Probengröße von $9\text{ mm} \times 9\text{ mm}$ zugeschnitten. Die Substratstücke wurden mit Aceton und Isopropanol von organischen Rückständen gereinigt. Danach wurde das Substrat nach der RCA-1 Methode [207] in einer Lösung aus deionisiertem Wasser, Ammoniumhydroxid und Wasserstoffperoxid (5:1:1 H₂O:NH₃:H₂O₂) für 15 Minuten bei 75°C behandelt. Dadurch wird eine wohldefinierte, hydrophile Oberfläche aus OH-Gruppen erzeugt.

Die Polymerlösung wurde sowohl in 1 wt% als auch in 0,5 wt% Konzentration zum Rotationsbeschichten verwendet. Die Beschichtung erfolgte bei einer Rotationsrate von $\omega = 1000\text{ min}^{-1} - 2000\text{ min}^{-1}$ für 60 s mit einem *SCS P-6708* Rotationsbeschichter. Die Auswahl der erzeugten Proben, die später am Positronenstrahl gemessen wurden ist in Tab. 5.2 zu finden.

Nach der Rotationsbeschichtung wurden die Teflon AF Filme für eine Stunde bei $T = 250^\circ\text{C}$ und bei einem Druck $p < 10^{-6}$ mBar ausgeheizt. Hierdurch soll sowohl das Lösungsmittel entfernt als auch mechanische Spannungen im Film abgebaut werden.

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

5.1.2 Lebenszeit-Spektroskopie

Die Positronenstrahl-Messungen wurden am Aufbau PLEPS, an der Positronenquelle NEPOMUC des FRM-II durchgeführt. Die Strahlenergie wurde für die Messung im Bereich zwischen 0,5 keV bis 18,0 keV variiert. Der Druck lag während der Messungen bei $p < 10^{-6}$ mBar. Bei einer Zählrate von 5500 cps - 6000 cps wurden Spektren mit insgesamt 3.6×10^6 bis 3.9×10^6 Zerfalls-Ereignissen aufgezeichnet. Die Messzeit je Spektrum betrug dabei ca. 10 Minuten. Das Verhältnis der Anzahl an Ereignissen im höchsten Kanal zum Untergrund (peak to background ratio) betrug für die Messung ca. 10 000 : 1.

5.1.2.1 Spektrenauswertung

Zur Auswertung der energieabhängigen PALS-Spektren ist sowohl die Software *Poswin* [128], eine für Positronenstrahl-Daten angepasste Version von *Posfit*, als auch *LT9* zum Einsatz gekommen. Die Ergebnisse der Auswertung zwischen den beiden Softwarepaketen unterschieden sich nur geringfügig, so dass hier lediglich die Ergebnisse der Auswertung mittels *LT9* gezeigt werden.

Die Auflösungsfunktion der Apparatur wurde für jede verwendete Strahlenergie aus der Messung einer Siliciumcarbid Kalibrierprobe bestimmt. Sie wird dabei als Summe von drei Gauß-Funktionen gebildet. Typische Werte bei $E = 2$ keV: $\text{FWHM}_1 = 297$ ps (75 %), $\text{FWHM}_2 = 229$ ps (23 %; +4,3 ch.), $\text{FWHM}_3 = 134$ ps (2 %; -7,8 ch.).

Die Spektren der Polymerfilme wurden für die Auswertung in drei Lebenszeitkomponenten zerlegt. Dabei wurden alle Fitparameter, bis auf die Auflösungsfunktion, als freie Parameter belassen. Die Probe mit thermisch erzeugter SiO_2 -Schicht wurde zusätzlich mit vier Lebenszeitkomponenten ausgewertet. Dabei wurde die 4. Lebenszeit auf den Wert $\tau_{\text{o-Ps}} = 1,6$ ns des SiO_2 fixiert. Die Fit-Varianz ergab sich bei der Auswertung typischerweise als $\chi^2 \leq 1,1$.

Die Zuordnung der beiden kurzen Lebenszeit-Komponenten τ_1 und τ_2 ist nicht bei allen Strahlenergien eindeutig. Bei niedrigen Energien werden alle Positronen in die Polymerschicht implantiert, so dass hier die Zuordnung $\tau_1 = \tau_{\text{p-Ps}} \approx 125$ ps (p-Ps) und $\tau_2 = \tau_{\text{e}^+} \approx 400$ ps (freies Positron) gemacht werden kann. Bei höherer Strahlenergien erstreckt sich das Implantationsprofil sowohl über die Polymer-

schicht als auch auf das Silicium-Substrat und der dazwischenliegenden SiO₂-Schicht. Für Silicium ist bekannt, dass es eine Bulk-Lebenszeit $\tau_1 = 218$ ps und eine Defekt-Lebenszeit $\tau_2 = 385$ ps aufweist und kein Positronium bildet [209]. In der SiO₂-Schicht ist Positroniumbildung mit $\tau_{\text{o-Ps}} \approx 1,6$ ns möglich. Bei der Auswertung von Lebenszeitspektren ist es nicht möglich Komponenten mit sehr ähnlichen Lebenszeiten zu separieren [132, 133]. Daher muss davon ausgegangen werden, dass es sich bei den in der Auswertung ergebenden Lebenszeiten τ_1 und τ_2 um Mischlebenszeiten aus Polymer und Substrat handelt. Die 3. Lebenszeitkomponente kann hingegen eindeutig dem ortho-Positronium-Zerfall zugeordnet werden, welcher nur im Polymer bzw. in der SiO₂-Schicht auftritt.

5.1.3 Ergebnisse

5.1.3.1 Aufgedampftes Teflon AF

Die Auswertung der Spektren der aufgedampften Teflon AF Schicht ist in Abb. 5.2 gezeigt. Die gefüllten Symbole geben die Lebenszeit, die offenen Symbole die Intensität der 3. Lebenszeitkomponente wieder.

Für die 360 nm und 717 nm Probe ergibt sich für den gesamten Energiebereich eine o-Ps-Lebenszeit von ca. 4 ns. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des Literaturwertes für die Bulk-Lebenszeit $\tau_{\text{o-Ps}} \approx 7$ ns von Teflon AF 2400 [197, 210, 211]. Da jedoch bekannt ist, dass sich durch den Prozess des Aufdampfens die Vernetzung und das Molekulargewicht eines Polymeres ändert, ist es nicht verwunderlich, dass aufgedampftes Teflon AF dichter gepackt ist und somit eine kürzere o-Ps-Lebenszeit besitzt. Die 33 nm Probe zeigt ab einer Strahlenergie von 4 keV einen deutlichen Abfall in der Lebenszeit. Bei dieser Energie wird jedoch der größte Teil der Positronen in das Substrat implantiert, so dass nur noch sehr wenige Positronen im Polymer zur o-Ps-Bildung bereitstehen ($I_3 < 2\%$). Die geringe Intensität der 3. Lebenszeitkomponente im Spektrum führt zu einer geringeren Genauigkeit beim Fitvorgang. Dieses spiegelt sich in den großen Fehlerbalken in der Lebenszeit wieder.

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

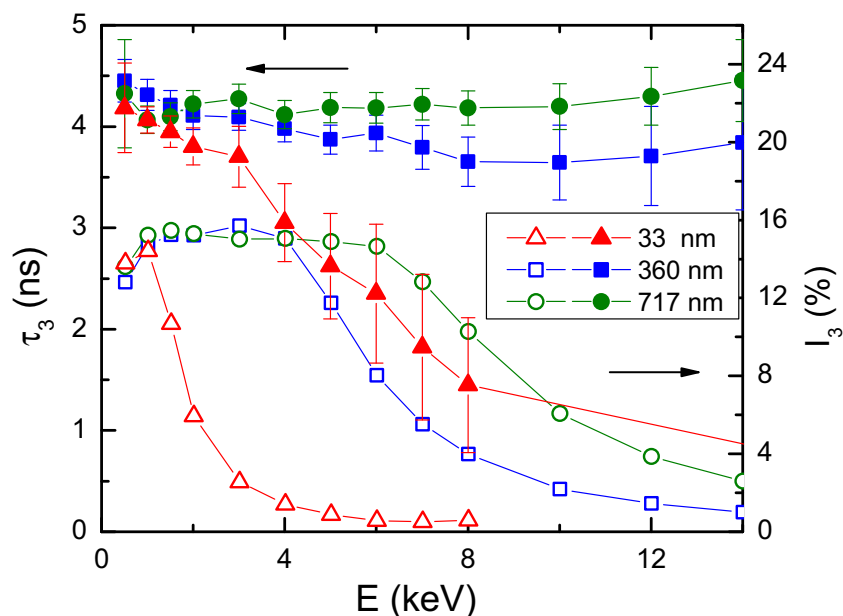


Abbildung 5.2: o-Ps-Lebenszeiten (gefüllte Symbole, linke Achse) und o-Ps-Intensität (offene Symbole, rechte Achse) als Funktion der Positronenstrahl-Energie

5.1.3.2 Modellierung des Intensitätsprofils

Zur Interpretation der Intensität- und Lebenszeit-Profile soll als erstes untersucht werden, ob die Bildungswahrscheinlichkeit für ortho-Positronium innerhalb des Polymerfilms konstant ist. Hierzu wurde die in Abschnitt 3.1.4 beschriebene Methode verwendet, um die von der Implantationsenergie abhängige o-Ps-Intensität zu berechnen. Das Schichtsystem wird dabei so einfach wie möglich gehalten: Eine konstante o-Ps-Bildungswahrscheinlichkeit (15,5%) im Polymerfilm und keine o-Ps-Bildung im Substrat. Das Resultat dieser Modellierung ist zusammen mit den experimentell gemessenen Intensitäten in Abb. 5.3 dargestellt. Lediglich bei sehr niedrigen Energien $E < 1$ keV und für den 33 nm Film weichen Modell und Experiment voneinander ab. Die sinkende Positroniumbildung an der Filmoberfläche wurde bereits von Algers et al. an verschiedenen Polymeren (PS, PMMA und SMA) beobachtet [212]. Auf diesen Oberflächeneffekt soll hier nicht näher eingegangen werden, da der Fokus dieser Arbeit auf den Eigenschaften der Grenzfläche zum Substrat liegt. Die sehr gute Übereinstimmung bei Energien $E \geq 1$ keV bestätigt eine konstante Positroniumbildung innerhalb der Filme.

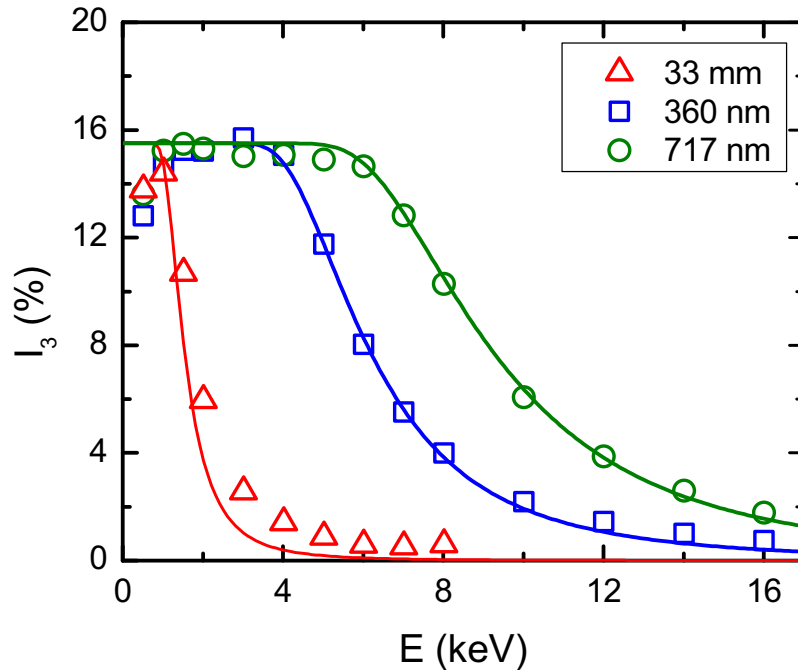


Abbildung 5.3: o-Ps-Intensität als Funktion der Implantationsenergie. Bei den durchgezogenen Kurven handelt es sich um die Modellierung der Intensität unter Annahme einer konstanten o-Ps-Bildungswahrscheinlichkeit in der Polymerschicht.

5.1.4 Doppler-Verbreiterungs-Spektroskopie

Um Informationen über die Positron-Diffusionslänge L_+ und die Homogenität der aufgedampften Teflon AF-Filme zu erhalten, wurden Doppler-Verbreiterungs-Spektren aufgenommen. Die Messungen und Auswertung wurden von Christoph Hugenschmidt und Philip Pikart am FRM II durchgeführt. Die Implantationsenergie wurde für die Messungen im Bereich zwischen 0,5 keV und 22,0 keV variiert. Der aus den Spektren gewonnene S -Parameter liefert Informationen über die chemische Umgebung, in der das Positron annihiliert. Somit kann mit Hilfe dieser Messungen überprüft werden, ob bei den aufgedampften Teflon AF-Proben eine Veränderung in der chemischen Struktur im Bereich der Interphase vorliegt.

Die aus der Auswertung der Doppler-Spektren gewonnenen S -Parameter für die 33 nm, 360 nm und 717 nm Probe sind in Abb. 5.4 gezeigt. Für die dargestellten Daten der 360 nm Probe muss berücksichtigt werden, dass die ursprüngliche Messung dieser Probe auf Grund technischer Probleme wiederholt werden muss-

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

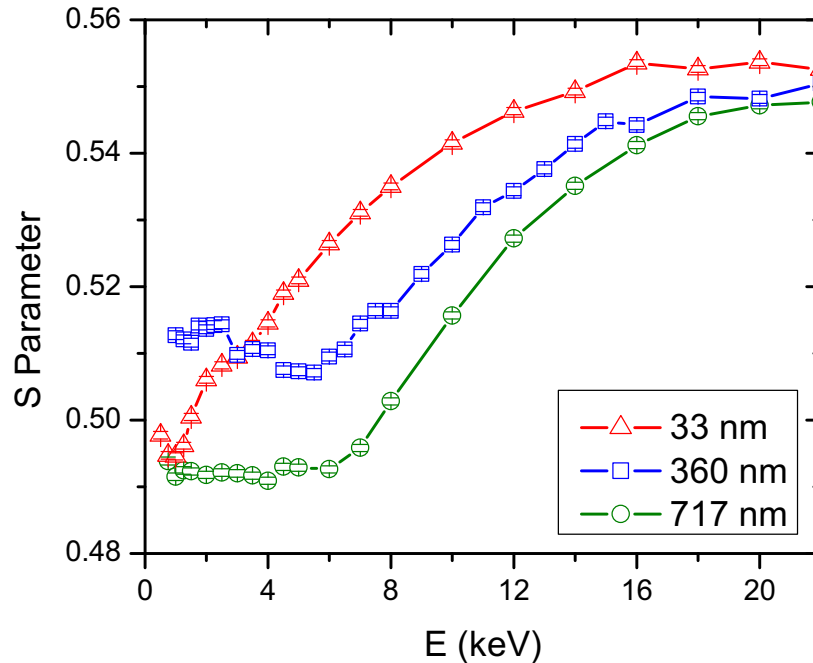


Abbildung 5.4: Auswertung der Doppler-Verbreiterungs-Spektren der aufgedampften Teflon AF-Proben. Bei der ursprünglichen Messung der 360 nm Probe gab es technische Probleme. Daher handelt es sich bei der hier gezeigten Messung um eine Nachmessung, die ca. ein Jahr nach den übrigen Messungen durchgeführt wurde. Der S -Parameter der 360 nm Probe liegt für Implantationsenergien $E < 5$ keV deutlich höher als erwartet. Da die Oberfläche aller Proben identisch ist, wäre ein einheitlicher S -Parameter bei niedrigen Implantations-Energien zu erwarten.

te. In der Grafik ist die Nachmessung gezeigt, die mit einem Zeitversatz von ca. 1 Jahr statt gefunden hat. Da diese Messung der Probe bei niedrigen Energien $E < 5$ keV deutlich höhere S -Parameter als erwartet zeigt, soll dieser Datensatz im Folgenden nicht weiter diskutiert werden. Die Änderung des S -Parameters dieser Messung könnte eine Folge physikalischer Alterung sein, die bei Membranpolymeren wie dem Teflon AF verstärkt auftritt.

Der S -Parameter der 33 nm sowie der 717 nm Probe zeigt ein ähnliches Verhalten: Bei geringen Implantationsenergien $E \leq 1$ keV liegt dessen Wert bei $S \approx 0,49$. Durch die große Schichtdicke bleibt dieser S -Parameter für die 717 nm Probe über einen weiten Energiebereich konstant, was bereits eine Homogenität dieser Probe bezüglich des S -Parameters vermuten lässt. Bei Energien oberhalb

einer schichtdickenabhängigen Implantationsenergie nimmt der S -Parameter für beide Proben zu. Bei Energien $E \geq 16$ keV sättigt der Wert bei $S \approx 0,55$. Dieser S -Parameter kann der Annihilation im Silicium zugeordnet werden.

5.1.4.1 Modellierung mittels VEPFit

Mit Hilfe der Software *VEPfit* kann aus dem in Abb. 5.4 gezeigten Verlauf des S -Parameters die Positronen-Diffusionslänge L_+ und der S -Parameter in der Polymer- und Substratschicht bestimmt wurde. Die Ergebnisse dieser Auswertung finden sich für die 717 nm Probe in Tab. 5.3 und für die 33 nm Probe in Tab. 5.4.

Für die 717 nm Probe ist ein Fit des S -Parameters bei Annahme eines 2-Schichtsystems (Teflon AF und Silicium) möglich. Der für die Polymerschicht erhaltene S -Parameter beträgt dabei, wie bereits aus dem Verlauf des S -Parameters zu erwarten war, $S = 0,49$. Für das Substrat wird ein S -Parameter von $S = 0,55$ bestimmt. Zusätzlich erhält man durch die Auswertung mittels *VEPfit* die Positronen Diffusionslänge. Dabei treten große, aus der Literatur bekannte, Unterschiede zwischen der Diffusionslänge im amorphen Polymer $L_+ = 0,9$ nm und im kristallinen Silicium $L_+ = 238,3$ nm auf.

Um bei der Auswertung der 33 nm Probe mittels *VEPfit* eine gute Fit-Varianz zu erhalten, ist es notwendig ein 3-Schichtsystem anzunehmen. Dabei wurde die Polymerschicht in zwei Bereiche unterteilt, in denen sowohl unterschiedliche S -Parameter als auch eine veränderte Diffusionslängen auftreten. Während des Fit-Vorgangs hat sich gezeigt, dass es verschiedene Möglichkeiten der Aufteilung der Teflon AF-Schicht gibt. Die Position der Schichtgrenze hat dabei einen Einfluss

Tabelle 5.3: *VEPfit*-Auswertung der 717 nm Teflon AF 2400 Probe. Für diese Probe war ein Fit mit konstantem S -Parameter S und einheitlicher Diffusionslänge L_+ innerhalb des Polymers möglich

Schicht	Teflon AF	Si
d (nm)	717	∞
ρ (g cm ⁻³)	1,75	2,07
S	0,49	0,55
L_+ (nm)	0,9	238,3

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

Tabelle 5.4: *VEPfit*-Auswertung der 33 nm Teflon AF-2400 Probe. Um eine geringe Fitvarianz χ^2 zu erhalten, muss bei der Auswertung mittels *VEPfit* ein 3-Schichtsystem angenommen werden. Die besten Ergebnisse ergeben sich bei der Aufteilung der 33 nm Teflon AF Schicht in zwei Schichten. Für die an der freien Oberfläche liegende Schicht ergibt der Fit den gleichen S -Parameter wie die 717 nm Probe: 0,49. Die an das Substrat angrenzende Schicht wird dabei einen höherer S -Parameter von 0,70 gefunden

Schicht	Teflon AF		Si
d (nm)	20	13	∞
ρ (g cm ⁻³)	1,75	1,75	2,07
S	0,49	0,70	0,56
L_+ (nm)	1,5	50,0	351,5

auf die sich beim Fit ergebenden Parameter S und L_+ . Die beste Fit-Varianz wird bei einer 20 nm und 13 nm Schicht erreicht. Die Resultate dieser Auswertung sind in Tab. 5.4 aufgetragen. Für die an das Substrat angrenzende Schicht zeigt sich bei dieser Probe ein höherer S -Parameter und eine größere Diffusionslänge als für die an die Oberfläche angrenzende Schicht. Es ist möglich, dass in dieser an das Substrat angrenzenden Schicht eine Interphase vorliegt, durch die diese Änderungen hervorgerufen werden.

Da sich die Interphase bei einer ausreichend dicken Polymerschicht unabhängig von der Schichtdicke des Polymers verhalten sollte, stellt sich die Frage, warum es für die 717 nm Probe möglich ist den Fit ohne die Berücksichtigung einer Interphase mittels eines 2-Schicht-Modells durchzuführen. Der Grund, dass dieses für einen ausreichend guten Fit nicht notwendig ist, besteht in der großen Halbwertsbreite des Implantationsprofils bei hohen Strahlenergien. Eine Schicht konstanter Breite beeinflusst die Messung sehr viel stärker, wenn sie nah unter der Probenoberfläche liegt, als wenn sie sich mehrere hundert Nanometer tief in der Probe befindet. Somit ist nicht auszuschließen, dass auch in der 717 nm Probe eine Interphase in der Größenordnung von 10 nm vorliegt.

5.1.4.2 Aufgeschleudertes Teflon AF

Die Auswertung der mittels Rotationsbeschichtung hergestellten Teflon AF Filme sind in Abb. 5.5 dargestellt. Der Verlauf der o-Ps-Intensität entspricht grundsätzlich dem der aufgedampften Filme mit der Besonderheit, dass die Maximalinten-

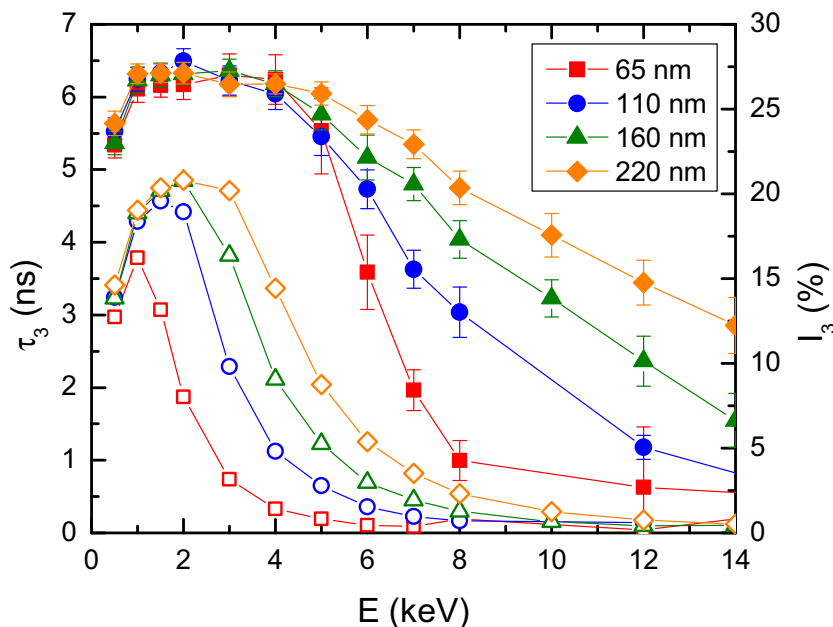


Abbildung 5.5: o -Ps-Lebenszeit (gefüllte Symbole) und o -Ps-Intensität (offene Symbole) als Funktion der Implantationsenergie für aufgeschleudertes Teflon AF

sität etwa 5% höher bei ca. 20% liegt. Auch bei diesen Proben ist eine Modellierung der o -Ps-Intensitäten mittels eines einfachen 2-Schicht Modells möglich. Somit sollten die aufgeschleuderten Filme ebenfalls homogen bezüglich der o -Ps-Bildungswahrscheinlichkeit sein.

Das Tiefenprofil der o -Ps-Lebenszeiten aller Proben weist einen identischen Verlauf auf, der in drei Bereiche unterteilt werden kann: Bei der niedrigsten Implantationsenergie ($E = 0,5 \text{ keV}$) ist ein Abfallen der Lebenszeit auf $5,5 \text{ ns}$ zu beobachten. Es handelt sich, genau wie bei der oben erwähnten Intensitätsänderung, um Effekte der freien Oberfläche, auf die nicht weiter eingegangen werden soll. Bei einer mittleren Strahlenergie ($1 \text{ keV} \leq E \leq 4 \text{ keV}$) liegt für alle Filme eine konstante Lebenszeit von $\tau_{o\text{-Ps}} = 6,5 \text{ ns}$ vor. Dieser Wert fällt bei höheren Implantationsenergien ($E > 4 \text{ keV}$) für alle Filme ab. Die Steilheit des Abfalls ist dabei um so stärker, je geringer die Filmdicke der aufgeschleuderten Filme ist.

Dieser Effekt ist dann zu erwarten, wenn in den Filmen eine Interphase zum Substrat vorliegt, in dem eine geringere Lebenszeit vorliegt als im Bulk. Um sicherzugehen, dass es sich bei diesem Bereich um die Interphase des Polymers

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

handelt und nicht um die native SiO_2 -Schicht des Substrates, wurden Messungen an einer Probe mit einer thermisch erzeugten, dicken (300 nm) Oxidschicht durchgeführt.

5.1.4.3 Einfluss des nativen Siliciumoxids

Ein Vergleich von zwei 160 nm Teflon AF-Filmen mit unterschiedlichem Substrat ist in Abb. 5.6 dargestellt. Eine der Proben ist auf natives Silicium-Substrat, die andere auf ein Substrat mit thermisch erzeugter 300 nm Siliciumoxidschicht aufgeschleudert worden. Dabei wurde in a) die Auswertung unter identischen Voraussetzungen wie bei den in Abb. 5.5 gezeigten Proben (drei Lebenszeitkomponenten, alle Fitparameter frei) durchgeführt. Wie zu erwarten, ist der Verlauf sowohl der Lebenszeit als auch der Intensität bei niedrigen Implantationsenergien ($E < 2 \text{ keV}$), bei denen keine Positronen ins Substrat implantiert werden, für beide Proben identisch. Für Energien $E > 2 \text{ keV}$ verlaufen sowohl Intensität als auch Lebenszeit unterschiedlich. Im Falle der thermisch erzeugten Oxidschicht findet ein starker Anstieg der Intensität auf bis zu 55% statt, wobei die Lebenszeit auf einen konstanten Wert von ca. 1,6 ns abfällt. Dieses Verhalten ist auf die hohe Bildungswahrscheinlichkeit des o-Ps im SiO_2 zurückzuführen, die aus der Literatur bekannt ist [213].

5.1.5 Diskussion

Die in Abb. 5.2 gezeigten Auswertungen der Lebenszeitspektren der aufgedampften Teflon AF-Proben weisen für den 717 nm und 360 nm Film eine konstante Lebenszeit von $\tau_{\text{o-Ps}} = 4 \text{ ns}$ auf. Dieser Wert liegt deutlich unterhalb des Bulk-Literaturwertes von $\tau_{\text{o-Ps}} = 7 \text{ ns}$. Eine Erklärung hierfür sind die durch die Präparationsmethode erzeugten kürzeren Polymerketten und eine damit verbundene veränderte Mikrostruktur, die zu geringerem freiem Volumen führt. Die Modellierung der o-Ps-Intensität (Abb. 5.3) der aufgedampften Proben zeigt, dass eine konstante Positronium-Bildungswahrscheinlichkeit innerhalb des Polymerfilms vorliegt.

Die Doppler-Verbreiterungs Messungen der 717 nm Probe zeigen, dass diese Probe bezüglich des S -Parameters als konstant angenommen werden kann. Die Auswertung mittels *VEPFit* (Tab. 5.3) zeigt außerdem, dass die Positronen-

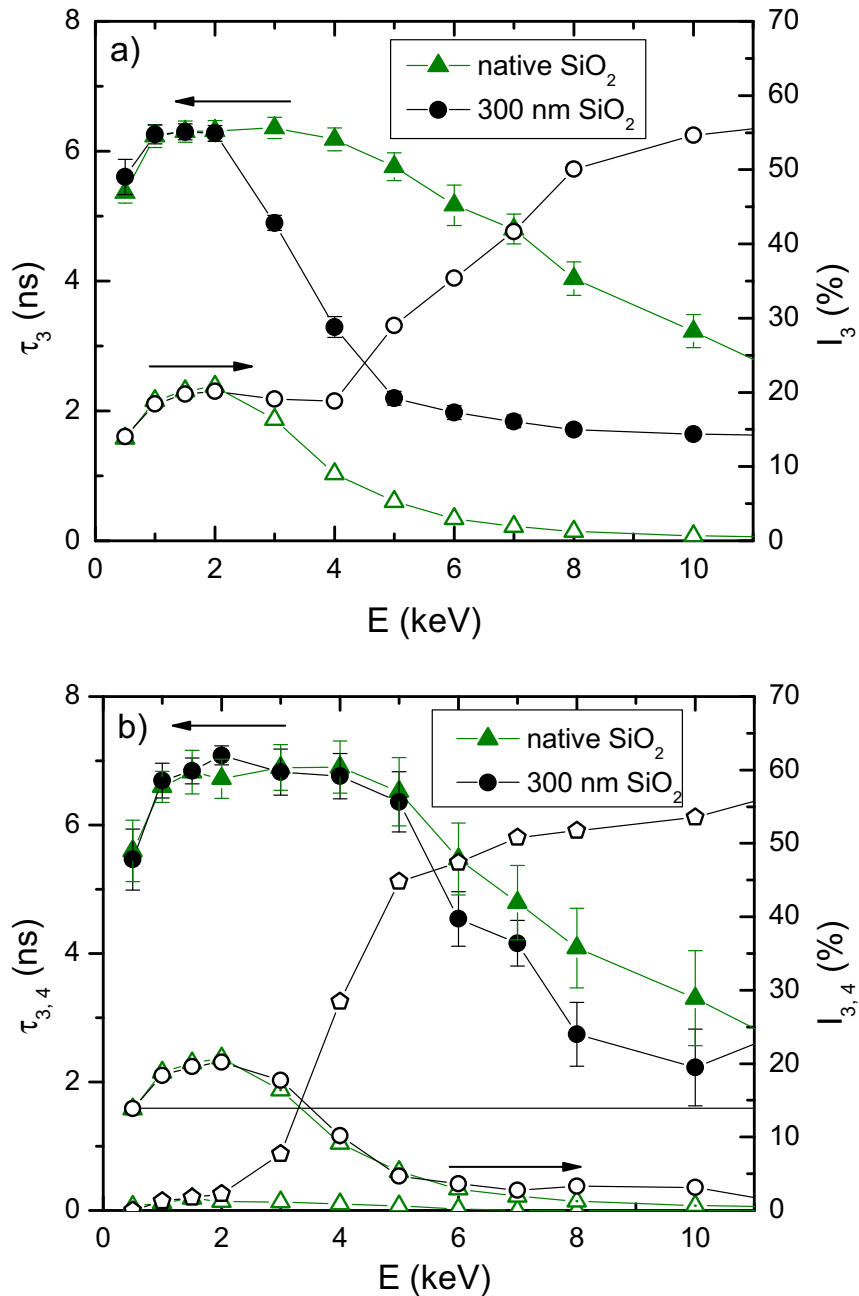


Abbildung 5.6: Auswertung der energieabhängigen Lebenszeitspektren von Teflon AF auf Silicium-Substrat mit nativer (einige nm, grün) und thermisch erzeugter (300 nm, schwarz) SiO_2 -Schicht. Zerlegung der Spektren in 3 (a) und 4 (b) Lebenszeitkomponenten. Die 4. Lebenszeitkomponente wurde auf 1,6 ns fixiert (schwarze horizontale Linie). Die Intensitäten der 4. Lebenszeitkomponenten sind mit Fünfecken gekennzeichnet.

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

Diffusionslänge innerhalb des Polymers nur wenige Nanometer beträgt, so dass eine Diffusion innerhalb des Polymerfilms vernachlässigt werden kann.

Die Spektren der 33 nm Probe zeigen einen Abfall der Lebenszeit bei Strahlenergien, bei denen der überwiegende Anteil der Positronen in das Silicium-Substrat implantiert wird ($E \geq 3$ keV). Da diese Probe bei einer Implantationsenergie von 1 keV ($z_m = 16$ nm) ebenfalls die Lebenszeit von $\tau_{o-Ps} = 4$ ns aufweist ist die maximale Breite einer Interphase innerhalb dieser Probe auf wenige Nanometer begrenzt. Die *VEPfit*-Auswertung dieser Probe (Tab. 5.4) deutet auf einen Bereich mit erhöhtem *S*-Parameter von einigen Nanometern hin.

Alle aufgeschleuderten Teflon AF-Proben zeigen sowohl in der o-Ps-Lebenszeit als auch in der Intensität das gleiche Verhalten (Abb. 5.5). Die Intensität lässt sich dabei genau wie bei den aufgedampften Proben durch ein 2-Schichtsystem mit konstanter Positroniumbildung innerhalb des Polymerfilms modellieren. Der Abfall der Lebenszeit deutet darauf hin, dass eine Interphase mit geringerem freiem Volumen innerhalb dieser Proben vorliegt. Um sicherzugehen, dass es sich bei diesem Bereich nicht um die native SiO₂-Schicht des Substrates handelt, wurde eine Probe mit einer 160 nm Polymerschicht auf thermisch erzeugtem SiO₂ präpariert. Die in Abb. 5.6 gezeigte Auswertung der beiden Proben zeigt, dass auch unter Berücksichtigung des SiO₂-Substrates durch eine 4. Lebenszeit die o-Ps-Polymerlebenszeit an der Grenzfläche abfällt. Die Auswertung der Probe mit nativer Oxidschicht führt zu dem Ergebnis, dass eine wenige nm breite Schicht mit geringer Intensität ($I_4 \approx 1,5\%$) nur einen geringfügigen Einfluss auf die Lebenszeitmessungen hat. Damit ist sichergestellt, dass es sich bei der beobachteten Verringerung des freien Volumens an der Grenzfläche der aufgeschleuderten Probe um kein durch die native SiO₂ Schicht hervorgerufenen Artefakt der Messung handelt. Die Verringerung der Lebenszeit ist mit einer höheren Dichte des Polymers in der Interphase zu erklären. Beim Vergleich der aus Lösung hergestellten Proben mit den thermisch aufgedampften muss in Betracht gezogen werden, dass verbleibendes Lösungsmittel, welches sich bevorzugt in der Interphase anlagern könnte, einen Einfluss haben kann. In diesem Fall würde die höhere Dichte der Interphase durch das dort noch vorhandene Lösungsmittel bedingt sein, da das Lösungsmittel das freie Volumen des Polymers in diesem Bereich besetzt.

Ein Hinweis auf die Breite der Interphase gibt die Beobachtung, dass bei der aufgeschleuderten 65 nm Probe ebenfalls eine maximale Lebenszeit von $\tau_{o-Ps} =$

6,5 ns bei der Strahlenergie von $E = 1,5 \text{ keV}$ ($z_m = 32 \text{ nm}$) gemessen wurde. Die Breite der Interphase muss damit geringer als dieser Wert ausfallen. Eine untere Grenze für die Interphasenbreite ist durch das Detektionslimit der Messmethode gegeben. Da gezeigt wurde, dass die wenige Nanometer Breite SiO_2 Schicht keinen wesentlichen Einfluss auf die Lebenszeit hat, muss die Interphasenbreite deutlich breiter als die native Oxidschicht sein.

5.1.6 Zusammenfassung

Die Verteilung des freien Volumens an der Grenzfläche zwischen Polymer und Festkörper wurde daraufhin untersucht, ob sich eine Interphase ausbildet und wie sich die Eigenschaften des Polymers darin ändern. Für diese Untersuchung wurde das Membranpolymer Teflon AF 2400 ausgewählt, das einen sehr großen freien Volumenanteil besitzt, so dass relative Änderungen in diesem Parameter gut zu detektieren sind. Ein weiterer Vorteil der Verwendung dieses Polymers besteht darin, dass es möglich ist, durch lösungsmittelfreies Aufdampfen ein Referenzsystem zu erzeugen, in dem sich keine ausgedehnte Interphase ausbilden kann, da dieser Film weit unterhalb der Glasübergangstemperatur keine Möglichkeit zum Relaxieren hat. Anhand dieses Systems konnte gezeigt werden, dass die Bildungswahrscheinlichkeit von *o*-Ps innerhalb des Polymers konstant ist. Messungen der Doppler-Verbreiterung des 511 keV Annihilationspeaks haben bestätigt, dass im Polymerfilm eine kurze Diffusionslänge der Positronen vorliegt. Die so erhaltenen Ergebnisse wurden verwendet um die Spektren der aus Polymerlösung aufgeschleuderten Teflon AF-Filme zu interpretieren. Durch den Vergleich von Proben mit nativer und thermisch erzeugter SiO_2 -Schicht konnte sichergestellt werden, dass die native Oxidschicht keinen signifikanten Einfluss auf die gemessenen Lebenszeiten hat. Außerdem ist es mit diesen Proben möglich das Detektionslimit der Positronenstrahlendaten abzuschätzen.

Während in den aufgedampften Teflon AF-Proben $d \geq 360 \text{ nm}$ keine Interphase nachgewiesen wurde, zeigen alle aufgeschleuderten Filme einen deutlichen Abfall der *o*-Ps-Lebenszeit an der Grenzfläche zum Substrat. Die Breite dieser Interphase kann als wenige zehn Nanometer abgeschätzt werden.

5.2 Polybutadien/Silicium-Grenzfläche

Polybutadien (PB) ist neben Polyisopren das am meisten verwendete Elastomer. Als Copolymer mit Styrol wird es häufig als Styrol-Butadien-Kautschuk zur Herstellung von Reifen, Dichtungen, Fließbändern usw. eingesetzt [214]. Um die mechanischen Eigenschaften des Elastomers zu verbessern, wird Polybutadien häufig als Komposit mit Füllstoffen wie Ruß (Carbon Black) oder Siliciumoxid-Partikel (Silica) verwendet [215]. Daher ist bei diesem Polymer ein genaues Verständnis der Polymer-Festkörper-Interaktion von besonderem Interesse [215]. PB wurde als gemeinsames System für das Schwerpunktprogramm (SPP) 1369 ausgewählt. Durch den einfachen Aufbau der Monomereinheit ist es möglich, an diesem System Moleküldynamik-Simulationen (MD-Simulationen) durchzuführen [107, 216, 217].

5.2.1 Polybutadien (PB)

Das verwendete Polybutadien wurde von *Polymer Standards Service* bezogen und lag zu 50 % in der cis-1,4-, zu 40 % in der trans-1,4- und zu 10 % in 1,2-vinyl-Konfiguration vor. PB hat eine Dichte von $1,01 \text{ g cm}^{-3}$. Als Molekulargewicht standen 24 kg mol^{-1} , 55 kg mol^{-1} , 196 kg mol^{-1} , 494 kg mol^{-1} und 2190 kg mol^{-1} zur Verfügung. Die Molekulargewichtsverteilung war jeweils sehr schmal mit $M_w/M_n < 1,04$. Der Literaturwert für die Glasübergangstemperatur von Polybutadien liegt für die cis-1,4-Konfiguration bei -107°C , für die trans-1,4-Konfiguration bei -106°C und für die 1,2-vinyl-Konfiguration bei -28°C [218, 219]. Der Schmelzpunkt der trans-1,4-Konfiguration liegt bei 148°C , so dass das Polymer bei Raumtemperatur im gummielastischen Zustand vorliegt [220]. Agapov und Sokolov haben für 1,4-Polybutadien gezeigt, dass bei einem Molekulargewicht oberhalb von 8 kg mol^{-1} keine Abhängigkeit der Bulk-Glasübergangstemperatur zum Molekulargewicht besteht [221].

5.2.2 Lebenszeitspektroskopie an Polybutadien

Da die Literaturwerte der PB-Lebenszeit nur für leicht unterschiedliche trans-cis-vinyl-Konfiguration vorlagen wurden temperaturabhängige Messungen an Bulk-

5.2 Polybutadien/Silicium-Grenzfläche

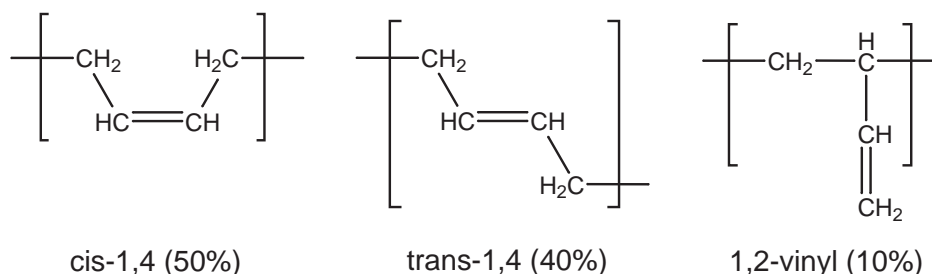


Abbildung 5.7: Strukturformeln und Anteil der Polybutadien-Konfigurationen

BP-Proben durchgeführt. Diese Messungen sollten auch dazu dienen eine eventuelle Abhängigkeit der Bulk-Lebenszeit vom Molekulargewicht zu bestimmen.

Für die Untersuchung der Polybutadien/Silicium-Grenzfläche im glasartigen Zustand wurden Messungen unter Verwendung des Cryo-Probenhalters am Positronenstrahl durchgeführt. Zusätzlich zu diesen Cryo-Messungen bei $T = 115 \text{ K}$ wurden Proben im gummielastischen Zustand am Positronenstrahl gemessen. Diese Daten helfen bei der Diskussion der energieabhängigen Lebenszeiten im glasartigen Zustand.

5.2.2.1 Temperaturabhängige Lebenszeiten von Bulk-PB

Die temperaturabhängige Lebenszeit von Polybutadien und eine eventuelle Molekulargewichtsabhängigkeit wurde an Bulk-Proben bestimmt. Dazu wurden aus in Toluol gelöstem Polybutadien Proben mit einer Dicke von $\approx 1 \text{ mm}$ gegossen. Diese Proben wurden mit konventioneller Positronenlebenszeitspektroskopie im Temperaturbereich $-170 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq +50 \text{ }^\circ\text{C}$ in Intervallen von $10 \text{ }^\circ\text{C}$ gemessen. Dabei wurden bei jeder Temperatur Spektren mit 5×10^6 Ereignissen aufgezeichnet. Die Auswertung der Spektren wurde mit der Software *LT9* durchgeführt. Die ermittelten Lebenszeiten entsprechen der von Bartos et al. ermittelten Werte für cis-1,4-Polybutadien [222].

Die in Abb. 5.8 dargestellte temperaturabhängige Lebenszeit zeigt einen für Polymere üblichen Verlauf mit konstanter Steigung im glasartigen Zustand $T < T_g$ und gummielastischen Zustand $T > T_g$ und einem zusätzlichen Knick an der Knie-Temperatur T_k . Im vorliegenden Molekulargewichtsbereich zwischen 24 kg mol^{-1} und 2190 kg mol^{-1} ist keine signifikante Abhängigkeit der Glasüber-

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

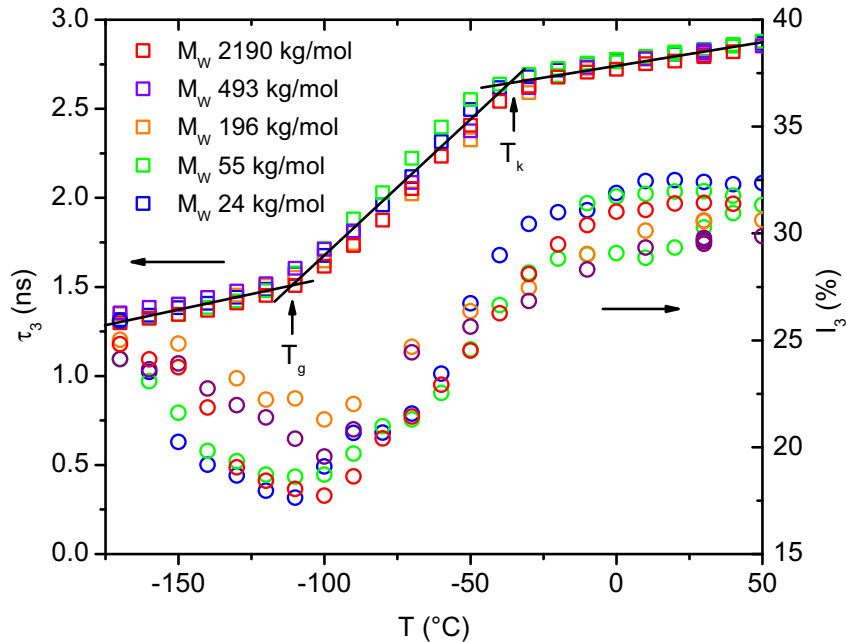


Abbildung 5.8: Bulk-Polybutadien gemessen mit konventionellem PALS. Die Lebenszeiten (linke Achse, Quadrate) zeigen einen einheitlichen Verlauf, so dass im verwendeten Molekulargewichtsbereich nur eine geringe Änderung der Glasübergangstemperatur festzustellen ist. Die Intensitäten (rechte Achse, Kreise) zeigen durch einen temperatur- und zeitabhängigen Verlauf Unterschiede zwischen den Proben.

gangs- und Knee-Temperatur von M_w festzustellen. Diese liegen bei $T_g = -113^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ und $T_k = -37^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$. Die o-Ps-Intensitäten sind temperatur- und zeitabhängig. Sie fallen während der Messung unterhalb der Glasübergangstemperatur ab und steigen oberhalb dieser Temperatur auf ein Maximum von $I_3 \approx 33\%$ an. Der Intensitätsverlauf zwischen den verschiedenen Proben variiert, da die Messzeiten je Temperaturschritt nicht exakt gleich waren und für einige Proben die Temperaturschritte in abweichender Reihenfolge gemessen wurden.

5.2.2.2 Referenzmessungen oberhalb der Knee-Temperatur

Da die o-Ps-Lebenszeit oberhalb der Knee-Temperatur keine direkte Relation zur Lochgröße darstellt, eignen sich Messungen in diesem Temperaturbereich als Referenzmessungen für die PALS-Strahtechnik. Am Positronenstrahl wurden dünne PB-Filme bei Raumtemperatur ($T \approx 30^\circ\text{C}$) gemessen. Die Herstellung der Filme

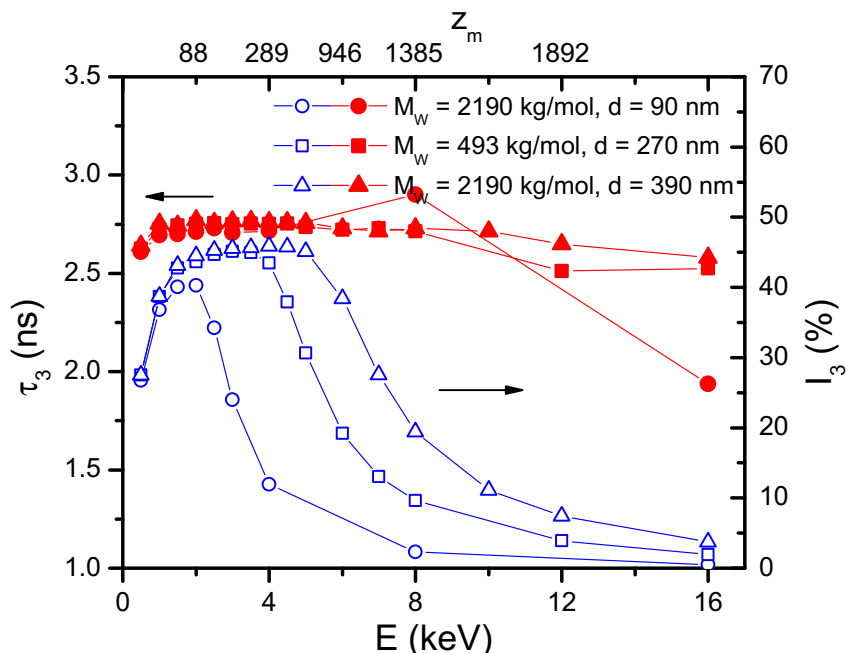


Abbildung 5.9: Positronenstrahlungsmessungen von Polybutadien-Dünnschichten mit $d = 90$, $d = 270$ und $d = 390$ nm bei Raumtemperatur ($T \approx 30^\circ\text{C}$). Während durch die Implantation von Positronen in das Silicium-Substrat ein starker Abfall der o-Ps-Intensität (rechte Achse, blau) gemessen wurde, ist der Wert der Lebenszeit $\tau_3 = 2,75$ ns (linke Achse, rot) unabhängig von Schichtdicke, Molekulargewicht und Implantationsenergie. Die obere Achse entspricht der mittleren Implantationstiefe z_m .

auf Silicium-Substrat mit nativer Oxidschicht erfolgte durch Rotationsbeschichten aus Toluol-Lösung. Am Positronenstrahl wurden Messungen mit Implantationsenergien im Bereich $0,5\text{ keV} < E < 16,0\text{ keV}$ durchgeführt. Bei jeder Energie wurden zwischen $3,3 \times 10^6$ und $4,2 \times 10^6$ Ereignisse aufgezeichnet. Die Zählrate betrug dabei ca. 2400 cps, das Verhältnis des höchsten Kanals zum Hintergrund war $> 2500 : 1$. Bei der Auswertung der Spektren wurde die Auflösungsfunktion aus den Spektren einer Siliciumcarbid-Referenzprobe gewonnen. Für den Fit mit *LT9* wurde die 1. Lebenszeitkomponente auf $\tau_1 = 125$ ps fixiert.

Die Ergebnisse der Spektrenauswertung sind in Abb. 5.9 aufgetragen. Die o-Ps-Intensität beträgt ca. $I_3 = 45\%$ bei niedrigen Strahlenergien, bei denen das Implantationsprofil vollständig im Polymerfilm liegt. Dieser Wert liegt deutlich über der o-Ps-Intensität der Bulk-Proben. Bei höheren Strahlenergien zeigt die

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

Intensität einen starken Abfall, da im Silicium-Substrat kein o-Ps gebildet wird. Die o-Ps-Lebenszeiten sind hingegen sehr konstant und liegen fast im gesamten Energiebereich bei $\tau_3 \approx 2,75$ ns. Dieser Wert entspricht der für die Bulk-Probe bei Raumtemperatur ermittelten Lebenszeit.

5.2.2.3 Polybutadien/Silicium-Grenzfläche

Um Messungen der o-Ps-Lebenszeit im glasartigen Zustand durchzuführen, wurde der kühlbare Probenhalter des PLEPS-Aufbaus verwendet. Die Messungen fanden bei $T = -158$ °C (115 K) statt. Es wurden Proben mit einem Molekulargewicht zwischen 55 kg mol^{-1} und 2190 kg mol^{-1} und einer Schichtdicke im Bereich von ca. 100 nm bis 310 nm gemessen. Die Erzeugung der Filme erfolgte ebenfalls durch Rotationsbeschichten. Dabei wurde auf aufwendige Referenzmessungen zur Einstellung der Filmdicke verzichtet, so dass sich diese stark mit dem Molekulargewicht verändert. Die Schichtdicke wurde mit Röntgenreflektrometrie bestimmt, dabei konnte für die 55 kg mol^{-1} Probe, vermutlich auf Grund zu hoher Rauheit, keine exakte Schichtdicke ermittelt werden. Die Positronenstrahl-Messungen und deren Auswertung erfolgte identisch zu der bei Raumtemperatur, lediglich lag die Zählrate während der Messung etwas höher und betrug ca. 3600 cps.

Die o-Ps-Lebenszeiten und Intensitäten sind in Abb. 5.10 gegen die Implantationsenergie aufgetragen. Der Verlauf der Intensität entspricht prinzipiell der Messung bei Raumtemperatur (Abb. 5.9), allerdings ist die Intensität bei den Cryo-Messungen geringer und liegt sogar unterhalb des Wertes der Bulk-Proben bei gleicher Temperatur. Bei der Implantationsenergie $E = 1$ keV liegt für die in der Abbildung gezeigten Proben b) - d) das Implantationsprofil vollständig innerhalb der Polymerschicht. Bei dieser Energie zeigen diese Filme eine o-Ps-Lebenszeit von $\tau_3 = 1,3$ ns welches der Lebenszeit der Bulk-Proben bei gleicher Temperatur entspricht. Besonders die Proben a) und b) zeigen einen deutlichen Abfall der Lebenszeit bei steigender Implantationsenergie. Da das Silicium-Substrat kein Positronium bildet, stammen die in diesem Energiebereich gemessenen o-Ps-Annihilationen zum großen Teil aus der direkt an das Substrat angrenzenden Polymerschicht. Bei den Proben c) und d), die eine größere Schichtdicke aufweisen (150 nm und 310 nm) ist dieser Lebenszeit-Abfall weniger stark ausgeprägt.

5.2 Polybutadien/Silicium-Grenzfläche

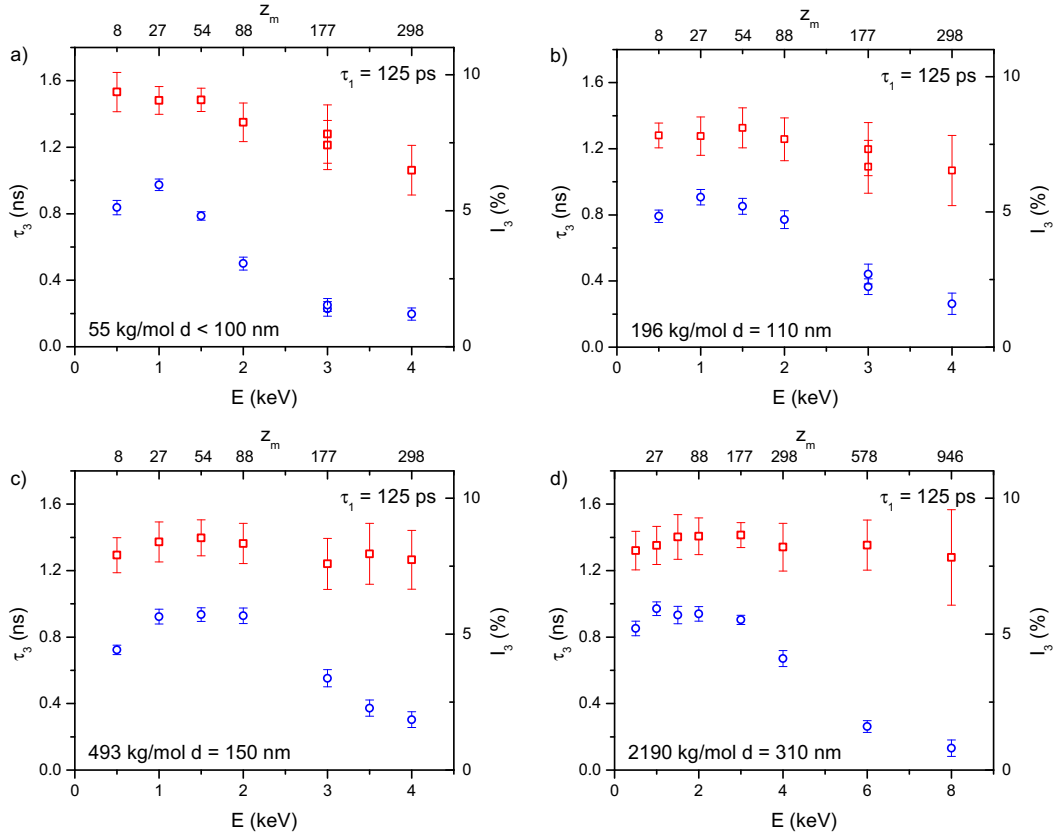


Abbildung 5.10: o-PS-Lebenszeiten (linke Achsen, rot) und Intensitäten (rechte Achsen, blau) von Polybutadien mit unterschiedlichen Schichtdicken und Molekulargewicht auf Silicium-Substrat, gemessen bei 115 K. Die obere Achse entspricht der mittleren Implantationstiefe z_m . Für die Proben a) und b) wurden zwei Spektren bei $E = 3$ keV gemessen. Die doppelten Datenpunkte bei dieser Energie geben daher einen Hinweis auf die Reproduzierbarkeit der Messung.

5.2.3 Zusammenfassung und Diskussion

Die temperaturabhängigen Messungen von Bulk-Polybutadien-Proben mit unterschiedlichem Molekulargewicht zeigen, dass eine Änderung im Molekulargewicht zu keiner signifikanten Änderung in der Lebenszeit führt. Ebenfalls bleibt die Glasübergangstemperatur im Bereich des verwendeten Molekulargewichts konstant.

Die tiefenaufgelösten Messungen von dünnen Polybutadien-Filmen auf Silicium-Substrat oberhalb der Knee-Temperatur ergaben eine konstante Lebenszeit

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

unabhängig von Filmdicke und Implantationstiefe. Von einer Beeinflussung der Lebenszeit durch Änderung des freien Volumens war bei dieser Messung nicht auszugehen, da sie bei $T > T_k$ statt gefunden hat, so dass kein Zusammenhang dieser beiden Größen nach dem Tao-Eldrup Modell besteht. Bei Variation von Polymer-Schichtdicke und Strahlenergie wird der Anteil an Positronen variiert, der innerhalb der nativen Silicium-Oxidschicht thermalisiert wird. Die Messungen zeigen, dass keine deutliche Beeinflussung der o-Ps-Lebenszeit von der nativen Silicium-Oxidschicht ausgeht.

Die in Abb. 5.10 gezeigten Messungen wurden im glasartigen Zustand durchgeführt. Hier ist vor allem bei geringen Filmdicken $d \leq 110$ nm ein Abfall der Lebenszeit mit größerer Implantationstiefe festzustellen. Dieses deutet auf geringere Lochgrößen und somit höhere Dichte in der Interphase hin. Die Breite der Interphase kann allerdings nur wenige 10 nm betragen, da für die 150 nm Probe b) bei 2 keV ($z_m = 88$ nm) noch die Bulk-Lebenszeit gemessen wurde. Das Implantationsprofil bei dieser Strahlenergie liegt sehr zentral im Film und deckt nur zum Teil den Bereich der Interphase ab. Erst bei einer Implantationsenergie 3 keV ($z_m = 177$ nm) fällt die Lebenszeit unter den Bulk-Wert ab. Bei dieser Energie liegt das Zentrum des Implantationsprofils bereits im Substrat, in dem keine Positronen gebildet werden. Somit stammen die o-Ps-Zerfälle bei dieser Implantationsenergie überwiegend aus dem direkt an das Substrat angrenzenden Bereich des Polymerfilms.

Da die Filme mit unterschiedlichem Molekulargewicht auch verschiedene Schichtdicken besitzen, kann die Änderung des Abfalls der o-Ps-Lebenszeit nicht eindeutig auf einen dieser Faktoren zurückgeführt werden. Bei den Bulk-Referenzmessungen wurde keine signifikante Beeinflussung der Lebenszeit durch das Molekulargewicht gefunden. Daher kann davon ausgegangen werden, dass die geringere Schichtdicke der Proben zu der beobachteten Verringerung der Lebenszeit führt. Somit beeinflusst eine Interphase mit einer Breite von wenigen 10 nm die Messung der 110nm Probe, während bei der 310 nm Probe dieser Bereich so schmal ist, dass er sich nur geringfügig auf die gemessenen Lebenszeiten auswirkt.

5.3 Polystyrol/Silicium-Grenzfläche

Der überwiegende Teil der Untersuchungen zur Polymer/Festkörper-Grenzfläche der in der Literatur zu finden ist, wurde am System Polystyrol/Silicium durchgeführt [85]. Die Glasübergangstemperatur von Polystyrol (PS) beträgt $T_g \approx 100^\circ\text{C}$, so dass für Messungen im glasartigen Zustand dieses Polymers ein Kühlen der Probe nicht notwendig ist. Im Gegensatz zu Teflon AF ist PS nicht ausschließlich kommerziell erhältlich.

Es wurde für die Untersuchungen sowohl PS von *BASF* (PS144C) als auch vom Leibniz-Institut für Polymerforschung (IPF) Dresden synthetisiertes PS (FN82) verwendet. Das Molekulargewicht beträgt $M_w = 228 \text{ kg mol}^{-1}$ für PS144C und $M_w = 13 \text{ kg mol}^{-1}$ für PS FN82. Polystyrol besitzt eine Dichte $\rho = 1,05 \text{ g cm}^{-3}$. Bei PS FN82 ist sichergestellt, dass keine weiteren Zusätze wie Antioxidanzien im Polymer enthalten sind, die Einfluss auf die Interphase haben könnten. Für die Untersuchungen an diesen Systemen war ein Vergleich der PALS Messungen mit TEM- und AFM-Aufnahmen der Arbeitsgruppe Stamm geplant. Die Analyse von Querschnitten mittels TEM hat allerdings einen zu geringen Kontrast im Bereich der Interphase ergeben, so dass ein direkter Vergleich beider Messmethoden nicht möglich war. Die Ergebnisse der Positronenstrahl-Messungen sollen hier trotz dieser Einschränkung dargestellt werden, da sie qualitativ die gleichen Resultate wie die Messungen an Teflon AF und Polybutadien liefern und somit zeigen, dass das Verhalten dieser Systeme keine Ausnahme darstellt.

5.3.1 PALS Tiefenprofile

Die PS-Filme wurden von Juliane Bunk am Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden durch Rotationsbeschichten ($\omega = 2000 \text{ min}^{-1}$) aus THF Lösung hergestellt. Die Reinigung des Silicium-Substrats wurde nach dem RCA-1 Verfahren durchgeführt. Nach der Herstellung der Filme wurden diese für mindestens 1 Stunde bei 120°C ausgeheizt. Die Bestimmung der Schichtdicke erfolgte durch Ellipsometriemessungen und ergab $d = 208 \text{ nm}$ für den PS144C-Film und $d = 177 \text{ nm}$ für den PS FN82-Film. Die Lebenszeitmessungen der dünnen Filme erfolgte am Positronenstrahl des FRM II im Energiebereich von $E = 1 \text{ keV}$ bis $E = 8 \text{ keV}$. Bei jeder Strahlenergie wurden ca. $3,5 \times 10^6$ Ereignisse bei einer Zählrate von

5. Freies Volumen an Polymer-Festkörper-Grenzflächen

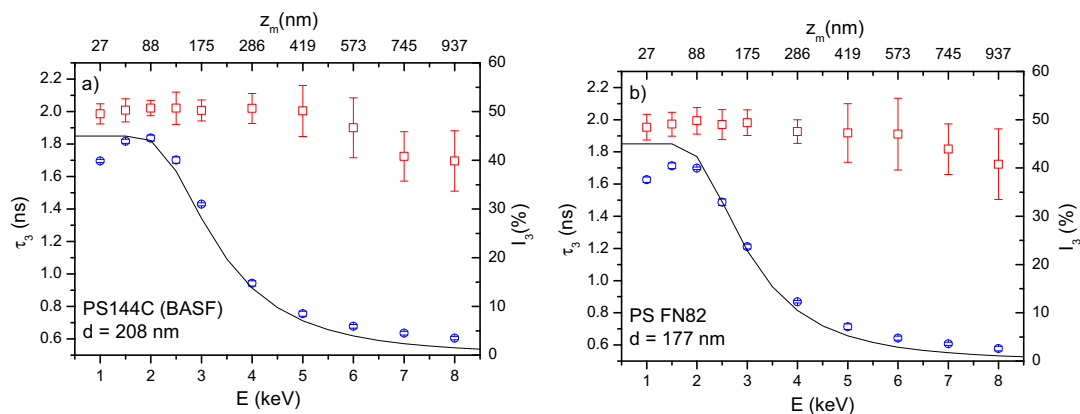


Abbildung 5.11: o-Ps-Lebenszeiten (linke Achse, Quadrate) und Intensitäten (rechte Achse, Kreise) von aufgeschleudertem Polystyrol aufgetragen gegen die Implantationsenergie. a) PS144C (BASF) mit einer Schichtdicke von 208 nm b) PS FN82 mit einer Schichtdicke von 177 nm. Die Modellierung der o-Ps-Intensität ist durch die durchgezogene Linie dargestellt.

ca. 5800 cps aufgezeichnet. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit *LT 9*, dabei wurden alle Fitparameter bis auf die aus einer SiC-Referenzprobe gewonnenen Auflösungsfunktion als freie Parameter gesetzt und drei diskrete Lebenszeitkomponenten bestimmt. Die energieabhängigen o-Ps-Lebenszeiten und Intensitäten sind für die beiden Proben in Abb. 5.11 dargestellt. Zusätzlich ist in den Abbildungen die Modellierung der o-Ps-Intensität (siehe Abschnitt 5.1.3.2) mit der durchgezogenen Linie eingetragen.

5.3.2 Resultate und Diskussion

Der Verlauf sowohl der o-Ps-Lebenszeit als auch dessen Intensität zeigt für die beiden PS Filme ein sehr ähnliches Verhalten. Bei der geringsten Strahlenergie ($E = 1$ keV) ist ein deutlicher Abfall der Intensität zu beobachten. Dieser Effekt wurde bereits bei den Teflon AF-Proben beobachtet. Bei höheren Strahlenergien entspricht der gemessene Intensitätsverlauf dem modellierten Verlauf, so dass von einer konstanten o-Ps-Bildungswahrscheinlichkeit innerhalb des Polymerfilms ausgegangen werden kann.

Die o-Ps-Lebenszeit zeigt für Energien $E \leq 4$ keV einen konstanten Wert von $\overline{\tau}_3 = 2,01$ ns (PS144C) bzw. $\overline{\tau}_3 = 1,97$ ns (PS FN82). Diese Lebenszeit liegt im

Bereich der Literaturwerte für Bulk-Proben bei Raumtemperatur [223, 224]. Bei höheren Implantationsenergien nimmt die Lebenszeit für beide Polymerfilme kontinuierlich ab. Die Fehler des Lebenszeit-Fits werden dabei größer, was durch die niedrigen o-Ps-Intensitäten bei diesen Energien bedingt ist. Die niedrigere o-Ps-Lebenszeit deutet also auch für die PS-Filme auf kleinere freie Volumen und somit auf eine höhere Dichte der Interphase hin. Da die Verringerung der Lebenszeit erst bei Implantationsenergien einsetzt, bei denen die mittlere Implantationstiefe bereits größer ist als die PS-Filmstärke, muss die Breite der Interphase deutlich unter der Filmstärke liegen.

5.3.3 Zusammenfassung

An der Polystyrol/Silicium-Grenzfläche wurden Lebenszeitmessungen für zwei verschiedene PS-Sorten durchgeführt: PS144C von *BASF* sowie vom IPF Dresden synthetisiertes PS FN82. Da ein identischer Verlauf der Lebenszeit o-Ps-Lebenszeit gemessen wurde, kann davon ausgegangen werden, dass weder das unterschiedliche Molekulargewicht noch eventuell vorhandene Zusätze im kommerziellen PS einen Einfluss auf das freie Volumen an der Grenzfläche hat. Die Breite einer Interphase mit geringerem freien Volumen muss für die PS/Si-Grenzfläche wesentlich geringer als die Filmstärken (218 nm bzw. 177 nm) der Proben sein, da bei niedrigen Implantationsenergien die Bulk-Lebenszeit gemessen wurde.

Kapitel 6

Freies Volumen in Polymer-Nanokompositen

Das freie Volumen in Polymer-Nanokompositen wurde an funktionalisierten Silica-Partikeln in einer niedermolekularen Poly(ethylen-alt-Propylen) (PEP) Matrix untersucht. Bei diesem Modellsystem ist nicht von einer Interphasenbildung auszugehen [225, 226]. Die bereits veröffentlichten Ergebnisse der Messungen an den PEP-Nanokompositen zeigen, dass die Funktionalisierung der Nanopartikel einen deutlichen Einfluss auf PALS Messungen hat und dieser Effekt bei der Interpretation der Messdaten berücksichtigt werden muss [227].

6.1 Poly(ethylen-alt-Propylen)/SiO₂-Nanokomposite

Zur Untersuchung von Polymer-Nanokompositen wurde ein System mit einem sehr kurzkettigen Polymer ($M_w \approx 3 \text{ kg mol}^{-1}$) ausgewählt, so dass der Gyrationradius geringer als der kritische Verknäuelungsradius der Polymerketten ist. Dieses Nanokomposit wurde durch Neutronen-Streuexperimente sowie Neutronen-Spin-Echo-Messungen bereits sehr gut charakterisiert [225, 226]. Die Neutronenstreuexperimente haben gezeigt, dass weder die Ketten-Konformation gestört ist, noch deren Gyrationradius durch die Partikel verändert wird und keine Dichteänderung auftreten. Die Neutron-Spin-Echo-Messungen zeigen zudem, dass alle Ketten die gleiche Mobilität besitzen.

6. Freies Volumen in Polymer-Nanokompositen

Bei den verwendeten Nanopartikel handelt es sich um Siliciumdioxid-Partikel (Silica), bei denen ca. 20 % der OH-Gruppen an der Oberfläche mit kurzkettigen Hydrocarbonatgruppen ersetzt wurden. Durch diese hydrophobe Funktionalisierung sind die Partikel in Toluol löslich und neigen nicht zur Agglomeration. Die Bindung zwischen Polymer und Nanopartikeln erfolgt durch van-der-Waals-Kräfte, so dass nur eine schwach anziehende Wechselwirkung auftritt. Dadurch, dass es sich um ein sehr kurzkettiges Polymer handelt, kann dieses auch kleine Bereiche zwischen Partikeln ausfüllen, so dass es auch bei einem hohen Partikelanteil Φ im Komposit zu keiner Agglomeration kommen sollte. Die Untersuchungen an diesem System sollten zeigen, welchen Einfluss die funktionalisierten Nanopartikel auf die Positronen-Lebenszeitspektroskopie-Messungen haben.

6.1.1 Probenpräparation

Das Poly(ethylen-alt-Propylen) (PEP) wurde durch den Kollegen Lutz Willner des Kooperationspartners Gerald Schneider am Forschungszentrum Jülich aus Isopren synthetisiert. Dabei konnte eine für die Neutronenspektroskopie erforderliche Deuterierung vorgenommen werden. Nach der Polymerisation lag das Polymer zu 75 % in der cis-1,4-, zu 18 % in der trans-1,4- und zu 7 % in der 3,4-Konfiguration vor. Das Molekulargewicht beruht $M_w = 2980 \text{ g mol}^{-1}$ mit einer Verteilung von $M_w/M_n = 1,04$. Die funktionalisierten Silica-Partikel wurden als Suspension in Toluol von *Nissan Chemical* bezogen (ORGANOSILICAS Tol-St®). Die Durchmesser der Partikel betragen laut Hersteller 10 nm – 20 nm. An der Oberfläche der Partikel wurden 20 % der OH-Gruppen durch kurzkettige Hydrocarbonate ersetzt, so dass eine hydrophobe Oberfläche vorliegt.

Die Nanokomposite wurden durch Vermischen der Partikel mit dem ebenfalls in Toluol gelösten PEP hergestellt. Die Lösung wurde für 48 h gerührt und anschließend getrocknet: Zuerst 12 h unter normaler Atmosphäre und anschließend für 48 h im Vakuumofen. Alle Konzentrationsangaben Φ dieser Nanokomposite sind in vol% angegeben.

6.1 Poly(ethylen-alt-Propylen)/SiO₂-Nanokomposite

Tabelle 6.1: Elementaranalyse der verwendeten ORGANOSILICAS Tol-St[®] Nanopartikel von *Nissan Chemical*

	Si	O	H	C
Massenanteil	0,46	0,45	0,01	0,08
Zahlenanteil	0,26	0,45	0,19	0,10

6.1.2 Elementaranalyse

Um den Massenanteil der Funktionalisierung der Nanopartikel zu bestimmen wurde eine Elementaranalyse durchgeführt. Dabei wurden die Elemente Silicium, Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenstoff identifiziert und deren Massen- und Zahlenanteil bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

6.1.3 DSC

Die DSC-Untersuchungen wurden von Isabell Jonas durchgeführt. Dabei wurde eine Probenmenge von $m \approx 10$ mg verwendet. Die Messungen wurden unter Argon-Atmosphäre bei einer Heizrate von 20 K min^{-1} durchgeführt. Die Bestimmung der Glasübergangstemperatur T_g und Δc_p erfolge durch den Onset des zweiten Heizdurchlaufs. Die DSC-Kurven und deren Auswertung sind in Abb. 6.1 dargestellt.

6.1.4 PALS

Die Positronen-Annihilations-Lebenszeitspektroskopie wurde in einem Temperaturbereich von $-170 \text{ °C} \leq T \leq +50 \text{ °C}$ in Intervallen von $10 \pm 1 \text{ °C}$ durchgeführt. Bei jeder Temperatur wurden 5×10^6 Ereignisse bei einer Zählrate von ≈ 400 cps aufgezeichnet. Die Aktivität der ²²Na-Quelle betrug ca. 1 MBq. Die Messung der funktionalisierten Nanopartikel ohne Polymer erfolgte zusätzlich mit einer ²²Na-Quelle geringer Aktivität $\approx 0,2$ MBq, um die Anzahl der falschen Koinzidenzen zu verringern und so einen niedrigeren Hintergrund im Spektrum zu erhalten. Während der Messung betrug der Druck in der Kammer $p < 10^{-6}$ mBar. Für die Auswertung der Spektren wurde die 1. Lebenszeitkomponente auf $\tau_1 = 125$ ps

6. Freies Volumen in Polymer-Nanokompositen

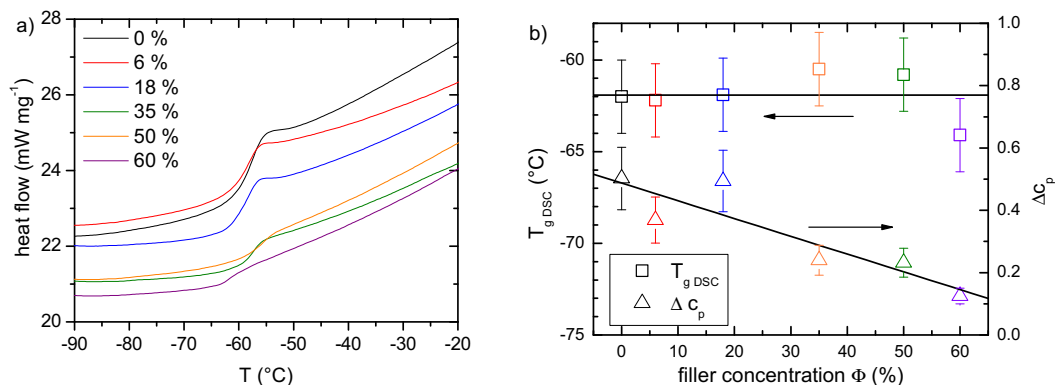


Abbildung 6.1: a) DSC-Kurven des 2. Heizdurchlaufs für Temperaturen $-90\text{ °C} < T < -20\text{ °C}$ bei einer Heizrate von 20 K min^{-1} . b) Glasübergangstemperatur T_g und Δc_p aus DSC Messungen als Funktion der Füllstoff-Konzentration.

fixiert. Alle anderen Parameter bis auf die Auflösungsfunktion wurden während des Fitvorgangs als freie Parameter bestimmt.

6.1.5 Resultate und Diskussion

6.1.5.1 Elementaranalyse

Die Elementaranalyse dient dazu, den Anteil der Funktionalisierung der verwendeten Nanopartikel zu bestimmen. Wird davon ausgegangen, dass der Kern der Partikel ausschließlich aus Silicium (46 wt%) und Sauerstoff (45 wt%) besteht und in der Funktionalisierung lediglich Wasserstoff (1 wt%) und Kohlenstoff (8 wt%) enthalten ist, so ergibt sich ein Massenverhältnis von (91 wt% : 9 wt%). Bei der Dichte $\rho_{\text{SiO}_2} = 2,5\text{ g cm}^{-3}$ und $\rho_{\text{C}_m\text{H}_n} = 1,0\text{ g cm}^{-3}$ entspricht dieses einem Volumenverhältnis von (80 vol% : 20 vol%). Eine Funktionalisierung mit diesem Volumenanteil um Partikel mit einem Durchmesser von 15 nm entspricht einer 0,5 nm breiten Kugelschale der Funktionalisierung.

6.1.5.2 DSC

Die DSC-Kurven sind im relevanten Temperaturbereich $-90\text{ °C} < T < -20\text{ °C}$ in Abb. 6.1 a) dargestellt. Aus den Kurven ist die Glasübergangstemperatur T_g und die Änderung in der Wärmekapazität Δc_p bei T_g ermittelt worden. Die Resulta-

6.1 Poly(ethylen-alt-Propylen)/SiO₂-Nanokomposite

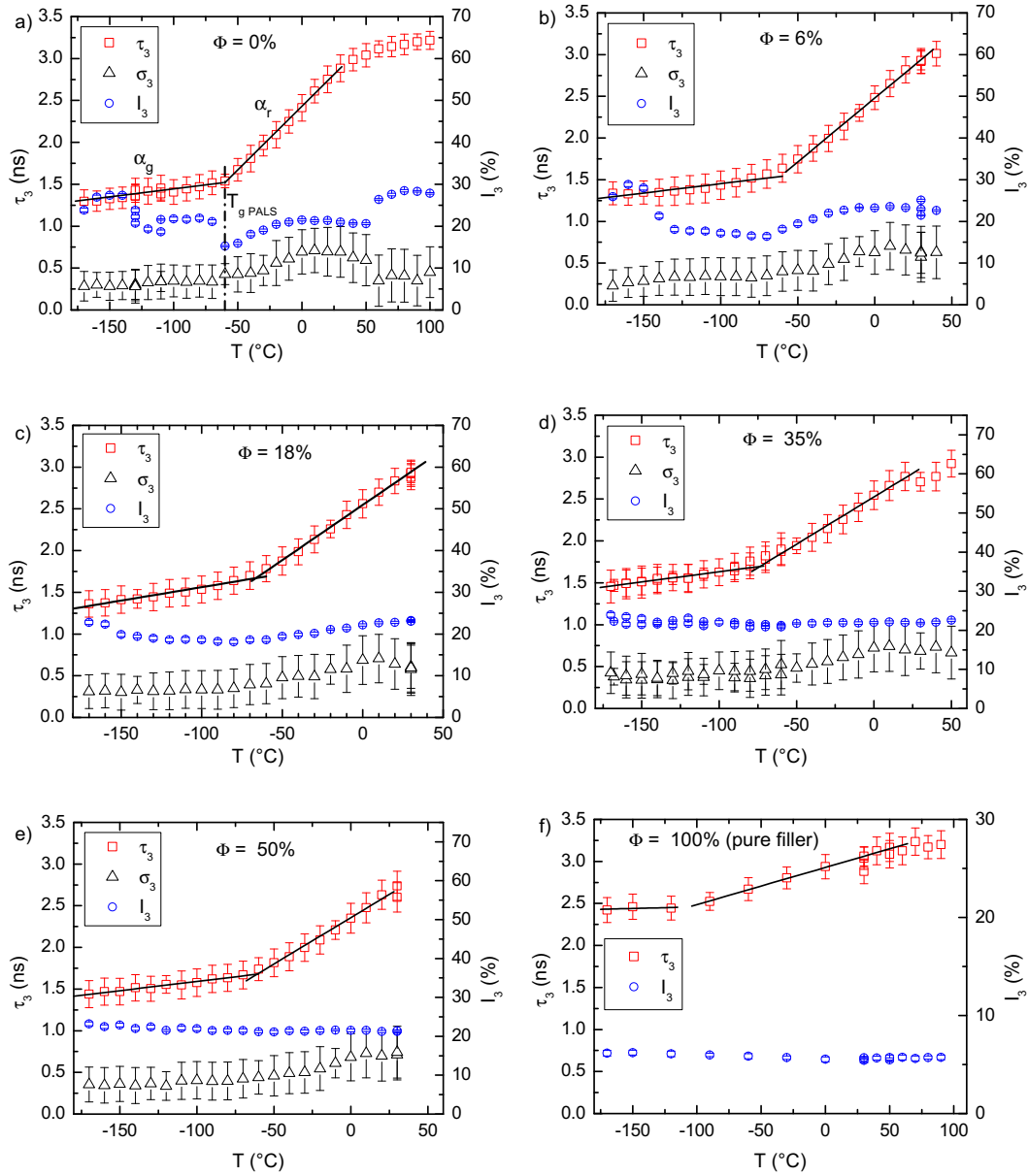


Abbildung 6.2: o-Ps-Lebenszeiten und Dispersion (Quadrate und Dreiecke, linke Achse) sowie die Intensität (Kreise, rechte Achse) als Funktion der Temperatur. In a) - f) sind die Daten der Proben mit einem Anteil $\Phi = 0, 6, 18, 35, 50$ und 100 vol% Nanopartikeln aufgetragen. Die durchgezogenen Linien geben den Fit der Lebenszeiten im glasartigen und gummielastischen Zustand wieder.

6. Freies Volumen in Polymer-Nanokompositen

te sind in Teil b) der Abbildung aufgetragen. Innerhalb des Messfehlers ist die Glasübergangstemperatur konstant bei $T_g = -61,9 \pm 2^\circ\text{C}$. Die Änderung in der Wärmekapazität Δc_p nimmt proportional zum PEP-Anteil in der untersuchten Probe ab.

Das Verhalten kann durch eine einfache Mischungsregel erklärt werden. Sowohl T_g als auch Δc_p wird ausschließlich vom PEP und nicht von den Nanopartikeln beeinflusst. Während die Temperatur des Glasübergangs unabhängig vom Anteil des bei der Messung verwendeten Polymers ist, verringert sich der Sprung in der Wärmekapazität mit abnehmendem Polymeranteil, da nur dieser zu einer Änderung beiträgt. In den DSC-Messungen der Probe mit 100 % Nanopartikel wurde kein Glasübergang im untersuchten Temperaturbereich $-110^\circ\text{C} < T < +80^\circ\text{C}$ gefunden.

6.1.5.3 PALS

Die Auswertungen der PALS-Spektren sind für die Proben mit $\Phi = 0\% - 50\%$ und 100% in Abb. 6.2 dargestellt. Für die Probe $\Phi = 100\%$ sowie die nicht in der Abbildung gezeigte Probe $\Phi = 60\%$ wurde beim Fitvorgang keine Dispersion verwendet und eine zusätzliche 4. Lebenszeit eingeführt, mit $\tau_4 \approx 20\text{ ns}$, $I_4 \approx 2\%$ ($\Phi = 60\%$) bzw. $\tau_4 \approx 70\text{ ns}$, $I_4 \approx 12\%$ ($\Phi = 100\%$). Diese lange Lebenszeit liegt nicht im für Polymere üblichen Bereich ($1\text{ ns} - 10\text{ ns}$), sie kann aber den großen Hohlräumen zwischen Partikel-Agglomerationen zugeordnet werden.

Bei den in der Abbildung dargestellten Intensitäten I_3 ist vor allem unterhalb der Glasübergangstemperatur eine Temperaturabhängigkeit zu erkennen. Wiederholte Messungen bei der gleichen Temperatur haben gezeigt, dass es sich hierbei nicht ausschließlich um eine Temperatur-, sondern auch um eine Zeitabhängigkeit der o-Ps-Intensität handelt. Für viele Polymere ist ein solches Verhalten aus der Literatur bekannt [228, 229].

Die o-Ps-Intensität I_3 für Temperaturen $0^\circ\text{C} \leq T \leq 30^\circ\text{C}$ ist im oberen Teil von Abb. 6.3 gegen die Konzentration Φ der Nanopartikel aufgetragen. Mit Ausnahme der $\Phi = 60\%$ Probe ist ein konstanter Wert von $I_3 = 22,1 \pm 2\%$ zu erkennen, so dass keine Abnahme von I_3 mit steigender Füllstoffkonzentration zu beobachten ist. Eine konzentrationsabhängige Verringerung der o-Ps-Intensität

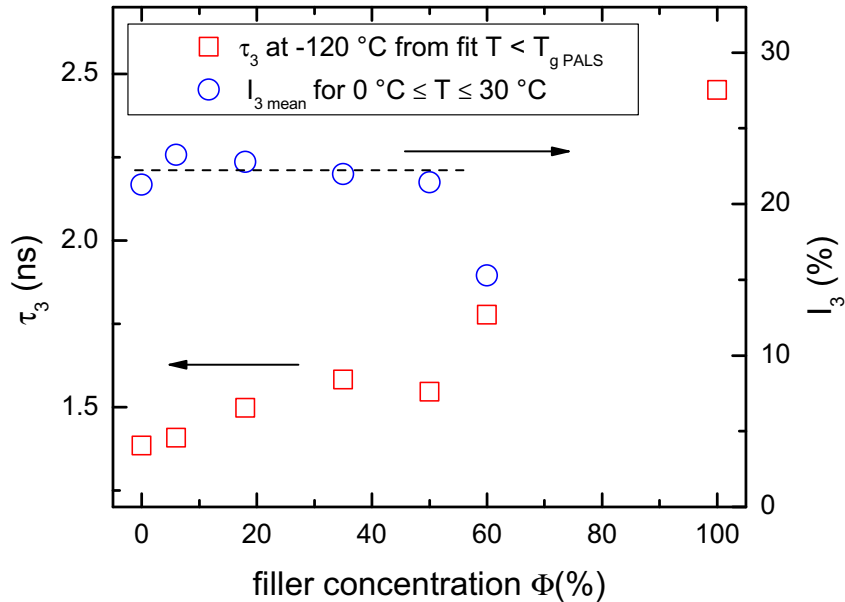


Abbildung 6.3: Mittlere Intensität I_3 (blaue Kreise, rechte Achse) bei $0^\circ\text{C} \leq T \leq 30^\circ\text{C}$ und Lebenszeit τ_3 (rote Quadrate, linke Achse) bei -120°C bestimmt aus linearem Fit im glasartigen Bereich ($T < T_g$).

wurde durch Winberg et al. bei Nano- und Mikrokompositen beobachtet [117, 230]. Die Autoren haben den Abfall der Intensität I_3 damit erklärt, dass die Positronen, die innerhalb der Silica-Partikel annihilieren, keine Zerfälle mit langen Lebenszeiten hervorrufen. Dabei wurde von Winberg et al. bereits festgestellt, dass sich bei Nanopartikeln im Gegensatz zu Mikropartikeln der Intensitätsabfall nicht mehr linear mit der Partikelkonzentration verhält. Bei Nanopartikeln ist ein Ausdiffundieren der Positronen aus den Partikeln möglich, da die typische Diffusionslänge in Festkörpern (≈ 100 nm) größer ist als der Partikeldurchmesser [38, 231]. Die konstante o-Ps-Intensität in unserem System deutet darauf hin, dass alle Positronen aus den Siliciumoxid-Kernen der Nanopartikel ausdiffundieren können.

Im unteren Teil der Abb. 6.3 ist die o-Ps-Lebenszeit bei der konstanten Temperatur $T = -120^\circ\text{C}$ aufgetragen. Mit steigender Nanopartikelkonzentration ist eine deutliche Zunahme der o-Ps-Lebenszeit zu erkennen. Dieses Verhalten wurde von Winberg et al. an einem PA6/Clay-Nanokomposit beobachtet und wird

6. Freies Volumen in Polymer-Nanokompositen

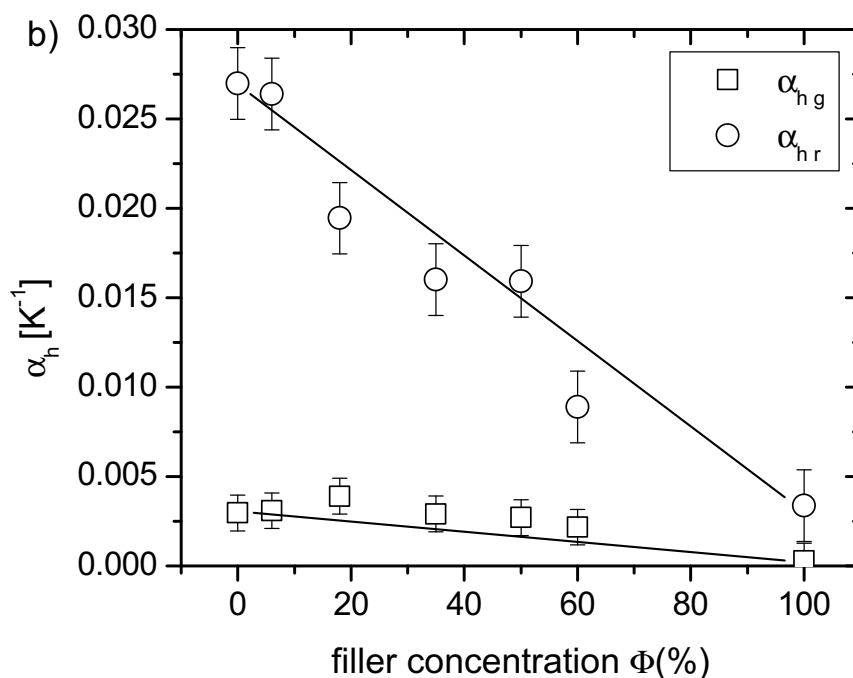


Abbildung 6.4: Thermischer Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens aus PALS-Messungen für den glasartigen (Quadrate) und den gummielastischen Bereich (Kreise). Die eingezeichneten Linien verbinden jeweils den Datenpunkt bei $c = 0\%$ und $c = 100\%$.

dort durch die Zunahme des freien Volumens aufgrund von Strukturänderung des Polymers durch die Nanopartikel erklärt [230]. Für das hier untersuchte PEP-Silica-Nanokomposit kann der Anstieg der Lebenszeit durch andere Effekte hervorgerufen werden, wie im Folgenden dargestellt werden soll.

Die Messung der Probe, die ausschließlich aus funktionalisierten Silica-Partikeln besteht (100%) zeigt nicht nur eine 4. Lebenszeit, die den Partikel-Agglomerationen zugeordnet werden kann, sondern auch eine für Polymere typische 3. Lebenszeit $2,4 \text{ ns} < \tau_3 < 3,2 \text{ ns}$. Die Änderung der Steigung in τ_3 (Abb. 6.2 f)) bei $T = -106^\circ\text{C}$ ist ein für Polymerketten ebenfalls typisches Verhalten. Aufgrund des geringen Massenanteils hat die Funktionalisierung bei den DCS-Messungen keine Auswirkung. Die Ausdiffusion der Positronen aus den Silica-Partikeln führt bei den PALS-Messungen allerdings dazu, dass mit steigendem Nanopartikelanteil die Anzahl der Positronen zunimmt, die in direkter Umgebung der Nanopartikel

6.1 Poly(ethylen-alt-Propylen)/SiO₂-Nanokomposite

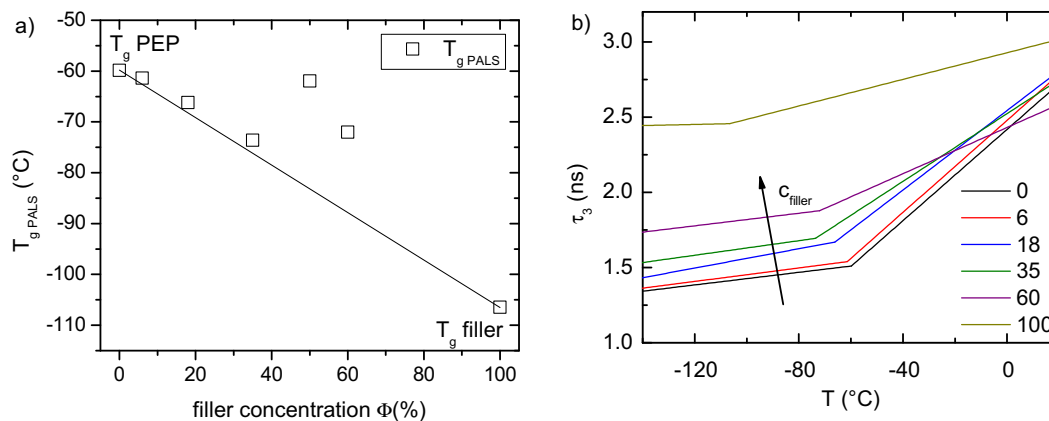


Abbildung 6.5: a) Aus PALS Messungen gewonnene Glasübergangstemperatur als Funktion der Füllstoffkonzentration. Die durchgezogene Linie gibt den Verlauf der einfachen Mischungsregel an. b) Temperaturabhängigkeit der o-Ps-Lebenszeit für PEP/Silica Nanokomposite mit 6, 18, 35, 60 vol% und den reinen Füllstoff (100 %)

annihilieren. Da die Positronen-Diffusionslänge in Polymeren nur wenige Nanometer beträgt, wird der größte Anteil der ausdiffundierten Positronen im Bereich der Funktionalisierung annihilieren.

Bei der Interpretation des Anstiegs der o-Ps-Lebenszeit müssen daher die aus der Funktionalisierung stammenden Beiträge zum Lebenszeitspektrum berücksichtigt werden. Da diese Lebenszeit nur geringfügig von der Lebenszeit des PEP bei gleicher Temperatur abweicht, ist es bei der Spektrenauswertung nicht möglich diese Komponenten eindeutig zu trennen [131]. Bei der mit LT9 bestimmten Lebenszeit handelt es sich somit um eine Mischlebenszeit des PEP τ_{o-Ps}^{PEP} und der Funktionalisierung τ_{o-Ps}^{filler} .

Aus der Steigung der o-Ps-Lebenszeit kann der thermische Ausdehnungskoeffizient des freien Volumens α^{PALS} berechnet werden [232, 233]. Dieser ist in Abb. 6.4 für den glasartigen und gummielastischen Zustand aufgetragen. Mit steigender Nanopartikelkonzentration ist eine Verringerung beider Ausdehnungskoeffizienten zu beobachten. Zur Illustrierung des linearen Zusammenhangs ist die Verbindungslinie zwischem dem α -Wert des PEP (0 %) und dem des reinen Füllstoffes (100 %) in der Grafik eingezeichnet. Dieser lineare Zusammenhang deutet auch für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf eine Mischungsregel hin. Hierbei muss wieder berücksichtigt werden, dass die kurz-kettige Funktionalisierung nicht

6. Freies Volumen in Polymer-Nanokompositen

mit ihrem tatsächlichen Massenanteil, sondern zusätzlich mit dem Massenanteil des SiO₂ eingeht.

Die gleiche Betrachtung kann für die in Abb. 6.5 a) dargestellte PALS-Glasübergangstemperatur T_g^{PALS} erfolgen. Auch hier ist mit Ausnahme der Proben $\Phi = 50\%$ und $\Phi = 60\%$ ein linearer Zusammenhang mit dem Anteil der Nanopartikel festzustellen. Im Teil b) sind die Fits, aus denen die thermischen Ausdehnungskoeffizienten 6.4 und die Glasübergangstemperatur T_g^{PALS} bestimmt wurde zusammengestellt. Alle wichtigen aus den PALS Spektren gewonnenen Parameter sind hier aufgetragen. Die Grafik veranschaulicht den Übergang zwischen PEP (0%) und reinen Partikeln (100%) als einfache Mischung der entsprechenden Volumenanteile.

Die Ursache, warum bei diesem System im Vergleich zu anderen mit PALS untersuchten Nanokompositen im Polymeranteil keine Beeinflussung der Lebenszeit vorliegt, kann in der geringen Wechselwirkung zwischen Partikeln und Polymer begründet sein. Da PEP außerdem sehr kurzkettig ist ($M_w = 2980 \text{ g mol}^{-1}$), können auch kleine Hohlräume zwischen Partikeln bei großem Füllfaktor des Komposits besetzt werden. Da der Gyrationradius R_g bei diesem Molekulargewicht deutlich geringer als der Partikelradius ist, sind in diesem System Confinment-Effekte nicht stark ausgeprägt. Insbesondere die geringe Wechselwirkung zwischen Polymer und Partikeln führt dazu, dass es nicht zur Bildung einer Interphase kommt.

6.1.6 Zusammenfassung

Als Modellsystem zur Untersuchung von Polymer-Nanokompositen wurde ein System mit einem kurzkettigen Polymer und geringer Wechselwirkung zu den funktionalisierten Silica-Nanopartikeln gewählt. Die Annahme, dass es bei diesem System nicht zu der Bildung einer ausgedehnten Interphase kommt, wurde durch Neutronen-Streuexperimente bestätigt. Die Positronen-Annihilations-Messungen zeigen allerdings einen deutlichen Einfluss auf die Lebenszeit, die mit PALS bestimmte Glasübergangstemperatur und den thermischen Ausdehnungskoeffizienten des freien Volumens bei Variation der Partikelkonzentration. Es wurde gezeigt, dass die Änderungen durch die Annihilation von Positronen in der funktionalisier-

6.1 Poly(ethylen-alt-Propylen)/SiO₂-Nanokomposite

ten Hülle der Partikel erklärt werden können. Durch Ausdiffusion der Positronen aus den Siliciumdioxid-Kernen in die funktionalisierte Hülle der Nanopartikel wird die Funktionalisierung besonders stark abgetastet. PALS weist hierdurch eine hohe Empfindlichkeit für einen kleinen Volumenbereich der Probe auf.

Kapitel 7

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Verteilung des freien Volumens an der Polymer/Festkörper-Grenzfläche untersucht. Dazu wurden sowohl dünne Filme als auch ein Polymer-Nanokomposit mittels Positronen-Annihilations-Lebenszeit-Spektroskopie (PALS) gemessen. Die Untersuchung dünner Filme wurde am moderierten Positronenstrahl durchgeführt, der erst seit kurzem an der Positronenquelle des FRM II für den Nutzerbetrieb zur Verfügung steht. Diese Technik erlaubt es, Messungen des freien Volumens mit einer Tiefenauflösung in Nanometer-Bereich vorzunehmen.

Die PALS-Strahltechnik wurde neben der Untersuchung der Interphase dazu eingesetzt, das freie Volumen in einer Reihe von dünnen Filmen zu bestimmen. Diese Filme weisen verschiedene Eigenschaften auf, die in Abhängigkeit ihres freien Volumens stehen:

- Für dünne Hydrogelfilme wird eine Korrelation zwischen dem freien Volumen und dem normierten Schwellvermögen festgestellt.
- Bei Messungen an PMMA-Filmen, in denen 40 wt% Azobenzol gelöst ist, weisen eine Änderung des freien Volumens beim optischen Schalten vom trans- in den cis-Zustand auf. Hierbei konnte eine relative Änderung des freien Volumens von etwa 9 % beobachtet werden.
- Die physikalische Alterung bei dünnen Membranfilmen ist eine Folge der Reduzierung des freien Volumens. Durch Messungen an Filmen eines Polymers von intrinsischer Mikroporosität (PIM-1) wurde sowohl eine zeitabhängige

7. Zusammenfassung und Ausblick

als auch eine tiefenabhängige Verringerung des freien Volumens nachgewiesen. Diese kann quantitativ durch ein Diffusionsmodell beschrieben werden. Das Modell erlaubt eine Vorhersage über das Alterungsverhalten von dünnen Membranfilmen.

Zur Untersuchung der Interphase an der Polymer/Festkörper-Grenzfläche wurde ein Referenzsystem von aufgedampftem Teflon AF auf Silicium eingesetzt. Durch dieses System konnte eine konstante Positronien-Bildungswahrscheinlichkeit im gesamten Film nachgewiesen werden. Doppler-Spektroskopie-Messungen an diesem System zeigen eine geringe Positronen-Diffusionslänge in diesem System.

Im Gegensatz zu den aufgedampften Proben haben aufgeschleuderte Teflon AF-Filme eine Interphase gezeigt, in der ein geringeres freies Volumen vorliegt. Durch den Vergleich von Proben mit nativer und thermisch erzeugter Siliciumdioxidschicht konnte gezeigt werden, dass die Verringerung der Lebenszeit nicht durch die Positronien-Annihilation in der Oxidschicht verursacht wird. Somit zeigen aufgeschleuderte Teflon AF-Filme zum Silicium-Substrat eine Interphase mit einer höheren Dichte im Vergleich zum Bulk.

Die Untersuchung der Interphase wurde auf Polybutadien, das innerhalb des Schwerpunktprogramms gemeinsam verwendete Polymer, ausgeweitet. Die an der Polybutadien/Silicium-Grenzfläche durchgeführten Messungen zeigten ebenfalls einen Abfall des freien Volumens in der Interphase. Die Breite der Interphase kann aus den Messungen an diesem System als wenige 10 nm abgeschätzt werden.

Weitere Messungen mit gemeinsamen Proben innerhalb des Schwerpunktprogramms wurden an der Polystyrol/Silicium-Grenzfläche durchgeführt. Auch bei diesem System hat sich eine geringere Lebenszeit in der Interphase gezeigt.

Im Isotopenlabor der Technischen Fakultät wurden PALS-Messungen an Nanokompositen aus kurzkettigen Polyethylenpropylen und funktionalisierten Siliciumdioxid-Partikeln durchgeführt. Aus Neutronenstreuexperimenten ist für dieses Modellsystem bekannt, dass sich keine ausgedehnte Interphase bildet. Temperaturabhängige Messungen einer Konzentrationsserie zeigen eine konstante *o*-Ps-Intensität während sich die Lebenszeit mit dem Anteil an Nanopartikel ändert. Es konnte gezeigt werden, dass dieses Verhalten durch eine Ausdiffusion der Positronen aus den Nanopartikeln auftritt. Hierdurch ergibt sich eine erhöhte Abtastung

des Volumenbereichs in direkter Umgebung der Partikel. Im untersuchten System befindet sich dort die Funktionalisierung der Nanopartikel, die somit verstärkt abgetastet wird.

Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen des freien Volumens in der Interphase hat für alle betrachteten Systeme ein geringeres freies Volumen an der Grenzfläche des Polymers zum Substrat gezeigt. Für zukünftige Messungen mit der Positronen-Strahltechnik ist die Ausweitung der bei konstanter Temperatur erfolgten Messungen auf eine temperaturabhängige Bestimmung des freien Volumens interessant. Diese Messungen können dazu dienen, Änderungen der Glasübergangstemperatur in der Interphase zu bestimmen.

Literaturverzeichnis

- [1] R. J. Young and P. A. Lovell. *Introduction to Polymers*. nelson thornes, 1991. 5
- [2] W. Retting and H. M. Laun. *Kunststoff-Physik*. Hanser, München, 1991. 5
- [3] G. Menges. *Werkstoffkunde Kunststoffe*. Hanser, München, 1990. 5, 7
- [4] G. W. Ehrenstein. *Polymer Werkstoffe*. Hanser, München, 1999. 6
- [5] A. J. Kovacs. La contraction isotherme du volume des polymères amorphes. *Journal of Polymer Science*, 30:131–147, 1958. 8
- [6] H. Eyring. Viscosity, plasticity, and diffusion as examples of absolute reaction rates. *The Journal of Chemical Physics*, 4(4):283–291, 1936. 8
- [7] J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire. Critical phenomena in gases. i. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 163(912):53–70, nov 1937. 8
- [8] J. E. Lennard-Jones and A. F. Devonshire. Critical phenomena in gases. ii. vapour pressures and boiling points. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 165(920):1–11, 1938. 8
- [9] J. Ferry. *Viscoelastic Properties of Polymers*. Wiley, 1980. 8
- [10] W. J. McKnight and J. J. A. a. *Introduction to Polymer Viscoelasticity*. Wiley, New York, 1983.

Literaturverzeichnis

- [11] M. L. Williams, R. F. Landel, and J. D. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 77(14):3701–3707, 1955. 8, 12
- [12] W. Lee. Selection of barrier materials from molecular structure. *Polym. Eng. Sci.*, 20:65–68, 1980. 8
- [13] S. Matsuoka. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*. Hanser, New York, 1992. 8
- [14] A. Bondi. Free volumes and free rotation in simple liquids and liquid saturated hydrocarbons. *Journal of Physical Chemistry*, 58(11):929–939, 1954. 8
- [15] A. Bondi. van der Waals Volumes and Radii. *Journal of Physical Chemistry*, 68(3):441–451, 1964. 9
- [16] D. W. van Krevelen. *Properties of Polymers*. Elsevier Amsterdam, 1990. 9
- [17] J. S. Vrentas and J. L. Duda. Diffusion in polymer–solvent systems. iii. construction of Deborah number diagrams. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 15(3):441–453, 1977. 10
- [18] J. S. Vrentas and J. L. Duda. A free-volume interpretation of the influence of the glass transition on diffusion in amorphous polymers. *Journal of Applied Polymer Science*, 22(8):2325–2339, 1978.
- [19] J. S. Vrentas and J. L. Duda. Diffusion of Small Molecules in Amorphous Polymers. *Macromolecules*, 9(5):785–790, 1976.
- [20] J. S. Vrentas and J. L. Duda. Molecular diffusion in polymer solutions. *AIChE Journal*, 25(1):1–24, 1979. 10
- [21] M. H. Cohen and D. Turnbull. Molecular transport in liquids and glasses. *The Journal of Chemical Physics*, 31(5):1164–1169, 1959. 10

- [22] D. Turnbull and M. H. Cohen. Free volume model of the amorphous phase: Glass transition. *Journal of Chemical Physics*, 34:120–125, 1961. 10
- [23] J. H. Hildebrand. Models and molecules. seventh spiess memorial lecture. *Discuss. Faraday Soc.*, 15:9–23, 1953. 10
- [24] J. H. Hildebrand and R. L. Scott. *The solubility of nonelectrolytes*. Dover Publications, New York, 3. edition, 1964. 10
- [25] J. Hirschfelder, D. Stevenson, and H. Eyring. A theory of liquid structure. *The Journal of Chemical Physics*, 5(11):896–912, 1937. 10
- [26] J. F. Kincaid and H. Eyring. Free volumes and free angle ratios of molecules in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 6(10):620–629, 1938. 10
- [27] J. Thomas G. Fox and P. J. Flory. Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene. i. influence of molecular weight. *Journal of Applied Physics*, 21(6):581–591, 1950. 11
- [28] R. Simha and R. F. Boyer. On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 37(5):1003–1007, 1962. 11
- [29] A. K. Doolittle. Studies in newtonian flow. ii. the dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Journal of Applied Physics*, 22(12):1471–1475, 1951. 12
- [30] W. Wrasidlo. *Thermal Analysis of Polymers, Advances in Polymer Science*. Pringer-Verlag, 1974. 12
- [31] J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannenbaum, M. A. Sharaf, and I. Jasiuk. Experimental trends in polymer nanocomposites—a review. *Materials Science and Engineering A*, 393(1-2):1 – 11, 2005. 13, 30
- [32] P. V. B. Pulickel M. Ajayan, Linda S. Schadler. *Nanocomposite Science and Technology*. Wiley-VCH, 2003. 13

Literaturverzeichnis

- [33] H. D. Wagner and R. A. Vaia. Nanocomposites: issues at the interface. *Materials Today*, 7(11):38 – 42, 2004. 13
- [34] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Electron. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A*, 117(778):610–624, 1928. 16
- [35] C. D. Anderson. The positive electron. *Phys. Rev.*, 43(6):491–494, Mar 1933. 16
- [36] I. Y. Dekhtyar, D. A. Levina, and V. S. Mikhalenkov. Electron-positron annihilation in plastically deformed metals. *Soviet Physics Doklady*, 9:492, 1964. 16
- [37] A. Perkins and J. P. Carbotte. Effect of the positron-phonon interaction on positron motion. *Phys. Rev. B*, 1(1):101–107, Jan 1970. 16
- [38] W. Brandt and R. Paulin. Positron diffusion in solids. *Phys. Rev. B*, 5(7):2430–2435, April 1972. 16, 119
- [39] O. E. Mogensen. Positron states between positronium and „free positron“ states in condensed matter. *Hyperfine Interactions*, 84(1):377–387, December 1994. 16
- [40] A. Ore and J. L. Powell. Three-Photon Annihilation of an Electron-Positron Pair. *Phys. Rev.*, 75:1696, 1949. 17
- [41] M. Doyama, M. Inoue, T. Yoshiie, Y. Hayashi, M. Kiritani, and T. Oikawa. Imaging plates as position-sensitive detectors of positrons and γ -rays. *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, 448(3):554–557, 2000. 17
- [42] R. Krause-Rehberg, S. Sachert, G. Brauer, A. Rogov, and K. Noack. EPOS - An intense positron beam project at the ELBE radiation source in Rossendorf. *Appl. Surf. Sci.*, 252:3106, 2006. 18
- [43] R. Krause-Rehberg, G. Brauer, M. Jungmann, A. Krille, A. Rogov, and K. Noack. Progress of the intense positron beam project EPOS. *Appl. Surf. Sci.*, 255:22, 2008. 18

- [44] T. Kurihara, A. Shirakawa, A. Enomoto, T. Shidara, H. Kobayashi, and K. Nakahara. An overview of the slow-positron beam facility at the photon factory. *Appl. Surf. Sci.*, 85:178, 1995. 18
- [45] O. Mogensen. *Positron Annihilation in Chemistry*, volume 58 of *Springer Series in Chemical Physics*. Springer-Verlag, 1995. 18, 19
- [46] O. Halpern. Magnetic quenching of the positronium decay. *Phys. Rev.*, 94(4):904–907, May 1954. 19
- [47] K. Hirata, Y. Kobayashi, and Y. Ujihira. Effect of halogenated compounds on positronium formation in polycarbonate and polysulfone matrices. *Journal of the Chemical Society. Faraday transactions*, 93(1):139–142, 1997. 19
- [48] C.-M. Huang, E. W. Hellmuth, and Y. C. Jean. Positron annihilation studies of chromophore-doped polymers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102:2474–2482, 1998. 71, 72
- [49] K. Hirata, Y. Kobayashi, and Y. Ujihira. Diffusion coefficients of positronium in amorphous polymers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 92(6):985–988, 1996. 21, 46
- [50] P. E. Mallon, C. M. Huang, H. Chen, R. Zhang, M. H. S. Gradwell, and Y. C. Jean. Positron annihilation lifetime spectroscopy (PAL) as a tool to study rubber(polyisoprene) vulcanizate network structures. *Materials Science Forum*, 363–365:281–283, 2001. 19
- [51] A. P. Mills and R. J. Wilson. Transmission of 1 - 6-keV positrons through thin metal films. *Phys. Rev. A*, 26(1):490–500, Jul 1982. 19
- [52] S. Valkealahti and R. M. Nieminen. Monte-Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 32:95–106, 1983. 20
- [53] M. J. Puska and R. M. Nieminen. Theory of positrons in solids and on solid surfaces. *Rev. Mod. Phys.*, 66:841–897, Jul 1994. 20

Literaturverzeichnis

- [54] J. Algers, P. Sperr, W. Egger, G. Kögel, and F. H. J. Maurer. Median implantation depth and implantation profile of 3–18 keV positrons in amorphous polymers. *Phys. Rev. B*, 67:125404, Mar 2003. 20
- [55] A. F. Makhov. The absorption and range of electrons in a solid. *Sov. Phys. Solid State*, 2:810–815, 1934. 20
- [56] S. Valkealahti and R. M. Nieminen. Monte Carlo calculations of keV electron and positron slowing down in solids. II. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 35:51–59, 1984.
- [57] J. A. Baker, N. B. Chilton, and P. G. Coleman. Stopping of 10 - 50 keV positrons in aluminum. *Applied Physics Letters*, 59(2):164–166, jul 1991.
- [58] P. G. Coleman, J. A. Baker, and N. B. Chilton. Experimental studies of positron stopping in matter: the binary sample method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 5(43):8117, 1993. 20
- [59] A. Mills and C. Murray. Diffusion of positrons to surfaces. *Appl. Phys.*, 21:323, 1980. 21
- [60] B. Nielsen, K. G. Lynn, A. Vehanen, and P. J. Schultz. Positron diffusion in Si. *Phys. Rev. B*, 32:2296, 1985.
- [61] P. J. Schultz and K. G. Lynn. Interaction of positron beams with surfaces, thin films, and interfaces. *Reviews of Modern Physics*, 60(3):701–779, 1988. 22
- [62] J. Keinonen, M. Hautala, E. Rauhala, V. Karttunen, A. Kuronen, J. Räisänen, J. Lahtinen, A. Vehanen, E. Punkka, and P. Hautojärvi. Defect formation in H implantation of crystalline Si. *Phys. Rev. B*, 37(14):8269–8277, May 1988.
- [63] W. Bauer-Kugelman, J. A. Duffy, J. Störmer, G. Kögel, and W. Triftshäuser. Diffusivity and surface transition rate of positrons in crystalline silicon as a function of dopant concentration. *Applied Surface Science*, 116:231–235, 1997. 21

- [64] J. Mäkinen, C. Corbel, P. Hautojärvi, and D. Mathiot. Measurement of positron mobility in Si at 30–300 K. *Phys. Rev. B*, 43(14):12114–12117, May 1991. 21
- [65] C. Corbel, P. Hautojärvi, J. Mäkinen, A. Vehanen, and D. Mathiot. Positron diffusion in an electric field in Si. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 1(35):6315, 1989. 21
- [66] H. Cao, R. Zhang, J.-P. Yuan, C.-M. Huang, Y. C. Jean, R. Suzuki, T. Ohdaira, and B. Nielsen. Free-volume hole model for positronium formation in polymers: surface studies. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10:10429–10442, 1998. 21, 22
- [67] H. Suzuki, K. Azami, S. Komagata, I. Kanazawa, R. Suzuki, and T. Ohdaira. Diffusion of positrons in polymers studied by slow positron beam. *Journal of Physics: Conference Series*, 225(1):012053, 2010. 21
- [68] K. Süvegh, M. Klapper, A. Domján, S. Mullins, and A. Vértes. Comparison of simulated and measured free volume distributions in polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 58(5-6):539–543, June 2000. 21
- [69] A. Baugher, W. Kossler, and K. Petzinger. Does quantum mechanical tunneling affect the validity of hole volume distributions obtained from positron annihilation lifetime measurements? *Macromolecules*, 29(22):7280–7283, 1996. 21
- [70] S. J. Tao. Positronium Annihilation in Molecular Substances. *Journal of Chemical Physics*, 56:5499–5510, 1972. 23
- [71] M. Eldrup, D. Lightbody, and J. N. Sherwood. The temperature dependence of positron lifetimes in solid pivalic acid. *Chemical Physics*, 63:51–58, 1981. 23
- [72] Y. C. Jean. Positron Annihilation Spectroscopy for Chemical Analysis: A Novel Probe for Microstructural Analysis of Polymers. *Microchemical Journal*, 42:72–102, 1990. 23

Literaturverzeichnis

- [73] T. Goworek. Positronium as a Probe of Small Free Volumes. *Journal of Nuclear and Radiochemical Sciences*, 1(1):11–13, 2000. 24
- [74] Y. C. Jean and H. Shi. Positronium lifetime in an ellipsoidal free-volume hole of polymers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 172-174(Part 2):806–814, September 1994. 24
- [75] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory. Size-dependent depression of the glass transition temperature in polymer films. *EPL (Europhysics Letters)*, 27(1):59, 1994. 25
- [76] G. B. DeMaggio, W. E. Frieze, D. W. Gidley, M. Zhu, H. A. Hristov, and A. F. Yee. Interface and surface effects on the glass transition in thin polystyrene films. *Phys. Rev. Lett.*, 78:1524–1527, Feb 1997. 25
- [77] K. Fukao and Y. Miyamoto. Glass transitions and dynamics in thin polymer films: Dielectric relaxation of thin films of polystyrene. *Phys. Rev. E*, 61:1743–1754, Feb 2000.
- [78] J. A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, and J. R. Dutcher. Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films. *Phys. Rev. E*, 56:5705–5716, Nov 1997. 25
- [79] V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, J. Erichsen, and F. Faupel. Embedding of noble metal nanoclusters into polymers as a potential probe of the surface glass transition. *Macromolecules*, 34(5):1125–1127, 2001. 25
- [80] J. Erichsen, K. Dolgner, V. Zaporozhchenko, and F. Faupel. Glass Transition Temperature in Thin Polymer Films Determined by Thermal Discharge in X-ray Photoelectron Spectroscopy. *Macromolecules*, 37(24):8813–8815, 2004. 63
- [81] J. Erichsen, J. Kanzow, U. Schürmann, K. Dolgner, K. Günther-Schade, T. Strunskus, V. Zaporozhchenko, and F. Faupel. Investigation of the Surface Glass Transition Temperature by Embedding of Noble Metal Nanoclusters into Monodisperse Polystyrenes. *Macromolecules*, 37(5):1831–1838, 2004. 25, 63

- [82] A. Serghei, H. Huth, C. Schick, and F. Kremer. Glassy dynamics in thin polymer layers having a free upper interface. *Macromolecules*, 41(10):3636–3639, 2008. 25, 26
- [83] J. S. Sharp and J. A. Forrest. Thickness dependence of the dynamics in thin films of isotactic poly (methylemethacrylate). *Eur Phys J E Soft Matter.*, 12:97–101, 2003. 25
- [84] J. S. Sharp and J. A. Forrest. Dielectric and ellipsometric studies of the dynamics in thin films of isotactic poly(methylemethacrylate) with one free surface. *Physical Review E*, 67:031805, March 2003. 25
- [85] J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress. The glass transition in thin polymer films. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94(1-3):167 – 195, 2001. 25, 26, 109
- [86] J. H. Kim, J. Jang, and W.-C. Zin. Estimation of the thickness dependence of the glass transition temperature in various thin polymer films. *Langmuir*, 16(9):4064–4067, 2000. 26
- [87] A. Serghei and F. Kremer. Metastable states of glassy dynamics, possibly mimicking confinement-effects in thin polymer films. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 209(8):810–817, 2008. 26
- [88] M. Tress, M. Erber, E. U. Mapesa, H. Huth, J. Müller, A. Serghei, C. Schick, K.-J. Eichhorn, B. Voit, and F. Kremer. Glassy dynamics and glass transition in nanometric thin layers of polystyrene. *Macromolecules*, 43(23):9937–9944, 2010. 26, 28
- [89] A. Raegen, M. Massa, J. Forrest, and K. Dalnoki-Veress. Effect of atmosphere on reductions in the glass transition of thin polystyrene films. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 27:375–377, 2008. 26
- [90] G. R. Strobl. *The physics of polymers: concepts for understanding their structures and behavior*. Springer, 2007. 26

Literaturverzeichnis

- [91] A. Serghei, H. Huth, M. Schellenberger, C. Schick, and F. Kremer. Pattern formation in thin polystyrene films induced by an enhanced mobility in ambient air. *Phys. Rev. E*, 71:061801, Jun 2005. 26
- [92] J. Perlich, V. K. , E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, and P. Müller-Buschbaum. Solvent content in thin spin-coated polystyrene homopolymer films. *Macromolecules*, 42(1):337–344, 2009. 26
- [93] J. L. Keddie, R. A. L. Jones, and R. A. Cory. Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films. *Faraday Discuss.*, 98:219–230, 1994. 26
- [94] D. S. Fryer, P. F. Nealey, and J. J. de Pablo. Thermal probe measurements of the glass transition temperature for ultrathin polymer films as a function of thickness. *Macromolecules*, 33(17):6439–6447, 2000. 26
- [95] Y. Grohens, L. Hamon, G. Reiter, A. Soldera, and Y. Holl. Some relevant parameters affecting the glass transition of supported ultra-thin polymer films. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 8:217–224, 2002. 27
- [96] Y. Jean, J. Zhang, H. Chen, Y. Li, and G. Liu. Positron annihilation spectroscopy for surface and interface studies in nanoscale polymeric films. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(7):1683 – 1691, 2005. 27
- [97] J. Zhang, H. Chen, Y. Li, R. Suzuki, T. Ohdaira, and Y. Jean. Free-volume distribution and glass transition of nano-scale polymeric films. *Radiation Physics and Chemistry*, 76(2):172 – 179, 2007. 27
- [98] X. Zheng, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, Y. Strzhemechny, S. A. Schwarz, B. B. Sauer, and M. Rubinstein. Long-range effects on polymer diffusion induced by a bounding interface. *Phys. Rev. Lett.*, 79:241–244, Jul 1997. 27
- [99] L. Hartmann, W. Gorbatschow, J. Hauwede, and F. Kremer. Molecular dynamics in thin films of isotactic poly(methyl methacrylate). *The European*

Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics, 8:145–154, 2002.
27

- [100] M. Erber, M. Tress, E. U. Mapesa, A. Serghei, K.-J. Eichhorn, B. Voit, and F. Kremer. Glassy dynamics and glass transition in thin polymer layers of PMMA deposited on different substrates. *Macromolecules*, 43(18):7729–7733, 2010. 28
- [101] E. Mapesa, M. Erber, M. Tress, K.-J. Eichhorn, A. Serghei, B. Voit, and F. Kremer. Glassy dynamics in nanometer thin layers of polystyrene. *The European Physical Journal - Special Topics*, 189:173–180, 2010. 28
- [102] R. D. Priestley, C. J. Ellison, L. J. Broadbelt, and J. M. Torkelson. Structural relaxation of polymer glasses at surfaces, interfaces, and in between. *Science*, 309:456, 2005. 28, 63
- [103] C. J. Ellison and J. M. Torkelson. The distribution of glass-transition temperatures in nanoscopically confined glass formers. *Nature Materials*, 2:695 – 700, 2003. 28, 63
- [104] S. Kim and J. M. Torkelson. Distribution of glass transition temperatures in free-standing, nanoconfined polystyrene films: A test of de gennes sliding motion mechanism. *Macromolecules*, 44(11):4546–4553, 2011. 28
- [105] O. K. C. Tsui and T. P. Russell. *Polymer Thin Films - Chapter 11: Anomalous Dynamics of Polymer Films*. World Scientific, 2008. 28
- [106] P. Scheidler, W. Kob, and K. Binder. Cooperative motion and growing length scales in supercooled confined liquids. *EPL (Europhysics Letters)*, 59(5):701, 2002. 29
- [107] L. Yelash, P. Virnau, K. Binder, and W. Paul. Slow process in confined polymer melts: Layer exchange dynamics at a polymer solid interface. *Phys. Rev. E*, 82:050801, Nov 2010. 29, 102
- [108] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, and R. E. Gorga. Review article: Polymer-matrix nanocomposites, processing, manufacturing, and applicati-

Literaturverzeichnis

- on: An overview. *Journal of Composite Materials*, 40(17):1511–1575, 2006. 30
- [109] F. Faupel, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, H. Greve, U. Schürmann, C. Hanisch, V. S. K. Chakravadhanula, A. G. N Ni, E. Quandt, and R. Podschun. Functional Polymer Nanocomposites. *Polymers polymer composites*, 16:471–481, 2008.
- [110] W. E. Gacitua, A. A. Ballerini, and J. Zhang. Polymer nanocomposites: Synthetic and natural fillers a review. *Ciencia y tecnología*, 7:159–178, 2005.
- [111] M. Z. Rong, M. Q. Zhang, and W. H. Ruan. Surface modification of nanoscale fillers for improving properties of polymer nanocomposites: a review. *Materials Science and Technology*, 22(7):787–796, 2006.
- [112] Béla and Pukánszky. Interfaces and interphases in multicomponent materials: past, present, future. *European Polymer Journal*, 41(4):645 – 662, 2005. 30
- [113] A. Bansal, H. Yang, C. Li, K. Cho, B. C. Benicewicz, S. K. Kumar, and L. S. Schadler. Quantitative equivalence between polymer nanocomposites and thin polymer films. *Nature Materials*, 4:693 – 698, 2005. 30
- [114] P. Rittigstein, R. D. Priestley, L. J. Broadbelt, and J. M. Torkelson. Model polymer nanocomposites provide an understanding of confinement effects in real nanocomposites. *Nat Mater*, 6(4):278–282, April 2007. 30
- [115] S. Chandran and J. K. Basu. Effect of nanoparticle dispersion on glass transition in thin films of polymer nanocomposites. *Eur. Phys. J. E*, 34(9):99, 2011. 30
- [116] Y.-Q. Wang, Y.-P. Wu, H.-F. Zhang, L.-Q. Zhang, B. Wang, and Z.-F. Wang. Free volume of montmorillonite/styrene-butadiene rubber nanocomposites estimated by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Macromolecular Rapid Communications*, 25(23):1973–1978, 2004. 30

- [117] P. Winberg, M. Eldrup, and F. H. Maurer. Nanoscopic properties of silica filled polydimethylsiloxane by means of positron annihilation lifetime spectroscopy. *Polymer*, 45(24):8253 – 8264, 2004. 30, 119
- [118] S. E. Harton, S. K. Kumar, H. Yang, T. Koga, K. Hicks, H. Lee, J. Mijovic, M. Liu, R. S. Vallery, and D. W. Gidley. Immobilized polymer layers on spherical nanoparticles. *Macromolecules*, 43(7):3415–3421, 2010. 30
- [119] K. Okamoto, K. Tanaka, M. Katsube, O. Sueoka, and Y. Ito. Positronium formation in various polyimides. *Radiation Physics and Chemistry*, 41(3):497 – 502, 1993. 33
- [120] G. Consolati and F. Quasso. Positronium–oxygen interactions in polytrimethylsilylpropine membranes. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, V66(3):371–376, March 1998. 34
- [121] J. Lee and G. J. Celitans. Oxygen and Nitric Oxide Quenching of Positronium in Liquids. *Journal of Chemical Physics*, 44(6):2506–2511, 1966.
- [122] V. P. Shantarovich, Y. A. Novikov, Z. K. Suptel, I. B. Kevdina, T. Masuda, V. S. Khotimskii, and Y. P. Yampolskii. Influence of deformation and chemical structure on elementary free volumes in glassy polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 58(5-6):513–520, June 2000. 34
- [123] C. Nagel. *Freies Volumen und Transporteigenschaften in hochselektiven Polymermembranen und metallischen Massivgläsern*. PhD thesis, Technische Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 1999. 34
- [124] W. Bauer-Kugelmann. *Technische Weiterentwicklungen am gepulsten Positronenstrahlsystem PLEPS*. PhD thesis, Universität der Bundeswehr München, 2000. 37
- [125] P. G. Coleman. *Positron Beams and their applications*. World Scientific Pub Co Inc, 2000. 36
- [126] R. Krause-Rehberg, M. Jungmann, A. Krille, M. Butterling, W. Anwand, G. Brauer, A. Rogov, K. Noack, and T. Cowan. *Proceedings of the Inter-*

Literaturverzeichnis

- national School of Physics “Enrico Fermi”, Course CLXXIV “Physics with many positrons”*. IOS Press Amsterdam, 2010. 37
- [127] P. Kirkegaard, M. Eldrup, O. E. Mogensen, and N. J. Pedersen. Program system for analysing positron lifetime spectra and angular correlation curves. *Computer Physics Communications*, 23(3):307–335, July 1981. 40
- [128] D. Bochert. *Master thesis, Optimierte Analyse von Lebenszeitspektren aus Positronenstrahlsystemen*. PhD thesis, Institut für Angewandte Physik und Messtechnik, Universität der Bundeswehr München, 2004. 40, 90
- [129] A. Shukla, L. Hoffmann, A. Manuel, and M. Peter. MELT 4.0 a Program for Positron Lifetime Analysis. *Materials Science Forum*, 255-257:233–237, 1997. 40
- [130] G. Dlubek, C. Hübner, and S. Eichler. Do the CONTIN or the MELT programs accurately reveal the o-Ps lifetime distribution in polymers? Analysis of experimental lifetime spectra of amorphous polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 142(1-2):191–202, June 1998. 40
- [131] G. Dlubek and S. Eichler. Do MELT or Contin Programs Accurately Reveal the o-Ps Lifetime Distribution in Polymers? Analysis of Simulated Lifetime Spectra. *Physica Status Solidi A*, 168:333–350, 1998. 121
- [132] G. Dlubek, C. Hübner, and S. Eichler. Do MELT or Contin Programs Accurately Reveal the o-Ps Lifetime Distribution in Polymers? II. Semicrystalline Polymers. *Physica Status Solidi A*, 172:303–315, 1999. 91
- [133] G. Dlubek and S. Eichler. Do MELT or Contin Programs Accurately Reveal the o-Ps Lifetime Distribution in Polymers? III. Effects Due to an e^+ Lifetime Distribution. *Physica Status Solidi A*, 174:313–325, 1999. 40, 91
- [134] S. W. Provencher. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Computer Physics Communications*, 27:229–242, September 1982. 40

- [135] J. Kansy. Microcomputer program for analysis of positron annihilation lifetime spectra. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 374(2):235–244, May 1996. 41
- [136] P. Pikart, C. Hugenschmidt, J. Mayer, M. Stadlbauer, and K. Schreckenbach. Depth resolved doppler broadening measurement of layered Al–Sn samples. *Applied Surface Science*, 255(1):245 – 247, 2008. 44
- [137] A. Vehanen, K. Saarinen, P. Hautojärvi, and H. Huomo. Profiling multilayer structures with monoenergetic positrons. *Phys. Rev. B*, 35:4606–4610, Apr 1987. 44
- [138] J. Serna. Positronium Diffusion in Crystalline Polyethylene. *Physica Status Solidi(a)*, 122(2):489–493, 1990. 46
- [139] Y. Kobayashi, K. Hirata, Y. Ujihira, and K. Itoh. Diffusion coefficients of positronium in polycarbonate at low temperatures. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 210(2):525–531, November 1996. 46
- [140] S. Agostinelli, J. Allison, K. Amako, J. Apostolakis, H. Araujo, P. Arce, M. Asai, D. Axen, S. Banerjee, G. Barend, F. Behner, L. Bellagamba, J. Boudreau, L. Broglia, A. Brunengo, H. Burkhardt, S. Chauvie, J. Chuma, R. Chytrcek, G. Cooperman, G. Cosmo, P. Degtyarenko, A. Dell’Acqua, G. Depaola, D. Dietrich, R. Enami, A. Feliciello, C. Ferguson, H. Fesefeldt, G. Folger, F. Foppiano, A. Forti, S. Garelli, S. Giani, R. Giannitrapani, D. Gibin, J. J. G. Cadenas, I. González, G. G. Abril, G. Greeniaus, W. Greiner, V. Grichine, A. Grossheim, S. Guatelli, P. Gumplinger, R. Hamatsu, K. Hashimoto, H. Hasui, A. Heikkinen, A. Howard, V. Ivanchenko, A. Johnson, F. W. Jones, J. Kallenbach, N. Kanaya, M. Kawabata, Y. Kawabata, M. Kawaguti, S. Kelner, P. Kent, A. Kimura, T. Kodama, R. Kokoulin, M. Kossov, H. Kurashige, E. Lamanna, T. Lampén, V. Lara, V. Lefebvre, F. Lei, M. Liendl, W. Lockman, F. Longo, S. Magni, M. Maire, E. Medernach, K. Minamimoto, P. M. de Freitas, Y. Morita, K. Murakami, M. Nagamatu, R. Nartallo, P. Nieminen, T. Nishimura, K. Ohtsubo,

- M. Okamura, S. O'Neale, Y. Oohata, K. Paech, J. Perl, A. Pfeiffer, M. G. Pia, F. Ranjard, A. Rybin, S. Sadilov, E. D. Salvo, G. Santin, T. Sasaki, N. Savvas, Y. Sawada, S. Scherer, S. Sei, V. Sirotenko, D. Smith, N. Starikov, H. Stoecker, J. Sulkimo, M. Takahata, S. Tanaka, E. Tcherniaev, E. S. Tehrani, M. Tropeano, P. Truscott, H. Uno, L. Urban, P. Urban, M. Verderi, A. Walkden, W. Wander, H. Weber, J. P. Wellisch, T. Wenaus, D. C. Williams, D. Wright, T. Yamada, H. Yoshida, and D. Zschesche. G4—a simulation toolkit. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 506(3):250 – 303, 2003. 46
- [141] J. Allison, K. Amako, J. Apostolakis, H. Araujo, P. Dubois, M. Asai, G. Barraud, R. Capra, S. Chauvie, R. Chytrcek, G. Cirrone, G. Cooperman, G. Cosmo, G. Cuttone, G. Daquino, M. Donszelmann, M. Dressel, G. Folger, F. Foppiano, J. Generowicz, V. Grichine, S. Guatelli, P. Gumplinger, A. Heikkinen, I. Hrivnacova, A. Howard, S. Incerti, V. Ivanchenko, T. Johnson, F. Jones, T. Koi, R. Kokoulin, M. Kossov, H. Kurashige, V. Lara, S. Larsson, F. Lei, O. Link, F. Longo, M. Maire, A. Mantero, B. Mascialino, I. McLaren, P. Lorenzo, K. Minamimoto, K. Murakami, P. Nieminen, L. Pandola, S. Parlati, L. Peralta, J. Perl, A. Pfeiffer, M. Pia, A. Ribon, P. Rodrigues, G. Russo, S. Sadilov, G. Santin, T. Sasaki, D. Smith, N. Starikov, S. Tanaka, E. Tcherniaev, B. Tome, A. Trindade, P. Truscott, L. Urban, M. Verderi, A. Walkden, J. Wellisch, D. Williams, D. Wright, and H. Yoshida. Geant4 developments and applications. *Nuclear Science, IEEE Transactions on*, 53(1):270 –278, feb. 2006. 46
- [142] R. Krause-Rehberg and H. S. Leipner. *Positron annihilation in semiconductors: defect studies*, volume 127 of *Springer series in solid-state sciences*. Springer Berlin, 1999. 47, 49
- [143] G. Murray. The doppler broadening of annihilation radiation. *Phys. Lett. B*, 24:258, 1976. 47
- [144] H. Hotz, J. Mathiesen, and J. Hurley. Measurement of Positron Annihilation Line Shapes with a Ge(Li) Detector. *Phys. Rev.*, 170:351, 1967. 47

- [145] I. MacKenzie, J. Eady, and R. Gingerich. The interaction between positrons and dislocations in copper and in aluminum alloy. *Phys. Lett. A*, 33:279, 1970. 48
- [146] A. van Veen, H. Schut, M. Clement, J. M. M. de Nijs, A. Kruseman, and M. R. IJpma. VEPFIT applied to depth profiling problems. *Applied Surface Science*, 85:216 – 224, 1995. 49
- [147] K. S. S. Harsha. *Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films*. Elsevier Science & Technology, 2006. 50
- [148] A. Biswas, Z. Marton, J. Kanzow, J. Kruse, V. Zaporojtchenko, T. Strunskus, M. Czank, and F. Faupel. Nanocomposites of Vapour Phase Deposited Teflon AF Containing Ni Clusters. *Solid State Phenomena*, 94:285–294, 2003. 50, 88
- [149] S.-J. Ding, V. Zaporojtchenko, J. Kruse, J. Zekonyte, and F. Faupel. Investigation of the interaction of evaporated aluminum with vapor deposited Teflon AF films via X-ray photoelectron spectroscopy. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 76:851–856, 2003. 50
- [150] C. L. Beyler and M. M. Hirschler. *SFPE Handbook of Fire Protection Engineering*. Natl Fire Protection Assn, 2002. 51
- [151] H. Takele, H. Greve, C. Pochstein, V. Zaporojtchenko, and F. Faupel. Plasmonic properties of Ag nanoclusters in various polymer matrices. *Nanotechnology*, 17(14):3499, 2006. 51
- [152] H. Takele, U. Schürmann, H. Greve, D. Paretkar, and V. Zaporojtchenko. Controlled growth of Au nanoparticles in co-evaporated metal/polymer composite films and their optical and electrical properties. *Eur. Phys. J. Appl. Phys. (EPJAP)*, 33:83, 2006. 51
- [153] T. C. Nason, J. A. Moore, and T.-M. Lu. Deposition of amorphous fluoropolymer thin films by thermolysis of Teflon amorphous fluoropolymer. *Applied Physics Letters*, 60(15):1866–1868, 1992. 51, 88

Literaturverzeichnis

- [154] A. Weill. *The physics and fabrication of microstructures and microdevices*. Springer Verlag Berlin, Heidelberg, New York, 1986. 52
- [155] D. Schubert and T. Dunkel. Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research Innovations*, 7(5):314–321, OCT 2003. 52
- [156] A. G. Emslie, F. T. Bonner, and L. G. Peck. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. *Journal of Applied Physics*, 29(5):858–862, 1958. 52
- [157] D. Meyerhofer. Characteristics of resist films produced by spinning. *Journal of Applied Physics*, 49(7):3993–3997, 1978. 53
- [158] D. Schubert. Spin coating as a method for polymer molecular weight determination. *Polymer Bulletin*, 38:177–184, 1997. 53
- [159] J. Bi, G. P. Simon, A. Yamasaki, C. L. Wang, Y. Kobayashi, and H. J. Griesser. Effects of solvent in the casting of poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) membranes. *Radiation Physics and Chemistry*, 58(5-6):563 – 566, 2000. 53
- [160] U. Siemann. Solvent cast technology – a versatile tool for thin film production. *Progr Colloid Polym Sci*, 130:1–14, 2005. 53
- [161] G. W. Ehrenstein, G. Riedel, and P. Trawiel. *Praxis der thermischen Analyse von Kunststoffen*. Hanser Verlag, 2003. 54
- [162] W. Höhne, G. Hemminger and H.-J. Flammersheim. *Differential Scanning Calorimetry – An introduction for Practitioners*. Springer-Verlag Berlin., 1996. 54
- [163] H. Kiessig. Interferenz von Röntgenstrahlen an dünnen Schichten. *Annalen der Physik*, 402:769–788, 1931. 55
- [164] L. G. Parratt. Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. *Phys. Rev.*, 95(2):359–369, Jul 1954. 55
- [165] M. Birkholz. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering: Techniques for Structural Characterization*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005. 56

- [166] Y. Fujiki. Study on vacuum deposition of metals, ii. on the change with aging time in thickness and resistivity of vacuum deposited gold film. *Journal of the Physical Society of Japan*, 14(10):1308–1313, 1959. 56
- [167] B. A. Malyukov and V. E. Korolev. Precision measurement of the thickness of thin films by kiessig’s method. *Measurement Techniques*, 16:833–835, 1973. 57
- [168] C. Braun. Parratt32 program. Berlin: Berlin Neutron Scattering Centre, Hahn-Meitner Institut. 57
- [169] S. Harms, K. Rätzke, F. Faupel, W. Egger, L. Ravello, A. Laschewsky, W. Wang, and P. Müller-Buschbaum. Free volume and swelling in thin films of poly(n-isopropylacrylamide) end-capped with n-butyltrithiocarbonate. *Macromolecular Rapid Communications*, 31(15):1364–1367, 2010. 59
- [170] S. Harms, K. Rätzke, C. Pakula, V. Zaporozhchenko, T. Strunskus, W. Egger, P. Sperr, and F. Faupel. Free volume changes on optical switching in azobenzene-polymethylmethacrylate blends studied by a pulsed low-energy positron beam. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 49(6):404–408, 2011. 59
- [171] S. Harms, K. Rätzke, F. Faupel, W. Egger, L. Ravelli, N. Chaukura, and P. M. Budd. Aging and free volume in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1). submitted to *The Journal of Adhesion*. 59
- [172] C. J. Barrett, J.-i. Mamiya, K. G. Yager, and T. Ikeda. Photo-mechanical effects in azobenzene-containing soft materials. *Soft Matter*, 3:1249–1261, 2007. 59, 66
- [173] N. Yui, R. J. Mrsny, and K. Park, editors. *Reflexive Polymers and Hydrogels: Understanding and Designing Fast Responsive Polymeric Systems*. CRC Press, 2004. 59
- [174] K. Troll, A. Kulkarni, W. Wang, C. Darko, A. Bivigou Koumba, A. Laschewsky, P. Müller-Buschbaum, and C. Papadakis. The collapse transition of poly(styrene-b-(N-isopropylacrylamide) diblock copolymers in aqueous

Literaturverzeichnis

- solution and in thin films. *Colloid & Polymer Science*, 286:1079–1092, 2008. 60
- [175] S. Allan and Hoffman. Hydrogels for biomedical applications. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1):3 – 12, 2002. 60
- [176] B. Jeong, S. W. Kim, and Y. H. Bae. Thermosensitive sol–gel reversible hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, 54(1):37 – 51, 2002. 60
- [177] W. Wang, K. Troll, G. Kaune, E. Metwalli, M. Ruderer, K. Skrabania, A. Laschewsky, S. V. Roth, C. M. Papadakis, and P. Müller-Buschbaum. Thin films of poly(n-isopropylacrylamide) end-capped with n-butyltrithiocarbonate. *Macromolecules*, 41(9):3209–3218, 2008. 61
- [178] J. Xu, X. Zhang, H. Chen, B. Chen, and Q. Zhang. Unique free-volume change during the phase separation of poly(n-isopropylacrylamide) aqueous solution studied by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Spectroscopy Letters*, 40(1):139–147, 2007. 62
- [179] C. M. Paranhos, B. G. Soares, R. N. Oliveira, L. A. Pessan, D. S. de Freitas, D. Windmüller, and J. C. Machado. Microstructural evaluation of poly(vinyl alcohol)-based hydrogels obtained by freezing-thawing technique: Thermal analysis and positron annihilation. *Journal of Applied Polymer Science*, 105(2):899–902, 2007. 62
- [180] O. M. Tanchak and C. J. Barrett. Light-induced reversible volume changes in thin films of azo polymers: The photomechanical effect. *Macromolecules*, 38(25):10566–10570, 2005. 66, 72
- [181] M. N. Yanlei Yu and T. Ikeda. Photomechanics: Directed bending of a polymer film by light. *Nature*, 425:145, 2003. 67, 72
- [182] V. Zaporozhchenko, C. Pakula, S. Basuki, T. Strunskus, D. Zargarani, R. Herges, and F. Faupel. Reversible light-induced capacitance switching of azobenzene ether/PMMA blends. *Applied Physics A: Materials Science & Processing*, 102:421–427, 2011. 67, 72

- [183] C. Wästlund and F. H. J. Maurer. Positron Lifetime Distributions and Free Volume Parameters of PEO/PMMA Blends Determined with the Maximum Entropy Method. *Macromolecules*, 30(19):5870–5876, 1997. 71
- [184] C. M. Huang, J. P. Yuan, H. Cao, R. Zhang, Y. C. Jean, R. Suzuki, T. Ohdaira, and B. Nielsen. Positron annihilation studies of chromophore-doped polymers. *Radiation Physics and Chemistry*, 58:571 – 574, 2000. 71
- [185] Y. Yampolskii, I. Pinnau, and B. Freeman, editors. *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, chapter Gas and Vapor Transport Properties of Perfluoropolymers, pages 251–270. John Wiley & Sons, 2006. 74
- [186] L. M. Robeson. Correlation of separation factor versus permeability for polymeric membranes. *Journal of membrane science*, 62(2):165–185, 1991. 74
- [187] L. M. and Robeson. The upper bound revisited. *Journal of Membrane Science*, 320(1-2):390 – 400, 2008. 74
- [188] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, and K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids. *Pure and Applied Chemistry*, 66:1739, 1994. 74
- [189] C. L. Staiger, S. J. Pas, A. J. Hill, and C. J. Cornelius. Gas separation, free volume distribution, and physical aging of a highly microporous spirobisindane polymer. *Chemistry of Materials*, 20(8):2606–2608, 2008. 74, 75
- [190] M. Henkel, M. Pleimling, and R. Sanctuary. *Lecture Notes in Physics, Vol. 716: Ageing and the Glass Transition*. Springer, 2007. 74
- [191] B. W. Rowe, B. D. Freeman, and D. R. Paul. Physical aging of ultrathin glassy polymer films tracked by gas permeability. *Polymer*, 50(23):5565 – 5575, 2009. 74

Literaturverzeichnis

- [192] D. Cangialosi, M. Wübbenhorst, J. Groenewold, E. Mendes, H. Schut, A. van Veen, and S. J. Picken. Physical aging of polycarbonate far below the glass transition temperature: Evidence for the diffusion mechanism. *Phys. Rev. B*, 70:224213, Dec 2004. 75
- [193] P. M. Budd, B. S. Ghanem, S. Makhseed, N. B. McKeown, K. J. Msayib, and C. E. Tattershall. Polymers of intrinsic microporosity (PIMs): robust, solution-processable, organic nanoporous materials. *Chem. Commun.*, pages 230–231, 2004. 75
- [194] R. Konietzny, C. Barth, S. Harms, K. Rätzke, P. Koelsch, and C. Staudt. Structural investigations and swelling behavior of 6FDA copolyimide thin films. *Polymer International*, 60(12):1670–1678, 2011. 75
- [195] R. Lima de Miranda, J. Kruse, K. Rätzke, F. Faupel, D. Fritsch, V. Abetz, P. M. Budd, J. D. Selbie, N. B. McKeown, and B. S. Ghanem. Unusual temperature dependence of the positron lifetime in a polymer of intrinsic microporosity. *physica status solidi - Rapid Research Letters*, 5:190–192, 2007. 77, 78, 79
- [196] V. P. Shantarovich, T. Suzuki, Y. Ito, K. Kondo, V. W. Gustov, A. V. Pastukhov, L. V. Sokolova, A. V. Polyakova, E. V. Belousova, and Y. P. Yampolskii. Structural heterogeneity in elastic and glassy polymeric materials revealed by positron annihilation and other supplementary techniques. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 272(3):645–650, June 2007. 75
- [197] M. Rudel, J. Kruse, K. Rätzke, F. Faupel, Y. P. Yampolskii, V. P. Shantarovich, and G. Dlubek. Temperature Dependence of Positron Annihilation Lifetimes in High Permeability Polymers: Amorphous Teflons AF. *Macromolecules*, 41(3):788–795, 2008. 77, 87, 91
- [198] J. G. Curro, R. R. Lagasse, and R. Simha. Diffusion model for volume recovery in glasses. *Macromolecules*, 15(6):1621–1626, 1982. 80

- [199] M. McCaig, D. Paul, and J. Barlow. Effect of film thickness on the changes in gas permeability of a glassy polyarylate due to physical aging part ii. mathematical model. *Polymer*, 41(2):639 – 648, 2000. 80
- [200] Y. Huang, X. Wang, and D. Paul. Physical aging of thin glassy polymer films: Free volume interpretation. *Journal of Membrane Science*, 277(1-2):219 – 229, 2006. 80
- [201] B. W. Rowe, S. J. Pas, A. J. Hill, R. Suzuki, B. D. Freeman, and D. Paul. A variable energy positron annihilation lifetime spectroscopy study of physical aging in thin glassy polymer films. *Polymer*, 50(25):6149 – 6156, 2009. 80
- [202] J. Crank. *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press, 1979. 81
- [203] Y. Kobayashi, W. Zheng, E. F. Meyer, J. D. McGervey, A. M. Jamieson, and R. Simha. Free volume and physical aging of poly (vinyl acetate) studied by positron annihilation. *Macromolecules*, 22(5):2302–2306, 1989. 81
- [204] Y. Y. Wang, H. Nakanishi, Y. C. Jean, and T. C. Sandreczki. Positron annihilation in amine-cured epoxy polymers—pressure dependence. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 28(9):1431–1441, 1990. 81
- [205] S. Harms, K. Rätzke, V. Zaporozhchenko, F. Faupel, W. Egger, and L. Ravelli. Free volume distribution at the Teflon AF®/silicon interfaces probed by a slow positron beam. *Polymer*, 52(2):505 – 509, 2011. 86
- [206] DuPont. Product information: DuPont Teflon Af amorphous fluoropolymers. Technical report, DuPont, 2010. 87
- [207] P. Müller-Buschbaum. Influence of surface cleaning on dewetting of thin polystyrene films. *The European Physical Journal E: Soft Matter and Biological Physics*, 12:443–448, 2003. 87, 88, 89
- [208] M. K. Yang, R. H. French, and E. W. Tokarsky. Optical properties of Teflon® AF amorphous fluoropolymers. *Journal of Micro/Nanolithography, MEMS, and MOEMS*, 07(03):033010, 2008. 89

Literaturverzeichnis

- [209] K. P. Asoka, K. G. Lynn, and D. O. Welch. Characterization of defects in Si and SiO₂-Si using positrons. *Journal of Applied Physics*, 76(9):4935–4982, 1994. 91
- [210] G. Dlubek, J. Pionteck, K. Rätzke, J. Kruse, and F. Faupel. Temperature Dependence of the Free Volume in Amorphous Teflon AF1600 and AF2400: A Pressure-Volume-Temperature and Positron Lifetime Study. *Macromolecules*, 41(16):6125–6133, 2008. 91
- [211] Y. Alentiev, V. P. Shantarovich, T. C. Merkel, V. I. Bondar, B. D. Freeman, and Y. P. Yampolskii. Gas and Vapor Sorption, Permeation, and Diffusion in Glassy Amorphous Teflon AF1600. *Macromolecules*, 35:9513–9522, 2002. 91
- [212] J. Algers, R. Suzuki, T. Ohdaira, and F. H. J. Maurer. Free Volume and Density Gradients of Amorphous Polymer Surfaces As Determined by Use of a Pulsed Low-Energy Positron Lifetime Beam and PVT Data. *Macromolecules*, 37(11):4201–4210, 2004. 92
- [213] A. Uedono, L. Wei, S. Tanigawa, R. Suzuki, H. Ohgaki, T. Mikado, T. Kawano, and Y. Ohji. Positronium formation in SiO₂ films grown on Si substrates studied by monoenergetic positron beams. *J. Appl. Phys.*, 75(8):3822–3828, 1994. 98
- [214] D. Feldman and A. Barbalata. *Synthetic Polymers: Technology, properties, applications*. Springer; 1 edition, 1996. 102
- [215] S.-S. Choi and I.-S. Kim. Filler–polymer interactions in filled polybutadiene compounds. *European Polymer Journal*, 38(6):1265 – 1269, 2002. 102
- [216] O. Okada and H. Furuya. Molecular dynamics simulation of cis-1,4-polybutadiene. 1. comparison with experimental data for static and dynamic properties. *Polymer*, 43(3):971 – 976, 2002. 102
- [217] G. D. Smith and D. Bedrov. Relationship between the α - and β -relaxation processes in amorphous polymers: Insight from atomistic molecular dyna-

- mics simulations of 1,4-polybutadiene melts and blends. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45(6):627–643, 2007. 102
- [218] W. S. Bahary and D. I. Sapper. Structure of polybutadienes. *Rubber Chem. Technol*, 40(5):1529–1543, 1967. 102
- [219] A. K. Bhowmick and H. L. Stephens, editors. *Handbook of Elastomers, Second Edition*. CRC Press, 2000. 102
- [220] J. L. Binder. Infrared spectra of polybutadienes. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*, 3(4):1587–1599, 1965. 102
- [221] A. L. Agapov and A. P. Sokolov. Does the Molecular Weight Dependence of T_g Correlate to M_e ? *Macromolecules*, 42(7):2877–2878, 2009. 102
- [222] J. Bartos, P. Bandzuch, O. Sausa, K. Kristiakova, J. Kristiak, T. Kanaya, and W. Jenninger. Free volume microstructure and its relationship to the chain dynamics in cis-1,4-poly(butadiene) as seen by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Macromolecules*, 30(22):6906–6912, 1997. 103
- [223] Z. Peng, B. Olson, J. McGervey, and A. Jamieson. Temperature and time dependence of orthopositronium formation in polystyrene. *Polymer*, 40(11):3033 – 3040, 1999. 111
- [224] J.-E. Kluin and F. Faupel. Positron lifetime spectroscopy in polystyrene. *Materials Science Forum*, 105 - 110:1613–1616, 1992. 111
- [225] G. J. Schneider, K. Nusser, L. Willner, P. Falus, and D. Richter. Dynamics of entangled chains in polymer nanocomposites. *Macromolecules*, 44(15):5857–5860, 2011. 113
- [226] K. Nusser, G. J. Schneider, and D. Richter. Microscopic origin of the terminal relaxation time in polymer nanocomposites: an experimental precedent. *Soft Matter*, 7:7988–7991, 2011. 113
- [227] S. Harms, K. Rätzke, F. Faupel, G. J. Schneider, L. Willner, and D. Richter. Free volume of interphases in model nanocomposites studied by positron

Literaturverzeichnis

- annihilation lifetime spectroscopy. *Macromolecules*, 43(24):10505–10511, 2010. 113
- [228] T. Hirade, F. H. J. Maurer, and M. Eldrup. Positronium formation at low temperatures: the role of trapped electrons. *Radiation Physics and Chemistry*, 58(5-6):465–471, June 2000. 118
- [229] C. L. Wang, T. Hirade, F. H. J. Maurer, M. Eldrup, and N. J. Pedersen. Free-volume distribution and positronium formation in amorphous polymers: Temperature and positron-irradiation-time dependence. *The Journal of Chemical Physics*, 108(11):4654–4661, 1998. 118
- [230] P. Winberg, K. DeSitter, C. Dotremont, S. Mullens, I. Vankelecom, and F. Maurer. Free volume and interstitial mesopores in silica filled poly(1-trimethylsilyl-1-propyne) nanocomposites. *Macromolecules*, 38(9):3776–3782, 2005. 119, 120
- [231] W. Brandt and R. Paulin. Positronium diffusion in solids. *Phys. Rev. Lett.*, 21(4):193–195, July 1968. 119
- [232] G. Dlubek, M. Q. Shaikh, K. Rätzke, F. Faupel, J. Pionteck, and M. Paluch. The temperature dependence of free volume in phenyl salicylate and its relation to structural dynamics: A positron annihilation lifetime and pressure-volume-temperature study. *The Journal of chemical physics*, 130:144906, 2009. 121
- [233] G. Dlubek, M. Q. Shaikh, K. Rätzke, F. Faupel, and M. Paluch. Temperature dependence of the free volume from positron lifetime experiments and its relation to structural dynamics: Phenylphthalein-dimethylether. *Phys. Rev. E*, 78:051505, Nov 2008. 121
- [234] A. Hartwig, M. Sebald, and M. Kleemeier. Cross-linking of cationically polymerised epoxides by nanoparticles. *Polymer*, 46(7):2029 – 2039, 2005. 159
- [235] S.-L. Gao and E. Mäder. Characterisation of interphase nanoscale property variations in glass fibre reinforced polypropylene and epoxy resin composi-

- tes. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 33(4):559 – 576, 2002. 159
- [236] S. Dollinger. Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie zur Bestimmung des Freien Volumens in Epoxid-Silica-Nanokompositen. Diplomarbeit, CAU Kiel, 2011. 159
- [237] T. Suzuki, Y. Oki, M. Numajiri, T. Miura, K. Kondo, and Y. Ito. Positron annihilation and polymerization of epoxy resins. *Polymer*, 34(7):1361 – 1365, 1993. 162
- [238] M. Q. Shaikh. *Free Volume and Storage Stability of One-component Epoxy Nanocomposites*. PhD thesis, Technischen Fakultät der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel, 2010. 162
- [239] M. A. Plum, S. D. Borges Vianna, A. Unger, R. F. Roskamp, H.-J. Butt, B. Menges, and W. Steffen. Probing dynamics near surfaces: waveguide enhanced dynamic light scattering. *Soft Matter*, 7:1501–1505, 2011. 165
- [240] M. A. Plum, J. Ricka, H.-J. Butt, and W. Steffen. Anisotropic hindered motion close to an interface studied by resonance-enhanced dynamic light scattering. *New Journal of Physics*, 12(10):103022, 2010. 165
- [241] W. Egger. persönliche Mitteilung. 168
- [242] A. Abbott. Bioadhesives - potential for exploitation. *Science Progress*, 74(293):131–146, 1990. 175
- [243] G. Luther. Seepocken der deutschen Küstengewässer. *Helgoländer Meeresuntersuchungen*, 41:1–43, 1987. 175
- [244] K. Rätzke, M. Wiegemann, M. Q. Shaikh, S. Harms, R. Adlung, W. Egger, and P. Sperr. Open volume in bioadhesive detected by positron annihilation lifetime spectroscopy. *Acta Biomaterialia*, 6(7):2690 – 2694, 2010. 175, 177

Literaturverzeichnis

Publikationen

An folgenden Publikationen war ich maßgeblich beteiligt. Ergebnisse aus den Veröffentlichungen sind in die vorliegende Arbeit eingegangen:

1. S. Harms, K. Rätzke, F. Faupel, W. Egger, L. Ravelli, A. Laschewsky, W. Wang, P. Müller-Buschbaum. Free volume and swelling in thin films of poly(N-isopropylacrylamide) end-capped with n-butyltrithiocarbonate. **Macromolecular Rapid Communications**, 31: 1364-1367, 2010
2. S. Harms, K. Rätzke, F. Faupel, G. Schneider, L. Wöllner, D. Richter. Free Volume of Interphases in Model Nanocomposites Studied by Positron Annihilation Lifetime Spectroscopy. **Macromolecules**, 43 (24): 10505–10511, 2010
3. K. Rätzke, M. Wiegemann, M. Q. Shaikh, S. Harms, R. Adelung, W. Egger, P. Sperr. Open volume in bioadhesive detected by positron annihilation lifetime spectroscopy. **Acta Biomaterialia**, 6: 2690-2694, 2010
4. S. Harms, K. Rätzke, V. Zaporajtchenko, F. Faupel W. Egger, L. Ravelli. Free volume distribution at the Teflon AF®/silicon interfaces probed by a slow positron beam. **Polymer**, 52(2): 505-509, 2011
5. S. Harms, K. Rätzke, C. Pakula, V. Zaporajtchenko. Th. Strunskus, F. Faupel, W. Egger, P. Sperr. Free volume changes on optical switching in azobenzene-polymethylmethacrylate blends studied by a pulsed low-energy positron beam. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, 49(6): 404–408, 2011

6. S. Harms, K. Rätzke, F. Faupel, W. Egger, L. Ravelli, N. Chaukura, P. M. Budd. Aging and free volume in a polymer of intrinsic microporosity (PIM-1). **The Journal of Adhesion**, accepted, 2012

An folgender Publikation war ich beteiligt, die Ergebnisse aus der Veröffentlichung sind nicht in diese Arbeit eingegangen:

7. R. Konietzny, C. Barth, S. Harms, K. Rätzke, P. Kölsch, C. Staudt. Structural investigations and swelling behavior of 6FDA copolyimide thin films. **Polymer International**, 60(12): 1670–1678, 2011

Unter meiner Beteiligung an der Anleitung sind folgende Semester- und Abschlussarbeiten an der Arbeitsgruppe Materialverbunde entstanden:

- Sebastian Dollinger, Studienarbeit: „Freies Volumen in Polymer-Elektrolyt-Nanokompositen“, April 2010
- Sebastian Dollinger, Diplomarbeit: „Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie zur Bestimmung des Freien Volumens in Epoxid-Silica-Nanokompositen“, März 2011
- Christian Ohrt, Masterarbeit: „Untersuchung des freien Volumens in Polyethylenpropylen-Silsesquioxan-Polymer-Nanokompositen mittels Positronenlebenszeitspektroskopie“, Juli 2011

Anhang A

Epoxid-Silica-Nanokomposite

Epoxid-Silica-Nanokomposite wurden von Sebastian Dollinger im Rahmen seiner Diplomarbeit untersucht. Für die untersuchten Nanokomposite ist bekannt, dass sich auf Grund einer erhöhten Polymerisationsrate an der Partikeloberfläche eine Interphase ausbildet [234, 235]. Zum Nachweis der Interphase wurden alle verwendeten Ausgangsstoffe (Monomer, unfunktionalisierte und funktionalisierte Nanopartikel) sowie eine Konzentrationsserie des Nanokomposits mittels Positronen-Annihilations-Lebenszeitspektroskopie untersucht.

Details zu den Messungen sind in der Diplomarbeit von Sebastian Dollinger zu finden [236]. Ob ein Nachweis der Interphase mit PALS für Epoxid-Nanokomposite möglich ist, ist eng mit der Fragestellung dieser Arbeit verbunden. Daher sollen die Resultate der Untersuchungen hier in einer kurzen Übersicht vorgestellt werden.

Untersuchte Proben

Die Herstellung der Proben erfolgte durch Sebastian Dollinger am Fraunhofer Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) Bremen. Bei dem verwendeten Epoxid handelt es sich um ein cycloaliphatisches Diepoxid (Omnilan OC 2005 von *IGM Resins*). Als Füllstoff wurden Siliziumdioxid-Partikel (HDKn20 von *Wacker Chemie*) verwendet, die auch als Silica oder pyrogene Kieselsäure bezeichnet werden. Die Partikel mit einem Durchmesser von $d = 6$ nm verhalten sich hydrophil da ihre Oberfläche mit OH-Gruppen besetzt ist. Zur Funktionalisierung wurde eine Silanisierung mit 2-(3,4-Epoxy-cyclohexyl)-

A. Epoxid-Silica-Nanokomposite

Tabelle A.1: Ergebnisse der Spektrenauswertung des nicht vernetzten Monomers, der funktionalisierten Silica-Partikel sowie eines nicht vernetzten Komposits

Probe	τ_3 (ns)	τ_4 (ns)	I_3 (%)	I_4 (%)
funk. Silica	$2,61 \pm 0,12$	$38,6 \pm 1,4$	$8,33 \pm 0,36$	$0,95 \pm 0,15$
Monomer	$2,66 \pm 0,22$		$1,03 \pm 0,16$	
Monomer + 30 wt% funk. Silica	$2,51 \pm 0,07$		$15,13 \pm 0,39$	

ethyltrimethoxysilan (ECHTMO) durchgeführt. Dabei bildet sich eine Monolage aus ECHTMO auf der Oberfläche der Partikel aus. Diese silanisierten Partikel können in einer hohen Konzentration im Monomer gelöst werden, ohne zu aggregieren. Aus funktionalisierten Nanopartikeln und Epoxid wurde eine Konzentrationsserie von $c = 5, 10, 15, 20, 25$ und 30 wt% hergestellt und anschließend vernetzt.

Lebenszeit-Spektroskopie

PALS Messungen aller Proben wurden in einem Temperaturbereich von $-40^\circ\text{C} \leq T \leq +80^\circ\text{C}$ durchgeführt. Da keine Temperaturabhängigkeit untersucht werden sollte, sondern die Änderung im freien Volumen bei Variation der Nanopartikel-Konzentration, wurden die Spektren bei konstanter Temperatur von $T = 30^\circ\text{C}$ verglichen. Während der Messung wurde großen Wert darauf gelegt, die Proben untereinander bestmöglich vergleichen zu können. So konnte durch Verwendung der selben ^{22}Na -Quelle, eine einheitliche 1. Auflösungsfunktion ($\text{FWHM}_1 = 0,269$ ps; 78,9 %) für alle Spektren bei der Auswertung mit *LT9* verwendet werden.

Neben den Messungen einer Konzentrationsserie der ausgehärteten Nanokomposite wurde das unvernetzte Monomer, sowohl ohne als auch mit Silica-Füllstoff sowie der Füllstoff ohne Monomer untersucht. In Tab. A.1 sind die Werte der 3. und 4. Lebenszeitkomponente dieser Proben aufgeführt. Die Auswertung der Spektren der Silica-Partikel konnte nur bei Verwendung von vier Lebenszeitkomponenten mit einer guten Fit-Varianz χ^2 erfolgen.

Die Auswertung der Konzentrationsserie ist in Abb. A.1 dargestellt. Dabei konnte eine Fit-Varianz $\chi^2 < 1,06$ erreicht werden. Bei den beiden nicht in

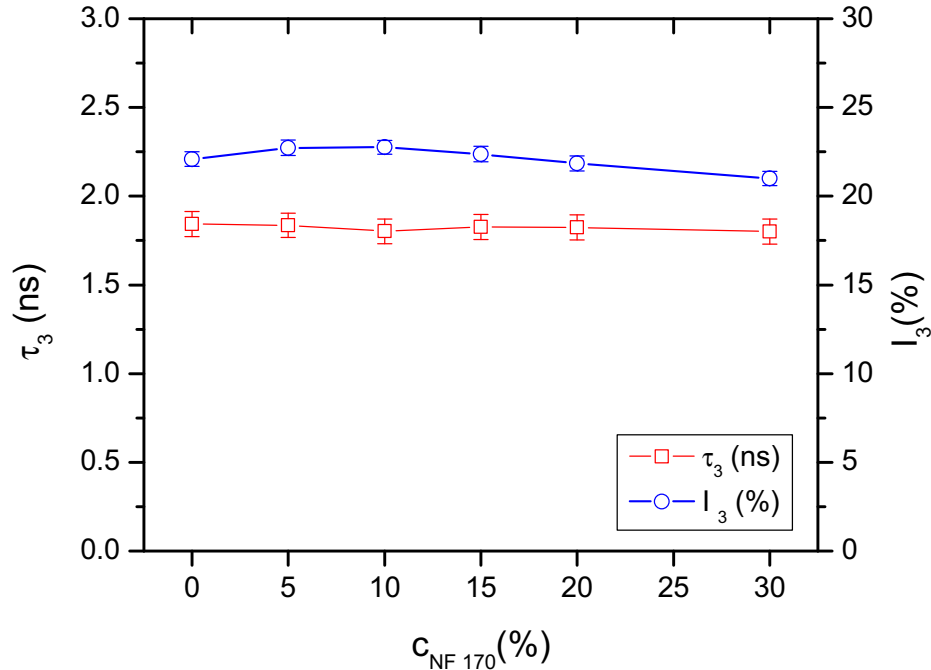


Abbildung A.1: o-Ps-Lebenszeiten τ_3 (rote Quadrate, linke Achse) und Intensitäten I_3 (blaue Kreise, rechte Achse) der ausgehärteten Epoxid-Nanokomposite aufgetragen gegen die Konzentration des funktionalisierten Füllstoffs

der Grafik dargestellten kurzen Lebenszeitkomponenten ist keine Konzentrationsabhängigkeit festzustellen. Der mittlere Wert dieser Komponenten liegt bei $\bar{\tau}_1 = 0,16 \pm 0,07 \text{ ns}$ und $\bar{\tau}_2 = 0,41 \pm 0,06 \text{ ns}$. Die dazugehörigen Intensitäten betragen $\bar{I}_1 = 25,0 \pm 0,9 \%$ und $\bar{I}_2 = 52,8 \pm 0,8 \%$.

Resultate

Die funktionalisierten Silica-Partikel zeigen neben der 3. auch eine sehr lange 4. Lebenszeitkomponente $\tau_4 = 38,6 \text{ ns}$. Diese kann den Zwischenräumen zwischen den Partikeln zugeordnet werden. Die Intensität dieser Komponente ist sehr gering mit $I_4 = 0,95 \%$. Die Lebenszeit der 3. Komponente der Silica-Partikel beträgt $\tau_3 = 2,61$ und liegt damit sehr nahe bei der o-Ps-Lebenszeit, die im Monomer bestimmt wurde. Diese beträgt $\tau_3 = 2,66 \text{ ns}$. Allerdings ist dessen Intensität sehr gering mit $I_3 = 1,03 \%$. Vermutlich handelt es sich hierbei um ein messtechnisches Artefakt, der keinen Einfluss auf die ermittelte Lebenszeit hat. Die nicht

A. Epoxid-Silica-Nanokomposite

vernetzte Probe mit 30 wt% funktionalisierten Nanopartikeln zeigt eine verringerte Lebenszeit von $\tau_3 = 2,51$ mit einer deutlich höheren o-Ps-Intensität von $I_3 = 15,13$ %.

Die vernetzten Epoxide der Konzentrationsreihe (Abb. A.1) weisen im Vergleich zu den unvernetzten Proben wesentlich geringere Lebenszeiten auf. Diese Verringerung kann durch das Schrumpfen des Epoxids und der damit verbundenen Verringerung des freien Volumens während der Vernetzung erklärt werden [237, 238]. Innerhalb der Konzentrationsreihe ist nur eine geringe Änderung sowohl in der o-Ps-Lebenszeit als auch in der Intensität zu erkennen. Der Mittelwert dieser Größen liegt bei $\bar{\tau}_3 = 1,82$ ns und $\bar{I}_3 = 22,1$ %. Die Abweichungen der Lebenszeiten von diesem Mittelwert betragen maximal 0,02 ns und liegen damit im Bereich des Fehlers des Fits. Die Intensitäten ändern sich etwas stärker. Bei $c = 5$ wt% ist ein leichtes Maximum der Intensität zu erkennen. Für höhere Konzentrationen $10 \text{ wt\%} \leq c \leq 30 \text{ wt\%}$ fällt die Intensität systematisch ab, die absolute Verringerung der Intensität beträgt jedoch lediglich 1,8 %.

Aufteilung der o-Ps-Lebenszeit

Um zu überprüfen, ob die Spektren der Epoxid-Nanokomposite eine Interphase in Form einer zweiten o-Ps-Lebenszeit zeigen, wurde ein Vier-Komponenten-Fit aller Spektren durchgeführt. Unabhängig davon, ob die 4. Lebenszeit dabei frei bestimmt wurde oder auf die Lebenszeit $\tau = 2,61$ ns, die in der Probe der funktionalisierten Silica bestimmt wurde, fixiert wurde, ist es nicht möglich, die o-Ps-Lebenszeiten in den Spektren eindeutig in zwei Komponenten zu separieren. Die Auswertung bei frei gewählten τ_3 und τ_4 ist in (Abb. A.2) gezeigt. Die dort dargestellten Lebenszeiten zeigen große Fehlerbalken und deutliche Sprünge zwischen ähnlichen Nanopartikelkonzentrationen. Bei den Intensitäten fällt auf, dass die Summe $I_3 + I_4 = 22,5 \pm 0,6$ % konstant ist und ebenfalls kein konzentrationsabhängiger Trend vorliegt.

Diese Auswertung zeigt, dass die Spektren der Nanokomposite keine in zwei Komponenten separierbare o-Ps-Lebenszeitkomponente enthalten oder sich diese nur geringfügig unterscheiden, so dass sie nicht getrennt werden können.

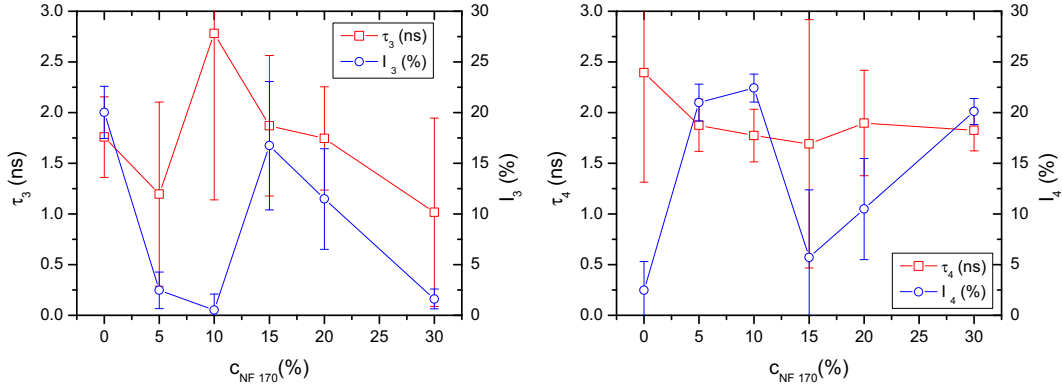


Abbildung A.2: Ergebnis eines 4-Komponenten-Fit. In a) ist die τ_3 und I_3 aufgetragen, in b) τ_4 und I_4 . Die Skalierung der Achsen wurde identisch zu Abb. A.1 gewählt. Die Intensitäten von I_3 und I_4 verlaufen entgegengesetzt, so dass dessen Summe nahezu konstant mit $I_3 + I_4 = 22,5 \pm 0,6$ % ist.

Fazit

Die PALS-Messungen, die für ein Epoxid/Silica-Nanokomposit mit Füllstoffkonzentrationen zwischen 0 wt% und 30 wt% durchgeführt werden zeigen ein leichtes Maximum in der o-Ps-Intensität bei der Füllstoffkonzentration $c = 5$ wt%. Die o-Ps-Lebenszeit ist im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich nahezu konstant. An Hand der vorliegenden Messungen ist der Nachweis der Interphase aus einer Änderung der o-Ps-Lebenszeit oder dessen Verteilung nicht möglich. Eine Ursache könnte die Diffusion von Positronen aus der Interphase in Bereiche der Probe mit ungestörten Bulk-Eigenschaften sein. Auf Grund der geringen Partikeldurchmesser sollte bei hoher Nanopartikel-Konzentrationen kaum noch Bulk-Bereiche in der Probe vorhanden sein, vorausgesetzt es liegt eine gleichmäßige Dispersion der Partikel vor. Wenn eine gute Partikeldispersion vorliegt, so ist es wahrscheinlicher, dass in diesem untersuchten System das freie Volumen in der Interphase identisch zu dem im Bulk-Epoxid ist.

Anhang B

Positronen-Implantation in Schichtsystemen

Im Rahmen einer Kooperation innerhalb des DFG Schwerpunktprogramms 1369 mit der Arbeitsgruppe Steffen des Max Planck Instituts für Polymerforschung (MPIP) Mainz sollte die Interphase an der PS/Gold-Grenzfläche untersucht werden. Bei diesen Proben kann durch Resonance-Enhanced-Evanescent-Light-Scattering (REDLS) die Partikel-Dynamik innerhalb dünner Polymerfilme untersucht werden. Dabei werden in einer ca. 50 nm dicken Goldschicht Oberflächen-Plasmonen erzeugt, deren evanescente Welle sich bis zu 200 nm in die darauf aufgetragenen Polymerschicht ausbreitet. Aus der Streuung der Welle an Partikeln, die sich im Polymer befinden, kann die Dynamik im Film analysiert werden [239, 240].

Ergebnisse aus diesen Messungen sollten mit Positronenstrahl-Messungen des freien Volumens an identischen Proben verglichen werden. Der für die REDLS-Technik verwendeten Probenaufbau führt auf Grund der hohen Kernladungszahl von Gold dazu, dass ein großer Anteil der Positronen an dieser Schicht reflektiert wird und die gemessenen Spektren beeinflusst. Es stellt sich heraus, dass die Auswertung der Spektren zwar möglich, jedoch nicht ganz unproblematisch ist.

Da die Rückstreuung der Positronen von den sonst verwendeten Makhov'schen Implantationsprofilen nicht berücksichtigt wird, wurde in Zusammenarbeit mit Kollegen der Universität der Bundeswehr München die Implantation von Positronen mit der Software *Geant4* simuliert. Dabei können beliebige Probengeometrien behandelt und die Rückstreuung an Grenzflächen berücksichtigt werden.

B. Positronen-Implantation in Schichtsystemen

Tabelle B.1: Am Positronenstrahl untersuchte Proben der AG Steffen

Probe	Schichtaufbau
PS 400-Au	PS 400 g mol ⁻¹ (250 nm) / Gold (50 nm) / Chrom (1,5 nm) / Glas
PS 700-Au	PS 700 g mol ⁻¹ (350 nm) / Gold (50 nm) / Chrom (1,5 nm) / Glas
PS 700	PS 700 g mol ⁻¹ (350 nm) / Glas
Au	Gold (50 nm) / Chrom (1,5 nm) / Glas

Polystyrol/Gold-Grenzfläche

Die in dieser Kooperation untersuchten Proben wurden von Sullivan Vienna hergestellt. Dabei wurde sehr kurzkettiges PS ($M_w = 400 \text{ g mol}^{-1}$ und 700 g mol^{-1}) mittels Rotationsbeschichtung auf ein mit Gold beschichtetes Glassubstrat aufgebracht. Als Haftvermittler befindet sich eine 1,5 nm dicke Chromschicht zwischen Glassubstrat und Goldschicht. Die Schichtdicke des Polymer beträgt, abhängig vom Molekulargewicht, ca. 250 nm (400 g mol^{-1}) und 350 nm (700 g mol^{-1}).

Um den Einfluss der Goldschicht auf die PALS-Messung zu beurteilen, wurden zusätzlich zum Probenaufbau, wie sie für REDLS benötigt wird, weitere Proben ohne Goldschicht sowie Proben ohne Polymerschicht hergestellt. Eine Übersicht über die am Positronenstrahl untersuchten Proben ist in Tab. B.1 aufgeführt.

Positronenstrahl Messungen

Die Messungen an PLEPS des FRM II wurden für Implantationsenergien $1 \text{ keV} \leq E \leq 16 \text{ keV}$ durchgeführt. Bei jeder Energie wurden Spektren mit $2,5 \times 10^6 - 4,2 \times 10^6$ Ereignissen aufgenommen. Die Messzeit bei jeder Energie betrug 10 oder 12 Minuten Die Auflösungsfunktion wurde aus Spektren einer SiC-Kalibrierprobe bestimmt.

Ein typisches Spektrum der Probe „PS 700“ ohne Goldschicht bei der Beschleunigungsspannung $E = 6 \text{ keV}$ ist in Abb. B.1 dargestellt. Im Gegensatz zu diesem Spektrum zeigen die Proben, die eine Goldschicht enthalten Artefakte in Form von Satteliten-Peaks im Spektrum. Am ausgeprägtesten sind diese Effekte bei der Probe „Au“, die keine Polymerschicht oberhalb der Goldschicht besitzt. Ein Spektrum dieser Probe ist in Abb. B.2 dargestellt. Die Satteliten-Peaks sind um 9 ns und 16 ns relativ zum Annihilationspeak verschoben. Sie stammen von an

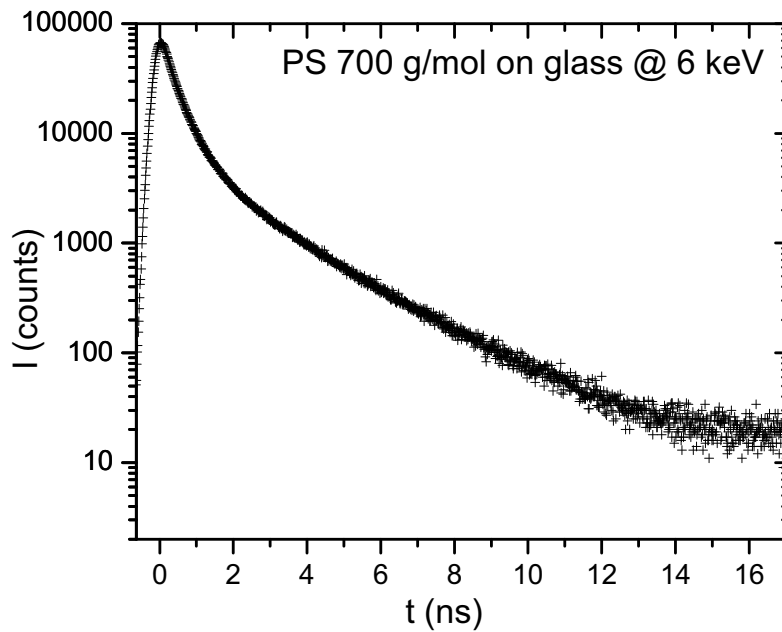


Abbildung B.1: Das Spektrum der Probe „PS 700“: 350 nm Polystyrol aufgeschleudert auf Glassubstrat bei $E = 6$ keV

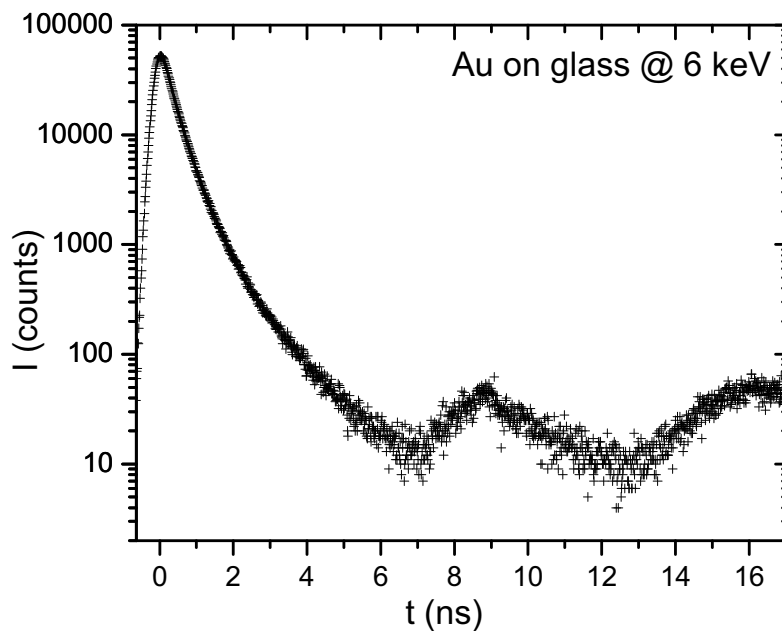


Abbildung B.2: Das Spektrum der Probe „Au“: 50 nm Gold und 1,5 nm Chrom aufgedampft auf Glassubstrat, ebenfalls bei $E = 6$ keV. Die um 9 ns und 16 ns relativ zum Annihilationspeak verschobenen Satteliten-Peaks erschweren die Auswertung eines solchen Spektrums.

B. Positronen-Implantation in Schichtsystemen

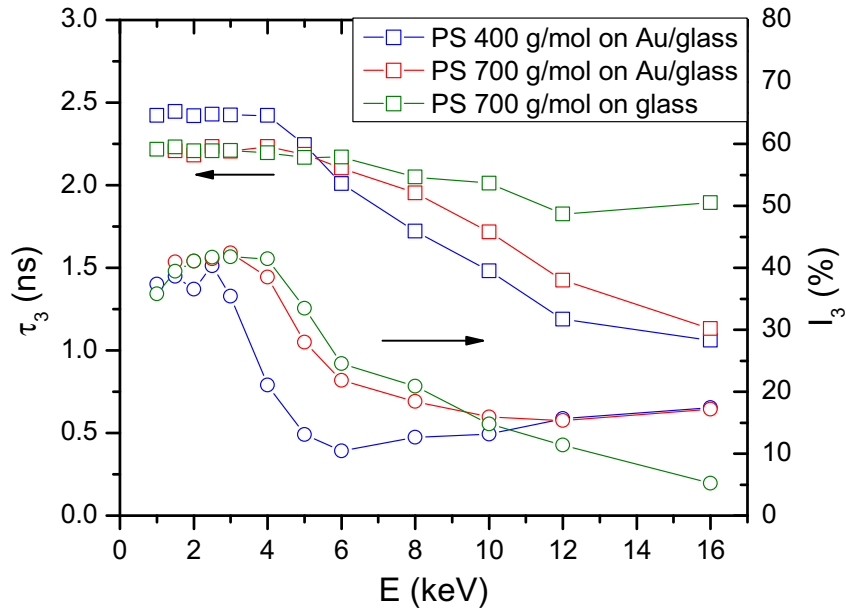


Abbildung B.3: PALS Auswertung von Polystyrol auf Glassubstrat mit und ohne dazwischenliegende Goldschicht. Die Spektrenauswertung erfolgte mit *POSWIN*.

der Probe reflektierter Positronen, die an anderer Stelle in der Vakuum-Kammer annihilieren [241]. Bei einer kinetischen Energie von 5 keV beträgt die Geschwindigkeit eines Positrons $4,2 \text{ cm ns}^{-1}$. Somit kann das Teilchen innerhalb von 9 ns eine Strecke von 38 cm zurücklegen. Diese entspricht einer innerhalb der Probenkammer zurücklegbaren Wegstrecke.

Die Spektren der Proben, bei denen eine Goldschicht zwischen Polymer und Glassubstrat aufgebracht ist, zeigen ebenfalls Satelliten-Peaks im Spektrum, die allerdings von der langen Polymerlebenszeit überlagert werden. Hierdurch entsteht das Problem, dass die beim Fitvorgang ermittelte Polymerlebenszeit durch die Satellitenpeaks beeinflusst wird.

Spektrenauswertung

Die Software *POSWIN* bietet die Option, bestimmte Bereiche im Spektrum vor dem Fit auszublenden. Daher wurde die Auswertung der Daten mit die-

sem Programm an Stelle von *LT9* durchgeführt. In Abb. B.3 sind die o-Ps-Lebenszeiten und Intensitäten der Polymerproben dargestellt. Für Implantationsenergien $E \leq 4$ keV zeigen die Proben eine konstante Lebenszeit von $\tau_3 = 2,39$ ns ($M_w = 400$ g mol⁻¹) bzw. $\tau_3 = 2,22$ ns ($M_w = 700$ g mol⁻¹).

Die o-Ps-Intensität fällt mit steigender Implantationsenergie $E > 2,5$ keV bzw. $E > 4$ keV ab. Bei Energien $E \geq 8$ keV ist für die Proben mit Goldschicht ein erneuter Anstieg der o-Ps-Intensität zu beobachten. Die o-Ps-Lebenszeit fällt bei den Messungen mit steigender Implantationsenergie $E \geq 6$ keV ab. Qualitativ zeigen die Lebenszeiten der Proben ein gleiches Verhalten wie die in Abschnitt 5.3 untersuchten Polystyrol-Filme mit höherem Molekulargewicht auf Silicium-Substrat.

Geant4-Simulationen

In den Spektren der Proben ist zu erkennen, dass die Rückstreuung an der Goldschicht einen deutlichen Einfluss auf die Messung hat. Die über das Makhov'sche Implantationsprofil berechnete Implantation berücksichtigt keine Rückstreueffekte, sondern lediglich unterschiedliche Materialendichten für die Transmission.

Die Reflektion von Teilchen an Oberflächen und Schichtgrenzen ist ein Prozess, der bei vielen Experimenten eine Rolle spielt. Insbesondere für die Konstruktion von Detektoren müssen solche Effekte berücksichtigt werden. Am CERN wurde daher die Monte-Carlo-Simulationssoftware *Geant4* (Geometry and Tracking, Version 4) entwickelt, die es erlaubt, die Trajektorien von Teilchen durch Materie zu berechnen.

Eine Serie von Simulationen für die hier gegebene Probengeometrien und Implantationsenergien wurde von Benjamin Löwe vom Institut für Angewandte Physik und Messtechnik LRT2 der Universität der Bundeswehr München durchgeführt.

Nach der Definition der Geometrie und der chemischen Zusammensetzung berechnet die Software die Streuung der Teilchen (in unserem Fall Positronen) an diesem System. Dabei wird die Teilchenanzahl und deren ursprüngliche Energie vorgegeben. Nicht berücksichtigt bei der Simulation wird die Diffusion der auf thermische Energie abgebremsten Positronen. Das Ergebnis der Simulation sind

B. Positronen-Implantation in Schichtsystemen

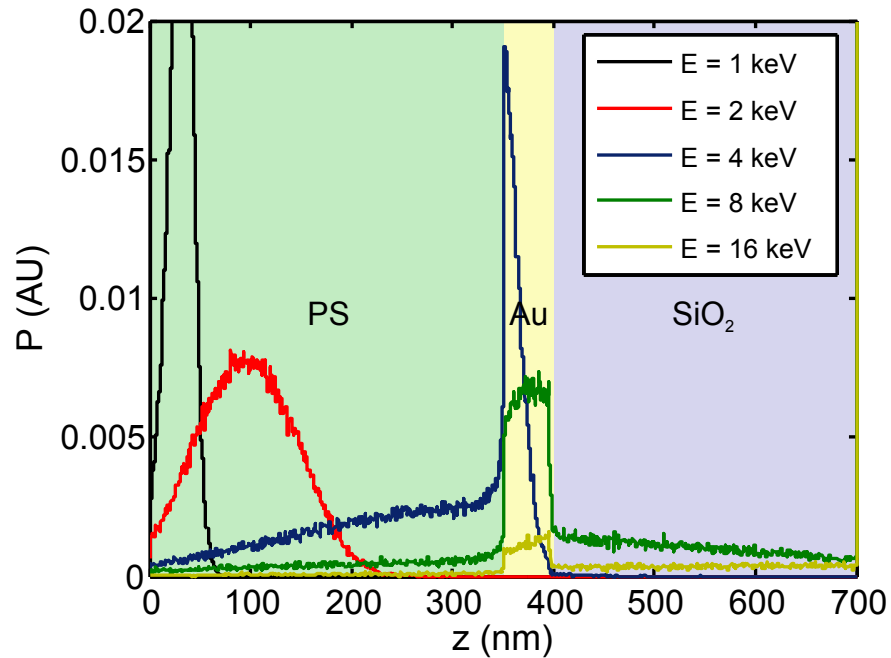


Abbildung B.4: Mehrschichtsystem aus 350 nm PS und 50 nm Au auf SiO₂-Substrat. Histogramm der Partikelpositionen einer mit *Geant4* simulierten Implantation von 100 000 Positronen mit den angegebenen kinetischen Energien.

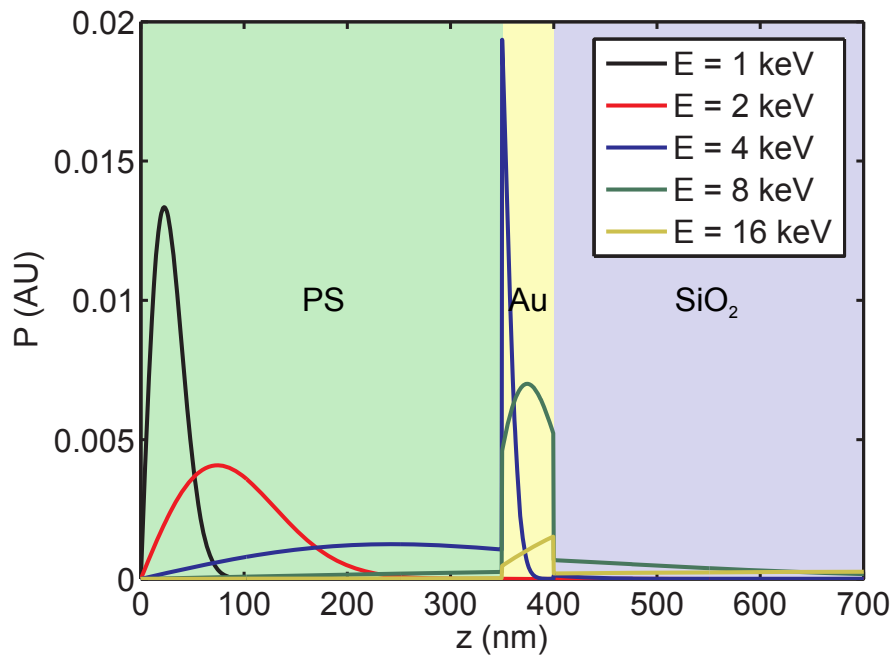


Abbildung B.5: Zum Vergleich das durch Zusammenfügen von Makhov'schen Implantationsprofilen erstellte Implantationsprofil (siehe Abschnitt 3.1.4) für die gleiche Probengeometrie.

die Koordinaten der thermischen Positronen. Aus diesen kann die Anzahl der Positronen ermittelt werden, die in Probenschichten gegebener Breite und Tiefe implantiert werden.

Implantationsprofil

Die Abb. B.4 zeigt ein Histogramm der Tiefenpositionen der Simulation von 100 000 Positronen mit den angegebenen kinetischen Energien. Für die Simulation wurde folgender Schichtaufbau gewählt: 350 nm PS, 50 nm Au und 5 mm SiO₂ als Substrat. Da es sich gezeigt hat, dass die 1,5 nm Cr-Schicht nur einen sehr geringen Effekt auf das Ergebnis der Simulation hat, wurde diese Schicht für weitere Berechnungen nicht mit berücksichtigt. Als Material des Glassubstrats wurde SiO₂ gewählt, da die genaue Zusammensetzung des im Experiment verwendeten Glases nicht bekannt ist. Die Schichtgrenzen innerhalb der Probe sind in der Grafik deutlich zu erkennen. Im Vergleich zu dieser Simulation ist in Abb. B.5 die bereits in Abschnitt 3.1.4 vorgestellte Berechnung der Implantation über Makhov'sche Profile dargestellt. Auf den ersten Blick ähneln sich die beiden Profile stark, bei genauerer Betrachtung sind jedoch einige Unterschiede zu erkennen. Die Halbwertsbreite der Implantation bei $E = 1$ keV ist für die mit *Geant4* berechnete Implantation etwas geringer, so dass ein höheres Maximum entsteht. Für den Bereich von $300 \text{ nm} < x < 350 \text{ nm}$ zeigt sich, dass die mit *Geant4* simulierte Implantation deutlich höhere Wahrscheinlichkeiten liefert. Dieser Anstieg des Implantationsprofils ist auf die Rückstreuung an der Goldschicht zurückzuführen.

Rückstreuung von Positronen

Aus der *Geant4*-Simulation kann neben der tiefenaufgelösten Implantationswahrscheinlichkeit der Anteil an reflektierten Positronen entnommen werden. Im Experiment entspricht dieser den in die Kammer zurückgestreuten Positronen, die für die beobachteten Sattelitenpeaks verantwortlich sind. In Abb. B.6 ist die energieabhängige Reflektionswahrscheinlichkeit für drei verschiedene Probengeometrien dargestellt. Wie bereits bei den Messungen festgestellt wurde hängt der Anteil der Reflektierten Positronen stark vom Aufbau der Probe ab. Für die Polystyrol-Probe ohne Goldschicht liegt ein maximaler Wert von 11 % bei $E = 16$ keV vor.

B. Positronen-Implantation in Schichtsystemen

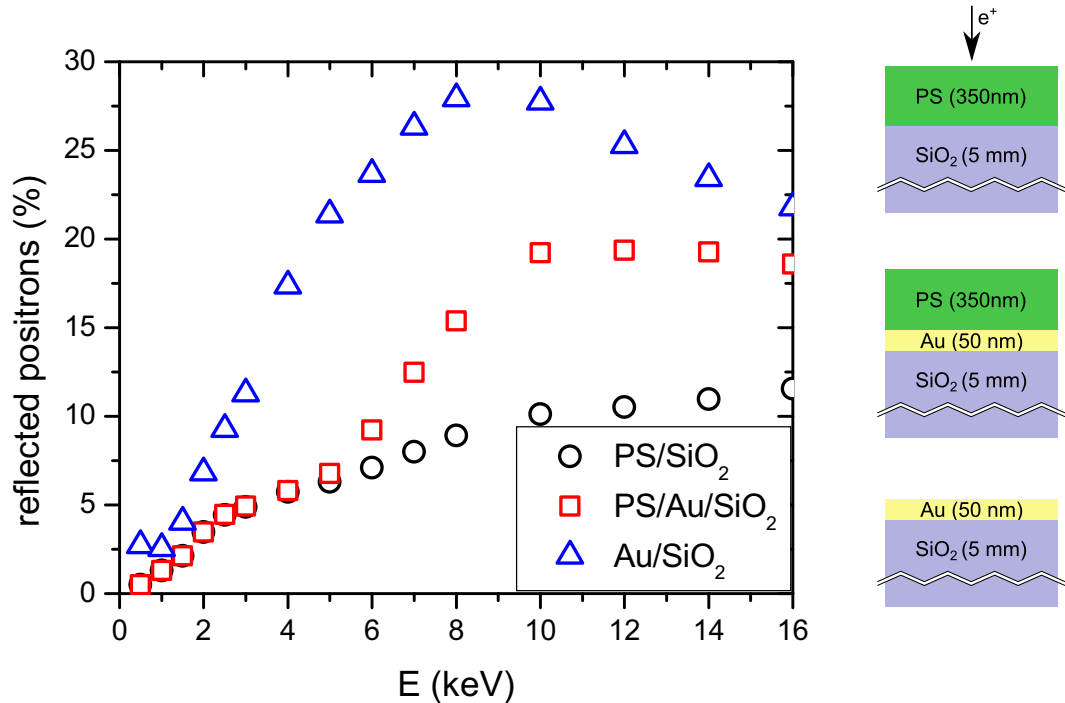


Abbildung B.6: Anteil der Positronen, die an der Probe reflektiert werden, für den Probenaufbau: 350 nm PS auf SiO₂ (Kreise), 350 nm PS und 50 nm Au auf SiO₂ (Quate), 50 nm Au auf SiO₂ (Dreiecke).

Für die Probe mit einer 50 nm Goldschicht an der Oberfläche beträgt die Reflexion bis zu 28 % bei der Energie $E = 8$ keV.

Bei der Probe, bei der die Goldschicht unter einer 350 nm PS-Schicht liegt, werden bei Energien $10 \text{ keV} \leq E \leq 16 \text{ keV}$ ca. 19 % aller Positronen zurück in die Kammer gestreut.

Die Probe, bei der die Goldschicht unter einer 350 nm PS-Schicht liegt zeigt bei Implantationsenergie $E \leq 5$ keV einen identische Verlauf zur Polystyrlprobe. Der Verlauf der Reflektionswahrscheinlichkeit zeigt an dieser Stelle einen deutlichen Knick und steigt für $E > 5$ keV stark an. Dieses Verhalten ist damit zu erklären, dass in diesem Bereich die Energien der Positronen ausreicht um nach der Reflektion an der Polystyrol/Gold-Grenzfläche im Inneren der Probe wieder an die Probenoberfläche zu gelangen.

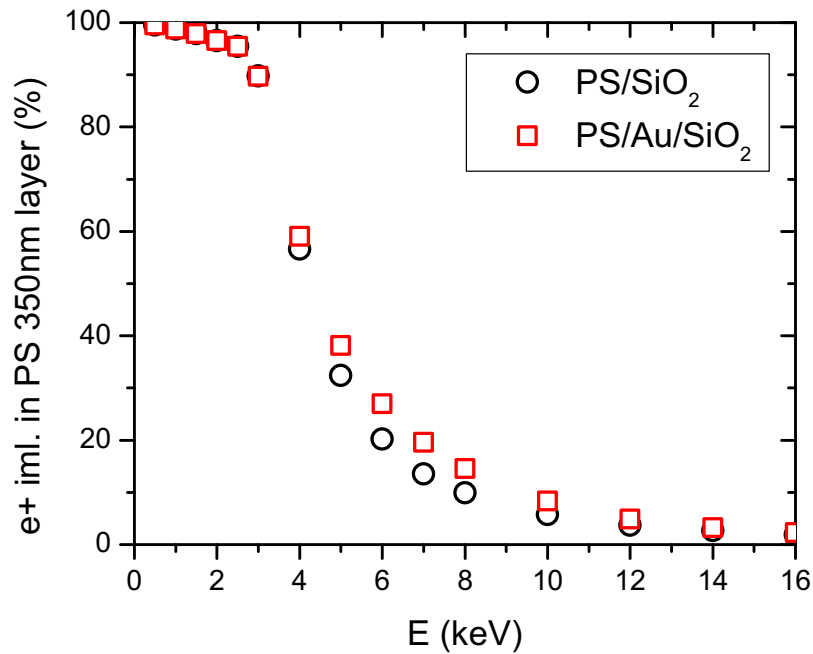


Abbildung B.7: Aus *Geant4* Simulation bestimmter Anteil der Positronen, die in die 350 nm PS-Schicht implantiert werden.

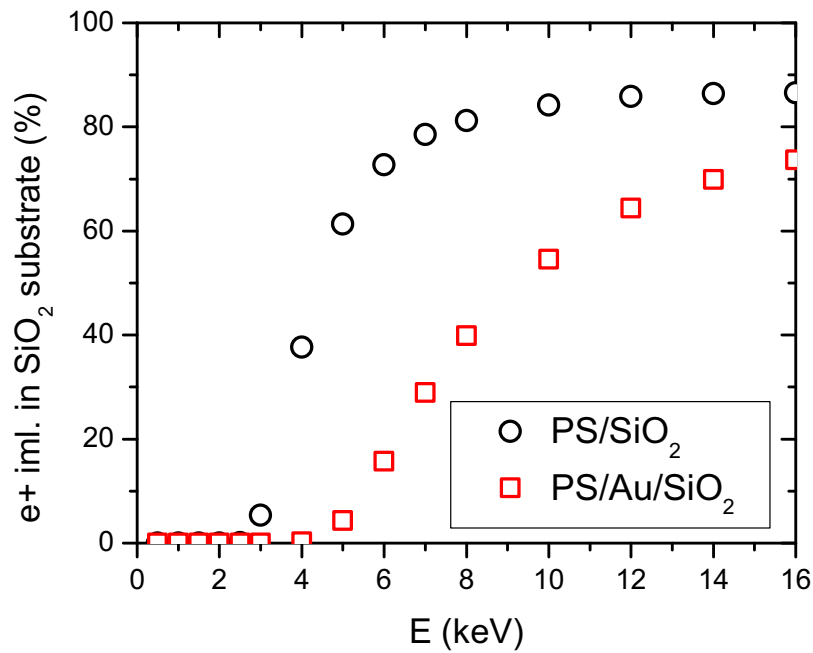


Abbildung B.8: Aus *Geant4* Simulation bestimmter Anteil der Positronen, die in das SiO₂-Substrat implantiert werden

Implantation in einzelne Probenschichten

Aus den *Geant4* Simulationen wurde durch Aufsummieren der Implantationswahrscheinlichkeiten in den einzelnen Schichten die Implantation in diese Schichten bei vorgegebener Energie bestimmt. Für die Polymerschicht ist in Abb. B.7 dieser Anteil für die 350 nm PS-Probe sowohl mit als auch ohne Goldschicht aufgetragen. Im Energiebereich $4 \text{ keV} \leq E \leq 10 \text{ keV}$ unterscheiden sich die Anteile um bis zu 7%. Diese erhöhte Implantation in die Polymerschicht spielt besonders für die Untersuchung der Interphase eine wichtige Rolle, da der Anteil der Positronen-Implantation insbesondere vor der Grenzfläche ansteigt und die Messung dadurch in diesem Bereich sensitiver wird.

In Abb. B.8 ist der Anteil der in das SiO_2 -Substrat implantierten Positronen dargestellt. Die deutliche Differenz der Anteile kommt dadurch zustande, dass für die Probe ohne Gold-Schicht das Substrat bereits in einer Tiefe von 350 nm statt bei 400 nm beginnt.

Fazit

Die Simulationen der Positronen-Implantation in das Polymer/Gold/Glas-Schichtsystem liefert wichtige Ergebnisse die für die Interpretation der gemessenen Spektren entscheidend sind. Hierzu gehören die Rückstreuwahrscheinlichkeit und Implantation in die Polymerschicht in Abhängigkeit der Implantationsenergie.

Die Auswertung der Lebenszeitspektren zeigen einen noch stärkeren Abfall der o-Ps-Lebenszeit an der Grenzfläche zum Gold als es bei der PS/Si-Grenzfläche in Abschnitt 5.3 beobachtet wurde. Ob der stärkere Abfall auf den Wechsel des Festkörpers oder durch experimentelle Faktoren (höhere Empfindlichkeit in der Interphase) beeinflusst wird kann hier nicht eindeutig geklärt werden. Es ist auch möglich, dass die Beeinflussung des Lebenszeitspektren durch rückgestreuten Positronen zu dem beobachteten starken Abfall der o-Ps-Lebenszeit führt.

Eine Interpretation der hier gemessenen Verteilung des freien Volumens sollte daher unter diesen Einschränkungen erfolgen. Um den Einfluss der Rückstreueffekte zu bewerten wären Messungen von Proben mit unterschiedlich dicken Goldschichten hilfreich.

Anhang C

Freie-Volumen-Messungen an Bioklebstoffen

In der Natur spielen Klebstoffe eine ebenso große Rolle wie in der modereren Materialforschung. Ein eindrucksvolles Beispiel eines Klebstoffes, der die Fähigkeit besitzt, an verschiedensten Materialien zu haften, stellt der Zement der Seepocke (lat. Balanidae) dar. Die Klebeverbindung, die diese Tiere ausbilden, gehört zu den stärksten und beständigsten unter den Wasserorganismen [242]. Zu den Materialien, auf denen Seepocken haften, gehören feste Untergründe wie Stein, Glas, Metall aber auch flexible Materialien wie Holz, Kunststoffe, Leder und Algen [243].

Da für diese Hafteigenschaften das freie Volumen eine Rolle spielen kann, wurde der Seepocken-Zement sowohl mit konventioneller Lebenszeitspektroskopie als auch mit Positronen-Strahltechnik durch die Arbeitsgruppe Materialverbunde untersucht [244]. Bei diesen Messungen wurde auf Grund der begrenzten Schichtdicke der Zementschicht auf die Positronen-Strahltechnik zurückgegriffen. Auf eine Tiefenverteilung des freien Volumens wurde dabei nicht explizit eingegangen. Im folgenden Abschnitt sollen weitere Messungen präsentiert werden, die zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt wurden, um die Tiefenverteilung des freien Volumens an der Bruchstelle zwischen Seepocke und Substrat zu untersuchen.

Untersuchte Proben

Die Seepocken-Proben wurden von Dr. Maja Wiegemann präpariert. Dabei wurde eine auf einem Kapton-Substrat aufgewachsene Seepocke verwendet. Kapton ist als Polymer gewählt worden, da keine Positronium-Bildung in diesem Material auftritt wodurch eine eindeutige Auswertung der Lebenszeitspektren ermöglicht wird. Die festgewachsene Seepocke wurde schließlich mechanisch vom Substrat getrennt. Dabei führte die gute Haftung des Zements am Kapton dazu, dass sich eine Bruchfläche innerhalb der Zementschicht gebildet hat. Als Probe für die Positronenstrahl-Messungen wurde sowohl die Unterseite der Seepocke verwendet, als auch der am Kapton haftende Anteil des Seepocken-Zements.

Positronenstrahl Messungen

Die Positronenstrahl-Messungen wurden am PLEPS des FRM II durchgeführt. Es wurde Lebenszeitspektren bei Implantationsenergiene $0,5 \text{ keV} \leq E \leq 18 \text{ keV}$ aufgezeichnet. Die Messungen der beiden Proben wurden aus organisatorischen Gründen zu zwei verschiedenen Strahlzeiten durchgeführt. Daher lag eine unterschiedliche Zählrate für die beiden Proben vor, so dass die Messzeit entsprechend angepasst wurde, um eine vergleichbare Statistik in den Spektren zu erhalten. Für die Seepocken-Probe wurden $1,9 - 2,5 \times 10^6$ cts je Energie innerhalb von ca. 8 Minuten aufgenommen. Die Messzeit je Spektrum lag bei der Kapton-Probe bei 16 Minuten mit $2,9 - 3,3 \times 10^6$ cts je Spektrum.

Die Auswertung der tiefenaufgelösten Lebenszeitspektren sind in Abb. C.1 dargestellt. Dabei wurden die Daten gegen die mittlere Implantationstiefe z_m aufgetragen. Diese ist aus der Implantationsenergie und der Dichte $\rho = 1,35 \text{ g cm}^3$ des Seepocken-Zements über Gl. 2.9 bestimmt worden. Die y -Achse in Abb. C.1 wurde linear zum Lochvolumen gewählt, das über das Tao-Eldrup-Model aus den o-Ps-Lebenszeiten berechnet wurde. Bei Betrachtung der Bruchfläche aus Richtung der Seepocke ist ein starker Anstieg des Porenvolumens festzustellen von $0,08 \text{ nm}^3$ ($\tau_{\text{o-Ps}} = 1,77 \text{ ns}$) auf $0,28 \text{ nm}^3$ ($\tau_{\text{o-Ps}} = 3,65 \text{ ns}$) zu beobachten. Die nicht in der Grafik dargestellten o-Ps-Intensitäten bleiben im gesamten Energiebereich konstant. Die Bruchfläche befindet sich in dem Bereich, in dem der Gradient des Porenvolumens bzw. der o-Ps-Lebenszeit am stärksten ist.

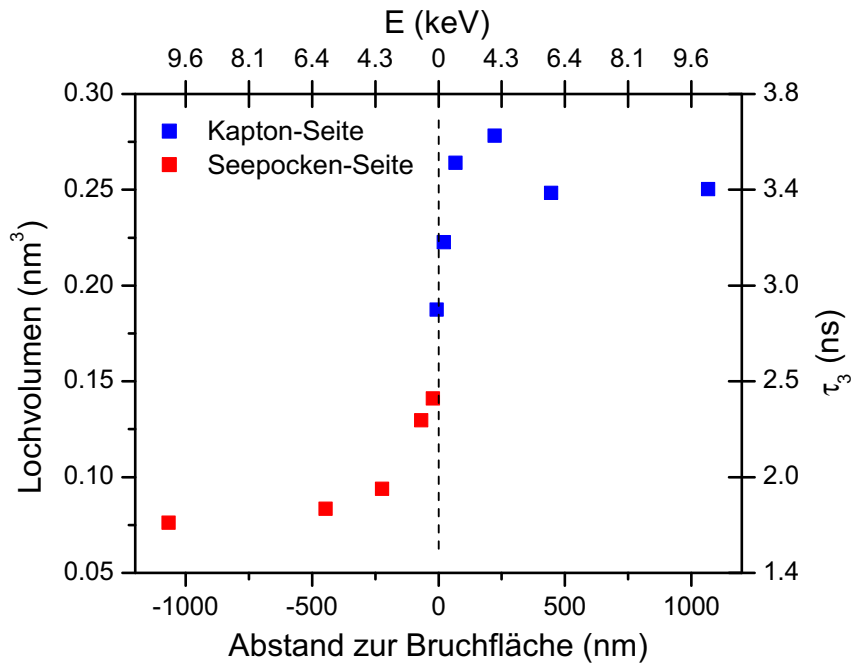


Abbildung C.1: Auswertung der Lebenszeitspektren der Bruchfläche ($z = 0$ nm) zwischen Seepocke (rot, linke Seite) und Kapton (blau, rechte Seite). Aus den verwendeten Beschleunigungsspannungen $E = 0,5, 1, 2, 4, 6$ und 10 keV (obere Achse) wurde die mittlere Implantationsenergie z_m (untere Achse) bestimmt. Die gestrichelte Linie entspricht der Position der Bruchfläche. Über das Tao-Eldrup-Modell sind die Porengrößen (linke Achse) aus den gemessenen o-Ps-Lebenszeiten (rechte Achse) berechnet.

Vergleich mit publizierten Messungen

Die bereits veröffentlichten Messungen der o-Ps-Lebenszeiten an Seepocken-Zement liegen im Bereich der Lebenszeiten, die auch bei den neu untersuchten Proben ermittelt wurden [244]. Die Probe der Seepocken-Unterseite ergab dabei $1,3 \text{ ns} < \tau_{\text{o-Ps}} < 2,3 \text{ ns}$. Für den auf Glassubstrat gewachsenen Seepocken-Zement wurde $1,0 \text{ ns} < \tau_{\text{o-Ps}} < 1,4 \text{ ns}$ bestimmt. Die Ursache, warum bei diesen Messungen kein Gradient in den Porengrößen festgestellt wurde, kann damit zusammenhängen, dass nicht die gleiche Bruchfläche von beiden Seiten untersucht wurde, sondern unabhängige Proben verwendet wurden. Außerdem ist es möglich, dass

C. Freie-Volumen-Messungen an Bioklebstoffen

sich bei dem Aufwachsen einer Seepocke auf festem Glassubstrat eine andere Porengröße einstellt, als dieses bei einem flexiblem Kapton-Sustrat der Fall ist.

Fazit

Die Messung am Zement der Seepocken zeigt, wie vielfältig sich die Methode der Lebenszeitspektroskopie einsetzen lässt. In den untersuchten Proben wurden Poren detektiert, deren Größe sich über einen weiten Bereich von $0,08 \text{ nm}^3$ bis $0,28 \text{ nm}^3$ ändert. Die Tatsache, dass sich die Bruchfläche genau dort eingestellt hatte, wo die Porengröße den stärksten Gradienten aufweist, spricht dafür, dass die Größe der Poren ein entscheidendes Kriterium für die mechanischen Eigenschaften des Materials darstellt. Die Messwerte an der Bruchfläche beider Proben gehen kontinuierlich ineinander über, was für die Genauigkeit der verwendeten Methode spricht.

Danksagung

Meinen ganz besonderen Dank möchte ich meinem Doktorvater Prof. Dr. Klaus Rätzke aussprechen. Während der gesamten Zeit meiner Promotion hat er mich hervorragend betreut und war jederzeit für wissenschaftliche Diskussionen offen.

Herrn Prof. Dr. Franz Faupel möchte ich für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe Materialverbunde danken. Ihm und Prof. Dr. Rainer Adelung sowie Dr. Vladimir Zaporozhchenko und Dr. Thomas Strunskus möchte ich für zahlreiche wissenschaftliche Diskussionen und die gute Atmosphäre innerhalb der Arbeitsgruppe danken.

Der DFG möchte ich für die finanzielle Unterstützung meiner Arbeit im Rahmen des SPP 1369, Projekt Ra 796/5-1 „Polymer-Festkörper-Kontakte: Grenzflächen und Interphasen,, danken.

Durch die gute Zusammenarbeit und den regen Austausch mit Dr. Alexander Bartsch, Dr. Qasim Shaikh, Dipl.-Ing. Dennis Ehlers, M.Sc. Tönjes Koschine, M.Sc. Christian Ohrt, Sebastian Dollinger und M.Sc. Sri Wahyuni Basuki war die Arbeit im Labor immer sehr angenehm. An dieser Stelle möchte ich mich bei Isabell Jonas für ihre Unterstützung bei der Probenherstellung und Charakterisierung danken.

Den Kollegen am Positronenstrahl in München, insbesondere Dr. Christoph Hugenschmidt, Dipl.-Phys. Philip Pikart, Dr. Werner Egger, Dipl.-Phys. Luca Raveggi und Dipl.-Phys. Benjamin Löwe möchte dafür danken, dass ich bei ihnen und mit ihrer Unterstützung die für diese Arbeit relevanten Messungen durchführen konnte.

Für die gute Zusammenarbeit innerhalb des Schwerpunktprogramms möchte ich mich bei Dipl.-Ing. Juliane Bunk und Dr. Astrid Drechsler vom IPF Dresden und M.Sc. Sullivan Dias Borges Vianna vom MPIP Mainz bedanken.

Prof. Peter M. Budd und Dr. Nhamo Chaukura von der Universität Manchester danke für die gute Kooperation.

Bei Prof. Dr. Peter Müller-Buschbaum und Dipl.-Phys. Matthias Ruderer möchte ich mich für den regen wissenschaftlichen Austausch bedanken.

Für die Unterstützung in organisatorischen Angelegenheiten danke ich dem Team des Sekretariats ganz herzlich. Mein Dank gilt auch der Unterstützung

in allen technischen Angelegenheiten durch Dipl.-Ing. Stefan Rehders, Christoph Ochmann und Dipl.-Ing. Rainer Kloth.

Mein Dank gilt außerdem allen Kollegen der Arbeitsgruppe Materialverbunde sowie der Arbeitsgruppen Funktionale Nanomaterialien und Nanochemistry and Nanoengineering. Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Christina Pakula und Dipl.-Ing. Sören Kaps für die gute Zusammenarbeit und die dabei entstandene Freundschaft bedanken.

Bei meinen Eltern möchte ich mich dafür bedanken, dass sie mich bei der Promotion unterstützt haben und ich jederzeit auf sie zählen konnte. Meiner Freundin Friederike möchte ich für die Unterstützung während der Entstehung dieser Arbeit sehr danken.