



HOCHSCHULE RHEIN-MAIN
FACHBEREICH INGENIEURWISSENSCHAFTEN
STUDIENBEREICH PHYSIK

Untersuchung von Polymethylmethacrylat-Schichten mit metallfilmverstärkter Modenspektroskopie

Bachelorarbeit

zur Erlangung des akademischen Grades Bachelor of Science

vorgelegt am

Fachbereich Ingenieurwissenschaften im Studiengang Physikalische Technik
in Kooperation mit dem Max-Planck-Institut für Polymerforschung

Sommersemester 2010

Referent: Prof. Dr. rer.-nat. habil. Uwe Langbein
Korreferent: Dipl.-Ing. Bernhard Menges

von

Max Port
Alt Heddernheim 70
60439 Frankfurt am Main

10. Semester Physikalische Technik
151548

Mainz Juni 2010

Ich versichere, die vorliegende Arbeit selbstständig unter der Anleitung des Referenten und des Korreferenten durchgeführt und nur die angegebenen Referenzen und Hilfsmittel benutzt zu haben.

Mainz, den 22 Juni 2010

*„Die Oberflächen hat der Teufel erfunden“
(Wolfgang Pauli)*

Abstract

In this work the interfacial behaviour of polymethylmethacrylat films close to a silver interface was investigated. The polymer films were spincoated from toluene solution. The excitation of surface plasmon polaritons and metal enhanced leaky modes in Kretschmann configuration provided information about the optical constants of the film. The combination of both of these phenomena gave the possibility to distinguish between the interface and the volume properties of the film. The measured reflectivity spectra were evaluated with Fresnels relations in transfer matrix algorithms for multilayer systems. It has been ascertained that the surface plasmon mode detects a lower refractive index than the higher order leaky waveguide modes. This pointed towards a zone of lower polymer density at the metallic surface. Additional measurements of the annealing and diffusion behaviour of the used solvent indicated the formation of a polymer depletion layer near the interface. This depletion layer could explain the observed refractive index differences.

In dieser Arbeit wurde das Grenzflächenverhalten von Polymethylmethacrylat-Schichten an Silberoberflächen untersucht. Die Polymerfilme wurden dafür aus Toluollösung schleuderbeschichtet. Zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der Schichten wurden Oberflächenplasmonen und metallfilmverstärkte Leckmoden über eine Kretschmann Konfiguration angeregt und die Reflektivität der Schichten winkelabhängig aufgezeichnet. Die unterschiedliche Feldverteilung dieser Moden ermöglicht zwischen Grenzflächen- und Volumeneigenschaften der Schichten zu unterscheiden. Die Auswertung der Reflektivitätsspektren erfolgte über die Fresnel'schen Gleichungen mit Transfermatrix Algorithmen für Mehrschichtsysteme. Es wurde festgestellt, dass das Oberflächenplasmon einen niedrigeren Brechungsindex detektiert, als die hauptsächlich im Volumen geführten Leckwellenleitermoden. Das deutete auf eine Zone niedriger Polymerdichte an der Grenzfläche hin. Weitere Untersuchungen von Annealing- und Diffusionsprozessen im Polymer gaben Hinweise auf die Bildung einer Polymer-Verarmungszone nahe der Grenzfläche. Diese Verarmungszone könnte die beobachteten Differenzen in den Brechungsindizes erklären.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	7
2	Theoretische Grundlagen.....	8
2.1	Optik an Mehrschichtsystemen.....	8
2.1.1	Die 2×2-Transfer-Matrix eines Mehrschichtsystems.....	9
2.1.2	Geführte Wellen in Schichtsystemen.....	14
2.1.3	Oberflächenplasmon.....	15
2.2	Metallfilmverstärkte Leckmodenspektroskopie.....	20
2.3	Effektiv Medium Theorie.....	22
2.4	Diffusion in dünnen Polymerfilmen.....	25
2.5	Struktur von Polymeren.....	27
2.5.1	Molekulargewichtsverteilung.....	27
2.5.2	Polydispersion.....	28
2.5.3	Gyrationsradius.....	28
2.6	Polymere an Grenzflächen.....	30
3	Methoden und Material.....	32
3.1	Optischer Messaufbau.....	32
3.2	Dampfdruckkalibrierungsstrecke.....	33
3.3	Filmpräparation und Charakterisierung.....	34
3.3.1	Polymethylmethacrylat – PMMA.....	34
3.3.2	Beschichtungsanlage.....	35
3.3.3	Schleuder-Beschichten.....	35
3.3.4	Lösungspräparation.....	36
3.3.5	Filmherstellung.....	36
3.3.6	Profilometer.....	38
3.3.7	Kontaktwinkelmessung.....	39

3.3.8	Stabilität der Silberfilme	40
4	Experimentelle Ergebnisse	43
4.1	Grenzflächenverhalten von PMMA an Silberoberflächen	43
4.1.1	Analyse der Oberflächenstruktur	49
4.1.2	Hypothese der Verarmungszone	53
4.1.3	Berechnung der Polymerdichte an der Grenzfläche	54
4.2	Untersuchung der Filmdynamik	58
4.2.1	Annealing-Verhalten der PMMA-Schichten	58
4.2.2	Diskussion des Annealing Experiments	60
4.2.3	Diffusionsprozesse im Film	60
4.2.4	Zusammenfassung Diffusionsexperiment	70
4.2.5	Diskussion des Diffusionsexperiments	71
5	Zusammenfassung	72
6	Abbildungsverzeichnis	73
7	Tabellenverzeichnis	76
8	Literaturverzeichnis	77
9	Danksagung	80
10	Anhang	80

1 Einleitung

Viele moderne Anwendungen nutzen Polymere, die meistens chemisch verankert oder physisch an Oberflächen adsorbiert wurden. Sie werden zum Beispiel in der Elektronik als Fotolacke oder für Schutz- und Isolierschichten verwendet. Als Kleber kommen Polymere zum Einsatz und in der Stabilisierung von Kolloid-Suspensionen [1]. Im Zuge der Optimierung dieser Verbundwerkstoffe wird oft versucht die Dicke der funktionalen Schicht zu reduzieren, bei gleichzeitiger Verbesserung ihrer Eigenschaften, wie etwa der Homogenität, der Adhäsion an das Substrat oder der Stabilität.

In der Realisierung dieser Eigenschaften widersprechen sich diese Ziele häufig, und daher ist es von besonderem Interesse, die Faktoren, die Struktur und Dynamik von Polymerfilmen auf der Nanoebene beeinflussen, zu verstehen. Es wurde vielfach beobachtet, dass nahe einer Grenzfläche sich diese Polymer Eigenschaften deutlich von denen im Volumen unterscheiden. Die Abweichungen von den Volumeneigenschaften übertragen sich auch auf die dynamischen Eigenschaften eines Polymerfilms. Als Beispiel sei hier die Glasübergangstemperatur dünner Polymerfilme genannt, ein Problem, dem viel Aufmerksamkeit gewidmet wird [2-3].

Generell besteht das Problem darin, den molekularen Ursprung dieser Phänomene zu klären. Das könnte dazu beitragen wichtige Richtlinien für die Herstellung und Optimierung von Polymeren zu entwickeln.

Ausgangspunkte meiner Fragestellung waren, wie sich das in der Literatur beschriebene Grenzflächenverhalten bei PMMA (Polymethylmethacrylat) äußert und ob ich es mit der anvisierten optischen Messmethode erfassen und qualitativ beschreiben kann. Dazu wurden PMMA Dünnschichten im Bereich von 1 μm hergestellt, und auf ihre optischen Eigenschaften hin untersucht. Diese Eigenschaften wurden über die Reflektivität der hergestellten Proben ermittelt. Dabei wurde ausgenutzt, dass sich in den Polymerschichten diskrete Eigenfrequenzen anregen lassen, welche sich in im Spektrum einer winkelabhängigen Reflektivitätsmessung wiederfinden.

Die Auswertung dieser Reflektivitätsspektren war ein zentraler Aspekt für alle weiteren Überlegungen zur Beschreibung des Grenzflächenverhaltens von PMMA.

Nachfolgend werden zunächst die theoretischen Grundlagen des Themas erläutert und danach die notwendigen Methoden, Materialien und Geräte zur Herstellung und Charakterisierung der PMMA-Filme vorgestellt. Anschließend werden die experimentellen Erkenntnisse dargestellt und diskutiert. Die verschiedenen experimentellen Vorgehensweisen werden in einem abschließenden Fazit zusammengeführt.

2 Theoretische Grundlagen

Nachfolgend werden die für diese Arbeit wesentlichen Inhalte der Optik dünner Schichten beschrieben. Die Fresnel'schen Formeln in Verbindung mit Transfer-Matrix-Formalismen sind die zentrale Methode, zur theoretischen Beschreibung von Reflexions- und Transmissionseigenschaften beliebiger Mehrschichtsysteme. Aus ihnen gehen die verschiedenen Resonanzphänomene, wie geführte und quasi-geführte (engl. leaky), optische Wellen oder Oberflächenwellen hervor.

Des weiteren werden Grundlagen zur Beschreibung von Medien gelegt, die Mischungen aus mehreren Stoffen darstellen. Diese in der englischen Literatur als „effective medium theory“ bezeichneten Betrachtungen sind Näherungsrechnungen, die in bestimmten Grenzen gültig sind und zur Bestimmung von Volumenanteilen der Stoffgemische dienen. Danach wird der Fokus auf Diffusionsprozesse in dünnen Schichten gelegt und abschließend einige Kenngrößen von Polymeren erklärt.

2.1 Optik an Mehrschichtsystemen

Der didaktische Aufbau der Theorie orientiert sich an der Dissertation von R.P. Podgorsek [4]. Für eine ausführlichere Darstellung der optischen Eigenschaften von Mehrschichtsystemen sei an dieser Stelle von P. Yeh „Optical Waves in Layered Media“ (Wiley-Interscience, 1998) [5] sowie von W. Karthe und R. Müller „Integrierte Optik“ (Akad. Verlagsges. Geest & Portig, 1991) [6] empfohlen.

2.1.1 Die 2x2-Transfer-Matrix eines Mehrschichtsystems

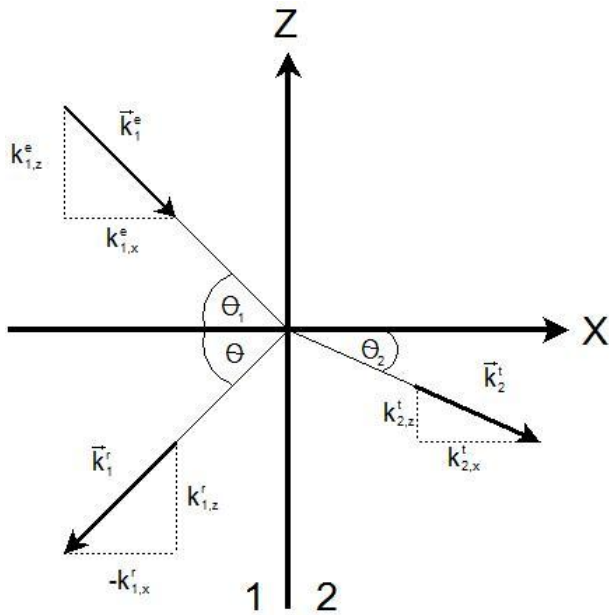


Abb. 1 Geometrie der Lichtbrechung an einer ebenen Grenzfläche bei $x=0$ nach Podgorsek [4]

Gegenstand der Betrachtung ist der Übergang einer ebenen, optischen Welle von einem Medium 1 in ein Medium 2 nach Abbildung 1. Dieser Übergang wird durch die Fresnel'schen Formeln beschrieben, welche die reflektierte bzw. transmittierte Feldamplitude mit der einfallenden Amplitude verknüpfen.

Betrachtet man gemäß Abb.1 eine unter dem Winkel θ_1 in das Medium 1 einfallende Welle, so gilt für die Normalkomponente des Wellenzahlvektors $\vec{k}$:

$$k_{x,1} = \sqrt{k_0^2 \tilde{n}^2 - k_{z,i}^2} = \sqrt{k_0^2 \tilde{n}^2 - k_0^2 N_{eff}^2} \quad (1)$$

mit $k_0 = 2\pi/\lambda$ (2) für den Betrag des Vakuumwellenvektors und

$\tilde{n} = n_1 + i\kappa_1$ (3) für den komplexen Brechungsindex des Mediums.

Für optisch transparente Medien ist $\kappa_1 \approx 0$ und der Brechungsindex entspricht dem Realanteil n_1 . Die Tangentialkomponente $k_{z,1}$ beziehungsweise der mit

$$N_{eff} = k_{z,1}/k_0 \quad (4)$$

definierte effektive Brechungsindex bleibt beim Übergang in das Nachbarmedium 2 erhalten (die Verwendung von N_{eff} ist üblicherweise ein Formalismus aus der Wellenleitertheorie, soll aber hier an dieser Stelle schon eingeführt werden)

Dies entspricht dem Snellsius'schen Brechungsgesetz:

$$k_{1,z} = n_1 k_0 \sin \theta_1 = n_2 k_0 \sin \theta_2 = k_{2,z} \Leftrightarrow n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2 = N_{\text{eff}} \quad (5)$$

Für die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten r_{12} bzw. t_{12} gilt dann, abhängig von der Polarisation:

$$r_{1,2}^{TE} = \frac{k_{1,x} - k_{2,x}}{k_{1,x} + k_{2,x}} \quad (6) \quad t_{1,2}^{TE} = \frac{2k_{1,x}}{k_{1,x} + k_{2,x}} \quad (7) \quad \text{Für TE polarisiertes Licht (s-Pol.)}$$

$$r_{1,2}^{TM} = \frac{n_2^2 k_{1,x} - n_1^2 k_{2,x}}{n_2^2 k_{1,x} + n_1^2 k_{2,x}} \quad (8) \quad t_{1,2}^{TM} = \frac{2n_1 n_2 k_{1,x}}{n_2^2 k_{1,x} + n_1^2 k_{2,x}} \quad (9) \quad \text{für TM polarisiertes Licht (p-Pol.)}$$

Die Beschreibung der Fresnel'schen Formeln über die k_x -Vektorkomponenten ist besonders vorteilhaft bei der Berechnung der Reflexions- oder Transmissionseigenschaften mit Computersimulationen, da bei vorgegebenem n bzw. N_{eff} nur die k_x -Vektoren der einzelnen Schichten gemäß den Gleichungen gelöst werden müssen, oder es können umgekehrt bei bekannten Reflexionseigenschaften des Schichtsystems die dazugehörigen n und d mit der Simulation angenähert werden. Eine Berechnung der jeweiligen Ausbreitungswinkel θ_i des Lichts durch das Schichtsystem ist nicht notwendig.

Ebenso ist die Darstellung über die Dielektrizitätskonstante $\tilde{\varepsilon}$ äquivalent, es gilt folgender Zusammenhang zwischen den beiden komplexen Größen $\tilde{\varepsilon}$ und $\tilde{n}$:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (10) \quad \text{mit} \quad \varepsilon' = n^2 - \kappa^2 \quad (11) \quad \text{und} \quad \varepsilon'' = 2n\kappa \quad (12)$$

umgekehrt gilt:

$$\tilde{n} = n + i\kappa \quad \text{mit} \quad n = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2} + \varepsilon'}{2}} \quad (13) \quad \text{und} \quad \kappa = \sqrt{\frac{\sqrt{\varepsilon''^2 + \varepsilon'^2} - \varepsilon'}{2}} \quad (14)$$

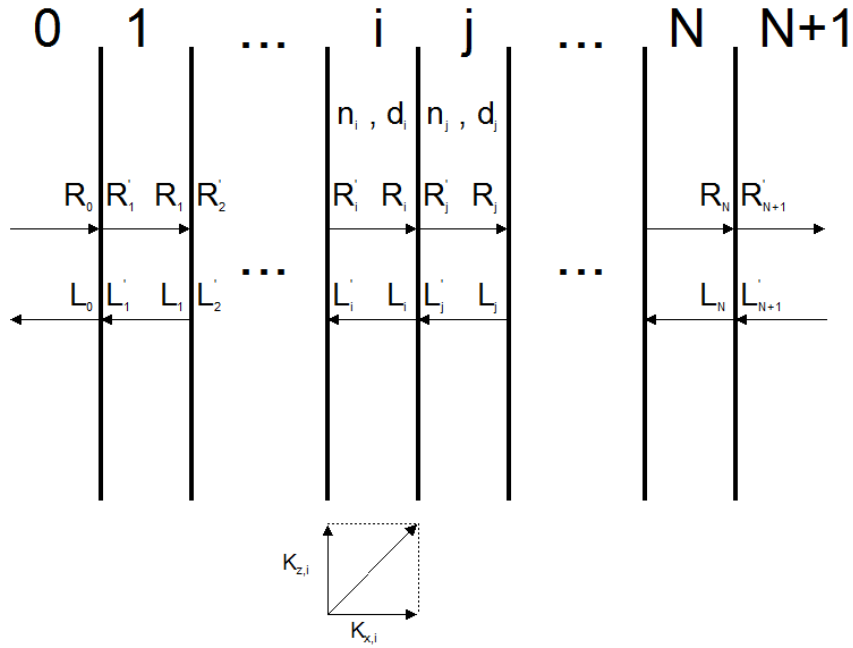


Abb. 2 Schema eines (N+2)-Schichtsystems, bestehend aus N Schichten und 2 Halbräumen 0 und N+1 nach Podgorsek [4]

Die Lösung einer stationären Wellengleichung für ein Schichtsystem gemäß Abb. 2 ist für jede Schicht eine Linearkombination aus in positiver und negativer x-Richtung laufender ebener Wellen:

$$E_i(x) = R_i e^{ik_{x,i}x} + L_i e^{-ik_{x,i}x} \quad (15)$$

R_i steht für die Amplituden der in positiver x-Richtung laufenden und L_i für die in negativer x-Richtung laufenden elektrischen Feldanteile. Der Feldvektor der TE-Welle steht senkrecht zur Einfallsebene und hat daher nur eine Komponente in y-Richtung. Die TM-Welle dagegen hat einen Feldvektor, der in der Einfallsebene liegt, und daher eine x- und z-Komponente besitzt. In Abb. 2 wurden die Teilwellen rechts einer Grenzfläche gestrichen (R' bzw. L') markiert. Ausgehend von den Stetigkeitsbedingungen an jeder Grenzfläche lässt sich eine lineare Abbildung herleiten, welche die Amplitudenvektoren links und rechts der Grenzfläche miteinander verknüpft:

$$\begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = \frac{1}{t_{ij}} \begin{bmatrix} 1 & r_{ij} \\ r_{ij} & 1 \end{bmatrix} \begin{pmatrix} R'_j \\ L'_j \end{pmatrix} = D_{ij} \begin{pmatrix} R'_j \\ L'_j \end{pmatrix} \quad (16)$$

D_{ij} bezeichnet die Matrix für den Übergang von Schicht i nach j, r_{ij} und t_{ij} die in Gleichungen (6)-(9) aufgeführten Fresnel-Koeffizienten. Die Amplitudenvektoren links und rechts innerhalb

einer Schicht i unterscheiden sich durch eine Laufphase, die durch die x -Komponente des Wellenzahlvektors und die Schichtdicke d_i festgelegt ist:

$$\phi_i = k_{i,x} d_i = k_0 \sqrt{\tilde{n}_i^2 - N_{eff}^2} \cdot d_i \quad (17)$$

Dies wird durch die Einführung einer weiteren Matrix P_i (Phasenmatrix) der jeweiligen Schicht i berücksichtigt:

$$\begin{pmatrix} R'_i \\ L'_i \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} e^{-i\phi_i} & 0 \\ 0 & e^{i\phi_i} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = P_i \begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} \quad (18)$$

Aus (16) und (18) folgt:

$$\begin{pmatrix} R'_i \\ L'_i \end{pmatrix} = P_i \begin{pmatrix} R_i \\ L_i \end{pmatrix} = P_i D_{ij} \begin{pmatrix} R'_j \\ L'_j \end{pmatrix} \quad (19)$$

nun lässt sich der Amplitudenvektor einer auf den Schichtstapel einfallenden Welle (linker Halbraum), mit dem Amplitudenvektor der ausfallenden Welle (rechter Halbraum), über eine Matrix $\mathbf{M}$ in Beziehung setzen:

$$\begin{pmatrix} R_0 \\ L_0 \end{pmatrix} = \mathbf{M} \cdot \begin{pmatrix} R'_{N+1} \\ L'_{N+1} \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} R'_{N+1} \\ L'_{N+1} \end{pmatrix} \quad (20)$$

Die gesamte (Transfer-)Matrix ist dann das Produkt der einzelnen Übergangs- und Phasenmatrizen:

$$\mathbf{M} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = D_{01} \prod_{i=1}^N P_i D_{i,i+1} \quad (21)$$

Für die Berechnung der Transmissions- und Reflexionskoeffizienten einer von links auf den Schichtstapel einfallende Welle mit der Amplitude R_0 setzt man die von rechts auftreffende Amplitude gleich Null $L_{N+1}=0$ und es ergibt sich zwischen dem linken und rechten Halbraum folgende Beziehung:

$$R_0 = M_{11} \cdot R'_{N+1} \quad (22) \quad \text{und} \quad L_0 = M_{21} \cdot R'_{N+1} \quad (23)$$

daraus folgt für die Reflektions- und Transmissionskoeffizienten:

$$r := \frac{L_0}{R_0} = \frac{M_{21}}{M_{11}} \quad (24)$$

$$t := \frac{R'_{N+1}}{R_0} = \frac{1}{M_{11}} \quad (25)$$

In der Praxis treten an Vielschichtsystemen häufig Resonanzphänomene im Reflektivitätsspektrum einer Schichtstruktur auf, wie beispielsweise die in dieser Arbeit genutzten Oberflächenplasmonen oder Leckwellen Resonanzen. Für die dem Experiment zugängliche Reflektivität R eines Schichtsystems lässt sich aus den Transfer Matrix Formalismen folgender Ausdruck gewinnen:

$$R = |r|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (26)$$

R hängt vom Einfallswinkel θ , der Wellenlänge λ_{Laser} , sowie von den optischen Parametern (n_i und d_i) der einzelnen Schichten ab. Durch die Anpassung des theoretischen Ausdrucks für R an den gemessenen Reflektivitätsverlauf lassen sich die Dicken und Brechungsindizes der Schichten als Parameter der besten Anpassung (engl. fit) bestimmen. Für diesen Vorgang wurde das am MPI-P entwickelte Programm WinSpall verwendet, das Grundlage der Datenauswertung im Zuge dieser Arbeit war.

2.1.2 Geführte Wellen in Schichtsystemen

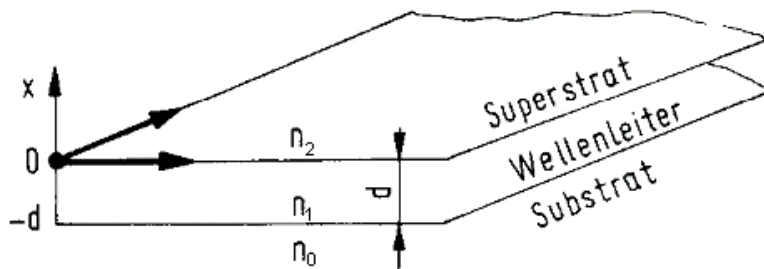


Abb. 3 Schichtwellenleiter mit Stufenförmigem Brechzahlprofil nach Karthe

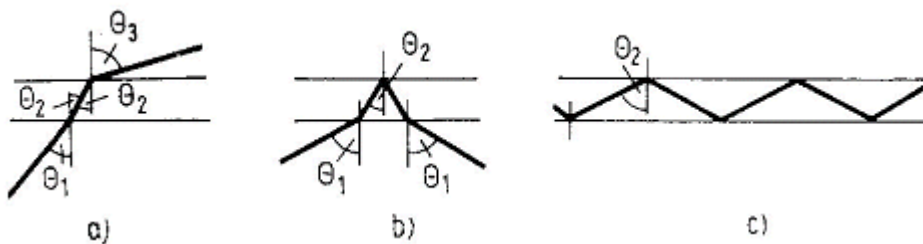


Abb. 4 Ausbreitung eines Lichtstrahls durch einen Schichtwellenleiter ($n_1 > n_0 > n_2$) nach Karthe a) freier Durchgang b) Totalreflexion an Übergang von Medium 1 nach 2 c) Wellenführung durch Totalreflexion

In einem Schichtsystem existiert eine geführte Welle als Lösung, wenn die zum Schichtsystem hinlaufenden Feldanteile verschwinden und die hinauslaufenden Felder exponentiell abfallen (siehe dazu auch Abb. 2). Setzt man in Gleichung (22) und (23), die zum Schichtsystem hinlaufenden Amplituden $R_0=L_{N+1}=0$ so gilt:

$$0 = M_{11} \cdot R'_{N+1} \quad (27)$$

$$L_0 = M_{21} \cdot R'_{N+1} \quad (28)$$

Mathematisch ist Wellenführung also nur möglich, wenn das Matrixelement M_{11} verschwindet. Es muss daher gelten:

$$M_{11} = 0 \quad (29)$$

Das kann als allgemeine Bedingung für Wellenführung in beliebigen Schichtsystemen aufgefasst werden. M_{11} ist bei gegebenem n und d nur eine Funktion von N_{eff} . Die Ausbreitungskonstanten β aller möglichen Moden im Schichtsystem lassen sich folglich aus den Nullstellen des Matrixelements mit:

$$\beta = k_z = k_0 \cdot N_{eff} \quad (30)$$

berechnen. Gleichung (30) stellt eine Eigenwertgleichung dar, deren Lösungen β (Eigenwerte) sich als Feldverteilung der Wellenfunktion ergeben.

2.1.3 Oberflächenplasmon

Optische Sensoren machen sich häufig das Phänomen der grenzflächen-gebundenen Oberflächenpolaritonen zunutze. Hierbei wird die Verschiebung des Resonanzminimums bei Brechungsindex Änderungen, oder sich bildenden Absorbatschichten, im angrenzenden Medium ausgenutzt [7-8]. In der integrierten Optik ist das Oberflächenplasmon (engl. surface plasmon resonance - SPR) bei der Charakterisierung dünner Schichten vorteilhaft [9].

Das Plasmon ist eine Oberflächenwelle, die sich entlang einer Metall-Dielektrikum Grenzfläche ausbreitet und in beiden Senkrechten zur dieser exponentiell abklingt. Die Resonanzbedingung für SPR kann aus den Relationen für Resonanz eines 3-Schicht-Systems abgeleitet werden, wenn man den Spezialfall einer verschwindenden Schichtdicke $d_1=0$ annimmt, und für d_2 ein Metall. Wie in gezeigt, liegt die Metall-Dielektrikum Grenzfläche in der YZ-Ebene bei $x=0$. Der Index 0 steht für das Dielektrikum und der Index 2 für das Metall.

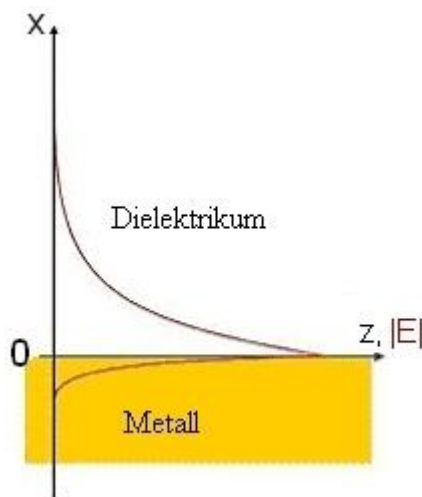


Abb. 5 Metall-Dielektrikum Grenzfläche mit eingezeichneten $|E|$ -Feldverläufen des Oberflächenplasmons.

Die Bedingung $M_{11}=0$ (siehe Gleichung (29)) ergibt zusammen mit $d_1=0$:

$$1 + r_{01}r_{12} = 0 \quad (31)$$

Setzt man nun die Reflektionskoeffizienten für TE Polarisation (6)-(7) ein folgt:

$$k_{0,x} + k_{2,x} = 0 \quad (32)$$

mit Gleichung (1) und der Stetigkeitsbedingung

$$k_{0,z} = k_{2,z} = \beta \quad (33)$$

kommt man zu folgendem Widerspruch:

$$\tilde{n}_0^2 = \tilde{n}_2^2 \quad (34)$$

was bedeutet, dass keine TE-polarisierte Oberflächenwelle existieren kann.

Für TM Polarisation erhält man dagegen:

$$\frac{k_{0,x}}{\tilde{n}_0^2} + \frac{k_{2,x}}{\tilde{n}_2^2} = 0 \quad (35)$$

Es existiert also eine Welle, die sich entlang der Grenzfläche ausbreitet. Einsetzen von $k_{0,x}$ und $k_{2,x}$ in Gleichung (1) ergibt die Dispersionsrelation des Oberflächenplasmons:

$$\beta = k_z = k_0 \sqrt{\frac{\tilde{n}_0^2 \tilde{n}_2^2}{\tilde{n}_0^2 + \tilde{n}_2^2}} \quad (36)$$

Es existiert also eine TM-polarisierte Welle, die sich entlang der Oberfläche ausbreiten kann. Man kann das sich so vorstellen, dass es an der Grenzfläche zwischen Metall und Dielektrikum zu kollektiven (resonanten) Oszillationen des quasi-freien Elektronengases (ein Oberflächenplasmon) im Metall kommen kann, wenn es eine elektrische Feldkomponente gibt, die senkrecht zur Oberfläche schwingt. Eine s-polarisierte (TE) Welle kann demnach das freie Elektronengas nicht zur Oszillation anregen, denn die elektrische Feldkomponente schwingt parallel zur Grenzfläche.

Weil der Brechungsindex des Metalls komplex ist, wird die Ausbreitungskonstante β der Welle auch komplex, was eine gedämpfte Ausbreitung zur Folge hat.

Hierbei bestimmt der Imaginärteil von β das Abklingverhalten der Welle entlang der Ausbreitungsrichtung. Die Abklinglänge ergibt sich aus dem Kehrwert von $\beta\{Re\}$.

Die Dämpfung der Welle normal zur Grenzfläche wird durch den entsprechenden k-Vektor des Mediums in x-Richtung festgelegt und ist mit $e^{-ik_x \cdot x}$ gegeben. Die Abklinglänge des evaneszenten Feldes bis auf den e^{-1} -Teil folgt daher aus:

$$\frac{1}{k_{0,x}} = \frac{1}{k_0 \sqrt{\frac{-\tilde{n}_0^4}{\tilde{n}_0^2 + \tilde{n}_2^2}}} \quad (37)$$

(äquivalent für $k_{2,x}$)

Typische Eindringtiefen des evaneszenten Feldes in die dielektrische Schicht ($n_0 \approx 1,5$) liegen zwischen 140-180nm. Die typischen Metallparameter, für die Anregung von Plasmonen am häufigsten verwendeten Metalle Gold (Au) und Silber (Ag), sind $\tilde{n}_{Au} = 0,19 + i \cdot 3,518$ und für $\tilde{n}_{Ag} = 0,06 + i \cdot 4,184$. Anhand dieser Werte sieht man, dass $n_2 \cong 0$ ist, und $n_0^2 < \kappa_2^2$ ist.

Die Ausbreitungskonstante β wird damit rein reell und die Welle kann sich nahezu ungedämpft ausbreiten. Für die obigen Metalle ist diese Überlegung annähernd erfüllt [10-11]. Mit dem reellen Brechungsindex des Dielektrikums ergibt sich der Realteil von β zu:

$$\beta\{\text{Re}\} \approx k_0 \sqrt{\frac{\tilde{n}_0^2 \cdot \tilde{n}_2^2}{\tilde{n}_0^2 + \tilde{n}_2^2}} > k_0 n_0 \quad (38)$$

Eine direkte Anregung des SPR ist demnach nicht möglich. Erst durch die Methode der frustrierten Totalreflektion über ein hochbrechendes Koppelprisma wird dies möglich. Es gibt zwei prinzipielle Anordnungen um eine Oberflächenwelle anzuregen: die Otto- und die Kretschmann-Konfiguration [12-13]. In beiden Anordnungen wird das Licht an der Unterseite eines Prismas vollständig reflektiert. Das dabei entstehende evaneszente Feld regt das Oberflächenplasmon an der gegenüberliegenden Seite einer metallischen Schicht an. Die tangentielle Komponente des k-Vektors muss dabei mit der Ausbreitungskonstanten des Oberflächenplasmons übereinstimmen.

Bei der Otto-Konfiguration wird hierzu eine beliebig dicke Metallschicht so nahe an die Unterseite eines Prismas gebracht, dass nur noch ein dünner Luftspalt zwischen Prisma und Metall bleibt. Dabei ist es wichtig, dass die Dicke der Luftschicht in der Größenordnung der Wellenlänge ist, damit das evaneszente Feld des totalreflektierten Lichts noch mit hinreichender Stärke an die Metalloberfläche gelangt und dort das Plasmon anregen kann.

Allerdings bereitet die definierte Einstellung des Luftspaltes im experimentellen Aufbau Schwierigkeiten. Vorteilhaft an dieser Anordnung ist, dass auf Volumenproben ein Oberflächenplasmon angeregt werden kann, was bei der Kretschmann-Konfiguration nicht möglich ist. Generell ist die Kretschmann-Konfiguration die gebräuchlichere Anwendung und diese wurde auch in der zugrunde liegenden Arbeit verwendet.

Hierbei wird auf ein Prisma oder ein Glassubstrat, welches dann mit Indexmatchöl an die Basis eines Prismas gepresst wird, ein circa 45-55nm dicker Metallfilm aufgebracht (gilt für Silber und Gold bei $\lambda=633\text{nm}$). Im Bereich der Totalreflexion wird dann an der Unterseite des Metallfilms die Oberflächenwelle angeregt. Die prinzipielle Anordnung der Kretschmann-Konfiguration ist in nachfolgender Abb. 6 dargestellt.

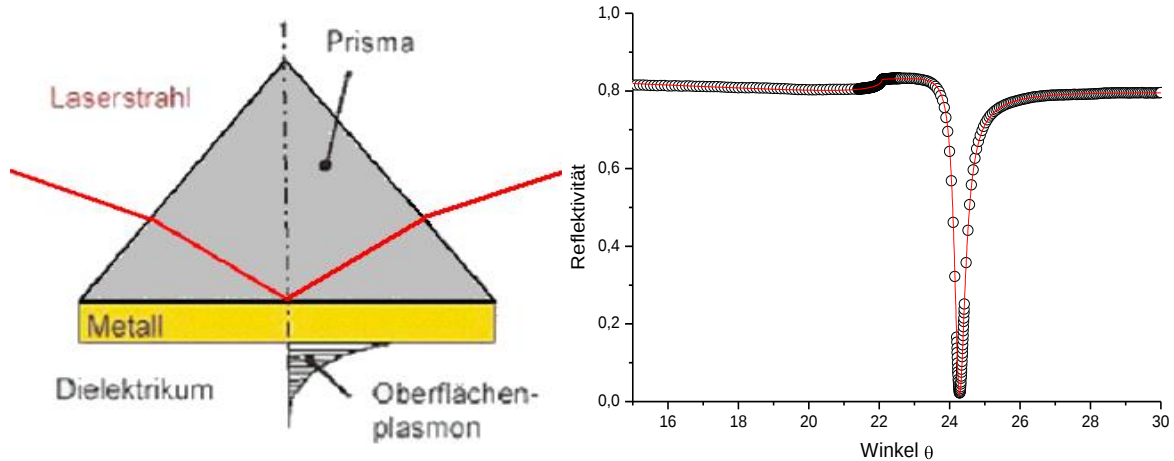


Abb. 6 Links: Prinzipskizze der Kretschmann-Konfiguration Rechts: Reflektivitätsspektrum einer gemessenen Silberschicht. Die theoretische Anpassung mit der Transfermatrix Methode (rot) ergibt $\tilde{n}_{Ag} = 0,096 + i \cdot 4,2$ und $d_{Ag}=52,4\text{nm}$

Die Anregung der Resonanz äußert sich in einem scharfen Einbruch der Reflektivität. Hier gibt das Licht der einfallenden Welle ihre Energie an die Oberflächenwelle ab.

(Abbildung rechts)

Wie bereits erwähnt, verschiebt sich das Resonanzminimum bei Änderung des Brechungsindex des angrenzenden Dielektrikums n_0 . Bereits geringe Verschiebungen von n_0 bewirken eine deutliche Änderung des Winkels. Dazu zeigt Abb. 7 einen simulierten Anstieg des Brechungsindex um $\Delta n=0,02$ in 0,005 Schritten. Steigende Indizes bewirken eine Verschiebung der Oberflächenplasmon Resonanz zu größeren Winkeln bzw. zu größeren Ausbreitungskonstanten β_r . Die Form der Resonanz in Tiefe und Halbwertsbreite bleibt dabei erhalten. Diese Verschiebung zu größeren Ausbreitungskonstanten folgt direkt aus Gleichung (38), die den Zusammenhang zwischen β_r und n_0 wiedergibt. Für die gebräuchlichen Metalle Silber und Gold, bei denen $n_0 \ll |n_2^2 + \kappa_2^2|$ ist [11, 14], ergibt sich eine lineare Anhängigkeit von β_r und n_0 und daher auch zwischen $\sin\theta$ und n_0 . Für kleine Änderungen gilt somit näherungsweise $d\theta \sim dn_0$. Das dynamische Verhalten von Brechungsindex Änderungen, beispielsweise bei der Beobachtung von Diffusionsprozessen im Film [15], lässt sich so unter Beobachtung eines festen, in der Flanke der Resonanz gelegenen Winkels θ_0 studieren (siehe Abb. 7).

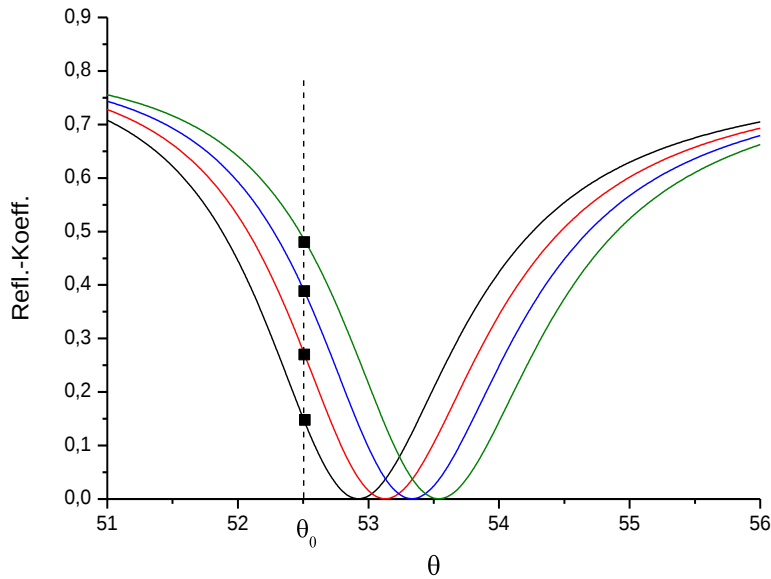


Abb. 7 Verschiebung des Resonanzwinkels bei Änderungen im Dielektrikum von jeweils $\Delta n_0 = +0,005$ nach Podgorsek [4]. Die Markierung zeigt den Anstieg der Reflektivität unter festem Beobachtungswinkel θ_0

Tab. 1 Schichtparameter für einen typischen Aufbau der untersuchten Proben, die Dicke von Schicht 3 wurde geringer als gewöhnlich gewählt, um die Verschiebung des Resonanzminimums bei Änderungen im Dielektrikum deutlich zu machen. Der Brechungsindex des Dielektrikums n_D steigt in 0,005 Stufen um 0,02 an und erzeugt eine SPR-Verschiebung gemäß Abb. 7

Schicht	Material	Dicke /nm	n	κ
Substrat	Prisma LaSF-9	∞	1,8449	0
Metall	Silber	54	0,0598	4,1837
Dielektrikum	PMMA	100	1,4879	0
Deckmedium	Luft	∞	1	0

Eine weitere Möglichkeit zur Beobachtung einer SPR oder Leckmoden Verschiebung ergibt sich mit der so genannten „Minimums-Verfolgung“. Hierbei wird mit einer 2-Punkt-Messung (links und rechts des Resonanzminimums, bei definiertem $\Delta\theta$) eine Parabel definiert. Diese Messung wird in festgelegten Zeitintervallen wiederholt (bis zu $\Delta t_{(\min)} \approx 5s$). Der Vorteil dieser Methode ist, dass die gemessene Resonanzverschiebung nicht mehr von den Intensitätsschwankungen des Lasers, sowie sich ändernder Dämpfungseigenschaften im Dielektrikum abhängt. Die Einkopplungseffizienz des SPR ist nur von den optischen Parametern des Metalles abhängig.

2.2 Metallfilmverstärkte Leckmodenspektroskopie

Ausbreitungsfähige Moden eines Lichtwellenleiters haben eine reelle Ausbreitungs-konstante β und die Wellenführung erfolgt, abgesehen von geringfügigen Absorptionsverlusten ungedämpft (siehe Abschnitt 2.1.2). In einigen speziellen Schichtkonfigurationen existieren Modentypen, bei denen sowohl Wellenführung als auch Abstrahlung auftritt, die Ausbreitungskonstante daher komplex ist. Dies ist der Fall wenn die Schichtdicke des Dielektrikums mit n_1 und d_1 größer wird als $\sim \lambda/2$. Es sei wie beim planaren Wellenleiter (Abb. 3) das System eine dielektrischen Schicht, die von zwei dielektrischen Halbräumen umgeben ist, wobei der Brechungsindex des Substrats n_0 nun größer ist, wie der des Umgebungsmediums:

$$n_0 > n_1 > n_2$$

In diesem System kann nun lediglich von n_1 zu n_2 Totalreflexion erfolgen. An der Grenzfläche zum Substrat tritt dagegen immer die normale Reflexion mit einem Phasensprung von π auf, und es wird Energie in das Substrat abgestrahlt. Damit treten auch ohne Absorption in den Medien Verluste auf, was eine komplexe Ausbreitungskonstante β zur Folge hat. Diese quasi geführten Moden bezeichnet man als Leckmoden oder Leckwellen. Zur Beobachtung von Leckwellen wird, wie in Abb. 8 dargestellt, Licht über das Substrat, ein hochbrechendes Prisma, eingestrahlt und die Reflektivität als Funktion des Einfallswinkels gemessen. An der Unterseite der dielektrischen Schicht wird das Licht totalreflektiert. Unter bestimmten Winkeln kommt es zur Resonanz und es bildet sich innerhalb der Schicht eine quasi-geführte Leckmode aus.

Dieser sogenannte Leckwellenleiter ist ein optischer Resonator, dessen Güte (Halbwertsbreite der Resonanzen) durch die auftretenden Verluste beeinflusst wird. Die größten Verluste treten am Übergang zwischen Dielektrikum und Prisma auf. Hier wird die Abstrahlung, das „Leck“ umso geringer, desto höher die Reflektivität an dieser Grenzfläche ist. Dies wird schon durch ein hochbrechendes Prisma erreicht, allerdings erhöht eine metallische Verspiegelung der Prismenbasis die Reflektivität noch wesentlich stärker. Dabei muss die Metallschicht semitransparent sein, um weiterhin eine Anregung der Moden durch das Koppelprisma zu ermöglichen. Ideal sind für Gold bzw. Silber Schichtdicken von etwa 50nm. Durch Einfügen der dünnen Metallschicht entspricht die Anordnung nun exakt der im vorherigen Abschnitt besprochenen Kretschmann-Konfiguration. Im TM-Reflexionsspektrum (Abb. 8, unten) erscheinen nun sowohl die Leckwellen (TM_1 - TM_x) als auch die Oberflächenplasmon Resonanz (TM_0). Dieses Spektrum, das in der englischen Literatur als „metal enhanced leaky Mode Spectrum“ bekannt ist, daher als metallfilmverstärktes

Leckwellenspektrum bezeichnet werden kann, enthält viele Informationen über das untersuchte Schichtsystem.

Die Form aller Resonanzen wird im Wesentlichen durch die optischen Parameter der Metallschicht bestimmt, wobei für die Leckmoden auch eine stärkere Abhängigkeit vom Imaginärteil des Brechungsindex der dielektrischen Schicht vorhanden ist. Die Winkelposition der SPR wird, wie bereits in Kapitel 2.1.3 angesprochen, hauptsächlich durch die Brechzahl des Dielektrikums bestimmt. Bei den Leckmoden hängt die Winkelposition und die Anzahl der auftretenden Resonanzen sowohl vom Brechungsindex als auch von der Dicke der dielektrischen Schicht ab.

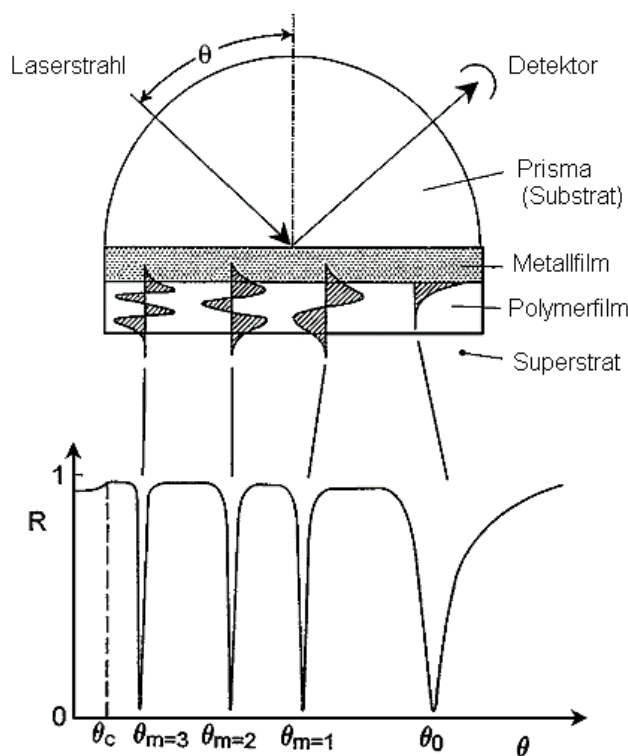


Abb. 8 Anregung eines Leckmodenspektrums nach Knoll, unten rechts SPR bei θ_0 gefolgt von den TM_1 - TM_3 Moden höherer Ordnung bei θ_1 - θ_3

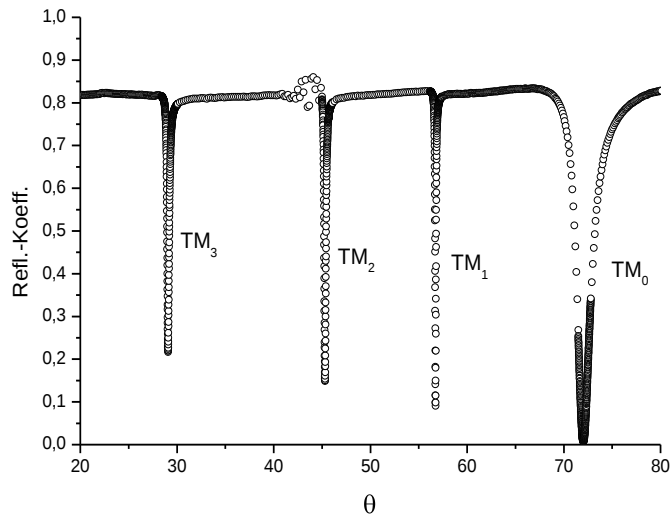


Abb. 9 Beispielhafte Darstellung eines gemessenen Leckmodenspektrums von PMMA auf Silberschicht und LaSF-9 Prisma; dass die Reflexion im Totalreflexionsbereich nicht auf 1 ansteigt, liegt an den Verlusten beim Eintritt des Lasers in das Prisma, diese müssen in der Simulation berücksichtigt werden.

2.3 Effektiv Medium Theorie

Die Reflexionsgesetze nach Fresnel und die Berechnung der Reflexion eines Schichtsystems mit den Transfermatrix Formalismen, setzen voraus, dass die einzelnen Schichten homogen sind. Im Falle von beispielsweise Diffusionsprozessen in bzw. durch eine Schicht ist diese eine Mischung von einer oder mehrerer Komponenten. Ebenso können Schichten eine Rauigkeit aufweisen (Mischung Schicht-Luft), die nicht vernachlässigt werden darf. Wenn die räumliche Dimension der Mischungsvorgänge deutlich geringer ist, als die Wellenlänge des einstrahlenden Lichts ($\leq \lambda / 10$), können solche Schichten weiter als homogen betrachtet werden [16], und die Eigenschaften der Schicht mit Effektiv Medium Modellen beschrieben werden [14, 16-17]. Die einfachste Effektiv Medium Theorie (EMT) folgt aus der Clausius-Mosotti-Gleichung [14, 17]:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha \quad (39)$$

Der Brechungsindex eines Volumens ist demnach mit der Polarisierbarkeit α eines Moleküls und der Anzahl von Molekülen pro Volumeneinheit N verknüpft. Für einen auf atomarer Ebene gemischten Stoff ergibt sich mit f_i als Volumenanteil des i -ten Materials und $\sum f_i = 1$.

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i \quad \text{bzw.} \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \sum_i f_i \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \quad (40)$$

Das ist die sogenannte Lorentz-Lorenz Relation.

Als Beispiel können ein- oder zweiatomige Gasmoleküle in der Luft, wie eine weitere Komponente mit der Polarisierbarkeit α_x und einer Teilchendichte von N_x betrachtet werden. Diese verursachen eine Brechungsindex Änderung Δn im Trägermaterial:

$$\frac{n^2 + \Delta n^2 - 1}{n^2 + \Delta n^2 + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} \sum_i N_i \alpha_i + \frac{1}{3\epsilon_0} N_x \alpha_x \quad (41)$$

Mit der Annahme das $\Delta n \ll n$ kann ein lineares Verhalten der Brechungsindex Änderung angenommen werden, was zu folgendem Ausdruck führt:

$$\Delta n \approx \frac{n^2 + 2}{6n} \frac{1}{3\epsilon_0} N_x \alpha_x \quad (42)$$

Als Nächstes wird in den Effektiv Medium Näherungsgleichungen angenommen, dass die verschiedenen Phasen nicht auf atomarer Ebene gemischt sind, sondern viel eher aus Regionen bestehen, die groß genug sind, um ihre eigenen optischen Eigenschaften zu besitzen. Dann ist die Annahme, Vakuum als Trägermaterial anzusehen nicht korrekt, stattdessen nimmt man nun für das (Festkörper) Trägermaterial n_H (für engl. Host) an, und Gleichung (40) wird zu:

$$\frac{n^2 - n_H^2}{n^2 + 2n_H^2} = f_a \frac{n_a^2 - n_H^2}{n_a^2 + 2n_H^2} + f_b \frac{n_b^2 - n_H^2}{n_b^2 + 2n_H^2} \quad (43)$$

Im Falle das b den kleineren Anteil stellt, sollte man $n_b^2 = n_a^2$ setzen, und in damit ergibt sich Gleichung (43) zu:

$$\frac{n^2 - n_a^2}{n^2 + 2n_a^2} = f_b \frac{n_b^2 - n_a^2}{n_b^2 + 2n_a^2} \quad (44)$$

Das ist die von Maxwell und Garnett entwickelte EMT. Sie gilt nur für kleine Volumenanteile f_b von Material b.

Ebenso kann sie keinen kritischen Grenzwert für einen Umschlag der Materialeigenschaften in Richtung einer der beiden Komponenten liefern. Ein Widerstand bleibt mit Maxwell-Garnett solange ein Widerstand, bis alle Teilchen durch Isolatoren ersetzt sind [16]. Wenn also f_a und f_b in derselben Größenordnung vorhanden sind, und es nicht klar ist ob a oder b das Trägermaterial ist, versagt die Maxwell-Garnet Theorie. Bruggemann entwickelte dazu einen entscheidenden (in sich widerspruchsfreien) Ansatz mit:

$$n_H^2 = n^2 \quad (45)$$

Damit reduziert sich vorherige Gleichung (44) zu:

$$0 = f_a \frac{n_a^2 - n^2}{n_a^2 + 2n^2} + f_b \frac{n_b^2 - n^2}{n_b^2 + 2n^2} \quad (46)$$

Obwohl sie zusammenhängen, beschreiben die Gleichungen der Maxwell-Garnet Annäherung eher eine Struktur, in der a vollständig von b umschlossen wird, während Bruggemann davon ausgeht, dass a und b, statistisch verteilt, das Trägermaterial formen [16].

2.4 Diffusion in dünnen Polymerfilmen

Wenn ein Polymerfilm einer Atmosphäre mit einer Lösungsmittel Konzentration c_0 ausgesetzt wird, beginnt dieses in den Film hinein zu diffundieren und bewirkt eine Veränderung der optischen Eigenschaften des Filmes wie z. B. des Brechungsindex. Die Veränderung des Brechungsindex $\Delta n(x,t)$ eines Polymerfilmes, hängt daher von der Konzentration des darin befindlichen Lösungsmittels $c(x,t)$ ab, und ist über die Lorentz-Lorenz [16] Beziehung miteinander verknüpft. Diese sagt aus, dass die Brechungsindex Verschiebung linear von der Molekülkonzentration abhängt, solange nur kleine Differenzen betrachtet werden (vgl. Hierzu auch Kapitel 2.2). Das Konzentrationsprofil $c(x,t)$ kann dann als mathematische Lösung des Diffusionsproblems für einen Film der Dicke d_f bestimmt werden.

Der Diffusionsprozess wird durch das 2. Fick'sche Gesetz beschrieben und kann aufgrund der Geometrie des (geschichteten) Systems, auf eine Dimension reduziert werden:

$$\frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c(x,t)}{\partial x^2} \quad (47)$$

Es handelt sich um eine partielle Differentialgleichung 2.Ordnung mit der Konstanten D für den Diffusionskoeffizienten und der Ortsvariablen x für die Tiefe im Film. Zur Lösung dieser Gleichung müssen Anfangs- und Randbedingungen definiert werden:

Anfangswertbedingungen

Wenn der Film der Lösungsmittel Atmosphäre ausgesetzt wird bei $t=0$, ist die Anfangswertbedingung für die Konzentration von Lösungsmittel im Film $c(x,0)=0$.

Randwertbedingungen

Für den vorliegenden Fall kann weiterhin der Metallfilm als Diffusionsbarriere angesehen werden. Daher ist der Gradient an der Metall-Polymer Grenzfläche ($x=d_f$) gleich Null:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \Big|_{x=d_f} = 0 \quad (48)$$

Des Weiteren ist an der Filmoberfläche ($x=0$) die Konzentration konstant und gleich der Konzentration der Lösungsmittelmoleküle c_0 in der Atmosphäre über der Probe:

$$c(0,t)=c_0$$

Lösungsansatz

Die Lösung dieses Diffusionsproblems ist gegeben durch die unendliche Summe komplementärer Fehlerfunktionen [15, 18]:

$$c(x,t) = c_0 \sum_{k=1}^{\infty} \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{2k-1}{2} \frac{d_f + x}{\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{2kd_f - x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (49)$$

Das Verhalten dieser Funktion ist Abb. 10 dargestellt, in der die Konzentration $c(x,t)$ über x , für verschiedene Zeiten t , aufgetragen wurde.

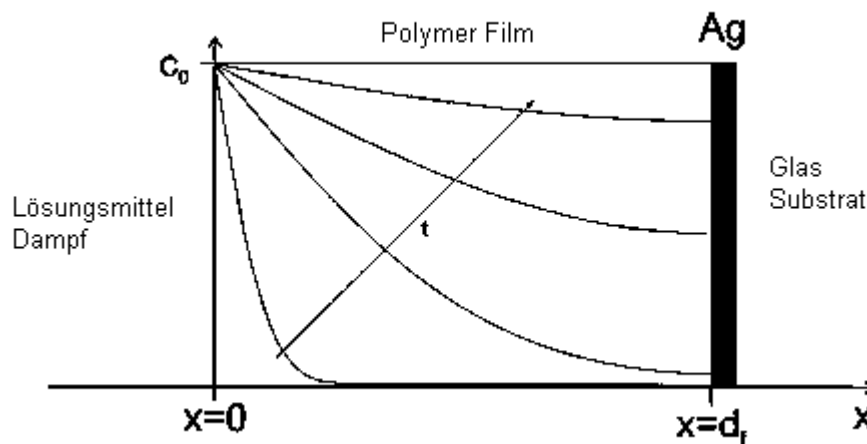


Abb. 10 Geometrie einer Polymer/Silber/Glas Mehrschicht Struktur mit zeitlicher Entwicklung des Diffusionsprofils $c(x,t)$ nach Podgorsek in Applied Physical Letters, 1998 [18]

Die Abhängigkeit des Brechungsindex von x und t ist also gegeben durch:

$$\Delta n(x,t) = \Delta n_{\infty} f(x,t) \quad (50)$$

Dabei beschreibt Δn_{∞} den Wert des Filmes von Δn in Sättigung. Daraus folgt, dass sich das Brechzahlprofil mit:

$$n(x,t) = n_f + \Delta n(x,t) = n_f + \Delta n_{\infty} f(x,t) \quad (51)$$

beschreiben lässt. n_f ist dabei der Ausgangswert des Brechungsindex des Polymerfilms vor Exposition an Lösungsmittel Dampf und $f(x,t)$ die in (49) definierte Funktion.

2.5 Struktur von Polymeren

Polymere formen sich durch Wiederholungen von gleichen oder unterschiedlichen Strukturelementen. Die Moleküle von denen diese Strukturelemente chemisch abgeleitet sind, heißen Monomere.

Beispiele

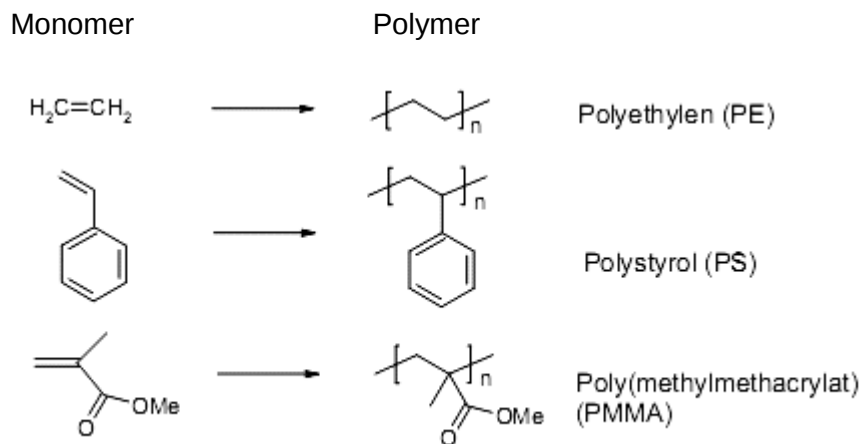


Abb. 11 Struktur von gängigen Polymeren nach Fuhrmann [19]

(OMe symbolisiert ein Sauerstoffatom mit einer angebundenen Methylgruppe)

Wie viele Monomereinheiten ein Polymer bilden, bestimmt den Polymerisationsgrad N . Bei niedrigem Polymerisationsgrad spricht man von einem Oligomer. Homopolymere sind aus gleichen, Copolymere aus verschiedenen Monomeren aufgebaute Polymere.

2.5.1 Molekulargewichtsverteilung

Je nach Synthetisierung haben Polymere eine bestimmte Molekulargewichtsverteilung. In einer Probe sind also immer unterschiedlich lange Ketten vorhanden.

Wenn man für ein Polymer mit Polymerisationsgrad i und Molekulargewicht M_i die relative Wahrscheinlichkeit (für M_i) mit p_i und die Stoffmenge mit n_i bezeichnet, gilt [19]:

$$n_i = \frac{p_i}{n} \quad n = \sum_{i=1}^N n_i \quad (52)$$

und für die Massen m_i der einzelnen Fraktionen

$$m_i = n_i M_i \quad (52)$$

Daraus ergeben sich zwei Möglichkeiten, das mittlere Molekulargewicht anzugeben:

Das Zahlenmittel (number average) – nach Stoffmenge der Fraktion

$$M_n = \frac{\sum_1^N n_i M_i}{\sum_1^N n_i} = \sum_1^N p_i M_i \quad (54)$$

Das Gewichtsmittel (weight average) – nach Gewichtsanteil der Fraktion

$$M_w = \frac{\sum_1^N m_i M_i}{\sum_1^N m_i} = \frac{\sum_1^N n_i M_i^2}{\sum_1^N n_i M_i} \quad (55)$$

2.5.2 Polydispersion

Der Polydispersionsindex P setzt diese Größen ins Verhältnis und ist ein Maß für die durchschnittliche Verteilung der Molekulargewichte in der Fraktion in Bezug auf ein bestimmtes Molekulargewicht M_i .

$$P = \frac{M_w}{M_n} \quad (56)$$

Sie ist immer größer oder gleich 1. Je höher der Wert, desto breiter streut die durchschnittliche Gewichtsverteilung um das betrachtete Molekulargewicht M_i .

2.5.3 Gyrationradius

Eine weitere wichtige Größe ist der Trägheits- oder Gyrationradius eines Polymers. Dazu wird angenommen, dass im Prinzip ein Polymer bestimmter Konformation aus Massenpunkten besteht (den Atomen oder simpler, den Monomeren), die alle einen gewissen Abstand vom Schwerpunkt des Systems besitzen. Bei Bewegungen um diesen Schwerpunkt ist die wichtigste Größe das Trägheitsmoment.

Dieses erhält man durch die Vereinigung aller Massen in einer Kugelschale mit Radius r . Mathematisch ausgedrückt ist der Gyrationradius also proportional zum mittleren quadratischen Abstand der Monomere:

$$r_G = \sqrt{\frac{1}{2N^2} \sum_{ij} (r_i - r_j)^2} \quad (58)$$

In dieser Definition stecken allerdings einige Annahmen, die

wichtige Details vernachlässigen wie z.B. die Möglichkeiten frei rotierbarer Ketten mit bzw. ohne feste Bindungswinkel, Ketten mit eingeschränkter Rotation, Persistenzkettenmodell u. a. Deren Erklärung würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, daher sei an dieser Stelle auf weiterführende Literatur verweisen [20]. Es war für die vorliegende Arbeit ausreichend, eine Definition nach Singh et al. zu verwenden [21], die diese Details berücksichtigt. Es folgt für den Gyrationradius von PMMA:

$$r_G = \sqrt{\frac{C_\infty \cdot M_w \cdot l^2}{6 \cdot M_0}} \quad (59)$$

$C_\infty = 9,1$ (oder 8,65) charakteristische Kenngröße für PMMA nach Bandrup (Singh)

$l = 0,154 \text{ nm}$ durchschnittliche C-C Bindungslänge zwischen Monomeren

$M_0 = 100,117 \text{ g/mol}$ Molgewicht der Monomere

Daraus ergibt sich für die untersuchten Polymere folgender Zusammenhang:

Tab. 2 Klassifizierung der Molekülgrößen nach Gyrationradien nach Singh [21]. Die untersuchten Molekulargewichte sind in fett markierter Schrift

PMMA Nr.	M_w / [g/mol]	r_{gyration} /nm	
20	1100000	19,4	Groß
19	850000	17,0	
18	655000	15,0	
17	590000	14,2	
16	380000	11,4	
15	253000	9,3	
14	199000	8,2	
13	126000	6,6	
12	86300	5,4	Mittel
11	65000	4,7	
10	40300	3,7	
9	23200	2,8	
8	14000	2,2	
7	12500	2,1	
6	6270	1,5	Klein
5	4200	1,2	
4	2460	0,9	
3	1900	0,8	
2	831	0,5	
1	450	0,4	

2.6 Polymere an Grenzflächen

Es soll ein kurzer Einblick in den Stand der Forschung zum Verhalten von Polymeren an Grenzflächen gegeben werden. De Gennes war einer der Ersten, die die Anwesenheit eines „Depletion Layers“ an der Grenzfläche zwischen einer Polymerkette und einem auf das Polymer abstoßend wirkenden Festkörper postulierte [22]. Er unterschied prinzipiell zwischen den beiden Zuständen „Adsorption“ und „Depletion Layer“. Erstes tritt auf, wenn die Oberfläche das Polymer stärker anzieht als das Lösungsmittel und im zweiten Fall lagert sich das Lösungsmittel vorzugsweise an der Oberfläche an. Es kommt zu einem abstoßenden Verhalten der Oberfläche und den Ketten und es formt sich eine grenzflächennahe Verarmungszone (engl. depletion layer), in der wenig Polymere anzutreffen sind [23].



Abb. 12 Depletion Layer nahe einer Grenzschicht nach de Gennes

Einen weiteren Aspekt im Verständnis um Polymere formulierte R.G. Horn, mit den Untersuchungen um die kurzreichweitigen Wechselwirkungen der Grenzfläche. Er formulierte einen „Pinning-effect“, der besagt, dass die Kettenmobilität aufgrund von Schlaufenbildung und „Verknotung“, der Polymere nahe der Festkörperoberfläche stark eingeschränkt ist. Diese Einschränkung, der möglichen Freiheitsgrade eines Polymers, erstreckt sich demnach, bis zu 3 Gyrationsradien weit in das Filmvolumen hinein [24].

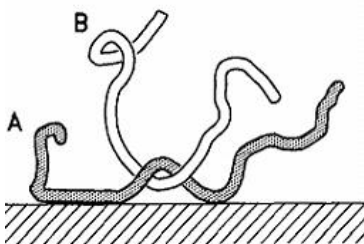


Abb. 13 Schematische Darstellung des Pinning-Effects nach Horn

Die neuesten Untersuchungen der Kettenkonformation an der Interphase stützen sich auf Computersimulationen. Mit Monte-Carlo Modellen kann das Verhalten einzelner Polymerstränge an einer flachen Oberfläche studiert werden. Baschnagel et al. haben dabei simulieren können wie es zu einem konstanten Phasenübergang zwischen einem vollständig adsorbierten, nahezu 2 dimensional Polymer, und einer vollständig desorbierten Kette

kommen könnte [25]. Darauf aufbauend konnten Sie erstmals kritische Grenzwerte für diesen Phasenübergang definieren. Diese Grenzwerte hängen stark von dem Zusammenspiel zwischen den Wechselwirkungen Polymer-Lösungsmittel und Polymer-Grenzfläche sowie dem Wechselspiel von Lösungsmittel und Grenzfläche ab. Überwiegt Ersteres, so lagert sich das Polymer nicht an der Grenzfläche ab, es kommt im Idealfall zur „random-coil“ oder zu so genannten „brushes“ und „mushrooms“ [23], wenn nur ein Teil der Kette adsorbiert.

Nehmen die Wechselwirkungen zwischen Kette und Oberfläche zu, steigt die Anzahl der Monomere, die an der Grenzfläche anhaften. Bei diesem Phasenübergang verliert das Polymer seine Freiheitsgrade, im Zuge dessen es auch zu einer Veränderung seiner intrinsischen Eigenschaften kommt.

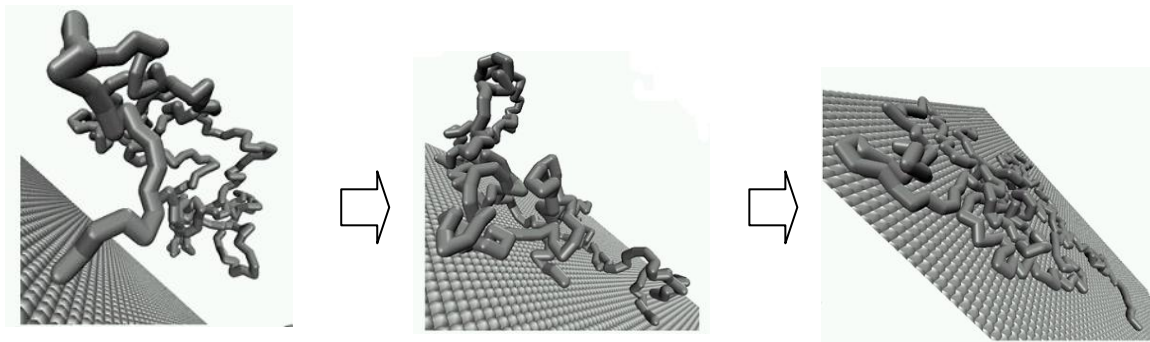


Abb. 14 Simulation eine Polymerkette nach Baschnagel: a) schwache Wechselwirkung zwischen Polymer und Grenzfläche: Es formt sich ein Depletion Layer wie von De Gennes postuliert. b) Anziehung und Abstoßung halten sich die Waage, die Kette ist teilweise adsorbiert, es kommt zu Schlaufenbildung nach Horn. c) Die Anziehungskräfte an die Oberfläche sind sehr stark, das Polymer geht in eine flache, 2-dimensionale Anordnung über.

3 Methoden und Material

Die nachfolgend aufgelisteten Geräte wurden zur Herstellung oder Charakterisierung der Polymerfilme verwendet. Es wird ein kurzer Überblick zu den Methoden der Filmpräparation und den Funktionsweisen der verwendeten Geräte gegeben.

3.1 Optischer Messaufbau

Der optische Messaufbau (engl. Setup) besteht aus einer linear polarisierten Laserlichtquelle 1) (He-Ne-Laser, $\lambda=632,8\text{nm}$, $I=10\text{mW}$), deren Licht auf eine Probe fällt und an dieser Reflektiert wird. Die Reflektierte Lichtintensität fällt auf einen Si-Photodetektor und wird dort in ein Spannungssignal umgewandelt und über einen Verstärker am PC aufgezeichnet.

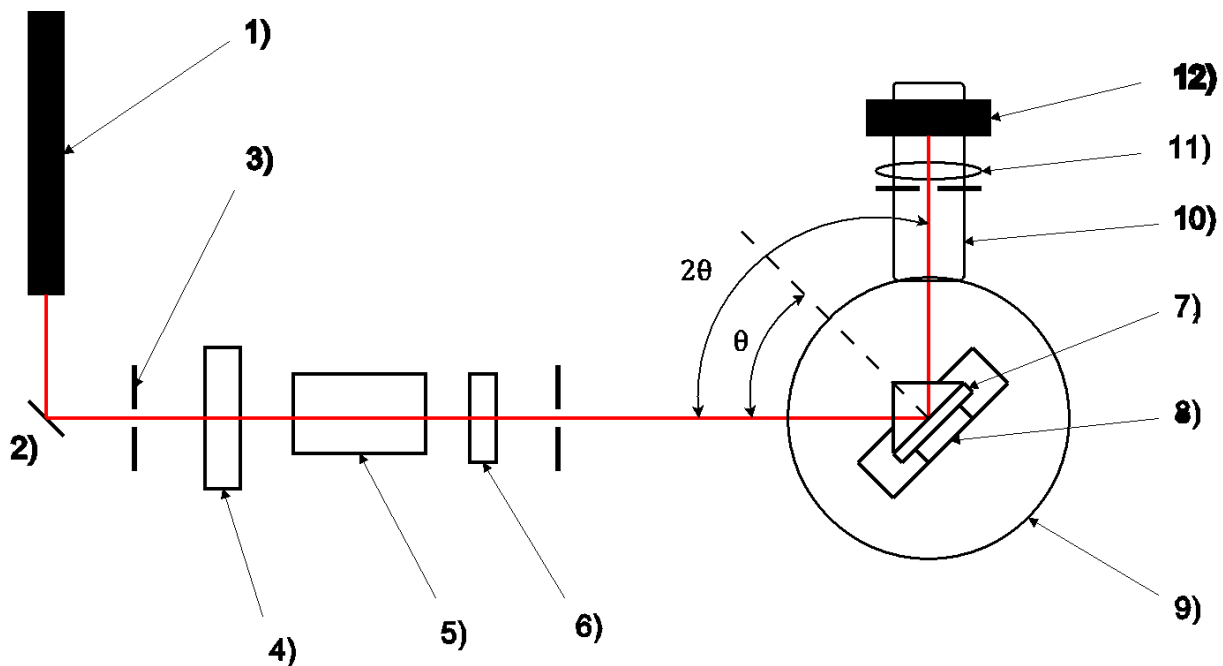


Abb. 15 Schematische Aufbau der Messanordnung für die metallfilmverstärkte Leckmodenspektroskopie

Der Laserstrahl wird über einen Umlenkspiegel 2), auf eine erste Irisblende 3), hinter der ein „Chopper“ 4) montiert ist, geworfen. Der Chopper moduliert das Laserlicht periodisch (935Hz), um das vom Laser kommende Licht vom Umgebungslicht als Detektorsignal unterscheidbar zu machen. Dafür sind Detektor und Chopper über einem Lock-in-Verstärker zum Signalabgleich verbunden. Dieser schickt dann die Messsignale an einen PC. Danach läuft der Strahl durch einen Fresnel-Rhombus 5), der die Polarisation des Lichts drehen kann. Hier wird er in Kombination mit nachfolgendem Glan-Thompson-Prisma 6) verwendet, um die Intensität des Laserstrahls zu regulieren. Die Intensität wird typischerweise so

eingestellt, dass 100mV Detektorsignal, 100% reflektierten Lichts entsprechen ($R_p=1,0$). Die Einstellung der Polarisationsart wird am Glan-Thompson-Prisma vorgenommen. Für die Anregung von Oberflächen Plasmonen ist es so ausgerichtet, dass in Bezug auf die Einfallsebene (Prismenbasis) nur p-polarisiertes (TM) Licht transmittiert.

Die Irisblende danach dient der Strahlreinigung sowie der Justage des Nullwinkels (Rückreflex bei $\theta=45^\circ$).

Der Laserstrahl fällt danach auf die Probe 7), die mit dem Koppelprisma auf einem Halter mit 4 Freiheitsgraden (X, Y, Z, ϕ) montiert ist 8). Dieser ist auf einem 2-Kreis-Goniometer 9) mit einer Winkelauflösung von $\Delta\theta=0,005^\circ$ befestigt. Die Motorsteuerung erfolgt über eine RS232-Schnittstelle vom PC aus (Software: Wasplas, MPIP Entwicklung).

Der Detektorarm 10) sitzt ebenfalls auf dem 2-Kreis-Goniometer. Gemäß der Geometrie muss sich der Detektorarm mit 2θ bewegen, wenn die Probe um θ gedreht wird. Vor dem Detektor 12) befindet sich eine weitere Irisblende zur Strahlglättung und Justage sowie eine Sammellinse 11) ($f=80\text{mm}$), die das im Prisma reflektierte Licht auf den Detektor fokussiert.

3.2 Dampfdruckkalibrierungsstrecke

Dieses Gerät ist eine Entwicklung von M. Toda im Rahmen seiner Tätigkeiten am MPI-P und wurde mir aus dem Bestand des Instituts gestellt. Es dient der Versorgung einer Probenzelle mit einem definierten Konzentrationsgehalt an Lösungsmittel pro Volumeneinheit und Zeit. Sie wurde für die Diffusionsexperimente an PMMA Filmen benötigt (Kapitel 4.2.3).

Das Funktionsprinzip beruht auf der Herstellung einer gesättigten Lösungsmittel Atmosphäre mit der Sättigungsdampfdruck Methode. Hierbei wird das gewünschte Lösungsmittel erhitzt (Saturator), sodass es verdampft, um dann in eine gekühlte Kammer (water pump) weitergeleitet zu werden. Dort kondensiert alles Lösungsmittel aus, was die Trägeratmosphäre N_2 bei diesen Bedingungen nicht mehr aufnehmen kann. Der in die Mix-chamber weitergeleitete Dampf ist nun gesättigt, und trägt eine definierte Menge an Lösungsmittel pro Volumeneinheit. In der Mix-chamber wird dieser dann mit reinem N_2 bis zur gewünschten Konzentration gemischt. So war es möglich bei den Diffusionsvorgängen die Ausgangskonzentration exakt zu kennen, sowie reproduzierbare Bedingungen zu haben.

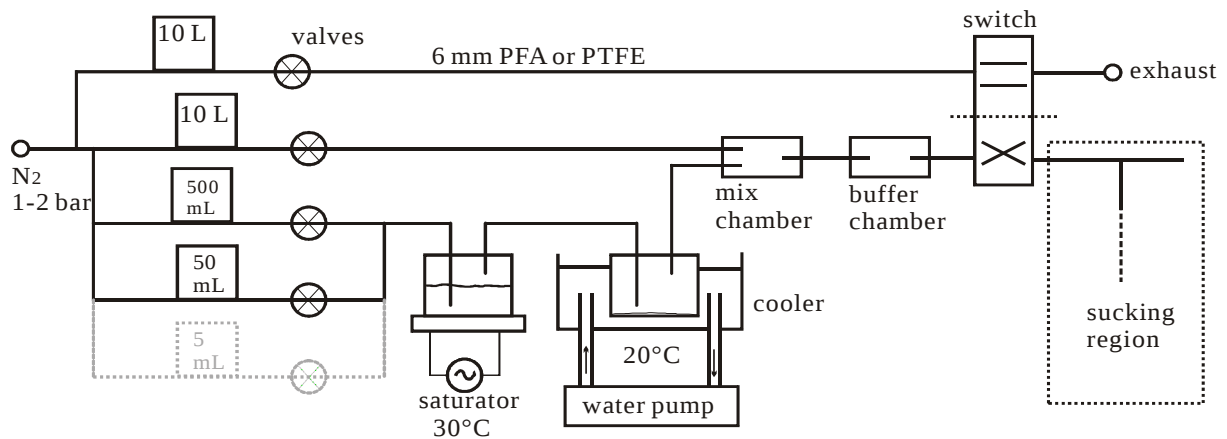


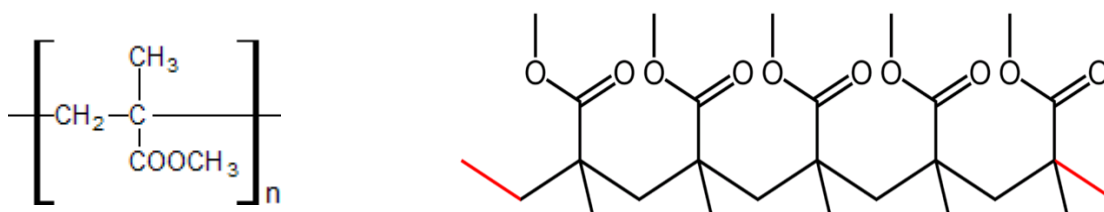
Abb. 16 Funktionsprinzip und Aufbau der MFC-gesteuerten Verdampfungsanlage von M.Toda [26]. Die Kästchen mit den Volumenangaben sind MFCs, die „sucking region“ wurde bei den Messvorhaben nicht benötigt, d. h. die Messzelle mit den Proben wurden direkt nach dem „Switch“ angeschlossen.

3.3 Filmpräparation und Charakterisierung

3.3.1 Polymethylmethacrylat – PMMA

Polymethylmethacrylat besser bekannt als Acryl- oder Plexiglas[®], ist ein harter, biegsamer und glasartiger Kunststoff, der industriell durch radikalische Polymerisation gewonnen wird. Es handelt sich um einen Thermoplast, der beim Heizen über seine Glasstemperatur T_g in einen gummiartigen Zustand übergeht und verformbar wird. Es ist optisch nahezu vollständig Transparent sowie Witterungs- und UV-beständig. Daher wird in es vielen Bereichen der Fahr- und Flugzeugindustrie wegen seiner optischen Eigenschaften und des gegenüber Glas geringen Gewichtes verwendet. Aus diesem Grund findet es auch in der Bau- und Elektroindustrie Verwendung. In der Optik wird es vielfach zur Herstellung von Mikrooptiken (Linsen, Prismen, etc.) benutzt. In der Mikrostrukturierungs- und Halbleiterindustrie kommt es als Isolator oder Resist zum Einsatz. Gerade im zuletzt genannten Bereich werden immer dünnere Schichten realisiert, weswegen hier die genaue Kenntnis der Eigenschaften solcher Schichten entscheidend ist.

Lewis-Schreibweise und vereinfachte Strichdarstellung von Polymethylmethacrylat (PMMA):



Summenformel	:	$[\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)(\text{CO}_2\text{CH}_3)]_n$
Molekulargewicht Monomer	:	100,117 g/mol
Glasübergangstemperatur	:	378 K
Dichte bei 298K	:	1,188 g/cm
Löslichkeit	:	Toluol, THF, Aceton, Chloroform, MEK
n_{Volumen} bei $\lambda=632,8\text{nm}$	:	1.489

Alle Angaben aus Brandrup „Handbook of Polymers“ [27]

3.3.2 Beschichtungsanlage

Die verwendete Anlage ist eine Edwards FL400-Auto306 Cryo zur physikalischen Gasphasenabscheidung (engl. physical vapour deposition - PVD) von Metallen. Durch Verdampfung und anschließender Kondensation des Ausgangsstoffes auf dem Substrat wird eine dünne Metallschicht aufgebracht. Die entstehende Schichtdicke wird über einen Schwingquarz gemessen. Dieser wird über einen externen Erreger zum Schwingen gebracht. Die sich ablagernden Metalle verschieben die Resonanzfrequenz des Kristalls und lassen so Rückschlüsse über die Dicke der kondensierten Schicht zu. Die verwendete Anlage hat als Besonderheit drei Schmelztiegel, was Legierungen oder 2 Schichtsysteme von metallischen Oberflächen möglich macht. Nachteilig war, dass eine Substratheizung an dem Gerät fehlte, daher war eine gezielte Beeinflussung der Schichteigenschaften nach dem Thornton-Modell [28] nicht möglich.

3.3.3 Schleuder-Beschichten

Beim Schleuder-Beschichten, gebräuchlicher ist die englische Bezeichnung spin-coating, wird der zu beschichtende Träger auf einem Drehteller fixiert. Auf den Träger wird eine Lösung aufgebracht, die sich durch drehen des Tellers gleichmäßig verteilt. Wenn das Lösemittel verdampft, bildet sich ein fester Film. Durch die Wahl von Molekulargewicht, Lösungskonzentration, Rotations-Geschwindigkeit und -Dauer lassen sich unterschiedliche Schichtdicken herstellen. Spin coating eignet sich für die Herstellung von Filmen sehr geringer bis mittlerer Dicke ($\approx 100\text{nm}$ bis $\approx 10\ \mu\text{m}$), da bei zu hoher Lösungskonzentration eine gleichmäßige Verteilung der Lösung auf der Unterlage nicht mehr möglich ist [29-30].

3.3.4 Lösungspräparation

Von den vorhandenen PMMA Sorten (versch. Molekulargewichte) wurden immer 10% Stammlösungen angesetzt (Massenanteile, siehe Formel unten), die dann gegebenenfalls verdünnt wurden. Das in fester Form vorliegende PMMA wurde unter konstantem Rühren für 4-6 Std. in Toluol gelöst. Danach wurden die Lösungen gefiltert (0,2µm Filter) und für 2min im Ultraschallbad entgast. Die Formel zur Berechnung der Konzentration von PMMA c_{PMMA} in Lösung ergibt sich aus:

$$c_{PMMA} = \frac{m_{PMMA}}{m_{PMMA} + m_{Toluol}}$$

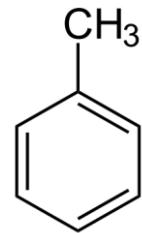


Abb. 17 Strukturformel Lösungsmittel Toluol

Toluol ist ein unpolares Lösungsmittel. Es kann PMMA aufgrund der Tatsache lösen, dass es eine Methylgruppe besitzt, die mit dem einfach gebundenen Sauerstoffatoms der Estergruppe des PMMAs eine Wasserstoffbrückenbindung eingehen kann (siehe dazu Abschnitt 3.3.1). Die dabei entstehende Wechselwirkung zwischen PMMA und Toluol in Bezug auf die C-H...O –Interaktionen ist eine Schwache Bindung (< 17 kJ/mol) [31].

3.3.5 Filmherstellung

Ausgangspunkt der Schichtpräparation ist ein auf 25x25mm zugeschnittenes Substrat aus N-LaSF9-Glas, der Firma Schott GmbH, das sich durch einen hohen Brechungsindex ($n=1,845$ bei $\lambda=633\text{nm}$) auszeichnet [32]. Für die Prismenkopplung wird dasselbe Glas verwendet, die Gläser werden dann mit Index-Match Öl auf die Basis des Prismas gelegt. Teilweise wurden auch Prismen direkt als Ausgangs-Substrat verwendet.

Zuerst werden die Gläser mit Spülmittel vorgereinigt und im Anschluss mit deionisiertem Wasser aus einer Millipore® - Milli-Q Gradient A10 Reinstwasseranlage gespült. Danach kommen die Substrate in eine 2% Hellmanex® Lösung, ein laugenhaltiges Reinigungsmittel auf KOH-Basis, und werden für 15min im Ultraschallbad bei 55°C gereinigt. Darauf erfolgt eine weitere Spülung mit DI-Wasser. Anschließend werden die Substrate bis zur Weiterbehandlung in Ethanol gelagert. Vor dem Aufdampfprozess werden die Gläser mit Stickstoff trocken geblasen.

Für das anschließende Aufbringen der Metallschicht wurden die Substrate in die Edwards Vakuumbeschichtungsanlage gebracht. Nach dem Evakuieren der Probenkammer bis $5 \cdot 10^{-6}$ mbar, wurden die Gläser mit 54nm Silber (bzw. 48nm Gold) mit einem Feingrad von 999,99 ‰ beschichtet. Die Aufdampftrate wurde nach Rothenhäuser niedrig gehalten um eine möglichst hohe Güte des Resonators zu erzielen [33]. Eigene Untersuchungen zeigten, dass sich bei höheren Aufdampfraten die Oberflächenrauigkeit der Silberschichten nicht signifikant ändert, aber die Dämpfung des Resonators erhöht wird. Das könnte auf höhere eine höhere Defektrate im Filmvolumen hindeuten, sollte aber nicht Gegenstand weiterer Untersuchungen sein.

Ein Substrat pro PVD-Durchgang (es konnten i. d. R. sechs bis acht Gläser gleichzeitig beschichtet werden) wurde als Referenzwert für die Silberschicht mit SPR charakterisiert. Die Dicke der Metallschicht wurde dazu auch mit dem Profilometer bestimmt, um den Wertebereich der Simulationsparameter einzugrenzen.

Nach der PVD wurden die anderen Gläser direkt im Anschluss mit den PMMA-Lösungen im Spin-coater beschichtet. Die hergestellten Schichten waren dabei in der Regel zwischen 0,8 und 1,5 µm dick. Dann wurden die PMMA-Filme zum Trocken im Ofen bei 130°C und Grob-Vakuum ($1 \cdot 10^{-3}$ Bar) für 20Std. ausgeheizt (engl. annealing). Dabei verdampft das im Film enthaltene Restlösungsmittel (T_{sp} (Toluol)=111°C) und eine Überschreitung der Glasübergangstemperatur (T_g (PMMA)=106°C) sorgt dafür, dass sich beim Herstellungsprozess gebildete Inhomogenitäten im Film reduzieren. Eine Prinzipskizze der fertigen Probe ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.

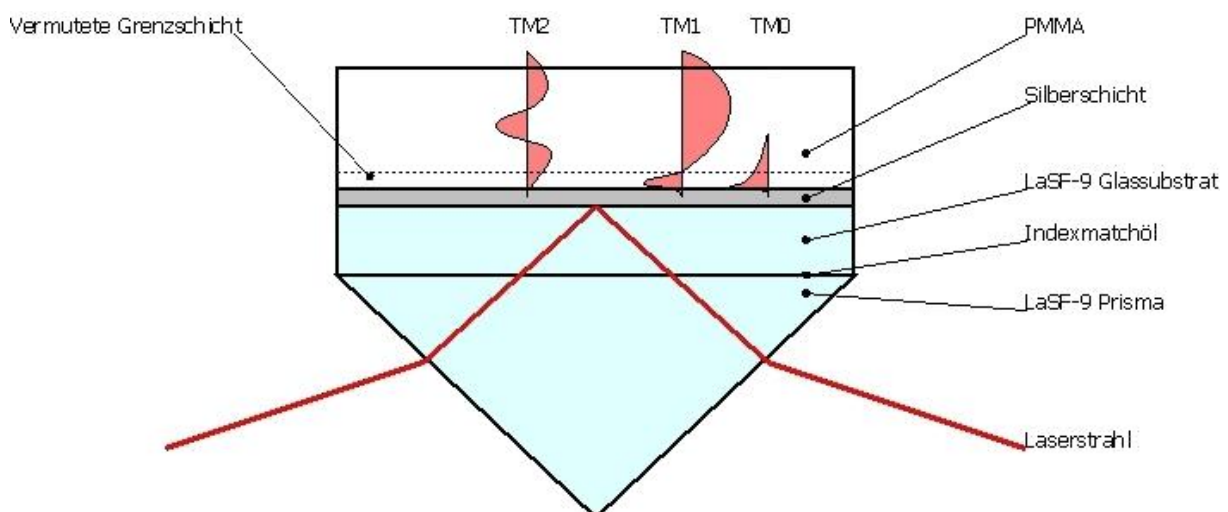


Abb. 18 Schematischer Aufbau eines typischen präparierten Schichtsystems mit eingezeichneten Modenverläufen. In dieser Anordnung wurde auf einem Glaträger das Schichtsystem aufgebracht, das dann mit Indexmatchöl an die Basis des Prismas gedrückt wird. Die Dicke der Silberschicht beträgt Idealerweise 54nm und die des PMMA-Films ca. 1µm.

3.3.6 Profilometer

Ein Profilometer ist ein Messgerät zur zwei- oder dreidimensionalen Vermessung mikroskopischer oder submikroskopischer Oberflächentopografien.

Zur Ermittlung der Rautiefen wurde ein Profilometer von KLA-Tencor eingesetzt (Alpha-Step P 16+). Das Messprinzip beruht darauf, dass die zu vermessende Probe elektromechanisch unter einer Diamantspitze bewegt wird. Dabei bewegt sich der Probenhalter gemäß der vom Nutzer vorgegebenen Messstrecke und Geschwindigkeit unter der definierten Andruckkraft der Messspitze. Die Spitze ist mechanisch mit dem Kern eines linear variablen Differentialtransformators (LVDT) verbunden. Der LVDT liefert ein analoges Signal, dass proportional zur Positionsänderung der Diamantspitze ist. Ein A/D-Wandler, mit regelbarer Samplingrate, verarbeitet das Signal [34-35].

Es kann auch zur Bestimmung von Schichtdicken verwendet werden. Dazu wird z.B. in den aufgedampften Metallfilm ein dünner Kratzer gezogen, der dann in seinem Profil ausgemessen wird. Der zur Oberfläche relative Höhenunterschied des „Kratzerbodens“ gibt Aufschluss über die Schichtdicke.

Die mit dem Profilometer gemessenen Größen sind:

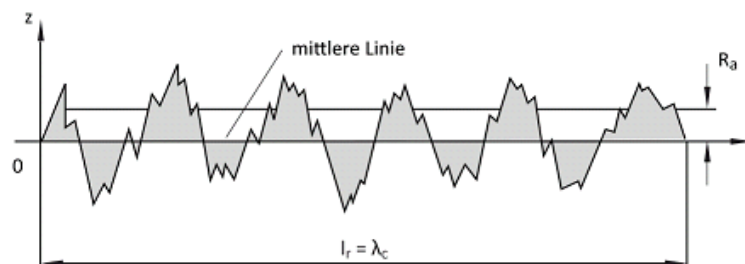


Abb. 19 Bildung des arithmetischen Mittenrauwertes nach Haas [36]

R_a – numerisches Mittel der Messung

$$R_a = \frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} |z(x)| dx$$

R_q – quadratisches Mittel der Messung

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{l_r} \int_0^{l_r} z^2(x) dx}$$

R_t – Differenz zwischen Maximal- und Minimalwert

Der arithmetische Mittenrauwert R_a ist das arithmetische Mittel der Beträge der Ordinatenwerte des Rauheitsprofils innerhalb der Einzelmessstrecke l_r . Er stellt die mittlere Abweichung des Profils von der mittleren Linie dar.

Der quadratische Mittenrauwert R_q ist der quadratische Mittelwert der Profilabweichung. R_q ist ähnlich definiert wie R_a , reagiert aber empfindlicher auf einzelne Spitzen und Riefen [36].

3.3.7 Kontaktwinkelmessung

Durch Kontaktwinkelmessung können erste Informationen über die Beschaffenheit einer Oberfläche gewonnen werden. Dazu bestimmt man im Drei-Phasen-Kontaktpunkt (Substrat - Flüssigkeit - Luft) den Winkel zwischen der Oberfläche und einem aufgetragenen Flüssigkeitstropfen (i.d.R. Wasser). Bei thermodynamischem Gleichgewicht zwischen den Phasen, gelten die Annahmen der Young'schen Gleichung [31]:

$$0 = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta$$

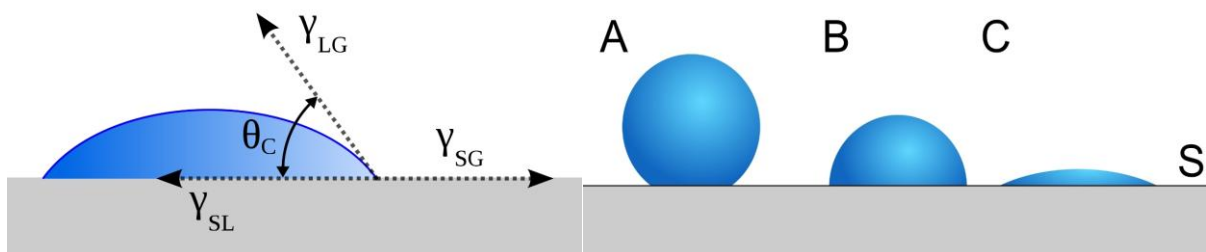


Abb. 20 Links: Winkelabhängigkeiten am liegenden Tropfen nach Young; Rechts: Tropfenformen in Abhängigkeit der Oberflächenenergie, A stark hydrophob, B neutral, C stark hydrophil

Der Kontaktwinkel reicht theoretisch von 0° für vollständig benetzbare bis zu 180° für ideal wasserabweisende Substrate. Gewöhnliche Festkörperoberflächen haben einen Kontaktwinkel zwischen 20° (hydrophil, C) und 130° (hydrophob, A). Eine neutrale Oberfläche ist in B dargestellt.

Zur Messung des Kontaktwinkels sollten die Tropfen so klein wie möglich sein, um den Einfluss der Schwerkraft auf seine Form zu minimieren. Es gibt mehrere Methoden zur Charakterisieren von Oberflächen mit Kontaktwinkelmessungen, in dieser Arbeit war die nachfolgend beschriebene, statische „sessile-drop“ Methode ausreichend.

Zur Bestimmung des Kontaktwinkels wurde eine Krüss DSA10-Mk2 verwendet. Hierbei wird ein 3µl Tropfen Reinstwasser (Milli-Q) mit 12µl/s aus einer Kanüle gedrückt und durch Kontakt mit der Oberfläche auf die Probe abgesetzt. Eine CCD-Kamera sendet das Bild des Tropfens an eine Auswertesoftware. Diese bestimmt nach manuellem Setzen der Grenzfläche zwischen Substrat und Tropfen, die Kontur des Tropfen (kreisförmig, ellipsoid, tangential, Laplace-Young) und berechnet danach den Kontaktwinkel. Aus vier bis fünf Messungen pro Substrat wurde der Mittelwert gezogen.

3.3.8 Stabilität der Silberfilme

Silber hat die Eigenschaft eine Oxidschicht aus Ag_2O mit Luftsauerstoff zu bilden. Unter Laborbedingungen, geht dieser Prozess allerdings sehr langsam vonstatten [37]. Eigene Untersuchungen der Metalloberfläche mit SPR zeigten nach 72 Stunden Exposition an Luftsauerstoff dennoch einen deutlichen Effekt.

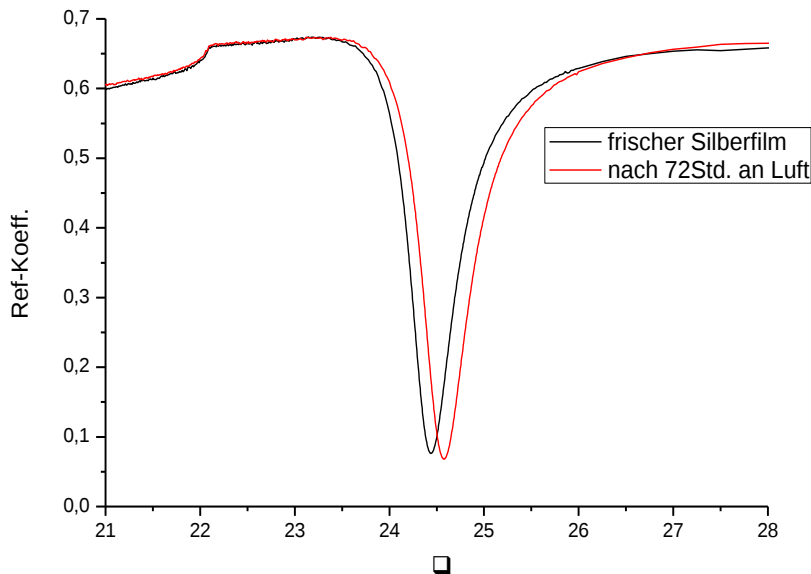


Abb. 21 SPR-Messung einer PVD-Silberschicht vor (schwarz) und nach (rot) Exposition an 72Std. Luftsauerstoff. Die Bildung von Ag_2O verschiebt die Resonanz zu höheren Winkeln, die Güte des Resonators nimmt ab

Dazu wurde eine Silberprobe direkt nach dem Bedampfungsvorgang mit SPR vermessen, und die Probe dann im Halter für 72 Std. belassen. Eine erneute Messung der Reflektivität zeigt eine Verschiebung der Resonanz zu höheren Winkeln.

Tab. 3 Kalkuliertes Schichtsystem für nicht oxidierten (schwarz) Silberfilm aus Abb. 21. Die Darstellung erfolgt über die Dielektrizitätskonstanten, um den Effekt deutlicher zu machen

Schicht	Material	Dicke /nm	ϵ'	ϵ''
1	Prisma	∞	3,4033	0
2	Silber	49,7	-17,47	0,5088
3	Luft	∞	1	0

Tab. 4 Kalkuliertes Schichtsystem für oxidierten (schwarz) Silberfilm aus Abb. 21

Schicht	Material	Dicke /nm	ϵ'	ϵ''
1	Prisma	∞	3,4033	0
2	Silber	29,6	-17,47	0,5088
3	Silberoxid	21,7	-16,74	0,5988
4	Luft	∞	1	0

Bei der Berechnung der Schichteigenschaften über die gemessenen Daten musste ein 2-Schicht-Silbersystem eingeführt werden (Schicht Nr.3), um der nach 72 Stunden oxidierten Oberfläche des Silbers Rechnung zu tragen [37]. Es zeigt sich, dass sich eine etwa 22nm dicke Oxidschicht bildet, die einen höheren Realteil ϵ' (veränderte Leitfähigkeit) und einen höheren Imaginärteil ϵ'' (Dämpfung) besitzt. Die Gesamtdicke nimmt um 1,6nm leicht zu, was ein Indiz für Stoffzuwachs und ein verändertes Kristallgitter ist.

Um mögliche Veränderungen von ϵ_{Silber} durch Oxidation an Luft zu vermeiden, und so die Stabilität des Silbers zu verbessern, wurde der Polymerfilm direkt nach der PVD auf die Metallschicht aufgebracht. Das PMMA soll als schützende Schicht eine Oxidation des Silbers verhindern bzw. verlangsamen. Eine erneute Messung bestätigte, dass die Silberschicht mit PMMA über den gleichen Zeitabschnitt stabil ist.

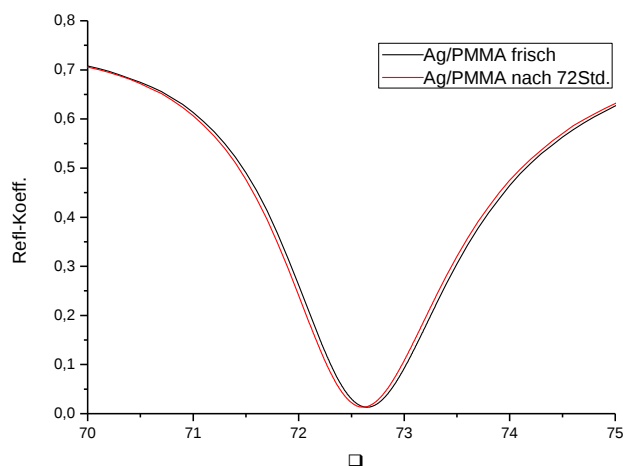


Abb. 22 Winkelbereich der SPR eines Modenspektrums eines Silber-PMMA Schichtsystems nach 72 Std. Exposition an Luftsaurestoff. Es tritt keine Oxidation der Silberoberfläche auf

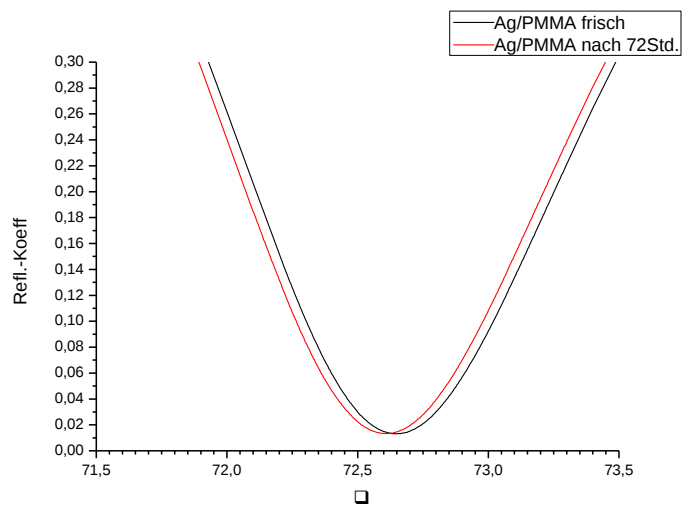


Abb. 23 Vergrößerter Winkelbereich des SPR Minimums aus Abb. 22

Tab. 5 Berechnete Eigenschaften des nicht oxidierten Silberfilms mit zusätzlichem PMMA-Schichtsystem (Das 2-Schicht-PMMA-System wird in Kapitel 4.1 ausführlich behandelt)

Schicht	Material	Dicke /nm	ϵ'	ϵ''
1	Prisma	∞	3,404	0
2	Silber	49,6	-17,6485	0,5094
3	PMMA _{Grenz}	175	2,2115	0,0014
4	PMMA _{Vol}	1127,5	2,2151	0,0014
5	Luft	∞	1	0

Tab. 6 Berechnete Eigenschaften der Silberschicht nach 72Std. Exposition an Luftsauerstoff. Es muss keine zusätzliche Schicht für die Beschreibung des Silbers eingeführt werden.

Schicht	Material	Dicke /nm	ϵ'	ϵ''
1	Prisma	0	3,404	0
2	Silber	49,4	-17,7045	0,5094
3	PMMA _{SPR}	175	2,2115	0,0014
4	PMMA _{OWS}	1127,5	2,2151	0,0014
5	Luft	0	1	0

Die Verschiebung der TM_0 -Mode zu einem kleineren Winkel ($\Delta\theta \approx -0,02^\circ$), kann nicht mit Oxidation der Silberoberfläche zusammenhängen, da Oxidation, wie davor gemessen, das SPR-Minimum zu höheren Winkeln verschiebt. Dafür spricht auch die unveränderte Halbwertsbreite der Kurve. Mögliche Fehlerquellen sind Schwankungen von λ_{Laser} und die Wiederholgenauigkeit des Goniometers ($\Delta\theta=\pm 0,0014^\circ$) [38].

4 Experimentelle Ergebnisse

Die PMMA-Proben wurden immer gemäß der vorangestellten Methode hergestellt und vermessen. Die ersten Ansätze untersuchten das statische Filmverhalten, d.h. sie zielten auf eine quantitative Erfassung des Effekts ab, während in darauf folgenden Experimenten die qualitativen Eigenschaften der Grenzfläche durch Untersuchungen der dynamischen Filmprozesse wie Annealing und Lösungsmittel-Diffusion beleuchtet werden sollten.

4.1 Grenzflächenverhalten von PMMA an Silberoberflächen

Nach der Prozedur der Filmpräparation und der Silber-Referenzmessung wurden die PMMA-Schichten auf ihre optischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurde die Reflektivität der Probe winkelabhängig aufgenommen. Das so erhaltene Leckmodenspektrum (vgl. Abb. 8) wurde mit den Transfermatrix-Formalismen an ein Schichtmodell mit WinSpall angepasst. Dabei stellte sich heraus, dass die Beschreibung des PMMA Films mit einer einzelnen Schicht nicht möglich ist. Das heißt, die Moden höherer Ordnung, die hauptsächlich im Volumen des PMMA-Films geführt werden, lassen sich sehr gut mit einer homogenen, isotropen Schicht beschreiben, aber die Mode nullter Ordnung, das Oberflächenplasmon, passt nicht zu diesem Modell. Daher musste eine Grenzschicht zwischen der Silberschicht und der PMMA „Volumenschicht“ eingeführt werden, um die Abweichung des Plasmons zu niedrigeren Winkeln zu beschreiben.

Die Dicke der Grenzschicht wurde dabei über die Abschwächung des elektrischen Feldes des Oberflächenplasmon bis auf e^{-1} -Teil definiert ($\approx 175\text{nm}$, siehe Formel (37)).

Ein Beispiel findet sich in nachfolgender Abbildung; die Winkelpositionen der Moden höherer Ordnung, TM_1 und TM_2 lassen sich sehr gut im 1-Schicht-Modell beschreiben, nur die TM_0 Mode des Oberflächenplasmons weicht in der Simulation von den Messdaten ab. Dabei ist primär die Position des Minimums entscheidend, der Verlust an Intensität zwischen 60° und 70° ist dem unzureichenden Indexöl geschuldet ($n_{\text{index}}=1,72$) [39]. Das verwendete Indexöl ist ein Kompromiss aus Handhabung (weil ungiftig) und hinreichendem Brechungsindex.

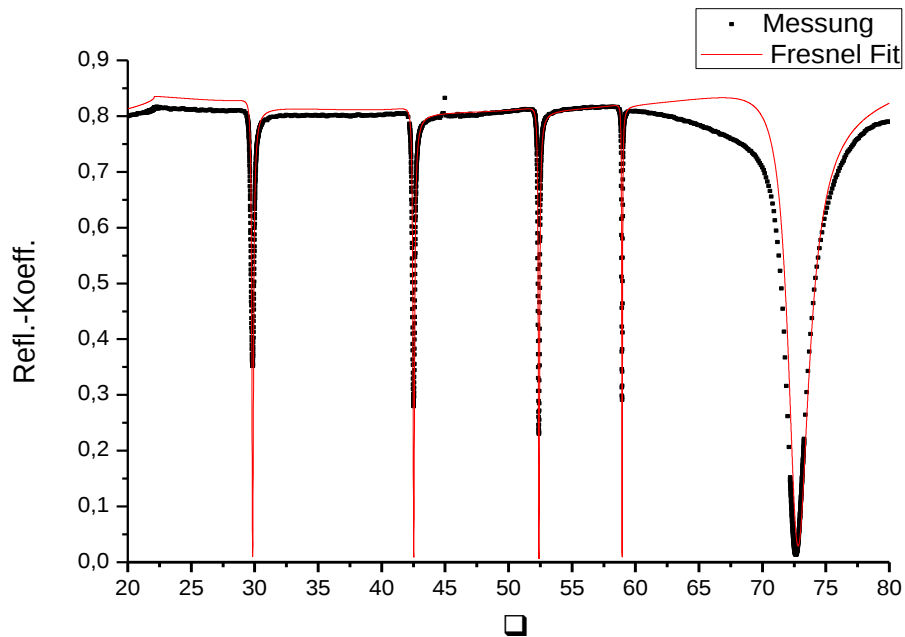


Abb. 24 1-Schicht-Modell: Leckmoden und Abweichung der SPR

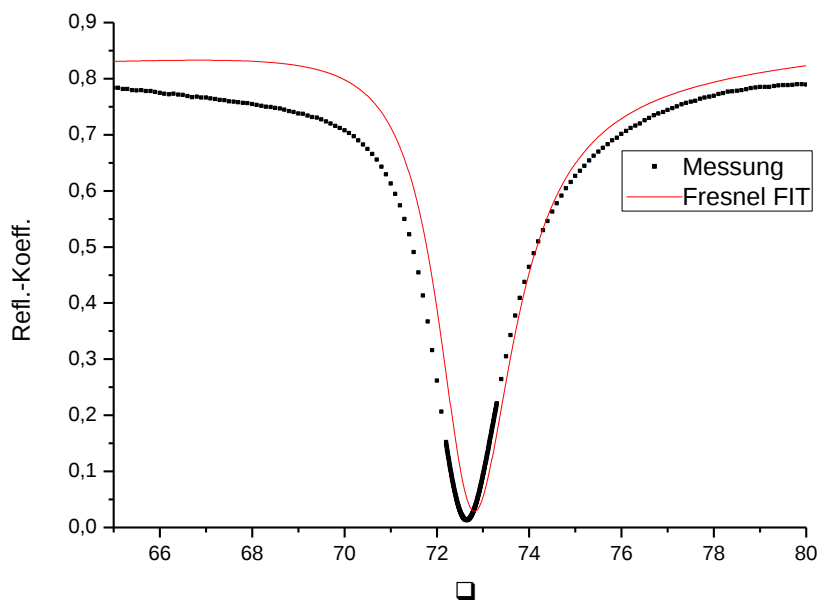


Abb. 25 Winkelbereich SPR, Abweichung der Messung wird deutlich

Die zu Abb. 24 und Abb. 25 gehörenden Schichtparameter sind in nachfolgender Tabelle dargestellt.

Tab. 7 Simulierte Schichtparameter für die in Abb. 24 dargestellte Messung. Die PMMA-Schicht wird mit einer einzelnen Schicht beschrieben

Schicht	Material	d /nm	ϵ'	ϵ''
1	Prisma (LaSF9)	∞	3,404	0
2	Silber	49,6	-17,6485	0,5094
3	PMMA	1302,3	2,2151	0,002
4	Luft	∞	1	0

Einführung der Grenzschicht in das Schichtmodell:

Tab. 8 Simulierte Schichtparameter für Abb. 26 mit Grenz- und Volumenschicht zur Beschreibung des Polymers

Schicht	Material	d /nm	ϵ'	ϵ''
1	Prisma (LaSF9)	∞	3,404	0
2	Silber	49,6	-17,6485	0,5094
3	PMMA_(Grenz)	175	2,21125	0,00145
4	PMMA _(volumen)	1127,3	2,2151	0,002
5	Luft	∞	1	0

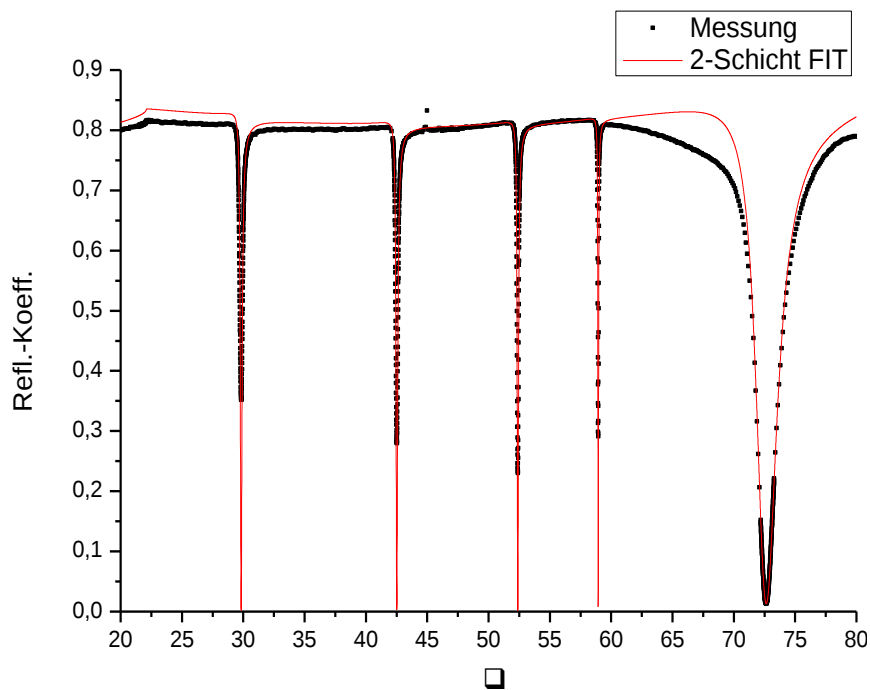


Abb. 26 Im 2-Schicht-Modell passen die höheren Moden und das SPR

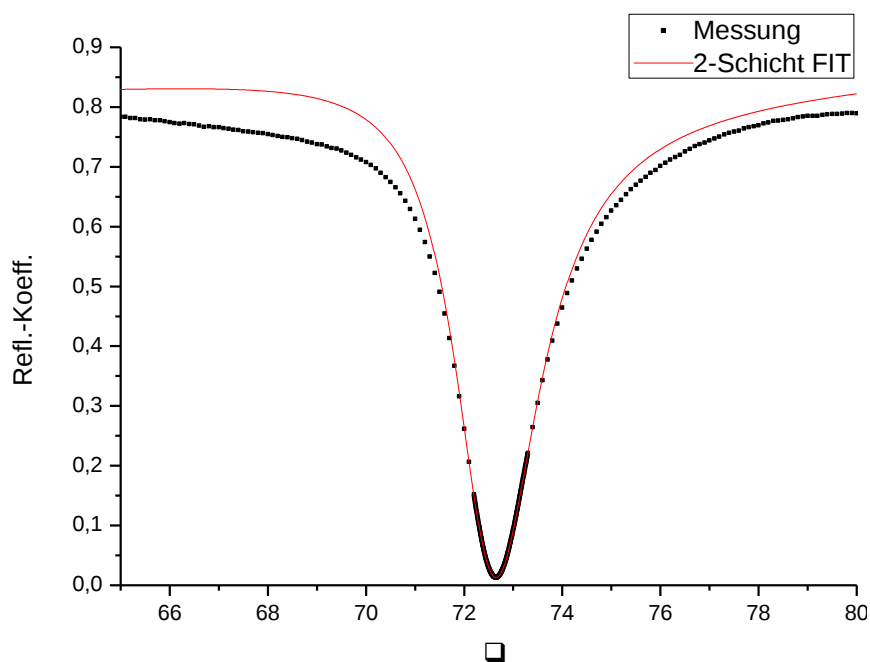


Abb. 27 Vergrößerung des SPR Winkelbereichs – gute Übereinstimmung von Messung und Simulation im Minimum.

Es zeigte sich, dass ein 2-Schicht-System die Abweichung des Plasmons sehr gut beschreiben kann.

Weitere Messungen bestätigen, dass die Abweichung der SPR immer zu niedrigeren Winkeln führt. Ergaben die Messungen dagegen eine Verschiebung des Plasmons zu höheren Winkeln, wurde davon ausgegangen, dass der Silberfilm oxidiert ist (siehe Kapitel 3.3.8). Diese Messungen wurden nicht berücksichtigt. Das kam bei sehr dünnen

Polymerfilmen $d_f \approx 500-700\text{nm}$ und bei kleinen Molekulargewichten teilweise vor. Als Ursache sind Präparationsfehler bei der Schichtherstellung ausgemacht worden. Anpassen der Lösungskonzentration und damit auch der Spincoating Drehzahl an das Molekulargewicht, und die Verwendung von entgasten Lösungen konnten die Präparationsfehler beheben.

Es folgte aus der Auswertung der Ergebnisse, die konstant niedrigere Polarisierbarkeit des Polymers an der Grenzfläche. Im Anschluss wurden verschiedene Molekulargewichte von PMMA untersucht, um eine mögliche Korrelation zwischen Grenzflächenverhalten und Kettengröße festzustellen. Der Einfluss des Indexöls kann ausgeschlossen werden, da sich dieser Effekt auch bei PMMA-Filmen zeigte, die direkt auf ein Prisma aufgebracht wurden. Der Anschaulichkeit halber sind in Abb. 28 die ermittelten Dielektrizitätswerte in Brechungsindizes gemäß Formel (13) und (14) umgerechnet worden.

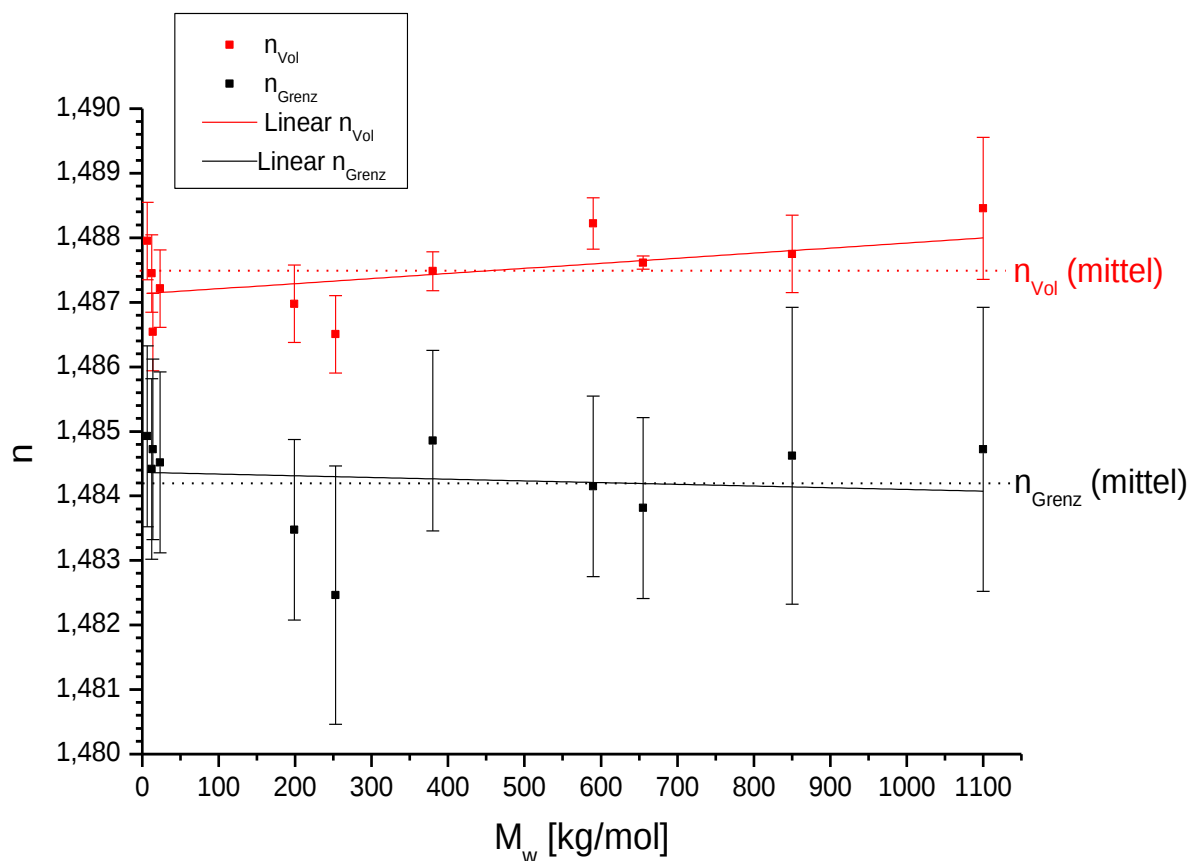


Abb. 28 Darstellung der gemessenen Absolutwerte für den Brechungsindex n_{Vol} und n_{Grenz} über die Gewichtsmittel der PMMA-Moleküle. Die Mittelwerte und Linearanpassungen für Volumen und Grenzflächenwert sind eingezeichnet

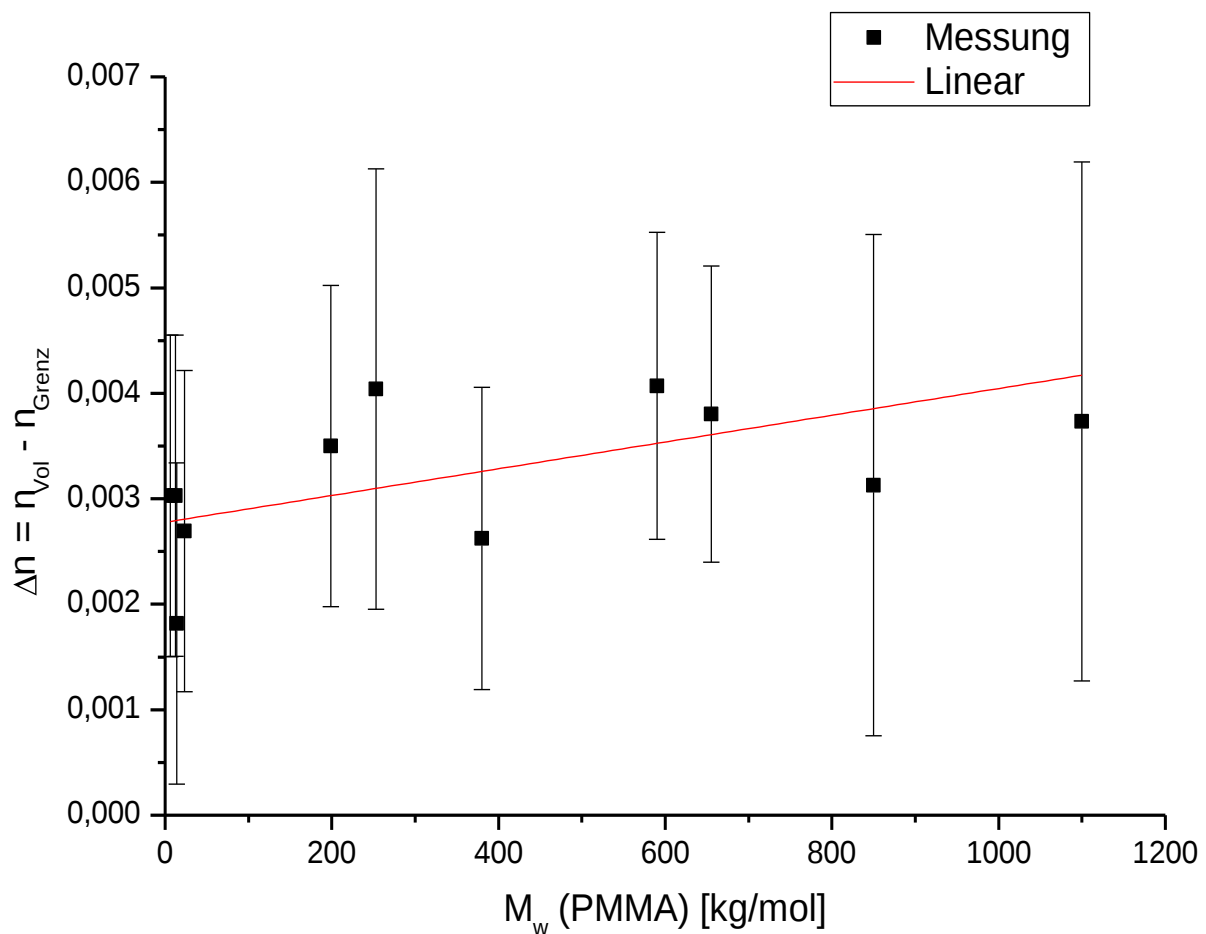


Abb. 29 Darstellung der ermittelten Relativwerte $n_{\text{Vol}} - n_{\text{Grenz}}$ über den Gyrationradius der PMMA-Moleküle mit linearer Anpassung.

Es ergab sich für alle vermessenen Molekülgrößen eine mittlere Abweichung des Grenzflächenindex vom Volumenindex von $\Delta n_{(\text{mittel})} = 0,0032 \pm 0,0007$ (Standard-Abweichung). Eine lineare Ausgleichsgerade zeigt eine leichte Steigung auf. Kleinere Moleküle sind demnach weniger polarisierbar. Dies zeigt sich am deutlichsten bei den Volumenindizes (Abb. 28). Es sei noch mal betont, dass durch die Methode der Grenzflächen- sowie der Volumenbrechungsindex gleichzeitig, daher auch an der gleichen Stelle auf der Probe gemessen wurden. Daher kann bei dieser Relativwertbetrachtung der Einfluss von Fehlern des Instruments sowie mögliche systematische Fehler ausgeschlossen werden, denn diese schlagen sich nur in den gemessenen Absolutwerten nieder. Die Fehlerbalken der Relativwerte wurden daher aus statistischen Betrachtungen ermittelt (Menge an Messwerten pro Datenpunkt).

4.1.1 Analyse der Oberflächenstruktur

Eine mögliche Korrelation zwischen Grenzflächenverhalten und Oberflächentopologie sollte untersucht werden. Dafür wurden die präparierten Silberschichten auf ihre Rauigkeit mit einem Profilometer abgetastet und auf ihre hydrophilen bzw. hydrophoben Eigenschaften mit einem Kontaktwinkelmessgerät untersucht.

Bei den Messungen am Profilometer wurden folgende Einstellungen verwendet:

Prüflänge :	1 μ m
Prüfgeschwindigkeit :	20nm/s
Prüfgewicht :	1mg
Abtastfrequenz :	200Hz

Als Erstes wurden die verwendeten LaSF9-Glassubstrate nach der Reinigungsprozedur auf ihre Oberflächeneigenschaften hin untersucht:

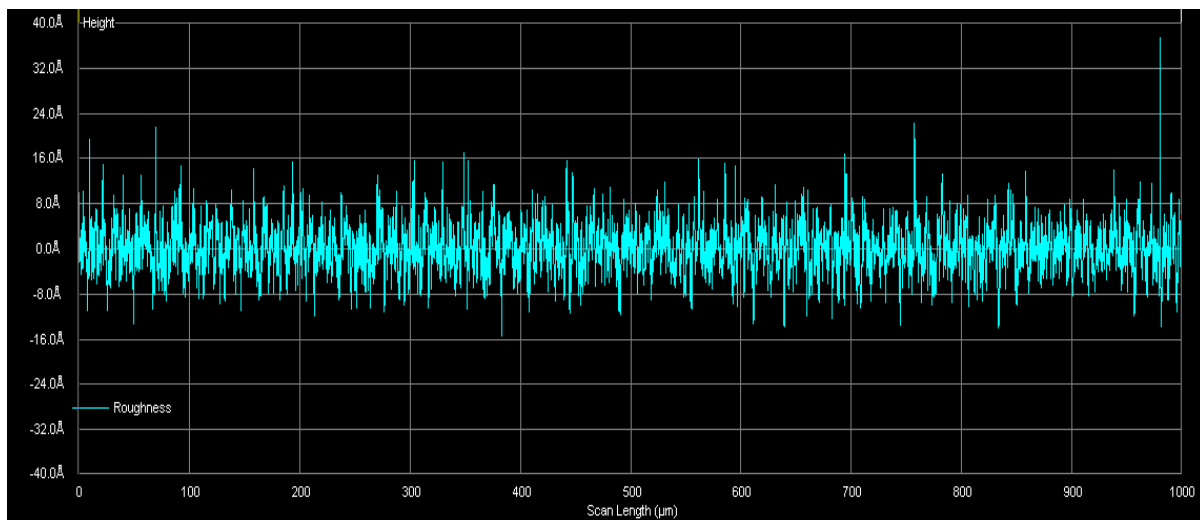


Abb. 30 Rautiefenwerte der unbedampften LaSF9-Glassubstrate. $R_a=0,35\text{nm}$, $R_q=0,45\text{nm}$ und $R_t=2,64\text{nm}$

Danach wurde ein Vergleich zu den mit Silber bedampften Glassubstraten gezogen. Es zeigte sich, dass die Silberschicht noch zu dünn ist, um eine selbstständige Oberflächenstruktur zu formen, das Silber formte die Topologie des Glassubstrates ab. Daher war die Untergrenze für die Rautiefenwerte durch die Oberflächenbeschaffenheit der Glasträger begrenzt.

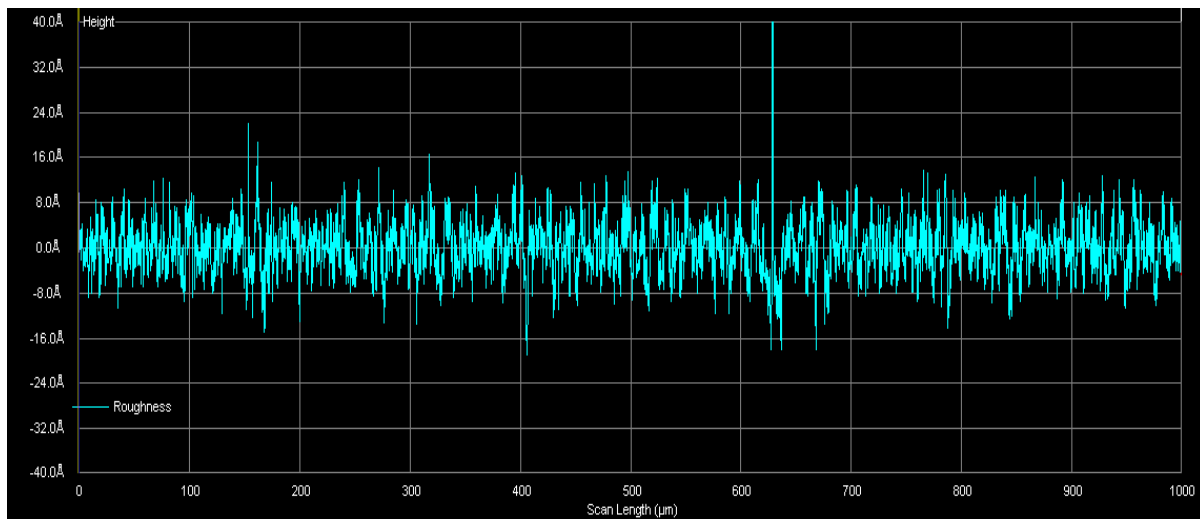


Abb. 31 Rautiefenanalyse einer auf LaSF9-Glas aufgedampften Silberschicht. $R_a=0,37\text{nm}$, $R_q=0,63\text{nm}$ und $R_t=3,12\text{nm}$. Das Silber formt die Oberfläche des Glases ab, es kommt bei der Rekristallisation zur Bildung von feinen Nadeln, der R_t -Wert steigt.

Auch eine Welligkeitsanalyse der Oberflächen wurde durchgeführt (Formabweichung 2.Ordnung), damit die Größenordnung der Welligkeiten quantifiziert werden konnte.

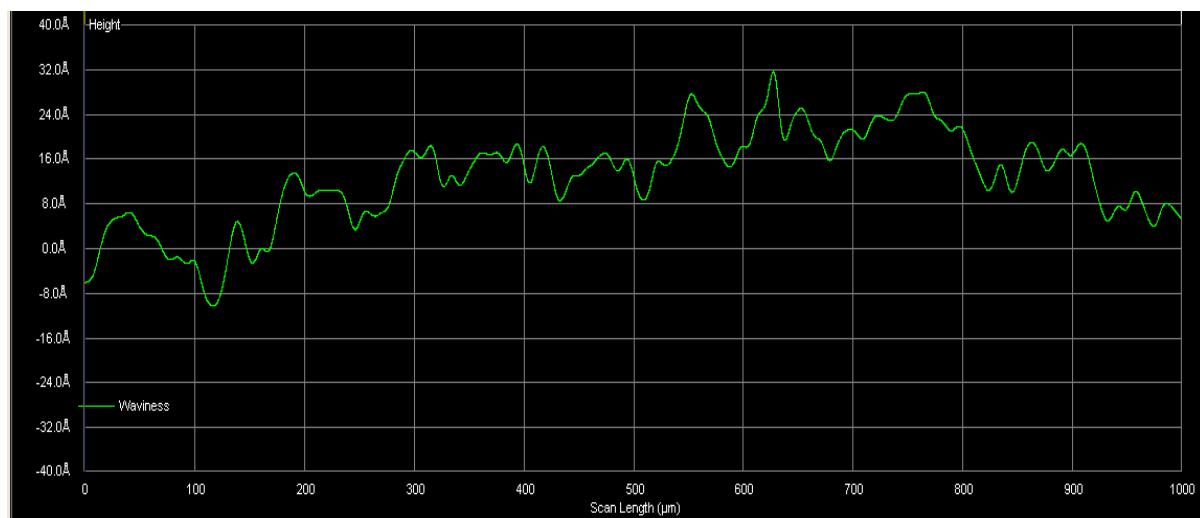


Abb. 32 Welligkeitsanalyse einer typischen Silberschicht nach der PVD. $W_a=0,85\text{nm}$, $W_q=1,12\text{nm}$ und $W_t=4,24\text{nm}$

Obwohl ein erster Blick vermuten lässt, dass die Welligkeit auch berücksichtigt werden muss, so wird doch aus der Wellenlänge deutlich, dass die Welligkeit in einem ganz anderen Maßstab als die Größenordnungen der Polymerketten liegt und daher ein Einfluss derselben ausgeschlossen werden kann. Daher wurde diese im Maschinenbau als Formabweichung 2.Grades bezeichnete Oberflächenstruktur nicht weiter berücksichtigt [36].

Es zeigte sich nach den Untersuchungen der Rautiefen kein signifikanter Zusammenhang zwischen der Oberflächenbeschaffenheit des Silbers und dem Grenzflächeneffekt. Die Rautiefen des Silbers lagen deutlich unter der durchschnittlichen Molekülgröße in der Darstellung über den Gyrationradius nach Singh [21]. Die leichte Abhängigkeit der Molekülgröße vom gemessenen Brechungsindex findet sich auch hier wieder.

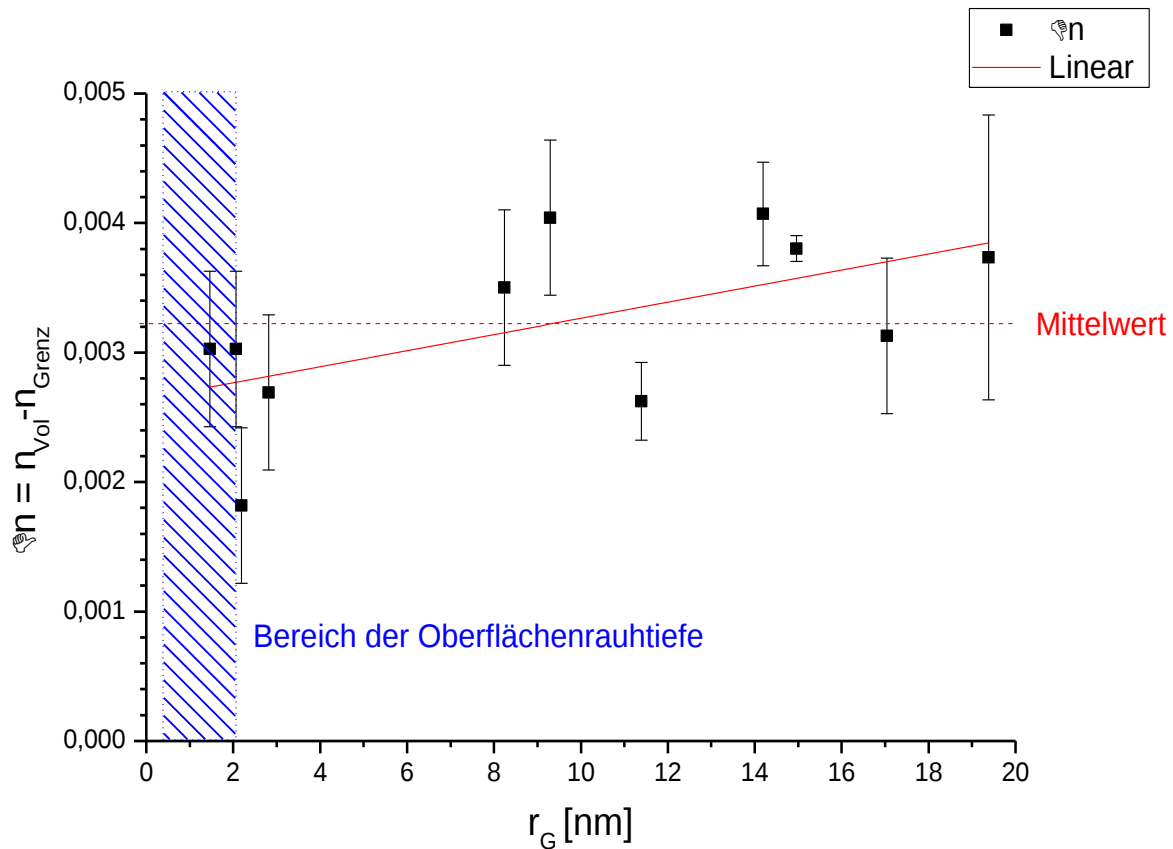


Abb. 33 Darstellung der relativen Abweichung des Grenzflächenindex von Volumenindex über den Gyrationradius der Moleküle nach Singh. Blau eingezeichnet der Bereich der Oberflächenrautiefen.

Im Anschluss wurden Kontaktwinkel Messungen vorgenommen. Diese sollten dazu dienen, die Wechselwirkungen zwischen Oberfläche und polaren/- bzw. unpolaren Lösungsmitteln zu untersuchen. Dafür wurde die „sessile Drop“- Methode mit Wassertropfen verwendet. Wasser ist ein erster Anhaltspunkt ob eine Oberfläche grundsätzlich hydrophil oder hydrophob ist. Die Silberschichten ergaben folgende Kontaktwinkel:

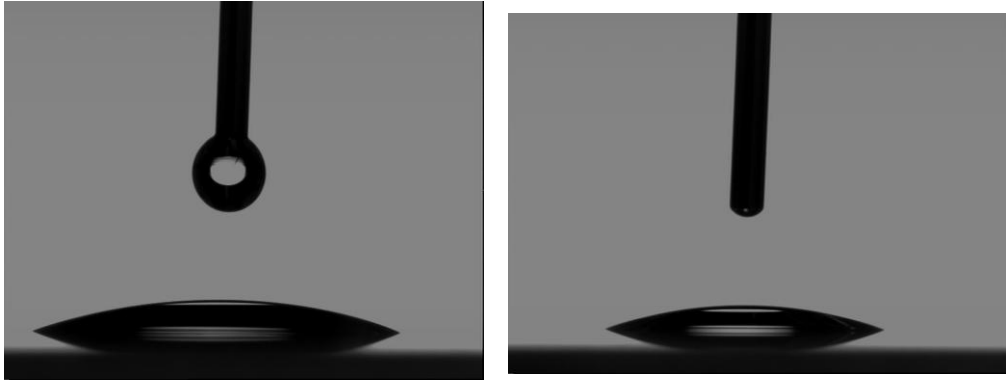


Abb. 34 Bilder von Kontaktwinkelmessungen an PVD erzeugten Silberschichten. Der Kontaktwinkel zu Wasser betrug $21,8^\circ \pm 3,6^\circ$. Das spricht für eine sehr hydrophile Oberfläche und steht im Gegensatz zum hydrophoben Lösungsmittel Toluol.

Danach wurde noch die Benetzungsfähigkeit des Toluols mit Kontaktwinkeln überprüft. Allerdings wurde die Oberfläche so gut benetzt, dass keine Kontaktwinkelmessungen möglich waren, d.h. $\gamma_{\text{Toluol}}=0^\circ$. Es zeigte sich eine sehr rasche Benetzung der Oberfläche, die Verdampfung des Toluols schien auch sehr langsam vonstatten zu gehen. Die Anziehungskräfte zwischen Lösungsmittel und Grenzfläche sind also sehr stark. Es zeigten sich beim Spin-coaten ebenfalls keine Probleme mit der Benetzungsfähigkeit der Substrate mit Toluol. Daher liegt wahrscheinlich der Fall vor, dass die Wechselwirkungen Lösungsmittel $\leftrightarrow$ Grenzfläche, denen von Polymer $\leftrightarrow$ Grenzfläche überwiegen. Das wäre im Sinne der Definitionen von De Gennes [23] Voraussetzung für die Bildung eines Depletion Layers.

4.1.2 Hypothese der Verarmungszone

Nach den Ergebnissen der Experimente zur Bestimmung des Grenzflächenverhaltens, ist es eine gesicherte Erkenntnis, dass die PMMA-Ketten an der Oberfläche zum Silber eine geringere Polarisierbarkeit aufweisen, also einen niedrigeren Brechungsindex besitzen (vgl. Abb. 25). Ein Zusammenspiel von Oberflächentopologie und Kettenlänge wurde nicht beobachtet. Eine „Hypothese der Verarmungszone“, also ein Bereich, in dem sich weniger Polymerketten pro Volumeneinheit befinden, könnte den niedrigeren Brechungsindex erklären. Dieser „Depletion Layer“ bildet sich, wenn die Wechselwirkung zwischen Polymer und Grenzfläche schwach ist, und im Gegenzug die von Lösungsmittel zu Grenzfläche stark [23]. PMMA ist in unpolaren Lösungsmitteln wie Cyclohexan und Toluol löslich, und auch in schwach (aprotisch) polaren Lösungsmitteln wie THF, 2-Butanon und Aceton [27]. Daher ist PMMA als leicht polares Polymer einzustufen [40]. Die Estergruppe am PMMA kann mit den Wasserstoff-Atomen des Toluols Brückenbindungen ausbilden [31], daher sind auch unpolare Stoffe wie Toluol und Cyclohexan ein Lösungsmittel für PMMA. Diese Wasserstoffbrückenbindung zwischen C-H...O-Interaktionen ist eine Schwache Bindungen (<17 kJ/mol) [[31]. Die Wechselwirkung zwischen Polymer und Lösungsmittel ist daher schwach. Die Affinität des Toluols zur Silbergrenzfläche ist sehr stark, was die Kontaktwinkelmessungen und später folgende Diffusionsmessungen bestätigten.

Dieser Effekt könnte für eine grenzflächennahe Zone sorgen, in der die Polymerdichte geringer ist, da diese von den Lösungsmittelmolekülen verdrängt werden. Wird das Lösungsmittel anschließend durch Erwärmen der Schicht verdampft, bleiben Bereiche mit geringerer Polymerdichte zurück was sich in geringerer Polarisierbarkeit des Volumens an der Grenzfläche äußert. Diese Prozentual geringere Dichte, sollte mit Effektiv-Medium Näherungen nach Maxwell-Garnett beschrieben werden, wobei für die „Freiräume“ der Brechungsindex von Luft angenommen wurde. Dazu weiter im nächsten Abschnitt.

4.1.3 Berechnung der Polymerdichte an der Grenzfläche

Unter der Annahme, dass sich an der Grenzfläche Bereiche mit weniger Polymer befinden, dort also die Dichte geringer ist, kann man mit Effektiv-Medium Näherungen den Anteil an Verarmungszonen bestimmt werden, der zu dem gemessenen Grenzflächen-Brechungsindex geführt haben müssen (Annahme: $n_{\text{Verarmungszone}} = n_{\text{Luft}} = 1$).

Die Näherungsgleichung von Maxwell und Garnett erschien dafür am besten geeignet. Sie ist gültig für kleine Anteile von Einschlüssen a in einem Trägermaterial b (siehe Abschnitt 2.3). In Gleichung (44) steht n für den gemessenen, effektiven Brechungsindex, daher ist $n = n_{\text{Grenz}}$. Der mit dem Plasmon gemessene n_{Grenz} ist dann der Überlegung nach, ein Gemisch aus n_{Volumen} und n_{Luft} . Es folgt also aus der allg. Gleichung (44) nach Kapitel 2.3:

$$\frac{n_{\text{Grenz}}^2 - n_{\text{Vol}}^2}{n_{\text{Grenz}}^2 + 2n_{\text{Vol}}^2} = f_{\text{Luft}} \frac{n_{\text{Luft}}^2 - n_{\text{Vol}}^2}{n_{\text{Luft}}^2 + 2n_{\text{Vol}}^2}$$

durch einfaches Umstellen nach f_{Luft} ergibt sich der prozentuale Anteil an Verarmungszonen. Die Polymerdichte ist folglich die Differenz von $1 - f_{\text{Luft}}$. Ausgehend von den simulierten Schichtparametern für die jeweiligen Messungen, konnte die Polymerdichte der Grenzflächenschicht berechnet werden (siehe Abb. 35).

Eine Fehlerabschätzung wurde, ausgehend von den mittleren Standardabweichungen der Messwerte für ϵ_{Grenz} und ϵ_{Vol} über das vollständige Differential für f_{Luft} berechnet.

Es ergibt sich für f_{Luft} ein Fehler von 2,5 ‰.

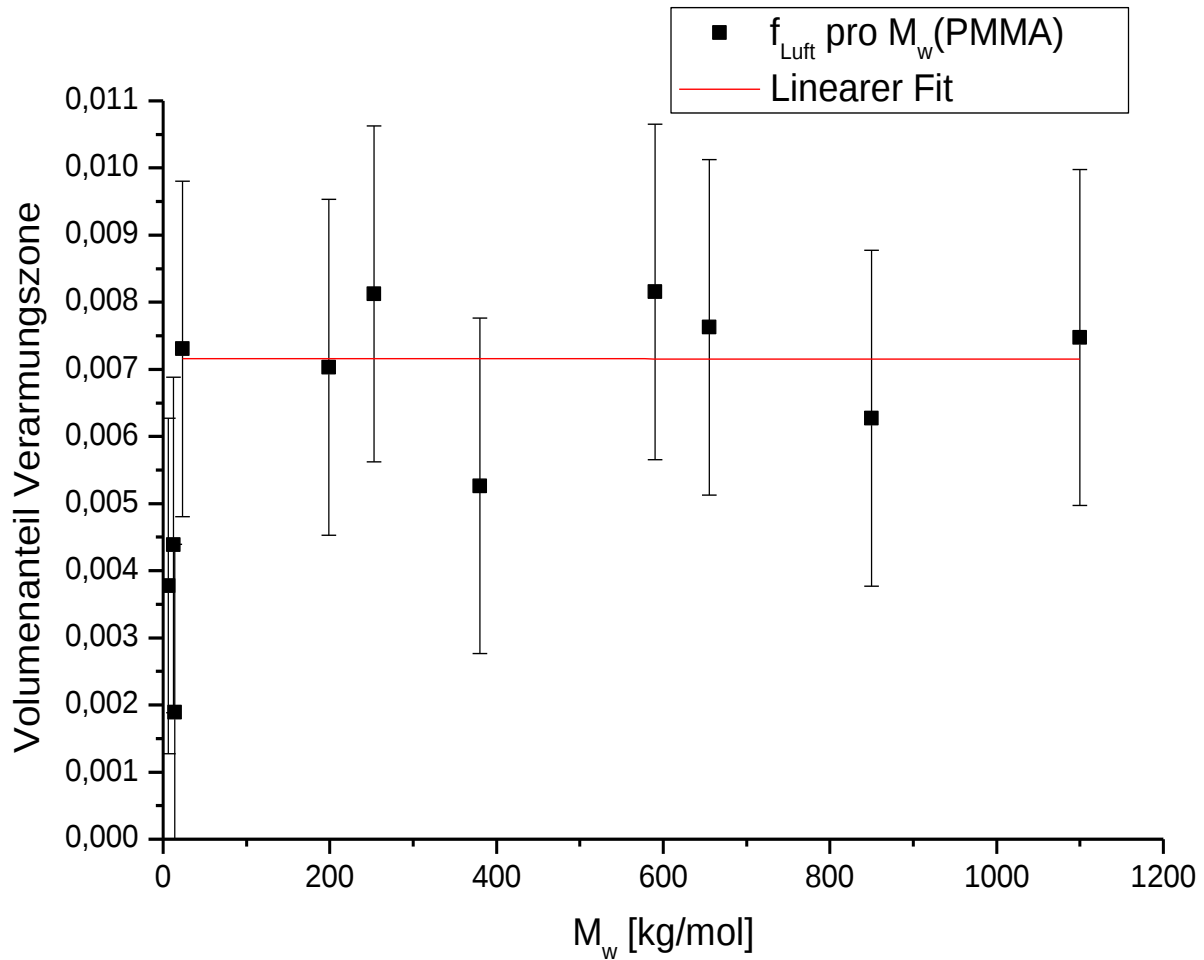


Abb. 35 Berechnete Volumenanteil der Verarmungszone f_{Luft} für die gemessenen Molekulargewichte von PMMA auf einer Skala von 0-1. Mit einer linearen Anpassung konnte der durchschnittliche Volumenanteil bestimmt werden.

Es ergibt sich unter Vernachlässigung der drei kleinsten Molekülgrößen (nur ein Datensatz vorhanden, starke Abweichung) ein durchschnittlicher Anteil an Verarmungszonen im Polymer an der Grenzfläche zum Silber von $7,2 \text{ ‰} \pm 2,5 \text{ ‰}$. Die Polymerdichte ist dort also zwischen 1% und 0,5% geringer als im Volumen.

Der tatsächliche Anteil an Verarmungszonen wird wahrscheinlich deutlich höher liegen, denn die Messung über das Oberflächenplasmon liefert einen N_{eff} für die ersten 175nm. Der Geometrie der Feldverteilung nach liefert der Bereich direkt an der Grenzfläche auch den größten Beitrag zur messbaren Größe, dennoch ergibt sich der Wert für n_{Grenz} und alle daraus abgeleiteten Größen aus der gesamten Eindringtiefe des Oberflächenplasmon. Daher wurde in einer weiterführenden Simulation die Menge an Verarmungszonen berechnet, wenn $d_{\text{Grenz}} \rightarrow 0$ läuft. Das Produkt aus n und d wurde dabei konstant gehalten:

$$n_{\text{ges}} \cdot d_{\text{ges}} = n_{\text{Grenz}} \cdot d_{\text{Grenz}} + n_{\text{Volumen}} \cdot d_{\text{Volumen}} = \text{konst. (siehe dazu auch Tab. 8)}$$

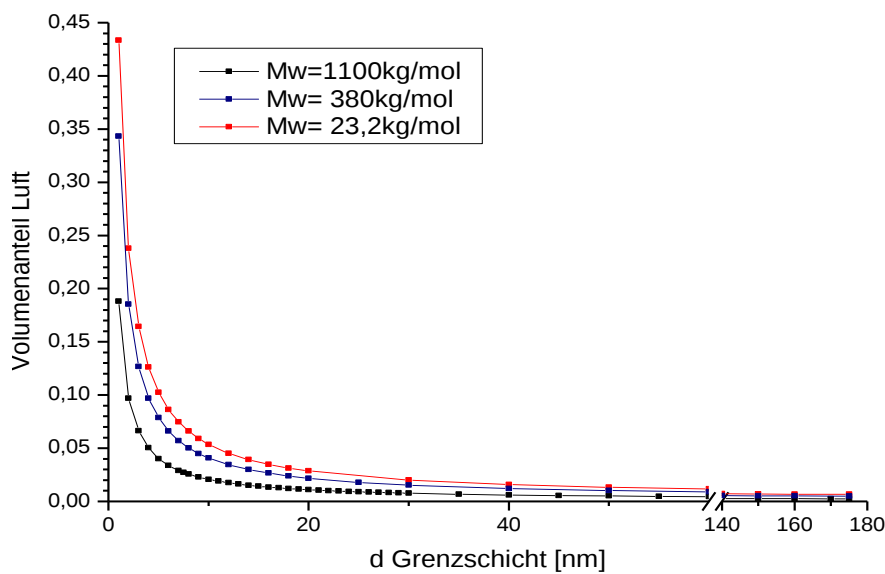


Abb. 36 MG-EMT für ausgesuchte Kettenlängen bzw. Molekulargewichte M_w , bei 175nm liegt der Sättigungswert von Luft vor von ca. 7%/₀₀. Lässt man die Grenzflächendicke gegen Null laufen steigt der Luftanteil an.

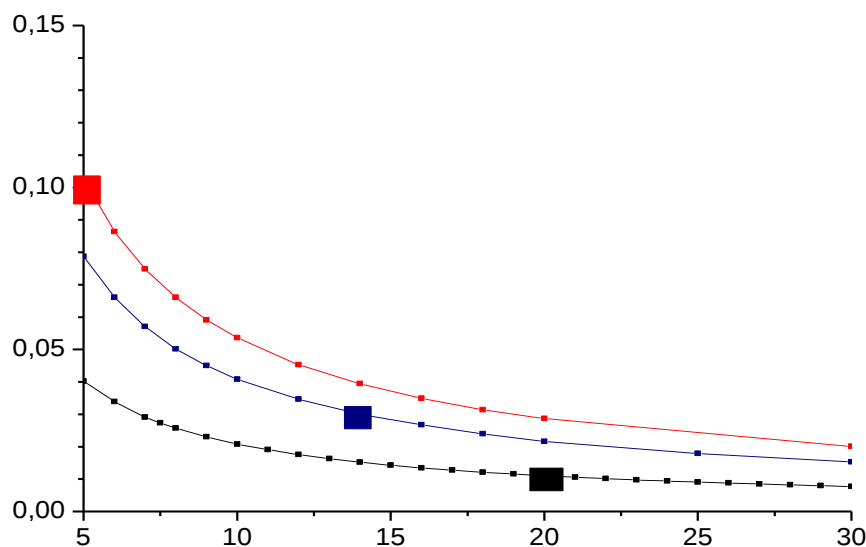


Abb. 37 Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 36. für Grenzschichtdicken zwischen 5-30nm. Die markierten Punkte sind der Anteil an Verarmungszonen bei $d_{\text{Grenz}}=1$ Gyrationsradius des Moleküls

Es zeigt sich, dass die Polymerdichte für abnehmende Grenzflächendicke ebenfalls abnimmt. Die tatsächliche Grenzflächendicke lässt sich nicht ermitteln, daher wurde in Bezug auf die Literatur eine Grenzflächendicke angenommen. In der Literatur wird Diskutiert wie weit sich der Einfluss der Grenzfläche in das Polymervolumen erstreckt. Horn et al. nehmen mit dem „Pinning Effekt“ 1-3 Gyrationsradien an [39]. Davon ausgehend wurde eine Simulation des Grenzflächenverhaltens gemacht, bei der die Schichtdicke des Grenzflächen-PMMA einen Gyrationsradius des jeweiligen Moleküls beträgt. Mit dieser Annahme wurde der Wert der Dielektrizitätskonstanten ϵ_{Grenz} bzw. n_{Grenz} ermittelt, und über der Molekülgröße aufgetragen.

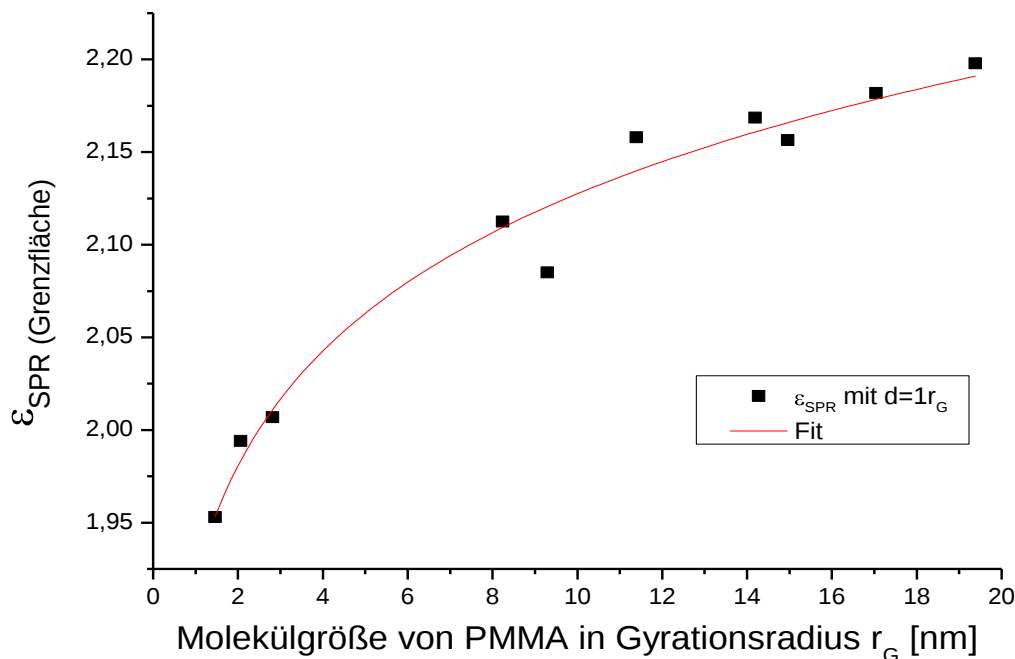


Abb. 38 Verlauf der Dielektrizitätskonstanten für $d_{\text{grenz}}=1$ Gyrationradius des jeweiligen Moleküls

Nun zeigt die Verteilung von ϵ_{Grenz} eine starke Abhängigkeit von der Molekülgröße. Die beste Übereinstimmung mit den Simulationsdaten ergab eine Funktion der Art $y = a \cdot x^b$. Eine bei der Beschreibung von Adsorptionsverhalten von gelösten Stoffen an Festkörperoberflächen gebräuchliche Funktion (Freundlich'sches Adsorptionsmodell [31]).

Als Schlussfolgerung können kleine Moleküle schlechter an der Oberfläche anhaften als die Toluolmoleküle. Ein Depletion Layer liegt vor, da die Wechselwirkungen zwischen Lösungsmittel und Grenzfläche stärker sind, als die zwischen Polymer und Grenzfläche. Die kurzen PMMA-Ketten werden an der Grenzfläche von Toluol verdrängt und es zu der besagten Verarmung des Polymers.

Werden die Ketten länger und die Wechselwirkungen zwischen Molekül und Oberfläche nehmen durch Van-der-Waals-Kräfte zu, so Adsorbieren diese nun vermehrt an der Silberoberfläche und verdrängen dort das Lösungsmittel. Beim Spin-coaten entstehen weniger Verarmungsbereiche, und der anschließend detektierbare Brechungsindex nimmt aufgrund steigender Polymerdichte zu. Diese Interpretation der Grenzflächendicke von einem Gyrationradius der PMMA Moleküle ist allerdings rein hypothetisch.

Die Effektiv-Medium Ansätze zeigen, dass es prinzipiell möglich ist, das Verhalten des Polymers an der Grenzfläche durch Luftanschlüsse respektive Verarmungszonen geringerer Polymerdichte zu erklären.

4.2 Untersuchung der Filmdynamik

Zur Untersuchung der Wechselwirkungen zwischen Toluol und Silbergrenzfläche wurde das Verdampfen des Lösungsmittels beim Erhitzen des Polymerfilms studiert. Es sollte ein Vergleich zwischen Vor- und Nach dem Ausheizen des Lösungsmittels gezogen werden. Die Messreihe wurde ex-situ durchgeführt, das heißt der Probenhalter musste für das Annealen im Ofen am Messplatz aus- und danach wieder eingebaut werden.

4.2.1 Annealing-Verhalten der PMMA-Schichten

Die Proben wurden also nach dem üblichen Verfahren hergestellt (siehe Abschnitt 3.3.5). Danach wurden sie für ca. 30min im Ofen bei 130°C belassen, abgekühlt und noch mal vermessen. Dieser Prozess wurde wiederholt, bis sich keine Änderungen in den Schichtparametern mehr einstellten.

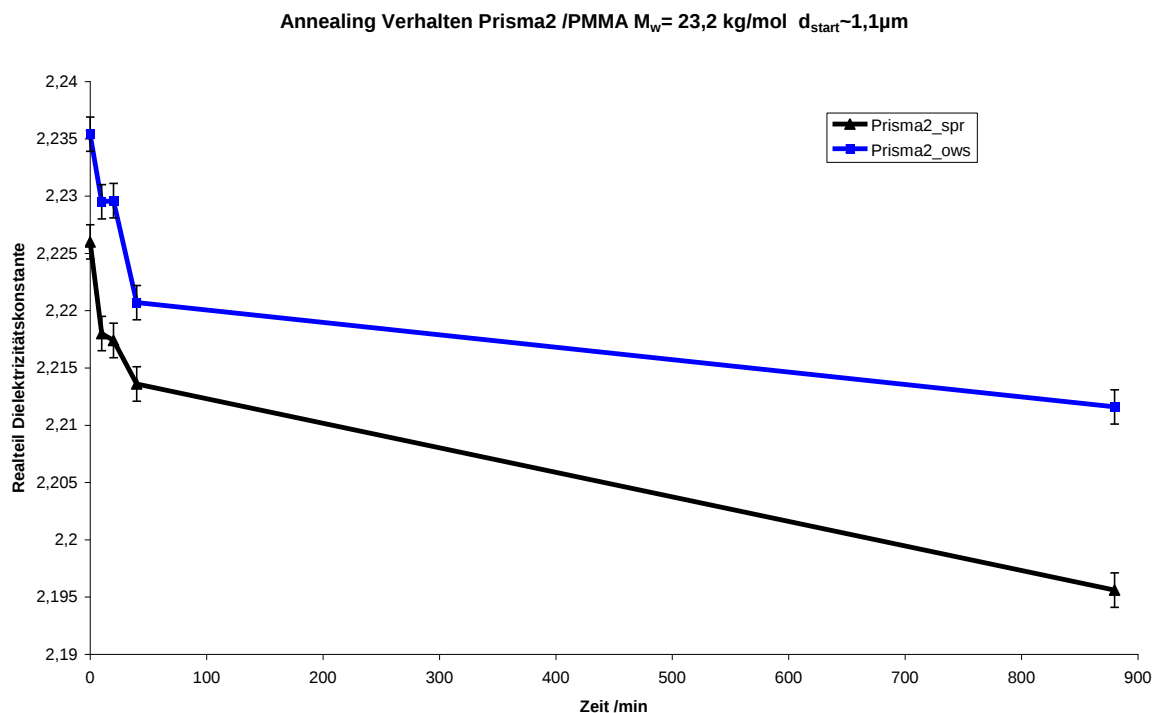


Abb. 39 Annealing Prozess für PMMA mit $M_w = 23,2 \text{ kg/mol}$ und $d_{\text{Film}} = 1,1 \mu\text{m}$ für die ersten 15 Std. Die Differenz zwischen Grenzfläche- und Volumen nimmt zu.

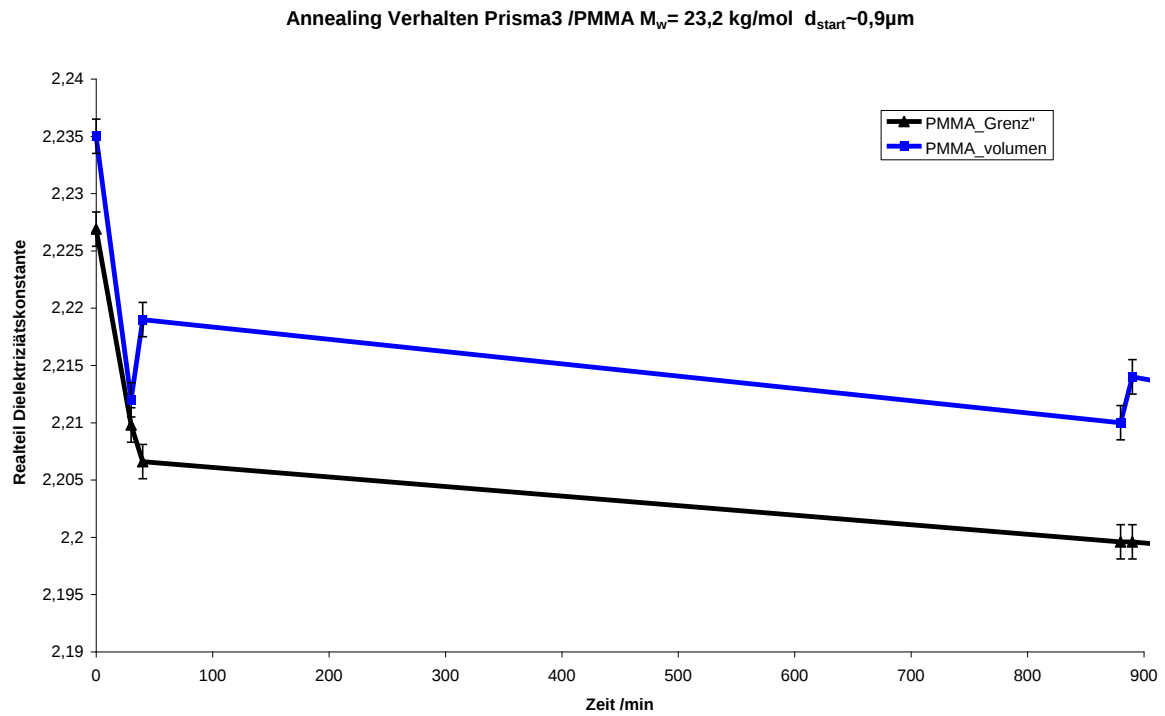


Abb. 40 Vergleichs -Annealing Prozess für PMMA mit $M_w = 23,2 \text{ kg/mol}$ und $d_{\text{Film}} = 0,9 \mu\text{m}$ für die ersten 15 Std. Die Differenz zwischen Grenzfläche- und Volumen nimmt auch hier zu.

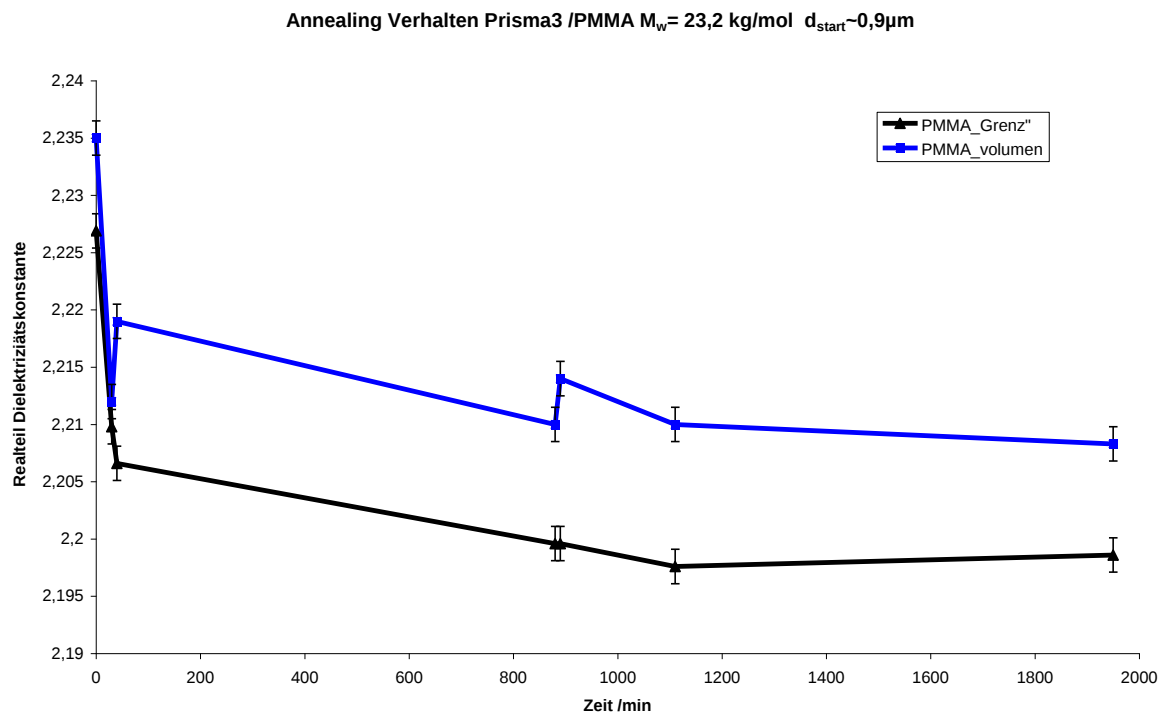


Abb. 41 Dieselbe Probe wie in Abb. 40 wurde über einen weiteren Zeitraum von 17 Std. für insgesamt ca. 32 Std. untersucht. Der Film gast kein weiteres Lösungsmittel aus, und die Differenz zwischen Grenzfläche und Volumen bleibt unverändert.

4.2.2 Diskussion des Annealing Experiments

Die Annealing Experimente brachten keinen signifikanten Unterschied zwischen dem Polymerverhalten an der Grenzfläche und im Volumen. Es wird jedoch deutlich, wie und vor allem wann Lösungsmittelreste aus dem Film diffundieren. Von dieser Erkenntnis konnte allerdings insofern profitiert werden, als dass die „annealing“ Zeitspanne von anfänglichen 40Std auf 20Std reduziert werden konnte. Das Diffusionsverhalten des Toluols im annealten PMMA-Film sollte in weiterführenden Messungen untersucht werden.

4.2.3 Diffusionsprozesse im Film

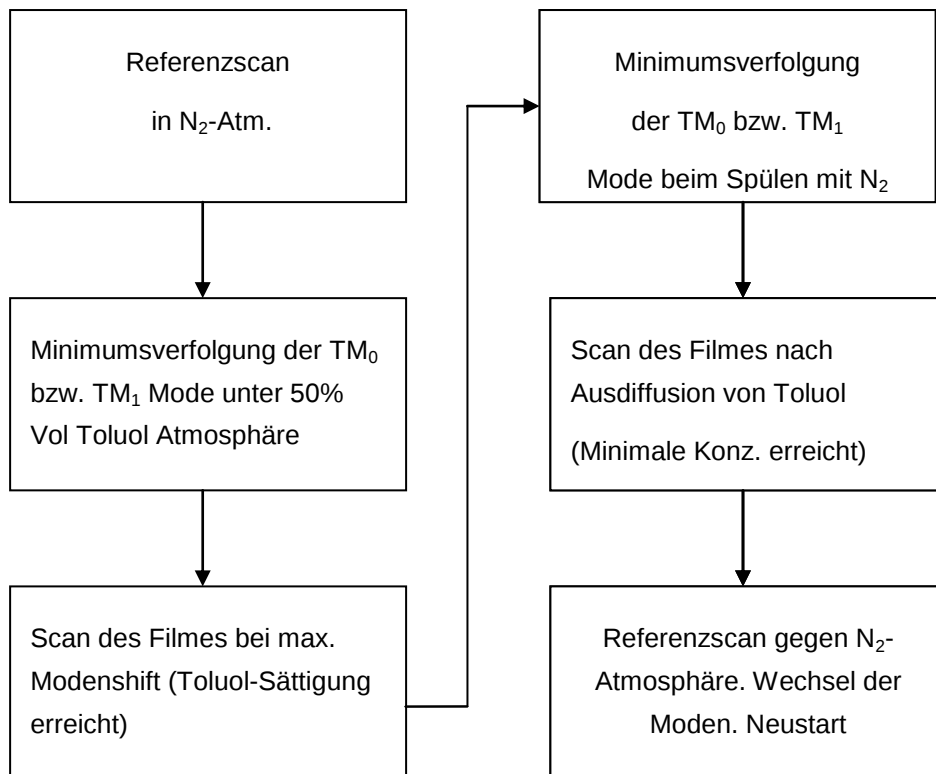
Das erste Ziel war festzustellen, ob sich die Diffusion von Toluol im Polymervolumen messen lässt. Der Brechungsindex Unterschied zwischen Toluol ($n=1,4956$ nach Brandrup) und PMMA ($n_{\text{bulk}}=1,489$ nach Brandrup) ist sehr gering ($\Delta n=0,0066$), das resultierende N_{eff} der Schicht wird in diesem Bereich liegen. Weiterhin sollte die Diffusionsprozesse im PMMA mit Leckmodenspektroskopie und Kinetikverfolgung einzelner Moden charakterisiert werden. Das Ziel war mögliche Unterschiede in Grenzflächen- und Volumendiffusion zu bestimmen, um weitere Indizien zum Grenzflächenverhalten, auch im Sinne eines „Depletion Layers“, zu erhalten.

Es wurden PMMA-Filme im Bereich von 800-1000nm Dicke hergestellt und einer definierten Toluoldampf-Stickstoff Atmosphäre ausgesetzt (vgl. 3.2). Als Referenzen für die Änderungen der Schichteigenschaften wurden Winkelspektren vor, in Sättigung (des Diffusionsvorgangs) und nach Spülen mit reinem Stickstoff aufgenommen.

Da es versäumt wurde eine Silberreferenz für die benutzen Substrate aufzunehmen, wurde das Grenzflächenverhalten, mit denen für dieses Molekulargewicht ($M_w=23,2\text{kg/mol}$) bekannten Differenzen zwischen n_{vol} und n_{grenz} angenommen.

Die Verschiebung des Resonanzwinkels der Moden aufgrund von Änderungen im Dielektrikum wurde mit der Methode der Kinetik-Minimumsverfolgung aufgezeichnet (vgl. Abb. 7). Dazu wird das Reflektivitätsminimum im Resonanzwinkel θ einer Mode mit einer, in definierten Zeitabständen durchgeführten, 3-Punkt-Messung ermittelt, und so $\Delta\theta/\Delta t$ aufgenommen. Es wurden Kinetiken der TM_0 (SPR) und der TM_1 aufgenommen, um einen Vergleich zwischen den Diffusionsprozessen im PMMA-Volumen und der PMMA/Silber-Grenzfläche zu ziehen.

Schematischer Ablauf der Messreihe



Kinetik der TM₀-Mode (SPR)

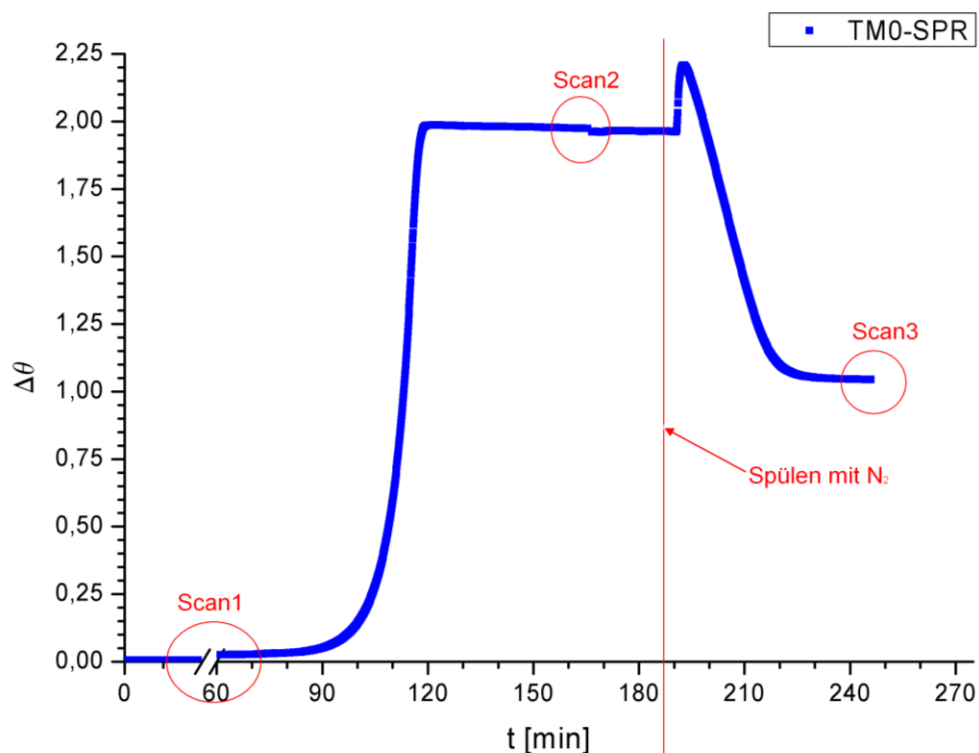


Abb. 42 Kinetik der TM₀-Mode (SPR) in PMMA ($M_w=23,2$ kg/mol; $d_f=885$ nm) unter 600ppm Toluol Atmosphäre

Aus dem Kinetikverlauf gemäß Abb. 42 wird deutlich, dass der Diffusionsprozess nicht reversibel ist, denn die Modenposition des Plasmons geht nicht auf den Ausgangswert zurück. Das lässt darauf schließen, dass Toluol an der Grenzfläche zum Silber zurückbleibt.

Scan1 - Referenzspektrum für TM_0 -Kinetik

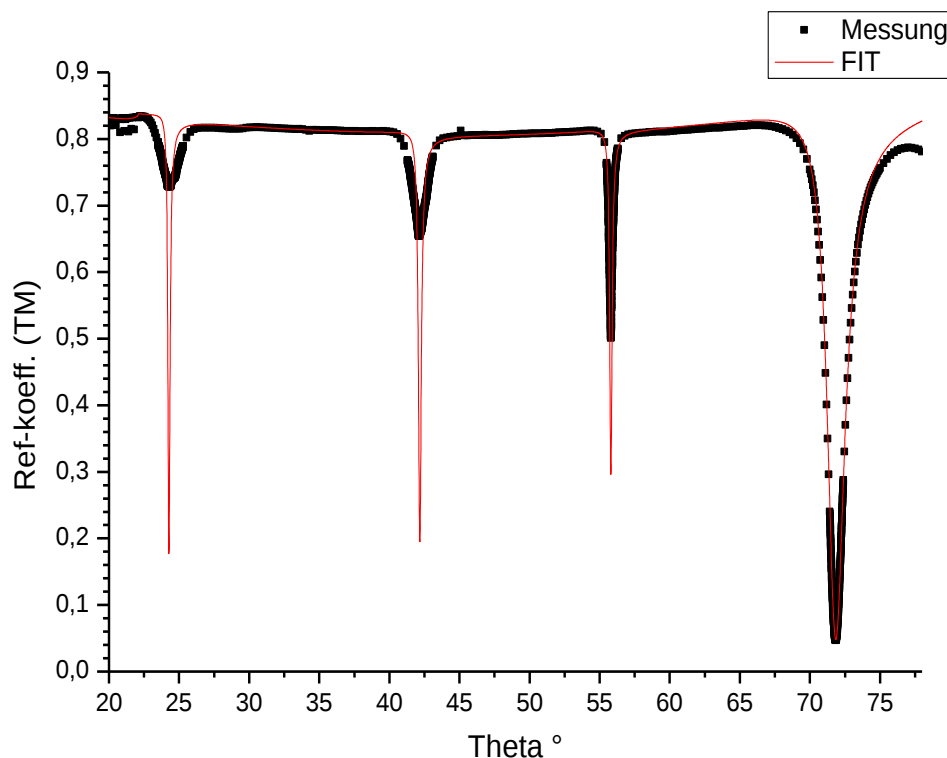


Abb. 43 Referenz-Winkelspektrum „Scan1“ mit Fresnel-Fit

Das Schichtsystem wurde wieder in einem 2-Schicht-PMMA Modell beschrieben. Des weiteren wurde die Schichtdicke des Silbers im Vorfeld mit einem Profilometer bestimmt. Die gemessene Schichtdicke von $54\text{nm} \pm 0,5\text{nm}$ bestätigten die Simulation. Die Anpassung von κ war für alle Moden nicht einheitlich beschreibbar, die Dämpfung im Film ist daher als inhomogen anzusehen. Es wurde anhand der Halbwertsbreite der TM_1 -Mode die Dämpfungskonstante k in der Simulation bestimmt, aber es wird aus dem Vergleich mit den gemessenen Werten deutlich, dass die reale Dämpfung im System deutlich höher sein muss, als die Angenommene. Ein Kompromiss zwischen Koppleffizienz und Halbwertsbreite der Moden wäre denkbar, es wurde aber darauf verzichtet, denn die wichtigere Information der Modenposition und damit des Brechungsindex im Polymervolumen, ist bei besserer Übereinstimmung der Halbwertsbreite der TM_1 -Mode exakter bestimmbar.

Tab. 9 Berechnetes Schichtsystem für das Referenzspektrum vor Beginn der Diffusion

Schicht	d /nm	n	k
LaSF9-Prisma	∞	1,8449	0
Silber	54,8	0,0649	4,3317
PMMA _{Grenz}	175	1,4873	0,0007
PMMA _{Vol}	710	1,4883	0,0006
Luft	∞	1	0

$$\Delta n = n_{\text{Vol}} - n_{\text{Grenz}} = +0,001$$

Als Nächstes wurde im Resonanzwinkel des Plasmons (71,85°) eine Kinetik Minimumsverfolgung gestartet (siehe Abb. 42) und die Proben einer 600ppm Toluol/Stickstoff Atmosphäre ausgesetzt. Die Änderungen des Resonanzwinkels wurde über der Zeit aufgetragen. Nach Erreichen der Sättigungskonzentration von Toluol im Polymerfilm ist die Verschiebung des Resonanzwinkels abgeschlossen, und es wurde ein neues Winkelspektrum aufgenommen:

Scan 2 nach 170min

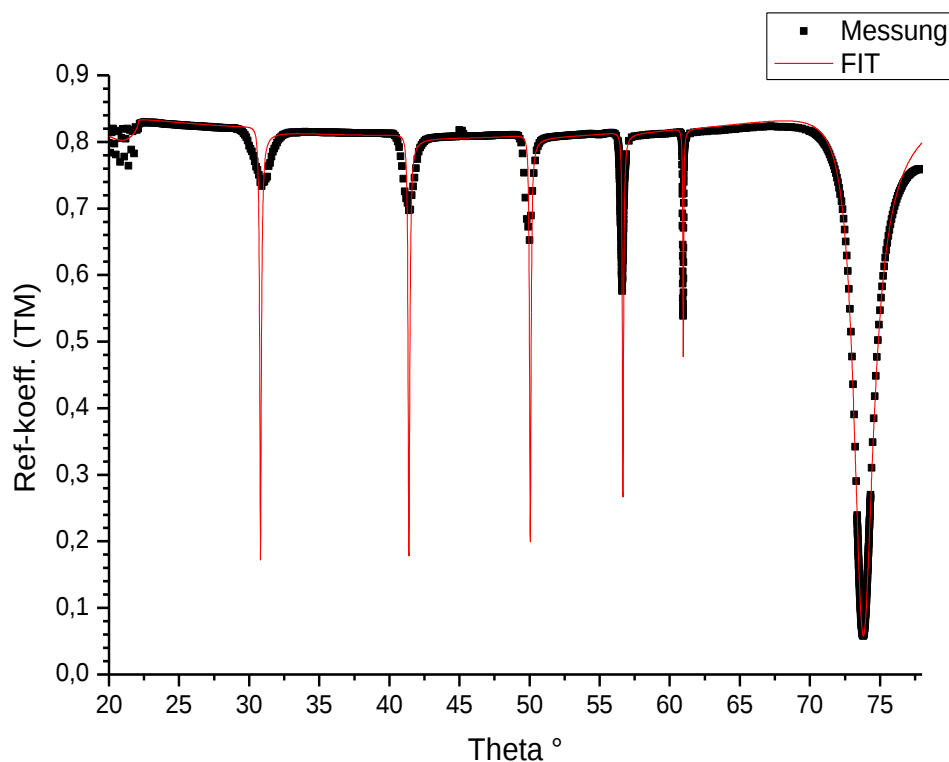


Abb. 44 Winkelspektrum von Scan2 in Sättigungskonzentration mit Fit-Kurve

Der PMMA-Film quillt um den Faktor 2 auf und der Volumenbrechungsindex steigt aufgrund der Einlagerung von Toluol Molekülen. Das System ändert sich auch signifikant an der Grenzfläche, das vorher immer mit niedrigerem Brechungsindex beschreibbare Grenzflächennahe PMMA weist nun einen höheren Index auf als das Restvolumen. Das ist ein starkes Indiz für eine Anlagerung der Toluolmoleküle an der Grenzfläche und stützt die Verarmungszonen Hypothese.

Tab. 10 Berechnetes Schichtsystem für Scan2

Schicht	d /nm	n	k
LaSF9 Prisma	∞	1,8449	0
Silber	54,8	0,0649	4,3317
PMMA _{Grenzfläche}	175	1,5017	0,0008
PMMA _{Volumen}	1446	1,4995	0,0002
Luft	∞	1	0

$$\Delta n = n_{\text{Vol}} - n_{\text{Grenz}} = - 0,002$$

Nach 185min wurde mit die Messzelle mit Stickstoff gespült, um den umgekehrten Diffusionsprozess von Toluol aus dem Film heraus aufzuzeichnen (siehe Abb. 42)

Scan 3 – Nach Umkehr des Diffusionsprozesses durch Spülen mit reinem N₂

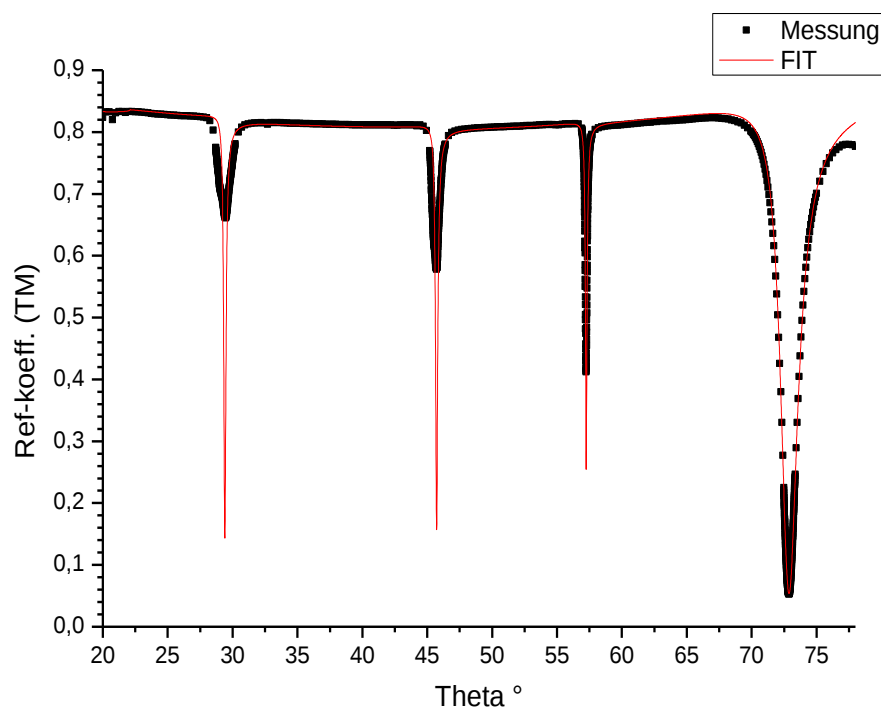


Abb. 45 Winkelspektrum Scan3 mit Fresnel-Fit nach Ausdiffusion von Toluol

Es zeigt sich, dass der Diffusionsprozess nicht reversibel ist. Vielmehr besitzt die grenzflächennahe Schicht jetzt einen höheren Brechungsindex als vor der Messung, was auf Reste von Toluol schließen lässt. Ebenso ist der Film dicker als zu Beginn der Messung, es müssen also im Polymervolumen auch noch Toluolmoleküle enthalten sein.

Tab. 11 Berechnetes Schichtsystem für Scan 3

Schicht	d /nm	n	k
N-LaSF9 Prisma	∞	1,8449	0
Silber	54,8	0,0649	4,3317
PMMA _{Grenzfläche}	175	1,4947	0,001
PMMA _{Volumen}	796	1,4927	0,0003
Luft	∞	1	0

$$\Delta n = n_{\text{Vol}} - n_{\text{Grenz}} = -0,002$$

Nach der Kinetik der TM₀-Mode wurde nun auf die TM₁-Mode gewechselt, um einen Vergleich zwischen den Diffusionsprozessen im Volumen, und an der Grenzfläche zu ziehen. Es wurde der gleiche Film weiterverwendet, den Ist-Zustand des Filmes gibt daher das Winkelspektrum „Scan3“ wieder. Der Verlauf der TM₁-Kinetik ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.

Die Lücke bei Scan 4 ist durch die Dauer des Scans bedingt, die leichte Verschiebung des Winkels nach dem Scan lässt darauf schließen, dass die Diffusion noch nicht vollständig abgeschlossen war. Ebenso konnte Scan 5 erst am nächsten Tag durchgeführt werden. Man sieht, dass der Ausgangszustand wieder nach 270min hergestellt, allerdings hat der Film aufgrund der ersten Kinetik noch eine Restmenge Toluol gespeichert, die noch geringfügig aus dem Film herausdiffundiert. Nach ca. 40Std. hat sich die TM₁ noch um 0,5° nach links verschoben, was einer effektiven Brechungsindex Änderung von $\Delta n \approx 0,001$ entspricht. Das zeigt, wie Sensitiv die Methode der Minimumsverfolgung, insbesondere der TM₁ ist.

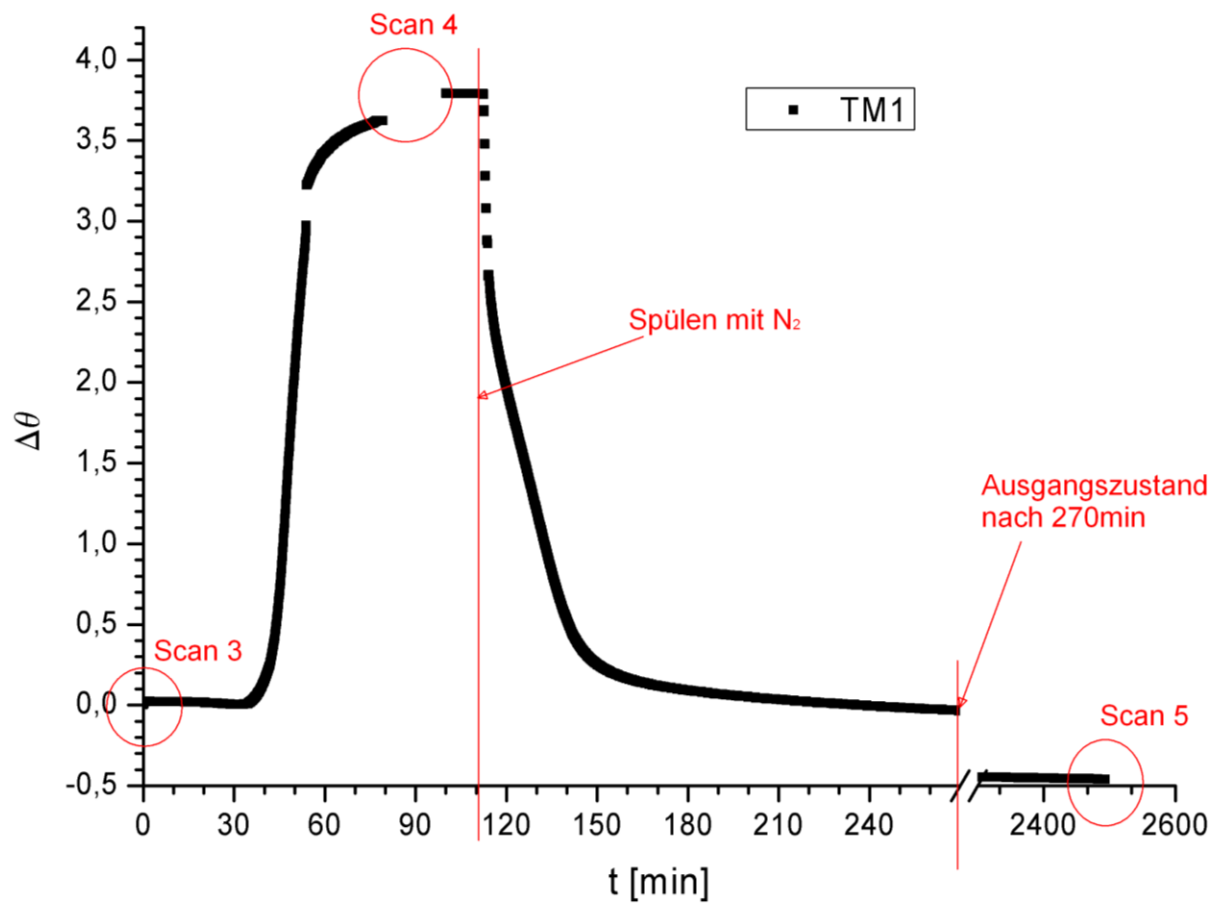


Abb. 46 Kinetik der TM₁-Mode in PMMA ($M_w=23,2$ kg/mol; $d_i=885$ nm) unter 600ppm Toluol Atmosphäre

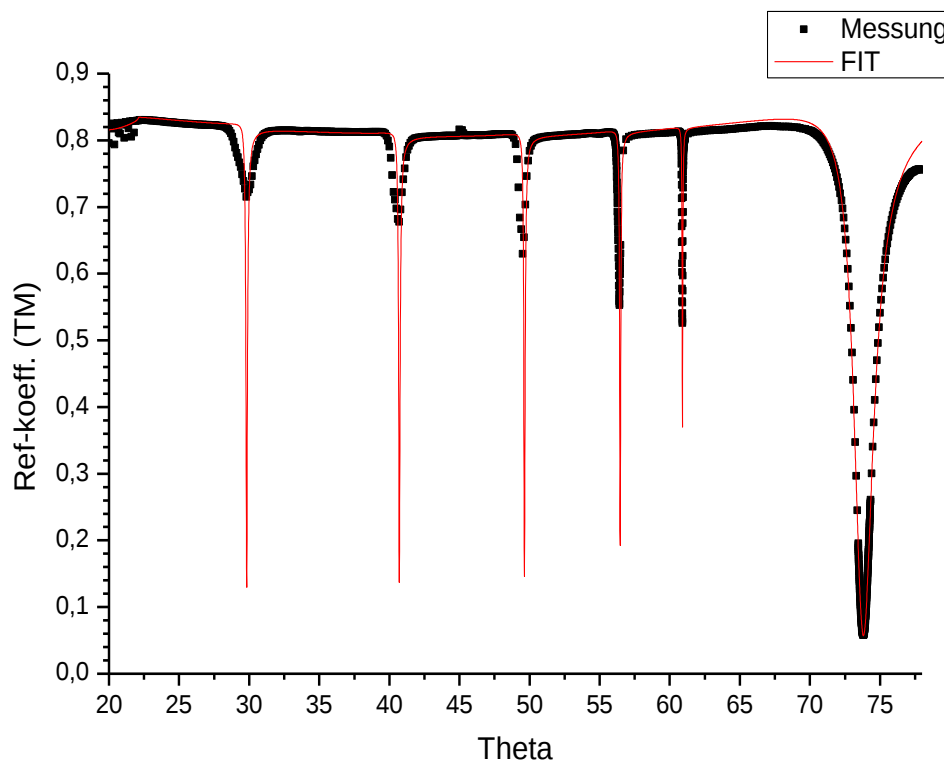


Abb. 47 Winkelspektrum Scan 4 in Sättigung

Tab. 12 Berechnetes Schichtsystem für Scan 4

Schicht	d /nm	n	k
N-LaSF9 Prisma	∞	1,8449	0
Silber	54,8	0,0649	4,3317
PMMA _{Grenzfläche}	175	1,5007	0,001
PMMA _{Volumen}	1419	1,4995	0,00015
Luft	∞	1	0

$$\Delta n = n_{\text{Vol}} - n_{\text{Grenz}} = -0,0012$$

Der Film quillt wieder auf das doppelte Volumen und hat in diesem Zustand die gleichen optischen Eigenschaften, die mit Scan 2 in Sättigung der SPR-Kinetik ermittelt wurden. Das Quellverhalten ist also reproduzierbar was darauf schließen lässt, dass der Film immer gleich viel Toluol aufnimmt.

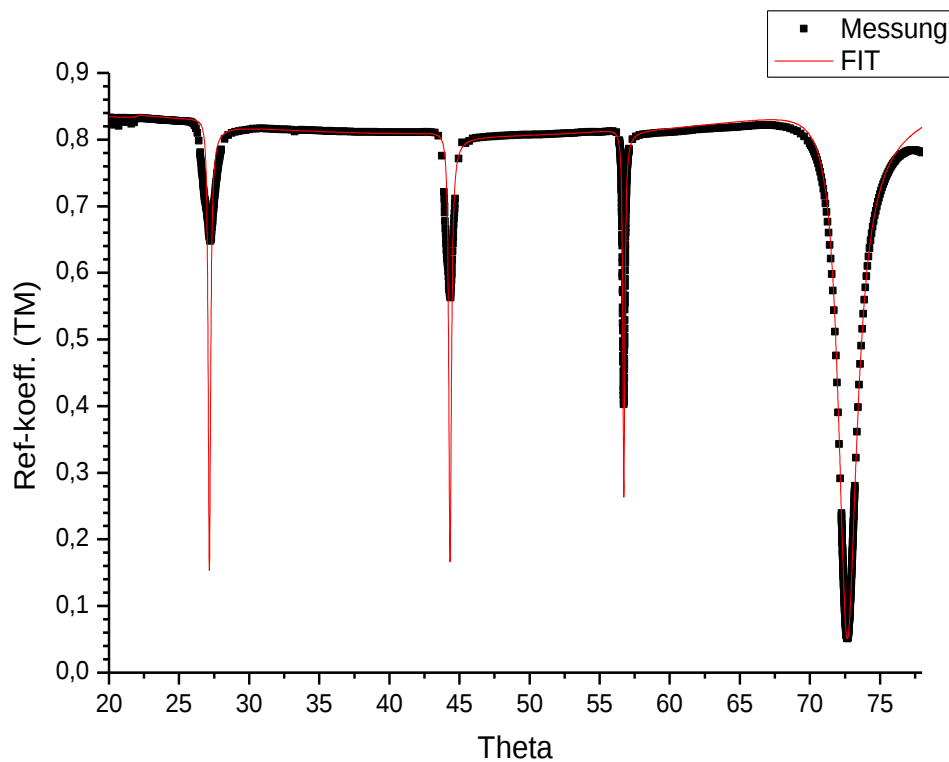


Abb. 48 Scan5 nach Ausdiffusion von Toluol durch Spülen mit N₂

Tab. 13 Berechnetes Schichtsystem für Scan 5

Schicht	d /nm	n	k
N-LaSF9 Prisma	∞	1,8449	0
Silber	54,8	0,0649	4,3317
PMMA _{Grenzfläche}	175	1,4934	0,0008
PMMA _{Volumen}	758	1,4916	0,0004
Luft	∞	1	0

$$\Delta n = n_{\text{Vol}} - n_{\text{Grenz}} = -0,002$$

Dadurch, dass der Scan erst nach 40 Std. durchgeführt wurde, gibt er nicht exakt das Bild wieder, als der Film wieder den Ausgangszustand nach 270min erreichte.

Die wichtigste Beobachtung ist, dass die Diffusion im Filmvolumen im Gegensatz zur Grenzflächenschicht reversibel abläuft. Ebenfalls Interessant ist, dass der relative Brechzahlunterschied zwischen Grenzfläche und Volumen, obwohl sich der gesamte Film verändert hat, wieder in derselben Größenordnung von $\Delta n = +0,005$ ist. Die lange Exposition an N₂-Atmosphäre kann das an der Grenzfläche gebundene Toluol nicht vollständig herauslösen (vgl. Abb. 43). Das spricht ebenfalls für die starke Affinität des Toluols zur Silbergrenzfläche hin.

Um das Toluol vollständig herauszulösen, müsste dem Film wieder zusätzliche Energie durch Temperaturerhöhung (Ausheizen bzw. Annealing) zugeführt werden. Diese Vermutung soll in einer abschließenden Messung bestätigt werden.

Scan des Filmes nach 20Std. Ausheizen bei 130°C im Vakuum

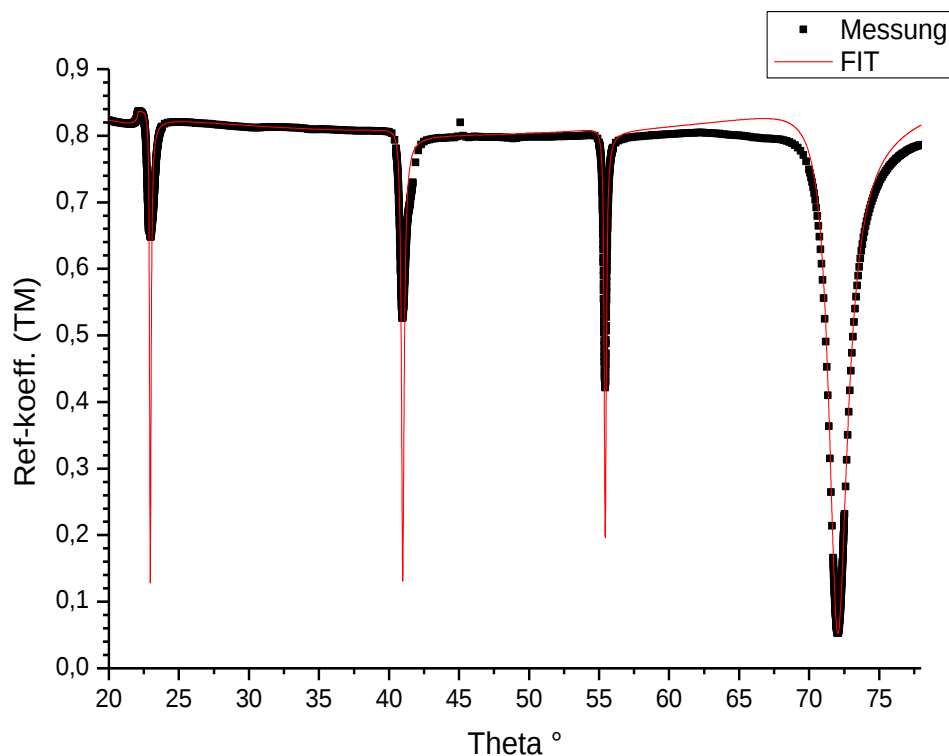


Abb. 49 Winkelspektrum der Ausgangsprobe nach Ausheizen für 20Std. bei 130°C

Tab. 14 Berechnetes Schichtsystem für ausgeheizten Film

Schicht	d /nm	n	k
N-LaSF9 Prisma	∞	1,8449	0
Silber	54,8	0,0649	4,3317
PMMA _{Grenz}	175	1,4889	0,0008
PMMA _{Volumen}	856	1,48852	0,0005
Luft	∞	1	0

$$\Delta n = n_{\text{Vol}} - n_{\text{Grenz}} = 0,0004$$

Es zeigte sich, dass der Einschluss von Toluol an der Grenzfläche reversibel ist. Die Abweichungen in der Schichtdicke sind auf die unterschiedliche Messposition auf der Probe zurückzuführen, Welligkeiten im Mikrometerbereich auf einem mit Spincoating aufgetragenen PMMA Film wurden mit dem Profilometer bestätigt. Ebenso ist der theoretische Unterschied zwischen der Messung vor- und nach dem Diffusionsexperiment innerhalb der Fehlergrenzen vernachlässigbar gering.

4.2.4 Zusammenfassung Diffusionsexperiment

Tab. 15 Kinetik TM_0

	n_{grenz}	n_{vol}	$n_{\text{grenz}} - n_{\text{vol}}$	d /nm	Δd /nm
Referenzwert	1,4873	1,4883	+0,001	885	0
In Toluol Sättigung	1,5017	1,4995	-0,0022	1621	736
Nach N2 Spülen	1,4947	1,4927	-0,0029	971	86
nach Ausheizen	1,4889	1,4882	-0,0004	856	-29

Tab. 16 Kinetik TM_1

	n_{grenz}	n_{vol}	$n_{\text{grenz}} - n_{\text{vol}}$	d /nm	Δd /nm
Referenzwert	1,4947	1,4927	-0,002	971	86
In Toluol Sättigung	1,5007	1,4995	-0,0012	1594	709
Nach N2 Spülen	1,4931	1,4916	-0,0015	933	48
nach Ausheizen	1,4889	1,4882	0,0007	856	-29

Tab. 17 Änderung der optischen Eigenschaften über die Dauer der Messreihe

Messung Nr.	n_{grenz}	n_{vol}	$n_{\text{grenz}} - n_{\text{vol}}$	Δn_{vol} abs.	d /nm	Δd /nm
1 Referenzmessung	1,4873	1,4883	+0,001	0	885	0
2 In Toluol Sättigung	1,5017	1,4995	-0,0022	0,0112	1621	736
3 nach N2 spülen	1,4947	1,4927	-0,0029	0,0044	971	86
4 Wechsel der Mode	1,4889	1,4882	-0,0004	-1E-04	971	86
5 in Toluol Sättigung	1,5007	1,4995	-0,0012	0,0112	1564	679
6 nach N2 spülen	1,4931	1,4916	-0,0015	0,0033	933	48
7 nach Ausheizen	1,4889	1,4882	0,0007	-1E-04	856	-29

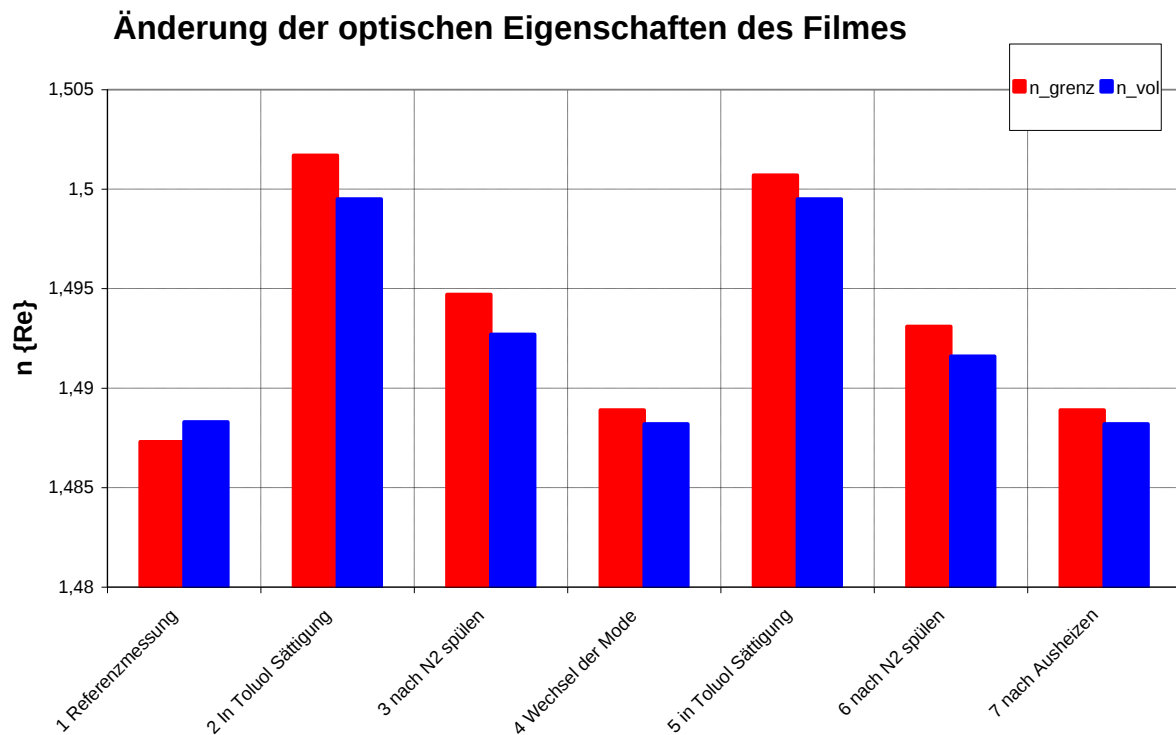


Abb. 50 Grafische Zusammenfassung der Film Parameter

4.2.5 Diskussion des Diffusionsexperiments

Die Untersuchung des Diffusionsverhaltens von Toluol in den PMMA-Filmen zeigte deutlich, dass das Lösungsmittel sich bevorzugt an der Grenzfläche zum Silber anlagert. Ebenso konnte gezeigt werden, dass diese Anlagerung an der Grenzfläche Gegensatz zur Diffusion im Filmvolumen nicht reversibel ist. Die Reversibilität der Volumendiffusion spricht auch dafür, dass die Wechselwirkungen zwischen PMMA und Toluol, wie vermutet, deutlich geringer sind. Weiterhin konnte gezeigt werden, dass die Lösungsmittel-Einlagerungen nur durch erneutes Ausheizen des Filmes reversibel sind, es also eine starke Wechselwirkung zwischen Toluol und Grenzfläche geben muss. Dies sind wichtige Indizien für die Bildung eines Depletion Layers nach De Gennes.

Die Erstellung von Konzentrationsprofilen über das PMMA-Volumen, mit Fokus auf einen möglichen Unterschied zwischen grenzflächen-naher- und Volumendiffusion, konnte aufgrund des starken Quellverhaltens der Films nicht durchgeführt werden. Durch das Quellverhalten der PMMA-Filme (vgl. Abb. 43 und Abb. 44) ist der Diffusionskoeffizient abhängig von der Konzentration und es gilt $D=D(c(x,t))$ (siehe dazu auch Abschnitt 2.4). Dies hat eine nichtlineare Diffusionsgleichung zur Folge, die nicht mehr analytisch lösbar ist. Eine numerische Näherung wäre denkbar, war aber im Rahmen der Bachelorarbeit nicht möglich. Dieses Problem wird auch von Podgorsek und Franke beschrieben [4, 18].

5 Zusammenfassung

Der große Vorteil der verwendeten Messmethode liegt in der gleichzeitigen Messbarkeit von Grenzflächen- und Volumeneigenschaften optisch transparenter Polymerschichten. Das verwendete Polymer, Polymethylmethacrylat (PMMA), das in dünnen Schichten von ca. 1 μm Dicke hergestellt wurde, zeigte eine signifikant, geringere Polarisierbarkeit an der Grenzfläche als im Filmvolumen. Um eine Abhängigkeit des Effekts vom Molekulargewicht festzustellen, wurden Messreihen über verschiedene Molekulargewichte durchgeführt. Diese zeigten keine Abhängigkeiten auf, bestätigen aber, dass der Brechungsindex an der Grenzfläche niedriger ausfällt wie der im Volumen der Polymerfilme. Weiterhin konnte ebenfalls keine Korrelation zwischen dem Gyrationsradius der PMMA-Moleküle und der Oberflächenrauigkeit der Silbergrenzfläche ermittelt werden.

Die Formulierung einer Hypothese nach der die Polymerdichte an der Grenzfläche geringer ist, führte über Effektiv-Medium Theorien zu der Annahme, dass zwischen 0,5 und 1% weniger Polymere an der Grenzfläche vorhanden sein müssen, um die gemessenen Abweichungen zu erklären. Diese in der Literatur als „depletion layer“ diskutierte Hypothese einer grenzflächennahen Verarmungszone [22-23] wurde in weiteren Experimenten untermauert. Dazu wurde die Veränderung der relativen Brechungsindexunterschiede von Grenzfläche und Volumen bei der Ein- und Ausdiffusion des verwendeten Lösungsmittels (Toluol) beobachtet. Der beobachtete Diffusionsprozess war nicht reversibel, das Toluol blieb bevorzugt an der Grenzfläche zum Metall zurück und konnte nur durch erneutes Ausheizen wieder entfernt werden. Dies äußerte sich darin, dass die Grenzflächenpolymerschicht nun einen höheren Brechungsindex aufwies wie das Polymervolumen. Das ist in guter Übereinstimmung mit De Gennes Hypothese [22-23], bei der eine höhere Affinität des Lösungsmittels anstelle des Polymers zur Grenzfläche, Voraussetzung für die Bildung eines „depletion layers“ ist. Diese starke Wechselwirkung zwischen Grenzfläche und Toluol konnte auch mit Kontaktwinkelmessungen bestätigt werden.

Eine Auswertung der Diffusionsvorgänge in Bezug auf die Erstellung von zeitabhängigen Konzentrationsprofilen und die Bestimmung von Diffusionskoeffizienten war aufgrund des Quellverhaltens der PMMA-Filme nicht möglich. Hierfür müssten die Randbedingungen der Diffusionsprozesse geändert werden.

Eine Verfeinerung der Messmethode könnte darin bestehen, die Eindringtiefen des Oberflächenplasmons zu verringern, um nur die Verhältnisse im Polymerfilm auf den ersten Nanometern des grenzflächennahen Bereichs zu detektieren. Mit einer Kombination von beispielsweise UV-Wellenlängen und Aluminium als Resonatormetall wäre das denkbar [11].

6 Abbildungsverzeichnis

Abb. 1 Geometrie der Lichtbrechung an einer ebenen Grenzfläche bei $x=0$ nach Podgorsek [4]	9
Abb. 2 Schema eines $(N+2)$ -Schichtsystems, bestehend aus N Schichten und 2 Halbräumen 0 und $N+1$ nach Podgorsek [4]	11
Abb. 3 Schichtwellenleiter mit Stufenförmigem Brechzahlprofil nach Karthe.....	14
Abb. 4 Ausbreitung eines Lichtstrahls durch einen Schichtwellenleiter ($n_1 > n_0 > n_2$) nach Karthe a) freier Durchgang b) Totalreflektion an Übergang von Medium 1 nach 2 c) Wellenführung durch Totalreflektion	14
Abb. 5 Metall-Dielektrikum Grenzfläche mit eingezeichneten $ E $ -Feldverläufen des Oberflächenplasmons.....	15
Abb. 6 Links: Prinzipskizze der Kretschmann-Konfiguration Rechts: Reflektivitätsspektrum einer gemessenen Silberschicht. Die theoretische Anpassung mit der Transfermatrix Methode (rot) ergibt $\tilde{n}_{Ag} = 0,096 + i \cdot 4,2$ und $d_{Ag}=52,4\text{nm}$	18
Abb. 7 Verschiebung des Resonanzwinkels bei Änderungen im Dielektrikum von jeweils $\Delta n_0=+0,005$ nach Podgorsek [4]. Die Markierung zeigt den Anstieg der Reflektivität unter festem Beobachtungswinkel θ_0	19
Abb. 8 Anregung eines Leckmodenspektrums nach Knoll, unten rechts SPR bei θ_0 gefolgt von den TM_1 - TM_3 Moden höherer Ordnung bei θ_1 - θ_3	21
Abb. 9 Beispielhafte Darstellung eines gemessenen Leckmodenspektrums von PMMA auf Silberschicht und LaSF-9 Prisma; dass die Reflexion im Totalreflexionsbereich nicht auf 1 ansteigt, liegt an den Verlusten beim Eintritt des Lasers in das Prisma, diese müssen in der Simulation berücksichtigt werden.....	22
Abb. 10 Geometrie einer Polymer/Silber/Glas Mehrschicht Struktur mit zeitlicher Entwicklung des Diffusionsprofils $c(x,t)$ nach Podgorsek in Applied Physical Letters, 1998 [18]	26
Abb. 11 Struktur von gängigen Polymeren nach Fuhrmann [19].....	27
Abb. 12 Depletion Layer nahe einer Grenzschicht nach de Gennes.....	30
Abb. 13 Schematische Darstellung des Pinning-Effects nach Horn	30
Abb. 14 Simulation eine Polymerkette nach Baschnagel: a) schwache Wechselwirkung zwischen Polymer und Grenzfläche: Es formt sich ein Depletion Layer wie von De Gennes postuliert. b) Anziehung und Abstoßung halten sich die Waage, die Kette ist	

teilweise adsorbiert, es kommt zu Schlaufenbildung nach Horn. c) Die Anziehungskräfte an die Oberfläche sind sehr stark, das Polymer geht in eine flache, 2-dimensionale Anordnung über.....	31
Abb. 15 Schematische Aufbau der Messanordnung für die metallfilmverstärkte Leckmodenspektroskopie	32
Abb. 16 Funktionsprinzip und Aufbau der MFC-gesteuerten Verdampfungsanlage von M.Toda [26]. Die Kästchen mit den Volumenangaben sind MFCs, die „sucking region“ wurde bei den Messvorhaben nicht benötigt, d. h. die Messzelle mit den Proben wurden direkt nach dem „Switch“ angeschlossen.....	34
Abb. 17 Strukturformel Lösungsmittel Toluol	36
Abb. 18 Schematischer Aufbau eines typischen präparierten Schichtsystems mit eingezeichneten Modenverläufen. In dieser Anordnung wurde auf einem Glasträger das Schichtsystem aufgebracht, das dann mit Indexmatchöl an die Basis des Prismas gedrückt wird. Die Dicke der Silberschicht beträgt Idealerweise 54nm und die des PMMA-Films ca. 1µm.	37
Abb. 19 Bildung des arithmetischen Mittenrauwertes nach Haas [36].....	38
Abb. 20 Links: Winkelabhängigkeiten am liegenden Tropfen nach Young; Rechts: Tropfenformen in Abhängigkeit der Oberflächenenergie, A stark hydrophob, B neutral, C stark hydrophil	39
Abb. 21 SPR-Messung einer PVD-Silberschicht vor (schwarz) und nach (rot) Exposition an 72Std. Luftsauerstoff. Die Bildung von AgO verschiebt die Resonanz zu höheren Winkeln, die Güte des Resonators nimmt ab	40
Abb. 22 Winkelbereich der SPR eines Modenspektrums eines Silber-PMMA Schichtsystems nach 72 Std. Exposition an Luftsauerstoff. Es tritt keine Oxidation der Silberoberfläche auf	41
Abb. 23 Vergrößerter Winkelbereich des SPR Minimums aus Abb. 22.....	42
Abb. 24 1-Schicht-Modell: Leckmoden und Abweichung der SPR.....	44
Abb. 25 Winkelbereich SPR, Abweichung der Messung wird deutlich	44
Abb. 26 Im 2-Schicht-Modell passen die höheren Moden und das SPR	46
Abb. 27 Vergrößerung des SPR Winkelbereichs – gute Übereinstimmung von Messung und Simulation im Minimum.....	46

Abb. 28 Darstellung der gemessenen Absolutwerte für den Brechungsindex n_{Vol} und n_{Grenz} über die Gewichtsmittel der PMMA-Moleküle. Die Mittelwerte und Linearanpassungen für Volumen und Grenzflächenwert sind eingezeichnet	47
Abb. 29 Darstellung der ermittelten Relativwerte $n_{Vol} - n_{Grenz}$ über den Gyrationradius der PMMA-Moleküle mit linearer Anpassung.	48
Abb. 30 Rautiefenwerte der unbedampften LaSF9-Glassubstrate. $R_a=0,35nm$, $R_q=0,45nm$ und $R_t=2,64nm$	49
Abb. 31 Rautiefenanalyse einer auf LaSF9-Glas aufgedampften Silberschicht. $R_a=0,37nm$, $R_q=0,63nm$ und $R_t=3,12nm$. Das Silber formt die Oberfläche des Glases ab, es kommt bei der Rekristallisation zur Bildung von feinen Nadeln, der R_t -Wert steigt.	50
Abb. 32 Welligkeitsanalyse einer typischen Silberschicht nach der PVD. $W_a=0,85nm$, $W_q=1,12nm$ und $W_t=4,24nm$	50
Abb. 33 Darstellung der relativen Abweichung des Grenzflächenindex von Volumenindex über den Gyrationradius der Moleküle nach Singh. Blau eingezeichnet der Bereich der Oberflächenrautiefen.	51
Abb. 34 Bilder von Kontaktwinkelmessungen an PVD erzeugten Silberschichten. Der Kontaktwinkel zu Wasser betrug $21,8^\circ \pm 3,6^\circ$. Das spricht für eine sehr hydrophile Oberfläche und steht im Gegensatz zum hydrophoben Lösungsmittel Toluol.	52
Abb. 35 Berechnete Volumenanteil der Verarmungszone f_{Luft} für die gemessenen Molekulargewichte von PMMA auf einer Skala von 0-1. Mit einer linearen Anpassung konnte der durchschnittliche Volumenanteil bestimmt werden.	55
Abb. 36 MG-EMT für ausgesuchte Kettenlängen bzw. Molekulargewichte M_w , bei 175nm liegt der Sättigungswert von Luft vor von ca. 7%/ ₀₀ . Lässt man die Grenzflächendicke gegen Null laufen steigt der Luftanteil an.....	56
Abb. 37 Vergrößerter Ausschnitt aus Abb. 36. für Grenzschichtdicken zwischen 5-30nm. Die markierten Punkte sind der Anteil an Verarmungszonen bei $d_{Grenz}=1$ Gyrationradius des Moleküls	56
Abb. 38 Verlauf der Dielektrizitätskonstanten für $d_{grenz}=1$ Gyrationradius des jeweiligen Moleküls	57
Abb. 39 Annealing Prozess für PMMA mit $M_w=23,2 \text{ kg/mol}$ und $d_{Film}=1,1\mu m$ für die ersten 15 Std. Die Differenz zwischen Grenzfläche- und Volumen nimmt zu.....	58
Abb. 40 Vergleichs -Annealing Prozess für PMMA mit $M_w=23,2 \text{ kg/mol}$ und $d_{Film}=0,9\mu m$ für die ersten 15 Std. Die Differenz zwischen Grenzfläche- und Volumen nimmt auch hier zu.	59

Abb. 41 Dieselbe Probe wie in Abb. 40 wurde über einen weiteren Zeitraum von 17 Std. für insgesamt ca. 32 Std. untersucht. Der Film gast kein weiteres Lösungsmittel aus, und die Differenz zwischen Grenzfläche und Volumen bleibt unverändert.	59
Abb. 42 Kinetik der TM_0 -Mode (SPR) in PMMA ($M_w=23,2$ kg/mol; $d_f=885$ nm) unter 600ppm Toluol Atmosphäre.....	61
Abb. 43 Referenz-Winkelspektrum „Scan1“ mit Fresnel-Fit	62
Abb. 44 Winkelspektrum von Scan2 in Sättigungskonzentration mit Fit-Kurve	63
Abb. 45 Winkelspektrum Scan3 mit Fresnel-Fit nach Ausdiffusion von Toluol	64
Abb. 46 Kinetik der TM_1 -Mode in PMMA ($M_w=23,2$ kg/mol; $d_f=885$ nm) unter 600ppm Toluol Atmosphäre	66
Abb. 47 Winkelspektrum Scan 4 in Sättigung	66
Abb. 48 Scan5 nach Ausdiffusion von Toluol durch Spülen mit N_2	67
Abb. 49 Winkelspektrum der Ausgangsprobe nach Ausheizen für 20Std. bei $130^\circ C$	69
Abb. 50 Grafische Zusammenfassung der Film Parameter	71

7 Tabellenverzeichnis

Tab. 1 Schichtparameter für einen typischen Aufbau der untersuchten Proben, die Dicke von Schicht 3 wurde geringer als gewöhnlich gewählt, um die Verschiebung des Resonanzminimums bei Änderungen im Dielektrikum deutlich zu machen. Der Brechungsindex des Dielektrikums n_D steigt in 0,005 Stufen um 0,02 an und erzeugt eine SPR-Verschiebung gemäß Abb. 7	19
Tab. 2 Klassifizierung der Molekülgrößen nach Gyrationen nach Singh [21]. Die untersuchten Molekulargewichte sind in fett markierter Schrift.....	29
Tab. 3 Kalkuliertes Schichtsystem für nicht oxidierten (schwarz) Silberfilm aus Abb. 21. Die Darstellung erfolgt über die Dielektrizitätskonstanten, um den Effekt deutlicher zu machen.....	40
Tab. 4 Kalkuliertes Schichtsystem für oxidierten (schwarz) Silberfilm aus Abb. 21	41
Tab. 5 Berechnete Eigenschaften des nicht oxidierten Silberfilms mit zusätzlichem PMMA-Schichtsystem (Das 2-Schicht-PMMA-System wird in Kapitel 4.1 ausführlich behandelt)	42

Tab. 6 Berechnete Eigenschaften der Silberschicht nach 72Std. Exposition an Luftsauerstoff. Es muss keine zusätzliche Schicht für die Beschreibung des Silbers eingeführt werden.	42
Tab. 7 Simulierte Schichtparameter für die in Abb. 24 dargestellte Messung. Die PMMA- Schicht wird mit einer einzelnen Schicht beschrieben.....	45
Tab. 8 Simulierte Schichtparameter für Abb. 26 mit Grenz- und Volumenschicht zur Beschreibung des Polymers	45
Tab. 9 Berechnetes Schichtsystem für das Referenzspektrum vor Beginn der Diffusion	63
Tab. 10 Berechnetes Schichtsystem für Scan2	64
Tab. 11 Berechnetes Schichtsystem für Scan 3	65
Tab. 12 Berechnetes Schichtsystem für Scan 4	67
Tab. 13 Berechnetes Schichtsystem für Scan 5	68
Tab. 14 Berechnetes Schichtsystem für ausgeheizten Film.....	69
Tab. 15 Kinetik TM_0	70
Tab. 16 Kinetik TM_1	70
Tab. 17 Änderung der optischen Eigenschaften über die Dauer der Messreihe.....	70

8 Literaturverzeichnis

1. Garbassi, F., M. Morra, und E. Occhiello, *Polymer Surfaces: From Physics to Technology*. 1994, Chichester: Wiley. 462.
2. Keddie, J.L., R.A.L. Jones, und R.A. Cory, *Interface and surface effects on the glass-transition temperature in thin polymer films*. Faraday Discussions, 1994. **98**: S. 219-230.
3. Menges, B., Y. Zong, aund S. Mittler, *Anisotropic behaviour of the glass transition temperature in thin films of Langmuir-Blodgett deposited side chain polymers*. Thin Solid Films, 2008. **516**(6): S. 1183-1190.
4. Podgorsek, R.P., *Diffusionsinduzierte Brechungsindexänderungen in Polymerfilmen als Funktionsprinzip optischer Chemosensoren*, in *Physik-Technologie* 1999, Gerhard-Mercator-Universität: Duisburg.
5. Yeh, P., *Optical Waves in Layered Media*. 1998: Wiley-Interscience.

6. Karthe, W. and R. Müller, *Integrierte Optik*. 1 Aufl. 1991, Leipzig: Akad. Verlagsges. Geest & Portig.
7. Fujimaki, M., et al., *Biomolecular sensors utilizing waveguide modes excited by evanescent fields*. Journal of Microscopy, 2008. **229**(2): S. 320-326.
8. Knoll, W., *Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves*. Annual Review of Physical Chemistry, 1998. **49**(1): S. 569-638.
9. Podgorsek, R.P., et al., *Optical gas sensing by evaluating ATR leaky mode spectra*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1997. **39**(1-3): S. 349-352.
10. Palik, E.D. and G. Gosh, *Handbook of optical constants of solids*. 1985, Orlando: Academic Press.
11. Vial, A. and T. Laroche, *Comparison of gold and silver dispersion laws suitable for FDTD simulations*. Applied Physics B: Lasers and Optics, 2008. **93**(1): S. 139-143.
12. Raether, H., *Surface Plasmons on smooth and rough surfaces and on gratings*. Springer tracts in modern physics. Vol. 111. 1988, Berlin: Springer.
13. Otto, A., *Excitation of nonradiative surface plasma waves in silver by the method of frustrated total reflection*. Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei, 1968. **216**(4): S. 398-410.
14. Aspnes, D.E., *Optical properties of thin films*. Thin Solid Films, 1982. **89**(3): S. 249-262.
15. Podgorsek, R.P., et al., *Monitoring the diffusion of vapour molecules in polymer films using SP-leaky-mode spectroscopy*. Sensors and Actuators B: Chemical, 1998. **51**(1-3): S. 146-151.
16. Choy, T.C., *Effective Medium Theory - Principles and Applications*. 1 Aufl. 1999: Oxford Science Publications.
17. Chilwell, J. and I. Hodgkinson, *Thin-films field-transfer matrix theory of planar multilayer waveguides and reflection from prism-loaded waveguides*. Journal of the Optical Society of America, 1984. **1**(7): S. 752 -753.
18. Podgorsek, R.P. and H. Franke, *Optical determination of molecule diffusion coefficients in polymer films*. Applied Physics Letters, 1998. **73**(20): S. 2887-2889.
19. Fuhrmann-Lieker, T., *Einführung in die Polymer- und Kolloidwissenschaften*. 2004: Kassel.

20. Lechner, M.D., K. Gerke, and E.H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie - ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*. 2 ed. 1996: Birkhäuser.
21. Singh, L., P.J. Ludovice, and C.L. Henderson. *Influence of film thickness, molecular weight, and substrate on the physical properties of photoresist polymer thin films*. in *Proceedings of SPIE*. 2003: SPIE.
22. De Gennes, P.G., *Polymer solutions near an interface. Adsorption and depletion layers*. *Macromolecules*, 1981. **14**(6): S. 1637-1644.
23. de Gennes, P.G., *Polymers at an interface; a simplified view*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 1987. **27**(3-4): S. 189-209.
24. Horn, R.G., et al., *A reevaluation of forces measured across thin polymer films: Nonequilibrium and pinning effects*. *The Journal of Chemical Physics*, 1989. **90**(11): S. 6767-6774.
25. Baschnagel, J., et al., *Computer Simulations of Polymers Close to Solid Interfaces: Some Selected Topics*. *Interface Science*, 2003. **11**(2): S. 159-173.
26. Toda, M., *Description of the Gas Dosing Setup*, Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz.
27. Brandrup, J., *Polymer Handbook*. 4 Aufl., Vol. 1, 1999: Wiley-Interscience.
28. Voelklein, F., *Bauelemente der Mikrosystemtechnik*. 2009, Hochschule Rhein-Main.
29. Kleideiter, G., M.D. Lechner, and W. Knoll, *Pressure dependence of thickness and refractive index of thin PMMA-films investigated by surface plasmon and optical waveguide spectroscopy*. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 1999. **200**(5): S. 1028-1033.
30. Mounir, E.S., A. Takahara, and T. Kajiyama, *Effect of end group-substrate interaction on aggregation structure of polystyrene ultrathin films*. *Polymer Journal*, 1999. **31**(1): S. 89-95.
31. Atkins, P.W., *Physical chemistry*. 6 Aufl. 1998, New York: Freeman.
32. Schott, *Datenblatt N-LaSF9*, in *Optical glass properties*. 2010, Schott Ag Mainz.
33. Rothenhäusler, B., C. Duschl, and W. Knoll, *Plasmon surface polariton fields for the characterization of thin films*. *Thin Solid Films*, 1988. **159**(1-2): S. 323-330.
34. Tencor, K., *Benutzerhandbuch Alpha-Step P16+*.
35. Wikipedia. *Linear variabler Differential-Transformator - LVDT*. abgerufen am 02.06.10 um 18:34 MEZ, verfügbar auf: <http://de.wikipedia.org/wiki/LVDT>.

36. Haas, W., *Oberflächenbeurteilung - Rauheitsmessung*. 2010, Universität Stuttgart.
37. Libardi, H. and H.P. Grieneisen, *Guided-mode resonance absorption in partly oxidized thin silver films*. Thin Solid Films, 1998. **333**(1-2): S. 82-87.
38. Huber, *Datenblatt 2-Kreis Goniometer 414/414A*. 2010, Huber Diffraktionstechnik GmbH & Co. KG.
39. Horn, N. and M. Kreiter, *Plasmon Spectroscopy: Methods, Pitfalls and How to Avoid Them*. Plasmonics, 2010.
40. Evchuk, I., et al., *Solubility of Polymethyl Methacrylate in Organic Solvents*. Russian Journal of Applied Chemistry, 2005. **78**(10): S. 1576-1580.

9 Danksagung

Ich möchte mich ganz herzlich bei allen Mitarbeitern des Arbeitskreises Materialforschung für die herzliche Aufnahme ins Team und die angenehme, kollegiale Atmosphäre bedanken. Für Fragen und Hilfestellung bei Probleme und hatte immer jemand für mich Zeit und ein offenes Ohr, was ein sehr angenehmes Arbeitsumfeld geschaffen hat. Ein besonderer Dank möchte ich Andreas Unger und Markus Plum für viele hilfreiche Diskussionen aussprechen. Pascal Debersac war ebenfalls immer eine wichtige Stütze bei Diskussionen und Fragestellungen. Ich möchte mich auch recht herzlich bei Bernhard Menges für die konstruktive Unterstützung während der Betreuung meiner Tätigkeiten im Institut und der Ausarbeitung meiner Bachelorarbeit bedanken. Bei Ting Liu möchte ich mich für die freundliche Bereitstellung ihrer Messtechnik bedanken, ohne die ich die Diffusionsexperimente nicht hätte durchführen können. Mein Dank gilt auch allen Service Mitarbeitern der Werkstatt, der Elektronik und der Glasbläserei für ihre schnelle und kompetente Arbeit.

10 Anhang

- Tabellarischer Lebenslauf