

FACHHOCHSCHULE WIESBADEN
UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES
FACHBEREICH 10 – PHYSIKALISCHE TECHNIK

in Kooperation mit dem

MAX PLANCK INSTITUT FÜR POLYMERFORSCHUNG IN MAINZ

Diplomarbeit

Charakterisierung der Glastemperatur von
ultradünnen Langmuir Blodgett Seitenketten
Polymere mittels optischer Modenspektroskopie

vorgelegt von

Christoph Hoffmann

Referent: Prof. Dr. Uwe Langbein

Korreferent: Dipl. Ing. Bernhard Menges

Mainz, den 16. Januar 2007

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

Wiesbaden, den 16. Januar 2007

„Die Neugier steht immer an erster Stelle eines Problems, das gelöst werden will.“

Galileo Galilei (1564 - 1642) italienischer Physiker und Astronom

Abstract

In this work it was demonstrated a new method to determine the glass transition temperature of ultrathin Langmuir-Blodgett (LB) polymer films down to a monolayer. For the measurements it was used a side chain polymer, which is photoswitchable between the cis and trans configuration. With the polarisation dependent measurements it is possible to detect the anisotropic behaviour of the deposited films. The glass transition temperature was easily detectable as a classical kink in the waveguide mode position versus temperature curve due to the thermal expansion change at T_g .

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theorie	3
2.1	Elektromagnetische Wellen in Materie	3
2.1.1	Elektromagnetische Wellen an Grenzflächen	4
2.2	Wellenleitung	7
2.2.1	TE-Moden	10
2.2.2	TM-Moden	11
2.2.3	Transfer-Matrix-Methode	12
2.3	Kopplungsverfahren	14
2.3.1	Gitterkopplung	14
2.4	Glastemperatur	16
2.4.1	Bestimmung von T_g	16
2.4.2	Faktoren die T_g beeinflussen	17
2.5	Modelle und Theorien zum Glasübergang	17
2.5.1	Freies Volumen Modell	17
3	Präparation und Technik	19
3.1	Langmuir Blodgett Technik	19
3.1.1	Theoretische Einführung	19
3.1.2	Präparation der Proben	23
3.2	Struktur von PAA6B	26
3.2.1	Imidisierung der LB-Filme	27
3.3	Wellenleitermodenspektroskopie	28
3.3.1	Sensitivität der Wellenleitersensoren	30
3.3.2	Temperaturverhalten der Wellenleitersensoren	31
3.3.3	Messmethoden	31
4	Experimente	34
4.1	Untersuchungen zum optischen Schalten	34
4.1.1	Versuchsaufbau zum optischen Schalten	34
4.1.2	Optisches Schalten	35
4.2	Bestimmung Schichtdicke und Brechungsindex	36
4.2.1	Untersuchung Filmstärke in Abhängigkeit der Konfiguration	38
4.3	Bestimmung der Glastemperatur	39
4.4	Messungen	41
4.4.1	Untersuchungen an einem Monolayer	41
4.4.2	Untersuchung der Anisotropie der Polyimidschichten	43

4.4.3	Bestimmung von T_g in Abhängigkeit der Konfiguration . . .	46
4.5	Zusammenfassung der Messergebnisse	49
4.6	Diskussion der Messergebnisse	49
5	Zusammenfassung	52
6	Anhang	54
	Literatur	56
	Danksagung	58
	Lebenslauf	59

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zusammenstellung von T_g -Werten für beschichtete PS Filme. . .	2
2.1	Brechungsgesetz nach Snellius.	4
2.2	Brechung und Reflexion einer TE- und TM-Welle an einer Grenzfläche ($n_2 > n_1$).	5
2.3	Totalreflexion mit Goos-Hänchen Versatz.	6
2.4	Ausbildung eines exponentiell abfallenden evaneszenten Feldes im Medium 2	7
2.5	links: Modell für die Entstehung einer Mode; rechts: Feldverteilung einer Grundmode	7
2.6	Strahlengang im Schichtwellenleiter.	8
2.7	Feldverteilung der niedrigsten drei TE- bzw. TM-Moden	9
2.8	Modenkarte eines absorptionsfreien planaren Wellenleiters.	11
2.9	Schichtsystem des Transfer-Matrix-Formalismus.	12
2.10	Prinzipielle Funktionsweise der Gitterkopplung.	15
3.1	Schematische Darstellung der Ausrichtung amphiphiler Moleküle.	19
3.2	Direktes Messverfahren - Langmuir-Filmwaage.	20
3.3	Indirektes Messverfahren - Filmwaage mit Wilhelmy-Plättchen. .	21
3.4	Π/A -Isotherme einer Monoschicht mit verschiedenen Phasenzuständen.	21
3.5	Struktur von X-, Y- und Z-Typ-Langmuir-Blodgett-Filmen. . . .	23
3.6	Schematische Darstellung des Aufbaus einer Langmuir-Blodgett-Filmwaage.	24
3.7	Schubflächendiagramm von Polyamid (PAA6B) mit 1mg/ml. . .	25

3.8	Übertragungsverhalten von Polyamid (PAA6B) auf einem Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter.	26
3.9	Konfigurationzustände von PAA6B	27
3.10	Imidisierung von PAA6B.	27
3.11	Veränderung des effektiven Brechungsindex durch ein Adlayer. . .	28
3.12	Experimenteller Aufbau des Wellenleitermodenspektrometer. . .	29
3.13	Sensitivität gegen Wellenleiterdicke für Ta ₂ O ₅	30
3.14	Temperaturverhalten des effektiven Brechungsindizes bei einem Ta ₂ O ₅ Wellenleiter.	31
3.15	Beispiel eines Modenspektrum.	32
3.16	Beispiel einer Kinetikmessung für die TM ₀ -Mode.	33
4.1	Versuchsaufbau zum optischen Schalten von Polyimid in Cis- und Trans-Konfiguration.	34
4.2	Optisches Schalten von 7 Layer PAA6B mit UV-Licht und VIS-Licht.	35
4.3	Bestimmung der Zeitkonstante für das optische Schalten an 7 Layer PAA6B. Links: Konfigurationsänderung von Cis nach Trans. Rechts: Konfigurationsänderung von Trans nach Cis. . . .	36
4.4	Kinetikmessung an 7 Layer PAA6B	37
4.5	Dispersionsrelation der TE ₀ -Mode und TM ₀ -Mode	38
4.6	Vergleich der TM ₀ ⁻ -Mode unter der Bestrahlung mit UV- und VIS-Licht. Eine Verschiebung des Modenpeaks ist zu beobachten. .	39
4.7	Vergleich von Scan Messungen auf Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter von einem Monolayer PAA6B und sieben Layer PAA6B. Dargestellt ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex der TM ₀ -Mode in Cis-Konfiguration.	42
4.8	Kinetik-Messung von dem thermischen Verhalten des Brechungsindex der TM ₀ -Mode an einem Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter mit einem Monolayer von PAA6B in Cis-Konfiguration.	42
4.9	Vergleich von Scan Messungen auf Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter von sieben Layer PAA6B. Dargestellt ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex der TE ₀ - und TM ₀ -Mode in Trans-Konfiguration.	43
4.10	Vergleich von Scan Messungen auf Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter von einer Monolayerschicht PAA6B. Dargestellt ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex der TE ₀ - und TM ₀ -Mode in Trans-Konfiguration.	44

4.11	Vergleich von Scan Messungen auf Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter von sieben Layer PAA6B. Dargestellt ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex der TE ₀ - und TM ₀ -Mode in Cis-Konfiguration.	45
4.12	Dispersionsrelation der TE ₁ -, TM ₀ - und TM ₁ -Mode	45
4.13	Kinetikmessung von dem thermischen Verhalten der TE ₀ -Mode in Cis-Konfiguration an sieben PAA6B Layer auf einem Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter bei einer Temperaturrate von 0,5°C/min.	46
4.14	Kinetikmessung von dem thermischen Verhalten der TM ₀ -Mode in Cis-Konfiguration an sieben PAA6B Layer auf einem Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter bei einer Temperaturrate von 0,5°C/min.	47
4.15	Kinetikmessung von dem thermischen Verhalten der TE ₀ -Mode in Trans-Konfiguration an sieben PAA6B Layer auf einem Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter bei einer Temperaturrate von 0,5°C/min.	47
4.16	Kinetikmessung von dem thermischen Verhalten der TM ₀ -Mode in Trans-Konfiguration an sieben PAA6B Layer auf einem Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter bei einer Temperaturrate von 0,5°C/min.	48
4.17	Schematische Darstellung zur Ausrichtung der Polyimidschichten auf dem Wellenleiter.	51

Tabellenverzeichnis

3.1	Wellenleiter Parameter	30
4.1	Bestimmung der Zeitkonstante	36
4.2	Filmdicke und Brechungsindex von PAA6B auf Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter. Berechnung erfolgte unter der Annahme eines isotropen Schichtmodells.	38
4.3	Filmdicke von 7 Layer PAA6B auf Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter	39
4.4	Zusammenfassung der T _g -Ergebnisse der Scan-Messungen an einer Monolayerschicht PAA6B auf einem Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter	49
4.5	Zusammenfassung der T _g -Ergebnisse der Kinetikmessungen an einer Monolayerschicht PAA6B auf einem Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter	49
4.6	Zusammenfassung der T _g -Ergebnisse der Scan-Messungen an sieben PAA6B Layer auf einem Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter	49
4.7	Zusammenfassung der T _g -Ergebnisse der Kinetikmessungen an sieben PAA6B Layer auf einem Ta ₂ O ₅ -Wellenleiter	49

Liste der Abkürzungen, Formelzeichen und Symbole

E	elektrische Feldstärke allgemein
H	magnetische Feldstärke allgemein
N_{eff}	effektiver Brechungsindex
T	Temperatur
T_g	Glastemperatur
TR	Übertragungsverhältnis
UV	ultraviolett
V	spezifische Volumen
V_0	besetztes Volumen
V_f	freie Volumen
VIS	sichtbar (visible)
W.E.	willkürliche Einheiten
c	Lichtgeschwindigkeit
c_0	Vakuumlichtgeschwindigkeit $2,998 \cdot 10^8 \frac{m}{s}$
d_a	Adlayerschichtdicke
d_{WL}	Wellenleiterdicke
g	Gitterkonstante
k	Wellenzahlvektor
m	Beugungsordnung
n	Brechzahl allgemein
n_C	Deckschichtbrechzahl
n_S	Substratbrechzahl
n_{WL}	Wellenleiterbrechzahl
r	Ortsvektor
t	Zeit allgemein
ϵ	$= \epsilon_0 \cdot \epsilon_r$
ϵ_0	Elektrische Feldkonstante $8,854 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$
ϵ_r	Permittivitätszahl
φ_e	Einfallswinkel

φ_r	Reflexionswinkel
φ_t	Transmissionswinkel
η	Viskosität
λ	Wellenlänge
μ	$= \mu_0 \cdot \mu_r$
μ_0	Magnetische Feldkonstante $4\pi \cdot 10^{-7} \frac{Vs}{Am}$
μ_r	Permeabilitätszahl
ν	Frequenz
π	Oberflächendruck
σ	Oberflächenspannung
τ	Relaxationszeit
ϕ	Phasenverschiebung
ω	Kreisfrequenz

1 Einleitung

Im Zeitalter der Nanotechnologie ist es sehr wichtig, die genauen Eigenschaften von den verwendeten Materialien zu kennen. Oft ist es so, dass sich die Eigenschaften im Nanozustand, aufgrund von erhöhten Wechselwirkungen, sich von denen im Volumenzustand unterscheiden. Molekulare Schichtsysteme lassen sich unter den technisch interessanten Nanomaterialien einordnen.

Die Bestimmung der Glastemperatur (T_g) von ultradünnen Filmen wurde, sowohl theoretisch als auch experimentell, in den letzten Jahren von vielen Gruppen aufgefasst. Unter der Glastemperatur versteht man die Temperatur an der die Bewegung der Ketten im Polymer einfriert. Unterhalb der Glastemperatur befindet sich ein Polymer im Glaszustand. Dieser Zustand entspricht der einer gefrorenen Flüssigkeit mit völlig statistischer Struktur.

Sowohl freistehende als auch aufgebrachte dünne Filme wurden untersucht und zeigten deutliche Differenzen in Abhängigkeit der Grenzflächenwechselwirkung. Die Resultate, die sich bei den Untersuchungen ergaben, zeigten besonders bei den zwei am meisten untersuchten Polymere Polymethylmethacrylat (PMMA) und Polystyrol (PS), im allgemeinen eine Abnahme der Glastemperatur bei reduzierter Filmdicke (vgl. Abb 1.1), solange keine zusätzlichen Wechselwirkung zwischen dem Substrat und dem Film besteht [1]. Dies wurde in einer Reihe von verschiedenen Präparationen, sowie in der Variation der verschiedenen Techniken, wie Brillouin-Streuung [2, 3, 4], Röntgenreflexion [5] als auch bei optischen Methoden wie Ellipsometrie [6, 7, 8, 9], Oberflächenplasmonen- und Wellenleitermodenspektroskopie [10, 11, 12] und Fluoreszenz Methoden [13, 14] gezeigt. Bei einem untersuchtem System von freistehenden Polystyrol wurde eine eindeutige Abhängigkeit der Glastemperatur zwischen der Filmdicke und dem Molekulargewicht gezeigt [3, 9].

Es ist offensichtlich, dass T_g ein wichtiges charakteristisches Merkmal eines jeden Polymer ist und dass diese Temperatur einen wesentlichen Einfluss auf die mögliche Anwendung eines Polymeres hat [15].

In dieser Arbeit soll die Glastemperatur in ultradünnen Polymerfilmen mit Hilfe der Wellenleitermodenspektroskopie (WeMS) untersucht werden. Mit der WeMS ist die unabhängige Bestimmung von Brechungsindex und Schichtdicke möglich. Grundlage dieser Spektroskopie ist das Anregen von Wellenleitermoden in einem hochbrechenden Material. Die dabei zum Einsatz kommenden Sensoren besitzen eine sehr hohe Sensitivität, so dass Polymerfilme von nur wenigen Nanometer untersucht werden können. Unter der Verwendung der zwei Polarisationsrichtungen (TE/TM) ist eine anisotrope Charakterisierung reali-

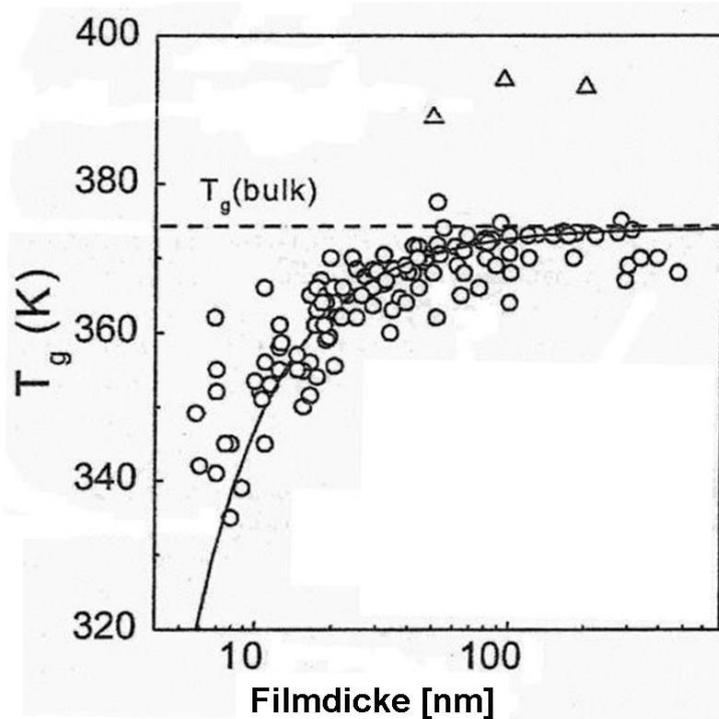


Abbildung 1.1: Zusammenstellung von T_g -Werten für beschichtete PS Filme [4].

sierbar. Die Filme werden mittels der Langmuir Blodgett Technik hergestellt. Die Moleküle bestehen aus einer Hauptkette und einer Seitenkette mit Azobenzolgruppe. Azobenzole sind Farbstoffe die bei UV Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 360-400nm eine Trans-Cis-Photoisomerisierung zeigen. Mit Hilfe von Licht verschiedener Wellenlängenbereiche kann das Polymer zwischen den beiden Zuständen (Cis und Trans) geschaltet werden kann. In dieser Arbeit soll untersucht werden wie und ob das Schalten einen Einfluss auf die Glastemperatur hat. Falls sich das Verhalten der beiden Zustände unterscheidet, könnte man eventuell Aussagen über das Freie Volumen treffen. Unter dem Freien Volumen versteht man den unbesetzten Raum in einer Probe, der durch unzulängliche Packung ungeordneter Ketten eines Polymers zustande kommt. Eine zukünftige Anwendung könnte sein, dass dieses Polymer als Orientierungsschicht von LCD-Displays eingesetzt wird. Dabei kontrolliert die ultradünne Orientierungsschicht (bis hin zum Monolayer) eine ganze Flüssigkristallzelle, die bis zu $100\mu\text{m}$ Schichtdicke haben kann. Aus diesem Grund wird dieser Prozess auch „Command-Surface“-Effekt genannt.

2 Theorie

Dieses Kapitel widmet sich einer kurzen Behandlung der für die Anfertigung dieser Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen. Eine umfassende Abhandlung der Thematik findet man in [16] und [17].

2.1 Elektromagnetische Wellen in Materie

Im folgenden Abschnitt wird erläutert, wie man anhand von an Grenzflächen geführten Licht auf Änderungen an dünnen Filmen schliessen kann. Zunächst betrachten wir die Eigenschaften von Licht an einer Grenzfläche. Anschließend die Vorgänge an mehreren Grenzflächen, so genannte Schichtwellenleiter.

Die fundamentalen Gleichungen der Elektrodynamik sind die Maxwell Gleichungen, diese beschreiben das elektrische Feld \vec{E} und das magnetische Feld \vec{H} in makroskopischen Systemen. Für die Betrachtung, dass keine freien Ladungsträger und kein Stromfluss vorhanden sind und unter der Berücksichtigung der Materialgleichungen für homogene Medien [18] folgt aus den Maxwell Gleichungen:

$$\nabla \cdot \vec{E}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.1)$$

$$\nabla \times \vec{E}(\vec{r}, t) = -\mu_0 \mu_r \frac{\partial \vec{H}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.2)$$

$$\nabla \cdot \vec{H}(\vec{r}, t) = 0 \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \vec{H}(\vec{r}, t) = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\partial \vec{E}(\vec{r}, t)}{\partial t} \quad (2.4)$$

μ_0 ist die magnetische Feldkonstante und ϵ_0 die elektrische Feldkonstante. Hierbei beschreibt μ_r den materialabhängigen Permeabilitätskoeffizienten des homogenen Mediums und ϵ_r den materialabhängigen Dielektrizitätskoeffizienten des homogenen Mediums. Beide Koeffizienten sind im allgemeinen frequenzabhängig, jedoch unter der Annahme von Laserlicht, das in guter Näherung monochromatisch ist, kann man dispersionsfrei rechnen. Des weiteren wird angenommen das $\mu_r = 1$ ist.

Als eine Lösung der Maxwell Gleichungen (vgl. Formeln 2.1 bis 2.4) und mit der Berücksichtigung das $\epsilon_0 \mu_0 = c^{-2}$, wobei c die Lichtgeschwindigkeit im freien Raum ist, erhält man die so genannte dispersionsfreie Wellengleichung für das elektrische Feld:

$$\nabla^2 \vec{E} - \frac{1}{c^2} \epsilon_r \frac{\partial^2 \vec{E}}{\partial t^2} = 0 \quad (2.5)$$

Ebene monochromatische Wellenfelder sind spezielle Lösungen der Wellengleichung:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.6)$$

$$\vec{H}(\vec{r}, t) = H_0 e^{i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})} \quad (2.7)$$

wobei \vec{k} der Wellenvektor in Ausbreitungsrichtung der Welle und ω die Kreisfrequenz ist.

Der Zusammenhang zwischen der Geschwindigkeit c in einem Medium und der Vakuumlichtgeschwindigkeit c_0 ist über den Brechungsindex n definiert.

$$c = \frac{c_0}{n} \quad n = \sqrt{\epsilon_r} \quad (2.8)$$

2.1.1 Elektromagnetische Wellen an Grenzflächen

Zunächst wollen wir die Effekte, die an Grenzflächen geschehen, betrachten. Trifft eine elektromagnetische Welle aus Medium 1 kommend, mit dem Brechungsindex n_1 , auf eine ebene Grenzfläche zu Medium 2 mit dem Brechungsindex n_2 , so wird ein Teil der Welle unter dem Winkel φ_r reflektiert und ein Teil der Welle unter dem Winkel φ_t in das Medium 2 transmittiert (Abb. 2.1). Dabei beschreibt das Brechungsgesetz nach Snellius unter welchem Winkel Transmission statt findet.

$$n_1 \cdot \sin(\varphi_e) = n_2 \cdot \sin(\varphi_t) \quad (2.9)$$

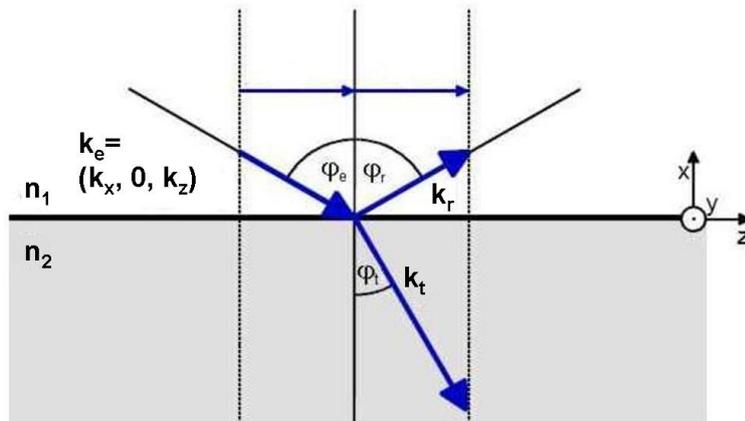


Abbildung 2.1: Brechungsgesetz nach Snellius.

Das Reflexions- und Transmissionsverhalten an einer Grenzfläche ist polari-

sationsabhängig, dabei unterscheidet man zwischen TE-¹ und TM-Polarisation² (Abb. 2.2). Die Abkürzungen s- und p-Polarisation beziehen sich auf die Ausrichtung des elektrischen Feldstärkevektors \vec{E} bezüglich der Einfallsebene (s=senkrecht und p=parallel).

Wie man in der Abbildung erkennen kann, besitzt bei der TE-Polarisation nur das \vec{E} -Feld eine y-Komponente, während bei der TM-Polarisation nur das \vec{H} -Feld eine y-Komponente aufweist. Die Unterscheidung zwischen TE- und TM-Polarisation ist wegen der Übergangsbedingung notwendig, sie verlangt, dass an einer Grenzfläche die Tangentialkomponenten elektrischer Feldstärke \vec{E} und magnetischer Feldstärke \vec{H} stetig sein müssen.

Die Reflexion und Transmission einer ebenen Welle an einer Grenzfläche kann man mit Hilfe der Fresnel'schen Formeln bestimmen. Als Lösung erhält man die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten (r und t) für beide Polarisationsrichtungen [18].

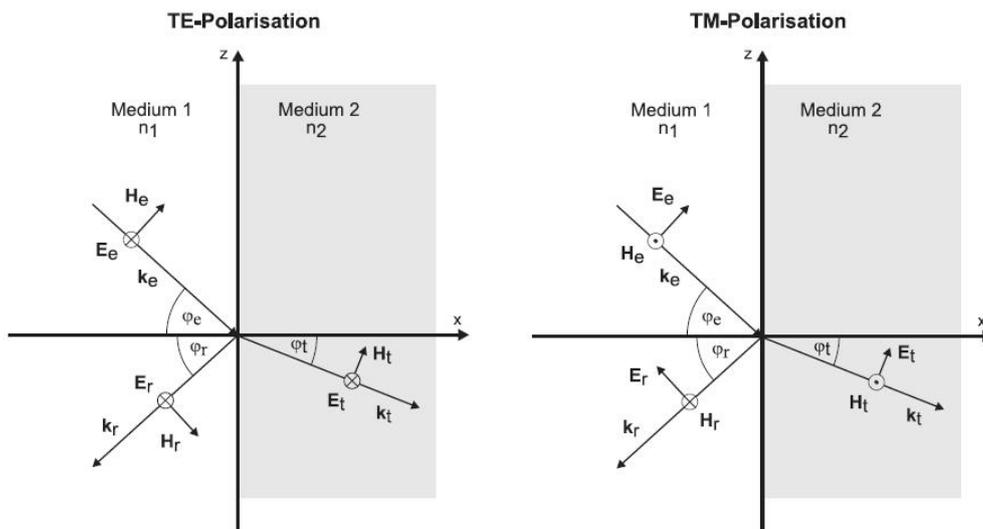


Abbildung 2.2: Brechung und Reflexion einer TE- und TM-Welle an einer Grenzfläche ($n_2 > n_1$).

¹Transversal Elektrisch, auch s-Polarisation

²Transversal Magnetisch, auch p-Polarisation

$$r_{TE} = \frac{n_1 \cos(\varphi_e) - n_2 \cos(\varphi_t)}{n_1 \cos(\varphi_e) + n_2 \cos(\varphi_t)} \quad (2.10)$$

$$t_{TE} = \frac{2n_1 \cos(\varphi_e)}{n_1 \cos(\varphi_e) + n_2 \cos(\varphi_t)} \quad (2.11)$$

$$r_{TM} = \frac{n_1 \cos(\varphi_t) - n_2 \cos(\varphi_e)}{n_1 \cos(\varphi_t) + n_2 \cos(\varphi_e)} \quad (2.12)$$

$$t_{TM} = \frac{2n_1 \cos(\varphi_e)}{n_1 \cos(\varphi_t) + n_2 \cos(\varphi_e)} \quad (2.13)$$

Trifft eine elektromagnetische Welle von einem Medium mit einem höheren Brechungsindex auf ein Medium mit einem niedrigeren Brechungsindex, so tritt ab einen bestimmten Einfallswinkel (sog. Grenzwinkel der Totalreflexion) Totalreflexion auf. Dieser Grenzwinkel bestimmt sich aus dem Brechungsgesetz nach Snellius (Gl. 2.9) für den Fall, dass $\varphi_t = 90^\circ$ ist.

$$\sin(\varphi_e) = \sin(\varphi_g) = \frac{n_2}{n_1} \quad \text{mit } n_2 < n_1 \quad (2.14)$$

Für Einfallswinkel die größer sind als der Grenzwinkel der Totalreflexion findet ausschliesslich Reflexion an der Grenzfläche statt und die einfallende Welle transmittiert nicht mehr in das Medium 2. Betrachtet man sich eine solche Reflexion genauer (Abb. 2.3), so stellt man fest, dass der Endpunkt des einfallenden Strahls nicht mit dem Startpunkt des reflektierten Strahls auf der Grenzfläche übereinstimmt. Dieser Versatz ist auch als Goos-Hänchen Versatz bekannt. Um die strahlenoptische Betrachtung beibehalten zu können, kann man sich die Grenzfläche um einen gewissen Betrag ins Medium 2 versetzt denken.

Wellenoptisch betrachtet dringt die einfallende Welle ins Medium 2 ein, wobei

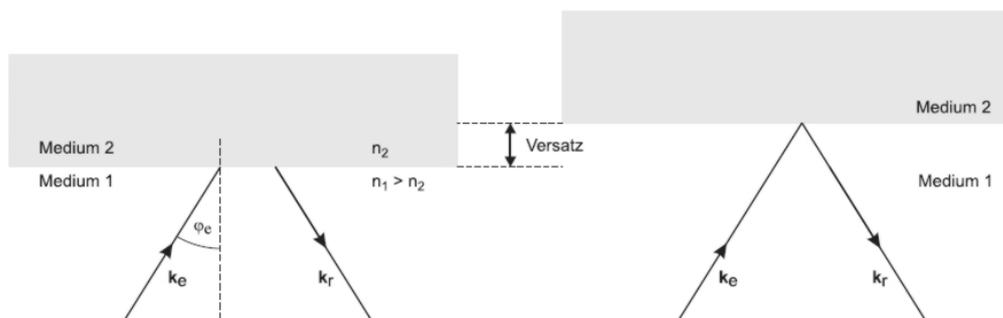


Abbildung 2.3: Totalreflexion mit Goos-Hänchen Versatz.

die Felder exponentiell abfallen (Abb. 2.4 links). Diesen Teil der Welle nennt man evaneszentes Feld. Den Abstand von der Grenzfläche im Medium 2, bis

zu dem Punkt wo das Feld auf den $\frac{1}{e}$ -ten Teil abgeklungen ist, nennt man die Eindringtiefe. Dieser in Nachbarmedien ragende Feldanteil ist der für die Änderungen der optischen Eigenschaften der Medien sensitive Anteil des \vec{E} -Feldes.

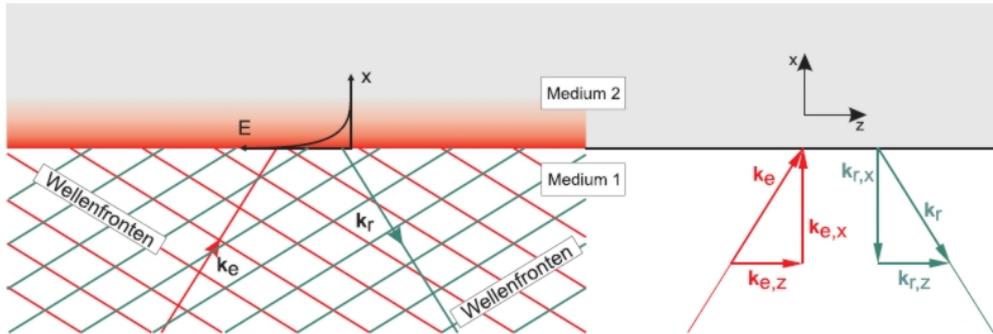


Abbildung 2.4: Ausbildung eines exponentiell abfallenden evaneszenten Feldes im Medium 2

In Abbildung 2.5 sind zwei \vec{k} -Vektoren (Ausbreitungsvektoren) der geführten Lichtwelle dargestellt. Zerlegt man \vec{k}_1 und \vec{k}_2 in ihre Komponenten, erhält man in senkrechter Richtung (x-Richtung) zwei antiparallele Vektorkomponenten. In horizontaler Richtung (z-Richtung) sind die Vektorkomponenten gleichgerichtet. Dies bedeutet, dass sich senkrecht zur Grenzfläche ein stehendes Wellenfeld und parallel zur Grenzfläche ein laufendes Wellenfeld ausbildet.

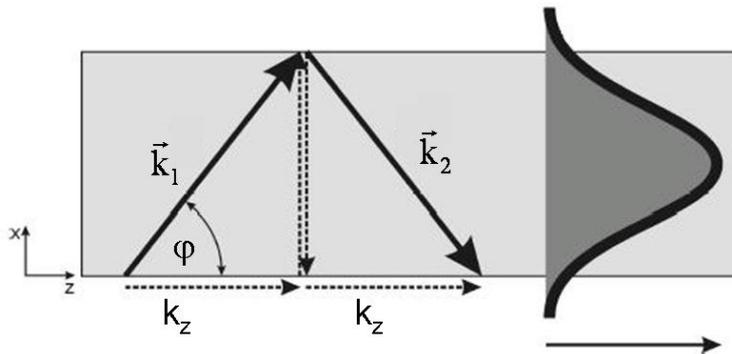


Abbildung 2.5: links: Modell für die Entstehung einer Mode; rechts: Feldverteilung einer Grundmode.

2.2 Wellenleitung

Betrachtet man Systeme mit zwei Grenzflächen und drei Brechindizes, gelangt man zu den Schichtwellenleiter (Abb. 2.6). Die Dicke der wellenleitenden Schicht

d_f wird zunächst makroskopisch angenommen ($d \gg \lambda$). Wenn dabei der Brechungsindex der mittleren Schicht am größten ist, so existieren bei diesem System zwei Grenzwinkel der Totalreflexion bezüglich Einstrahlung aus dem Medium 2.

Breitet sich nun eine Welle in Medium 2 aus, deren Einfallswinkel auf beide Grenzflächen größer ist als der Grenzwinkel der Totalreflexion, so ist dieses Wellenfeld durch die beiden Grenzflächen „gefangen“. Bei geeignetem Einfallswinkel auf die Grenzflächen kann sich eine stehende Welle zwischen den Grenzflächen ausbilden. Diese stehende Welle kann höhere Ordnungen aufweisen, wobei ein solcher Zustand Mode genannt wird. In diesem Fall präsentiert Medium 2 den Wellenleiter. Die Wellenzahlvektoren (\vec{k}_z) sind tangential zu den Grenzflächen gleich orientiert, somit propagiert die Mode entlang der Grenzfläche durch das System. Propagiert nun eine Mode durch das Medium 2 bilden sich in den Medien 1 und 3 evaneszente Felder aus. Eine typische Feldverteilung der ersten drei Moden ist in Abbildung 2.7 dargestellt. Eine Mode stellt die Verteilung des

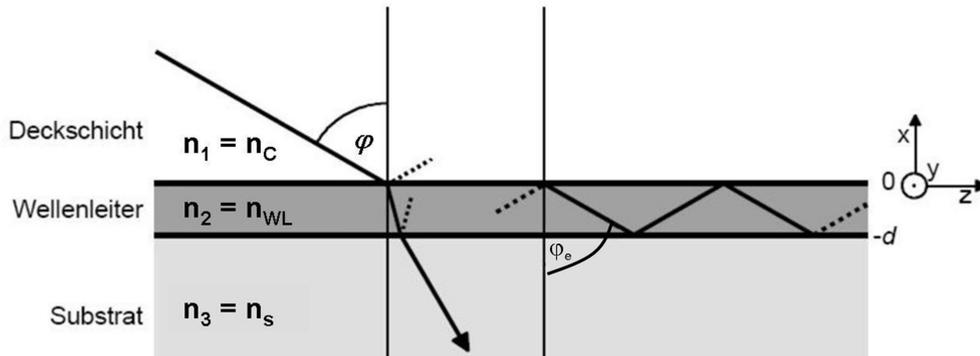


Abbildung 2.6: Strahlengang im Schichtwellenleiter.

elektrischen Feldes dar. Die Anzahl der Knotenpunkte der Feldverteilung in der Schicht gibt die Modennummer an. Aus der Abbildung kann man entnehmen, dass mit steigender Modennummer die evaneszenten Feldanteile größer werden. Aufgrund der evaneszenten Anteile verspüren die Moden nicht nur den Brechungsindex des Wellenleiters, sondern einen effektiven Brechungsindex N_{eff} . Dieser setzt sich aus dem Wellenleiterbrechungsindex und den Brechungsindizes der umgebenden Medien zusammen.

$$N_{eff} = \frac{\beta}{k_0} \text{ mit } n_1, n_3 < N_{eff} < n_2 \quad (2.15)$$

Dabei repräsentiert $\beta = k_z = k_0 n_2 \sin \varphi_e$ die Ausbreitungskonstante der Mode. Jede Mode hat eine andere Ausbreitungskonstante β . Daher ist auch der

effektive Brechungsindex unterschiedlicher Moden im selben Schichtsystem verschieden.

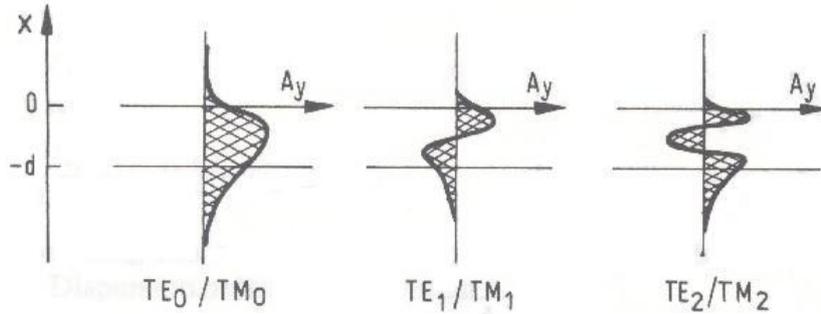


Abbildung 2.7: Feldverteilung der niedrigsten drei TE- bzw. TM-Moden ($A_y=E_y$ für TE-, $A_y=H_y$ für TM-Moden) [16].

In Schichtwellenleitern wird das Licht nur in einer Dimension geführt. Eine solche Anordnung von einem Schichtsystem bestehend aus drei verlustfreien Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes ist in Abb. 2.6 skizziert.

$$\begin{aligned} \text{Medium 1:} \quad & x \leq -d \quad n(x) = n_1 \\ \text{Medium 2:} \quad & -d \leq x \leq 0 \quad n(x) = n_2 \\ \text{Medium 3:} \quad & 0 \leq x \quad n(x) = n_3 \end{aligned}$$

Die geführte Welle breitet sich in z -Richtung aus. Für die Betrachtung von dielektrisch homogene, isotrope, verlustfreie und nicht leitfähige Medien und der Translationssymmetrie in y -Richtung reduziert sich die Wellengleichung zu:

$$\frac{\partial \vec{E}_j(x)}{\partial x^2} + (k_0^2 n_j^2 - \beta^2) \vec{E}_j(x) = 0 \quad (2.16)$$

für die drei Medien in Abb. 2.6 entsprechen die Indizes $j = 1$ der Deckschicht, $j = 2$ dem Wellenleiter und $j = 3$ dem Substrat. Weiter werden folgende Abkürzungen eingeführt:

$$u^2 = k_0^2 n_2^2 - \beta^2 \quad (2.17)$$

$$v^2 = -(k_0^2 n_1^2 - \beta^2) \quad (2.18)$$

$$w^2 = -(k_0^2 n_3^2 - \beta^2) \quad (2.19)$$

Somit gelten für die drei Medien die Gleichungen:

$$\text{Medium 1:} \quad \frac{\partial^2 E_1(x)}{\partial x^2} - v^2 E_1(x) = 0 \quad (2.20)$$

$$\text{Medium 2:} \quad \frac{\partial^2 E_2(x)}{\partial x^2} + u^2 E_2(x) = 0 \quad (2.21)$$

$$\text{Medium 3:} \quad \frac{\partial^2 E_3(x)}{\partial x^2} - w^2 E_3(x) = 0 \quad (2.22)$$

Wegen der Translationssymmetrie $\frac{\partial}{\partial y} = 0$ folgt aus den Maxwell-Gleichungen für unser System, dass die Lösungen in zwei Gruppen zerfallen

- transversal elektrische Moden (TE-Moden) mit
 $E_z = E_x = H_y = 0$
 und den von Null verschiedenen Komponenten E_y, H_x, H_z ; das elektrische Feld ist senkrecht zur Ausbreitungsrichtung polarisiert.
- transversal magnetische Moden (TM-Moden) mit
 $H_z = H_x = E_y = 0$
 und den von Null verschiedenen Komponenten H_y, E_x, E_z ; das elektrische Feld ist parallel zur Ausbreitungsrichtung polarisiert.

2.2.1 TE-Moden

Für die TE-Moden verwenden wir für die elektrische Feldkomponente E_y den folgenden Lösungsansatz [16]:

$$E_{y1} = A \cdot e^{+vx} \quad x \leq -d \quad (2.23)$$

$$E_{y3} = B \cdot \cos(ux) + C \cdot \sin(ux) \quad -d \leq x \leq 0 \quad (2.24)$$

$$E_{y2} = D \cdot e^{-wx} \quad 0 \leq x \quad (2.25)$$

Dabei liegt der Nullpunkt der x-Achse auf der Grenzfläche zwischen Medium 2 und 3. Die Dicke des Wellenleiters (Medium 2) repräsentiert d und die Buchstaben A bis D stellen Konstanten dar. Aus den Gleichungen (2.23 und 2.25) kann man sehr gut den Abfall der Feldanteile mit steigendem $|x|$ in den Medien 1 und 3 erkennen. Gleichung 2.24 gibt das stehende Wellenfeld wieder.

An den Grenzflächen der Medien muss der Ansatz der Übergangsbedingung gelten. Der Übergang der Tangentialkomponente E_y muss stetig sein, d.h. für $x = 0$ gilt $D = B$ und für $x = -d$ gilt

$$A \cdot e^{-vd} = B \cdot \cos(ud) - C \cdot \sin(ud) \quad (2.26)$$

Für H_z muss die Tangentialkomponente ebenfalls stetig übergehen. Verwendet man den gleichen Ansatz wie für E_y folgt für die magnetische Feldkomponente H_z :

$$x = 0 \quad -w \cdot D = u \cdot C \quad (2.27)$$

$$x = -d \quad v \cdot A \cdot e^{-vd} = u \cdot (B \cdot \sin(ud) + C \cdot \cos(ud)) \quad (2.28)$$

Nach Umstellen und Umformen der Gleichungen 2.26, 2.27 und 2.28 erhält man

$$\tan ud = \frac{u(v+w)}{u^2 - vw} \quad (2.29)$$

als Bedingung für die Ausbreitung geführter Wellen im Medium 2. Diese Gleichung wird auch Dispersionsrelation genannt. Jede TE-Mode muss diese Relation erfüllen, wobei höhere Moden durch die Periodizität der Tangens-Funktion beschrieben werden ($\tan(ud + m\pi)$), mit m für die Modennummer.

2.2.2 TM-Moden

Für die TM-Moden gilt $H_z = H_x = E_y = 0$ und $H_y, E_x, E_z \neq 0$.

In analoger Weise wie bei der TE-Moden erhält man als Dispersionsrelation für die TM-Moden

$$\tan ud = \frac{\frac{u}{n_2^2} \left\{ \frac{v}{n_1^2} + \frac{w}{n_3^2} \right\}}{\frac{u^2}{n_2^4} - \frac{v}{n_1^2} \cdot \frac{w}{n_3^2}} \quad (2.30)$$

Aufgrund der unterschiedlichen Dispersionsrelationen weisen TE- und TM-Moden gleicher Ordnung einen unterschiedlichen effektiven Brechungsindex auf (Abb. 2.8)

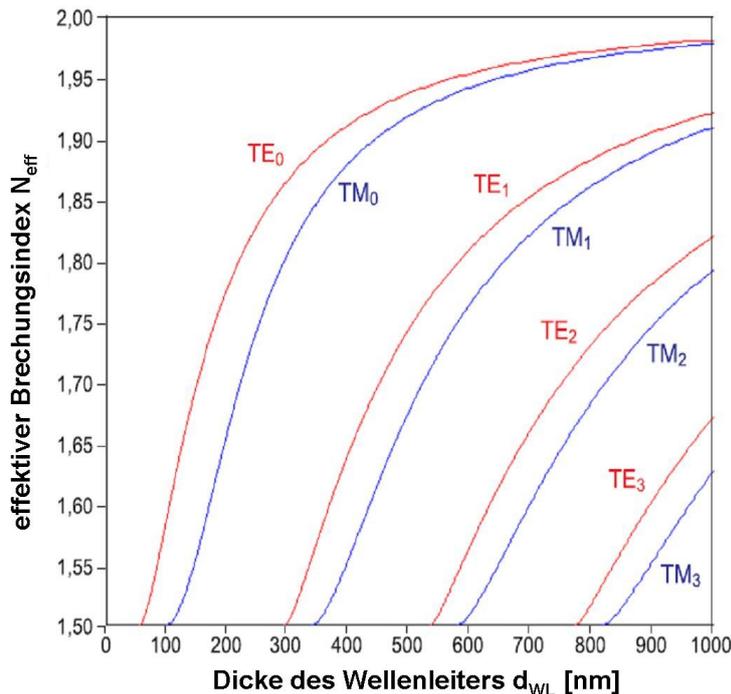


Abbildung 2.8: Modenkarte eines absorptionsfreien planaren Wellenleiters. Dargestellt ist der effektive Brechungsindex über der Dicke des Wellenleiters. Verwendete Parameter: $n_S=1,50$, $n_{WL}=2,00$, $n_C=1,00$.

2.2.3 Transfer-Matrix-Methode

Die bisherigen Ausführungen gehen von einem Dreischichtsystem aus. In der Praxis kommen auch Systeme mit vier oder mehr Schichten vor. Die Dispersionsrelationen für diese Vielschichtsysteme werden jedoch komplizierter. Für ein Vierschichtsystem existiert noch eine analytische Lösung [16], bei einem System das aus mehr als vier Schichten besteht kann man die Dispersionsrelation nur noch mit numerische Verfahren lösen.

Die Transfer-Matrix-Methode ist eines dieser numerischen Verfahren die zur Lösung von Vielschichtsystemen dient. Im folgenden soll diese Methode kurz eingeführt werden, eine ausführliche Darstellung findet man in [18, 16]. Ein beliebiges Schichtsystem mit ebenen Grenzflächen wird betrachtet. Die Schichten weisen beliebige Dicken und Brechungsindizes auf (Abb. 2.9). Eine Absorption in den Schichten ist auch zulässig.

Die Felder in jeder Schicht werden in Wellen zerlegt die in die positive und ne-

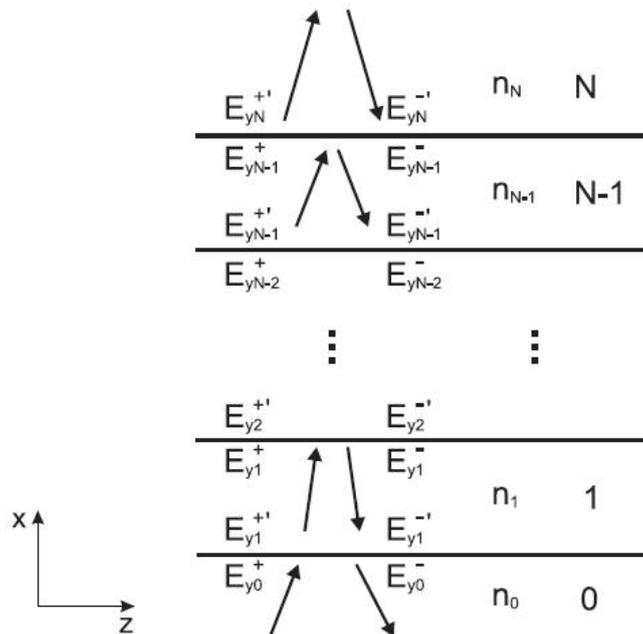


Abbildung 2.9: Schichtsystem des Transfer-Matrix-Formalismus.

gative x-Richtung laufen. Feldanteile die sich in positiver x-Richtung ausbreiten erhalten ein „+“ und die in negativer x-Richtung ein „-“. Damit gilt in jeder Schicht j

$$\vec{E}_j = \vec{E}_j^+ + \vec{E}_j^- \quad (2.31)$$

$$\vec{H}_j = \vec{H}_j^+ + \vec{H}_j^- \quad (2.32)$$

Die Übergangsbedingungen verlangen das die Tangentialkomponenten der Felder stetig in das nächste Medium übergehen. Für die TE-Polarisation verhält sich die Tangentialkomponente des \vec{H} -Feldes in der Schicht j zu:

$$\vec{H}_{zj}^{\pm} = \pm \left(\frac{k_{xj}}{\omega\mu} \right) \vec{E}_{yj}^{\pm} \quad (2.33)$$

Für die TM-Polarisation ergibt sich die Tangentialkomponente des \vec{E} -Feldes in der Schicht j zu:

$$\vec{E}_{zj}^{\pm} = \pm \left(-\frac{k_{xj}}{\omega\epsilon_j} \right) \vec{H}_{yj}^{\pm} \quad (2.34)$$

Die Feldausbreitung in x-Richtung in der j -ten Schicht lässt sich folgendermaßen darstellen

$$\begin{pmatrix} E_j^+ \\ E_j^- \end{pmatrix}_0 = \begin{pmatrix} e^{-i \cdot k_{xj} \cdot d_j} & 0 \\ 0 & e^{i \cdot k_{xj} \cdot d_j} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_j^{+'} \\ E_j^{-'} \end{pmatrix}_u = P_j \begin{pmatrix} E_j^{+'} \\ E_j^{-'} \end{pmatrix}_u \quad (2.35)$$

Auf der linken Seite stehen die Feldanteile am oberen Rand der j -ten Schicht(Index 0), rechts bezieht sich der Index u auf den unteren Rand der j -ten Schicht und d_j entspricht der Schichtdicke der j -ten Schicht.

Trifft nun ein Feld aus Schicht 0 (Abb. 2.9) kommend auf die erste Grenzfläche, muss seine Tangentialkomponente ermittelt werden. Für die TE-Polarisation ergibt sich:

$$\begin{pmatrix} \vec{E}_{y0} \\ \vec{H}_{z0} \end{pmatrix} = D_0 \begin{pmatrix} E_{y0}^+ \\ E_{y0}^- \end{pmatrix} \quad (2.36)$$

Nach dem Übergang muss wieder das Gesamtfeld gebildet werden, das anschließend in Schicht in propagieren kann.

$$\begin{pmatrix} E_{y1}^+ \\ E_{y1}^- \end{pmatrix} = P_1 D_1^{-1} D_0 \begin{pmatrix} E_{y0}^+ \\ E_{y0}^- \end{pmatrix} \quad (2.37)$$

Die Transformationsmatrizen D sind polarisationsabhängig, nach [16] ergeben sich diese zu:

$$D_j^{TE} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ \frac{k_{xj}}{\omega\mu} & -\frac{k_{xj}}{\omega\mu} \end{pmatrix} \text{ für TE-Polarisation} \quad (2.38)$$

$$D_j^{TM} = \begin{pmatrix} 1 & 1 \\ -\frac{k_{xj}}{\omega\epsilon_j} & \frac{k_{xj}}{\omega\epsilon_j} \end{pmatrix} \text{ für TM-Polarisation}$$

Die Rücktransformationsmatrix D^{-1} ist die inverse Transformationsmatrix. Insgesamt können die Feldanteile im Gebiet N' mit den Feldanteilen im Gebiet 1 wie folgt verknüpft werden:

$$\begin{pmatrix} E_{y1}^+ \\ E_{y1}^- \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_{yN'}^+ \\ E_{yN'}^- \end{pmatrix} \quad (2.39)$$

wobei sich die Matrix $\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix}$ aus dem Produkt der Transformations-, Propagations- und Rücktransformationsmatrizen ergibt.

$$\begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = D_0^{-1} \left\{ \prod_{j=1}^{N-1} D_j P_j D_j^{-1} \right\} D_N \quad (2.40)$$

Wellenleitung ist nur dann möglich, wenn die zum Schichtsystem hinlaufenden Feldanteile E_{y1}^+ , E_{yN}^- verschwinden. Somit folgt aus Gl. 2.39 die Gleichung

$$0 = a \cdot E_{yN}^+ + 0 \quad (2.41)$$

die nur dann eine Lösung hat, wenn $a = 0$ ist. Zur Bestimmung der Lösung muss eine Nullstelle für den Parameter a im Lösungsraum von Gl. 2.40 gefunden werden.

2.3 Kopplungsverfahren

Wie bereits erwähnt muss für die Ausbreitung einer Mode in einem Wellenleiter der Winkel der Totalreflexion überschritten werden. Mit den folgenden Verfahren ist eine selektive Anregung möglich:

- Gitterkopplung
- Prismenkopplung
- Stirnflächenkopplung

Da die Stirnflächenkopplung und die Prismenkopplung in dieser Arbeit keine Rolle spielen, werden auf diese Verfahren nicht näher eingegangen.

2.3.1 Gitterkopplung

Bei der Gitterkopplung ist es möglich, Moden selektiv im Wellenleiter anzuregen (Abb. 2.10). Trifft nun eine einfallende Welle auf das Gitter, mit der Gitterkonstante g , wird die Welle gebeugt. Durch die Beugung erfolgt eine Verlängerung

des Wellenvektors der einfallenden Welle. Unter Verwendung der jeweiligen Beugungsordnung (meistens erste Beugungsordnung) ist es möglich Wellenleitermoden selektiv anzuregen, dabei berechnet sich der effektive Brechungsindex der angeregten Mode wie folgt [16]:

$$N_{eff}^{i,j} = n_c \cdot \sin \theta + m \cdot \frac{\lambda}{g} \quad (2.42)$$

n_c ist der Brechungsindex des Medium aus dem die einfallende Welle, mit der Wellenlänge λ , kommt. θ entspricht dem Winkel unter dem die Welle auf das Gitter fällt und m stellt die Beugungsordnung, unter der die Kopplung stattfindet, dar. Die verwendeten Indizes i und j entsprechen der Polarisation (TE/TM) und der angeregten Modennummer.

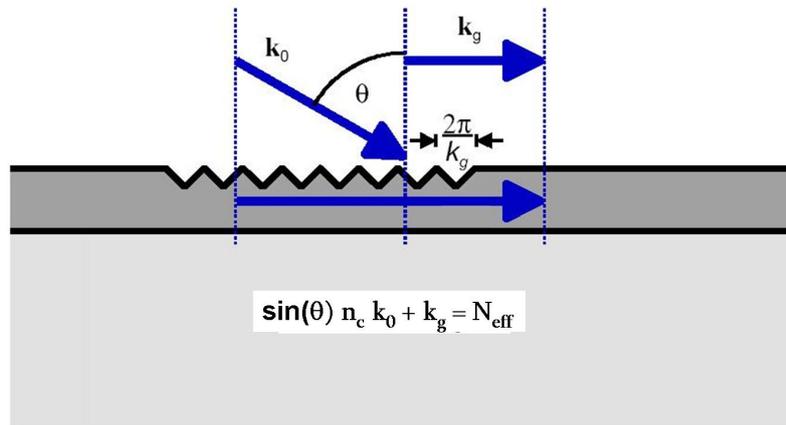


Abbildung 2.10: Prinzipielle Funktionsweise der Gitterkopplung. Hierbei wird eine Beugungsordnung des Gitters zur selektiven Modenanregung genutzt.

2.4 Glastemperatur

Der Glasübergang umfasst einen ausschließlich für amorphes Material charakteristischen Temperaturbereich der allmählichen Erweichung der Probe bis hin zum Übergang in den flüssigen Zustand.

Bei Temperaturen unterhalb der Glastemperatur ist die Kettenbeweglichkeit eines Polymers eingefroren. Wird dem System genügend thermische Energie zugeführt, damit sich die Kettensegmente kooperative bewegen können, so findet ein Übergang vom Glas- in den kautschukelastischen Zustand statt. Die Beweglichkeit ist in dieser Phase immer noch eingeschränkt, bei weiterer Zuführung von Energie, können sich die Ketten dann ungehindert bewegen.

Der Übergang vom Glas- in den kautschukelastischen Zustand ist ein wichtiges Merkmal des Polymerverhaltens und markiert einen Bereich, in dem sich die physikalischen Eigenschaften, wie Härte und Elastizität, drastisch ändern. Diese Änderungen sind absolut reversibel, da es sich um eine Funktion der Molekularbewegung nicht aber der Polymerstruktur handelt. Im kautschukelastischen Zustand bewegen sich die Ketten relativ schnell, bei Erniedrigung der Temperatur bewegen sich die Ketten immer langsamer bis schließlich die verfügbare thermische Energie nicht mehr ausreicht und sich die Ketten nicht mehr bewegen. Die Temperatur bei der die Bewegung der Ketten einfriert, ist die so genannte Glastemperatur. Unterhalb von der Glastemperatur befindet sich das Polymer im Glaszustand. Dieser Zustand entspricht einer gefrorenen Flüssigkeit mit völlig statistischer Struktur [15].

2.4.1 Bestimmung von T_g

Der Glasübergang ist begleitet von einer deutlichen Änderung einiger physikalischen Größen der Polymeren, wie z.B. das spezifische Volumen, der Wärmekapazität und des Brechungsindex. Betrachtet man den Glaszustand thermodynamisch, so ist dieser kein Übergang erster Ordnung, da keine Unstetigkeit beobachtet wird, wenn Entropie oder Volumen des Polymers als Funktion der Temperatur gemessen werden. Bestimmt man die erste Ableitung der Eigenschafts-Temperatur Kurve, findet man in der Nähe von T_g eine Änderung. Dies ist der Grund, warum manchmal von einem Übergang zweiter Ordnung gesprochen wird. Der Übergang vom Glas- in den kautschukelastischen Zustand zeigt viele charakteristische Eigenschaften eines Relaxationsprozesses und daher kann der genaue Wert für T_g von der Messmethode und Geschwindigkeit der Temperaturänderung variieren.

2.4.2 Faktoren die T_g beeinflussen

Wie bereits beschrieben ist der Übergang in den flüssigen Zustand hauptsächlich von der Energie zur Aufrechterhaltung der Kettenbewegung der Polymere abhängig. Es gibt einige Faktoren, die die Bewegung der Polymerketten beeinflussen, so z.B. die Kettenbeweglichkeit, der molekulare Aufbau, die Verzweigung und Vernetzung.

- Kettenbeweglichkeit

Die Glasatemperatur wird am stärksten durch die Kettenbeweglichkeit beeinflusst. Diese ist ein Maß für die Fähigkeit einer Kette um ihre Bindungen zu rotieren. Aus diesem Grund besitzen flexible Ketten einen niedrigen und steife Ketten einen hohen T_g .

- molekularer Aufbau

Eine zusätzliche Einschränkung erfährt die Rotation der Polymerketten durch sterische Effekte. Wenn z.B. voluminöse Substituenten eine Rotation vermindern, verstärkt wird dieser Effekt noch durch Seitengruppen.

- Verzweigung und Vernetzung

Bei der Vernetzung eines Polymers nimmt die Dichte proportional zu. Eine größere Dichte bedeutet auch, dass die Molekularbewegung eingeschränkt wird und dieses führt zu einer Erhöhung von T_g .

2.5 Modelle und Theorien zum Glasübergang

2.5.1 Freies Volumen Modell

Unter dem Freiem Volumen versteht man den unbesetzten Raum in einer Probe, der durch die unzulängliche Packung ungeordneter Ketten in dem amorphen Bereichen eines Polymeren zustande kommt [15].

$$V = V_0 + V_f \quad (2.43)$$

Unter V versteht man das spezifische Volumen einer Probe, unter V_0 das Volumen welches durch Polymermoleküle besetzt ist, auch besetztes Volumen und unter V_f das freie Volumen.

Das freie Volumen ist ein Maß für den Raum, der den Polymeren für Rotation und Translation zur Verfügung steht. Im flüssigen oder kautschukähnlichem Zustand nimmt das freie Volumen mit der Temperatur zu. Beim Abkühlen wird das freie Volumen bis zum einem kritischen Wert verringert, bei welchem der freie Raum ungenügend ist, um Bewegung noch zuzulassen. Dieser kritische

Wert wird bei T_g erreicht. Unterhalb von T_g ist das freie Volumen konstant, da die Ketten „eingefroren“ sind, im Gegensatz dazu variiert das besetzte Volumen, da sich die Amplitude der thermischen Schwingungen in den Ketten ändert. In einer ersten Näherung ist die Temperaturabhängigkeit im flüssigen oder glasartigen Zustand linear.

Man kann sich somit den Glasübergang als den Beginn von der Bewegung der Segmente vorstellen. Durch eine Zunahme der Leerstellen in der Polymermatrix wird eine Bewegung ermöglicht. Dies kann man auch in einer Zunahme des spezifischen Volumens messen, was auf eine Zunahme des freien Volumens zurückzuführen ist.

Vogel, Fulcher und Tamman entwickelten die VFT-Gleichung [15]:

$$\eta(T) = A \cdot e^{\frac{B}{T-T_0}} \quad (2.44)$$

Da das Verhalten von Viskosität (η) und Relaxationszeiten (τ) in der Nähe von T_g auf die selben Molekülbewegungen zurückzuführen sind, gilt $\ln\left(\frac{\eta}{\eta_0}\right) = \ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)$. Mit der Transformation der Konstanten [19]:

$$A = e^{(\ln \eta_0 - C_1)}; \quad B = C_1 \cdot C_2; \quad T_0 = T_{WLF} - C_2$$

ergibt sich direkt die von Williams, Landel und Ferry entwickelte WLF-Gleichung, die das temperaturabhängige Relaxationsverhalten der Moleküle beschreibt

$$\ln\left(\frac{\tau}{\tau_0}\right) = -\frac{C_1(T - T_{WLF})}{C_2 + (T - T_{WLF})} \quad (2.45)$$

und in einem Temperaturbereich zwischen T_g und $T_g+100\text{K}$ gültig ist. Für T_{WLF} wählt man allgemein T_g . Die Konstanten C_1 und C_2 sind nicht wie ursprünglich angenommen universell. Für eine große Anzahl von Polymeren können diese mit den Zahlenwerten von $C_1=17,44$ und $C_2=51,5$ verwendet werden [15].

Die Beschreibung der Glas temperatur ist auch mit nachfolgenden Modellen möglich:

- Modenkopplungstheorie
- Modell der Reptation
- Modell der Konfigurationsentropie

da diese Modelle jedoch keine Relevanz in dieser Arbeit besitzen, werden diese auch nicht näher beschrieben.

3 Präparation und Technik

In diesem Kapitel soll die verwendete Probenpräparation und die Technik, die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen, vorgestellt werden. Hierzu zählt die Schichtpräparation mittels Langmuir-Blodgett Technik und die Wellenleitermodenspektroskopie.

3.1 Langmuir Blodgett Technik

Im vorliegenden Abschnitt wird die zur Anwendung gekommene experimentelle Methode zur Präparation monomolekularer Schichten erläutert. Zunächst erfolgt eine kurze allgemeine theoretische Einführung in das Themengebiet der Langmuir-Blodgett (LB) Technik. Im Anschluss wird die Probenpräparation mittels LB Technik vorgestellt.

Die von Langmuir entwickelte Technik ermöglicht die Präparation ultradünner Schichtsysteme ausgehend von monomolekularen Filmen bis hin zu molekularen Architekturen mit kontrollierbarer Filmdicke. Eine ausführliche theoretische Beschreibung der LB-Technik findet man in folgenden Lehrbüchern [20, 21].

3.1.1 Theoretische Einführung

Werden in einem organischen Lösungsmittel gelöste, amphiphile Moleküle tröpfchenweise auf eine polare Flüssigkeit (Subphase), z.B. Wasser, gespreitet, so orientieren sich die hydrophilen Molekülteile zur polaren Subphase, während sich die hydrophoben Molekülreste zur Luft hin ausrichten (Abb. 3.1).

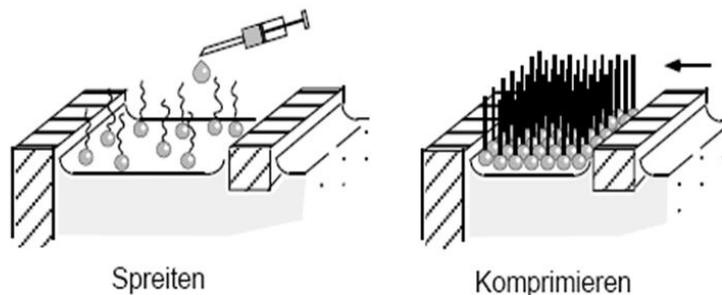


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Ausrichtung amphiphiler Moleküle. Die hydrophilen Molekülteile (als Kugeln dargestellt) orientieren sich zur Subphase während sich die hydrophoben Molekülreste (als Linie dargestellt) zur Luft hin ausrichten.

Spreitung Unter Spreitung versteht man die Ausbreitung einer flüssigen Lösung auf einer Flüssigkeitsoberfläche. Dabei besteht die Lösung aus einer in Wasser unlöslichen Substanz, welche in einem leicht flüchtigen, organischen Lösemittel (Chloroform oder Toluol) gelöst wird.

Spreitet man einige Tropfen dieser Lösung auf einer Wasser/Luft-Grenzfläche auf, so breitet sich die Substanz gleichmäßig auf der Wasseroberfläche aus. Nach dem Verdunsten des Lösungsmittel verbleibt ein monomolekularer Film auf der Wasseroberfläche zurück. Filme mit nur einer Monolage werden auch als Monolayer oder Langmuir Schichten bezeichnet.

Kompressionsverhalten von Monoschichten Mit Hilfe der Filmwaagentechnik wird das Kompressionsverhalten der Monoschicht aufgenommen. Dazu wird der Oberflächendruck π als Differenz aus Oberflächenspannung des reinen Wassers ohne Film σ_0 und der gespreiterten Wasseroberfläche σ_F berechnet:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma_F \quad (3.1)$$

Prinzipiell ergeben sich zwei mögliche Messverfahren zur Registrierung der π -Werte

- Direkte Methode

Infolge Kompression üben die Moleküle einen Druck auf das Langmuir-Floß aus, der mittels Filmdruckmesser gegen die unbedeckte Wasseroberfläche links vom Floß gemessen wird (Abb. 3.2).

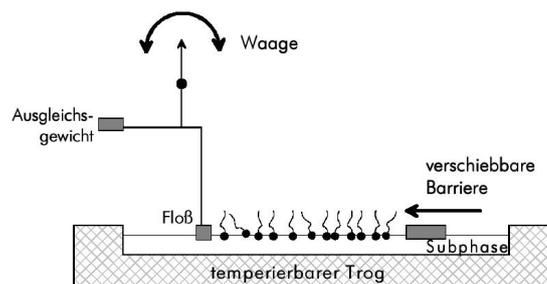


Abbildung 3.2: Direktes Messverfahren - Langmuir-Filmwaage.

- Indirekte Methode

Die Messung beruht auf der Oberflächenspannungsdifferenz des reinen Wassers und der filmbedeckten Wasseroberfläche (Abb. 3.3).

In der vorliegenden Arbeit wird die Indirekte Messmethode mittels Vertikalplatte nach Wilhelmy [20] verwendet.

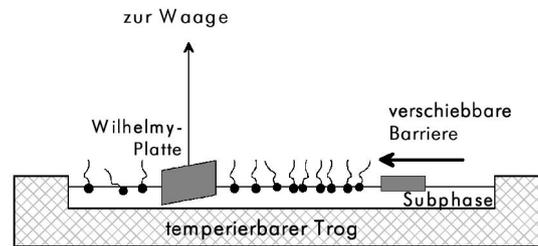


Abbildung 3.3: Indirektes Messverfahren - Filmwaage mit Wilhelmy-Plättchen.

π/A -Isothermen Zeichnet man den Flächendruck π während des Kompressionsvorgangs gegen die Filmfläche (ausgedrückt in Fläche pro gespreitetem Molekül [$\text{\AA}^2/\text{Molekül}$]) auf, erhält man das Schubflächen-Diagramm, das im allgemeinen als π/A -Isotherme bezeichnet wird (Abbildung 3.4) und als zweidimensionales Analogon der van der Waalschen p/V -Isotherme eines idealen Gases betrachtet werden kann.

Der stets bei konstanter Temperatur gemessene Kurvenverlauf ist dabei für jede Substanz charakteristisch und gibt Auskunft über das Zustandsverhalten der Monoschicht auf der Wasseroberfläche, wie z.B. die Stabilität des Monolayers an der Wasser/Luft Grenzfläche, die Umorientierung der Molekülen im zweidimensionalen System und die Phasenübergänge [22, 21].

Zunächst löst man die Substanz in einem leichtflüchtigen organischen

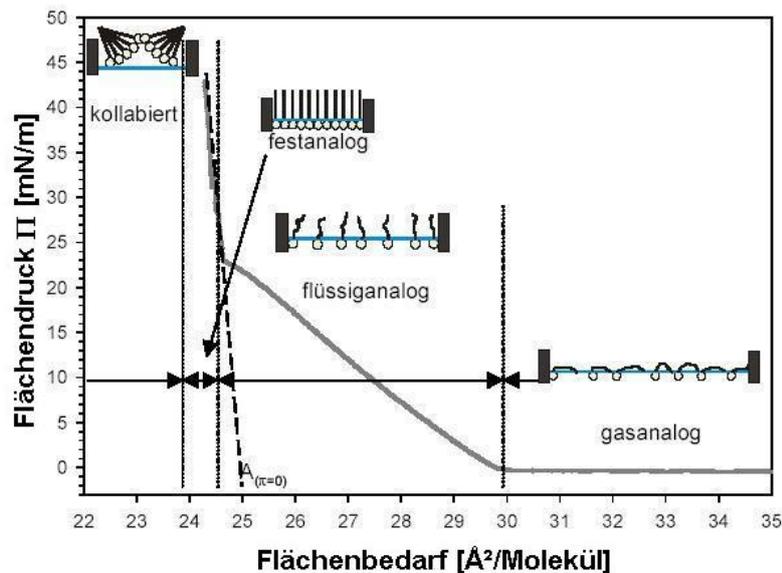


Abbildung 3.4: Π/A -Isotherme einer Monoschicht mit verschiedenen Phasenzuständen.

Lösungsmittel und spreitet davon so viel auf der Wasseroberfläche, dass nach Verdunsten des Lösungsmittels noch genügend Platz zwischen den Molekülen bleibt, um deren ungehinderte Bewegung zu erlauben. Man spricht dann von der gasanalogen Phase (Abb. 3.4), in der die Oberflächenspannung und der laterale Oberflächendruck (Druck parallel zur Oberfläche) mit dem von reinem Wasser identisch sind [21].

Infolge der fortschreitenden Kompression wird der Oberflächenfilm weiter verdichtet, wobei es zur Aufrichtung der hydrophoben Reste kommt und sich eine Phase mit den Eigenschaften einer zweidimensionalen Flüssigkeit ausbildet. Die Moleküle treten miteinander in Wechselwirkung, was sich in der Verminderung der Oberflächenspannung und einem Anstieg des Oberflächendrucks bemerkbar macht.

Die lineare Extrapolation des festanalogen Bereichs der Isotherme auf einen Flächendruck von Null, liefert die Fläche $A_{\pi=0}$ (vgl. Abb. 3.4), die dem Molekül im hypothetischen Zustand einer unkomprimierten dichtgepackten Schicht entspricht und in der Literatur oft als „Eigenfläche“ eines Moleküls bezeichnet wird [20].

Verkleinert man die Oberfläche über den Punkt hinaus, an dem die Moleküle ihren kleinsten Platzbedarf einnehmen, so werden einzelne Moleküle oder Moleküllagen aus der Schicht herausgedrückt und der Film kollabiert. Die Schubspannung, bei dem der Kollaps einsetzt, ist sowohl vom filmbildenden Material, als auch von der „Vorgeschichte“ der Monoschicht (Kompressionsgeschwindigkeit, Alterung, Reinheit) abhängig. Bei extrem langsamer Kompression kann ein solcher Kollapsprozess eine echte dreidimensionale Kristallisation darstellen, die von Kristallwachstum an einzelnen Kristallisationskeimen ausgeht.

Transferverhalten der Monolayer LB-Mono- oder Multischichten werden durch ein- bzw. mehrmaliges Ein- und Austauschen fester Substrate durch die Monoschicht auf der Wasseroberfläche bei konstantem Filmdruck gewonnen, wobei jeweils eine Monolage übertragen wird. In Abhängigkeit der Substrateigenschaften - hydrophil oder hydrophob - und des Übertragungsverhaltens der Moleküle können drei unterschiedliche Schichtaufbauten resultieren (Abb. 3.5).

- X-Typ:

Die Übertragung erfolgt auf hydrophobe Träger nur beim Austauschprozess, wobei die Moleküle in jeder Monolage mit dem hydrophoben Teil zum Substrat zeigen.

- **Y-Typ:**
 Die Übertragung ereignet sich beim Eintauch- als auch beim Austauschprozess. Die Orientierung der Monolagen zum hydrophilen Substrat ist alternierend.
- **Z-Typ:**
 Eine Übertragung der Monolage findet nur beim Eintauchprozess statt, wobei die Moleküle mit dem hydrophilen Teil zum ebenfalls hydrophilen Substrat ausgerichtet sind.

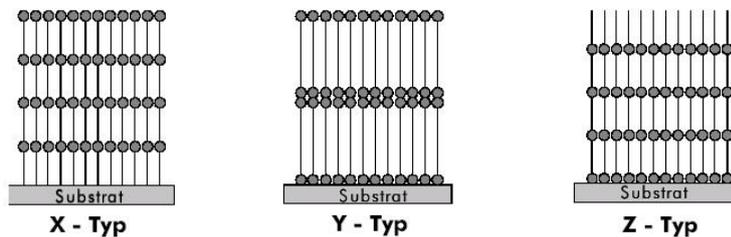


Abbildung 3.5: Struktur von X-, Y- und Z-Typ-Langmuir-Blodgett-Filmen.

Die ersten Informationen über die Qualität der übertragenen Filme können aus dem Übertragungsverhältnis TR erhalten werden. Das Übertragungsverhältnis ist definiert als der Quotient aus der während des Beschichtungsvorgangs verringerten Langmuir-Film-Fläche A_{ges} und der beschichteten Substratoberfläche A_S .

$$TR = \frac{A_{ges}}{A_S} \quad (3.2)$$

Für einen idealen Transferprozess beträgt das Übertragungsverhältnis 1. In der Praxis werden häufig abweichende Werte beobachtet.

3.1.2 Präparation der Proben

Reinigung und Präparation der Substrate Bevor man mit der Beschichtung der Substrate mit LB-Filmen beginnen kann, müssen diese zuvor gereinigt werden.

- mechanische Reinigung mit Schwamm und handelsüblichen Spülmittel
- Spülung mit Reinstwasser
- 5min Ethanol-Bad
- Spülung mit Reinstwasser

- 5min Ultraschallbad in Hellmanex (Glasreinigungslösung der Firma Hellma)
- Spülung mit Reinstwasser
- 5min Ethanol-Bad
- Trockenblasen mit Stickstoff
- 5min Plasma Cleaner bei 200W

Schubflächendiagramm Schubflächendiagramme (vgl. Abb. 3.7) werden mittels Langmuir-Filmwaage (FW2 Lauda) aufgenommen. Der Aufbau und das Messprinzip der Filmwaage ist in Abbildung 3.6 schematisch dargestellt. Die Filmwaage besteht aus einem teflonbeschichteten Trog mit einer nutzbaren Oberfläche von 792cm^2 , in den die wässrige Subphase eingefüllt wird. In der Mitte befindet sich ein Tauchbecken, welches dazu dient, auch größere Substrate unter Verwendung der Langmuir-Blodgett-Technik zu beschichten.

Zum Aufbau der Filmwaage gehören zwei bewegliche Teflon-Barrieren, die an einen induktionsgesteuerten Druckaufnehmer gekoppelt sind, mit deren Hilfe der Monolayer auf die gewünschte Fläche bzw. den gewünschten Druck komprimiert wird.

Der erste Schritt eines Filmwaagenexperimentes besteht darin, dass eine genau

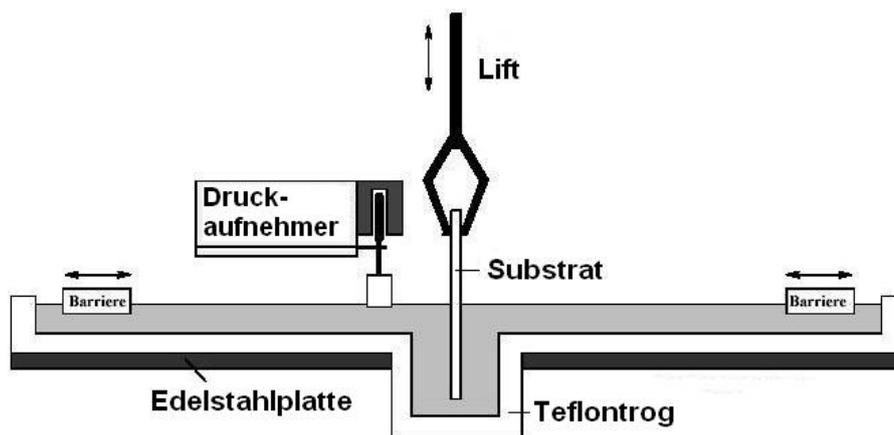


Abbildung 3.6: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Langmuir-Blodgett-Filmwaage.

definierte Menge einer Lösung mit genau bekannter Konzentration an amphiphiler Substanz auf die Wasseroberfläche zwischen den beiden Barrieren aufgespreitet wird. Dabei muss das Lösungsmittel bestimmten Kriterien genügen. Am

wichtigsten sind die Nichtmischbarkeit mit Wasser und ein niedriger Siedepunkt, um eine schnelle Verdunstung von der Wasseroberfläche zu gewährleisten. Als besonders geeignet erweist sich dabei Chloroform.

Die Lösung wird auf die Subphase gespreitet und bei genügend freier Fläche verteilen sich die filmbildenden amphiphilen Moleküle auf der Wasseroberfläche so, dass eine möglichst geringe Wechselwirkung zwischen den einzelnen Polymerketten auftritt. Nachdem das Lösungsmittel verdunstet ist, wird die dem monomolekularen Film zur Verfügung stehende Fläche kontinuierlich mit konstanter Geschwindigkeit verkleinert und der Flächendruck über den Druckaufnehmer aufgezeichnet und computerunterstützt visualisiert. Wie bereits erwähnt,

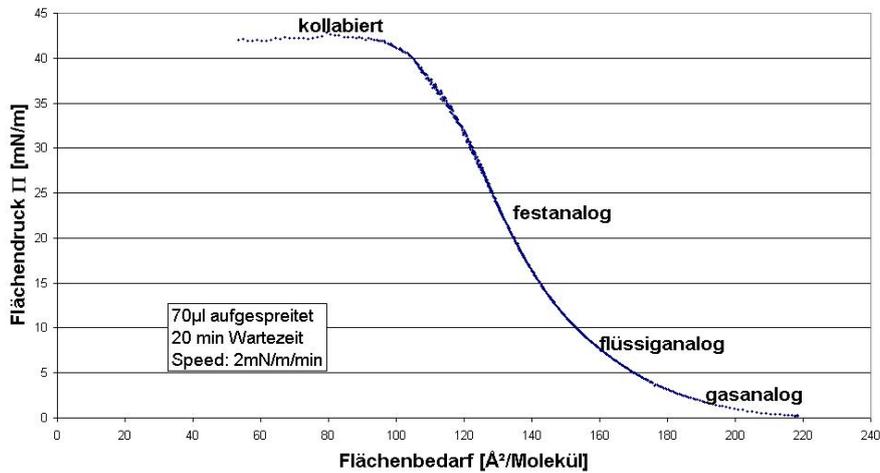


Abbildung 3.7: Schubflächendiagramm von Polyamid (PAA6B) mit 1mg/ml.

beschichtet man Substrate mit der LB-Technik im Bereich der festanalogen Phasen. Dieser Bereich erstreckt sich bei PAA6B von $\pi=13\text{mN/m}$ bis hin zu 28mN/m . Aus vorangegangenen Arbeiten [23] kann man entnehmen, dass man gute Übertragungsverhältnisse bei einem Oberflächendruck von $\pi=14\text{mN/m}$ erzielt.

Übertragungsverhältnis Mit Hilfe des Übertragungsverhältnisses (Gl. 3.2) kann man Aussagen über die übertragene Filme machen. Das Übertragungsverhältnis der Schichten lag in dem Bereich von 70 bis 80%, was einer guten Übertragung des Films entspricht. Die Schichten wurden mit einer Ein- und Austauschgeschwindigkeit von 10mm/min transferiert. In der Abbildung 3.8 ist das Übertragungsverhalten von PAA6B auf einen Ta_2O_5 -Wellenleiter dargestellt.

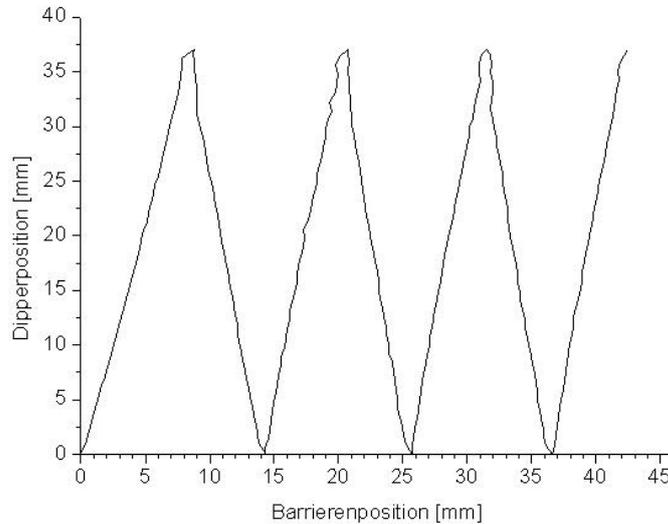


Abbildung 3.8: Übertragungsverhalten von Polyamid (PAA6B) auf einem Ta₂O₅-Wellenleiter. Die Übertragung erfolgte bei einem Oberflächendruck von $\pi=14\text{mN/m}$ und einer Geschwindigkeit von 5mm/min.

3.2 Struktur von PAA6B

Im folgenden wird das in dieser Arbeit untersuchte Polymer aufgeführt. Dieses Polymer wurde von Y.Zong am Max-Planck Institut für Polymerforschung im Jahre 2002 synthetisiert [23].

Das Polymer besteht in der Hauptkette aus einem Polyimid und in der Seitenkette aus einer Amidsäure. Die Glasstemperatur der Hauptkette liegt weit über 200°C. Die Amidsäure enthält eine Azobenzolgruppe. Untersuchungen zur Bestimmung der Glasstemperatur der Seitenkette im Bulk-Material ergaben mit dem Differential Scanning Calorimeter (DSC) eine Glasstemperatur von 58°C. Im Vergleich nicht verzweigte oder vernetzte Polyimide in der Hauptkette, können Glasstemperaturen im Bereich von 200° bis 300°C erreichen [24].

Azobenzole sind Farbstoffe, die bei UV-Bestrahlung mit einer Wellenlänge von 360-400nm eine Trans-Cis-Photoisomerisierung zeigen. Bei dieser Isomerisierung findet eine Rotation um die Stickstoffdoppelbindung statt und dies verändert die geometrische Struktur des Moleküls.

Das Trans-Azobenzol ist ein planares Molekül mit einem vernachlässigbar kleinen Dipolmoment. Im Cis-Zustand sind die Benzolringe aus sterischen Gründen aus der Ebene der Stickstoffatome herausgedreht und es entsteht somit ein größeres Dipolmoment in Richtung der Symmetrieachse des Moleküls.

Unter Bestrahlung von VIS-Licht ($\lambda>420\text{nm}$) befindet sich das Molekül

im Trans-Zustand. Mit UV-Licht ($\lambda \approx 360\text{nm} \pm 30\text{nm}$) findet eine Cis-Trans-Rückisomerisierung statt die reversibel ist.

Trans-Azobenzol ist das thermodynamisch stabilere Isomer. Die Energiedifferenz zwischen dem Trans- und Cis-Isomer liegt bei Azobenzol in Lösung bei ca. 0,5eV pro Molekül. Durch die thermische Relaxation erhält man im Dunkeln immer das Trans-Isomer [25].

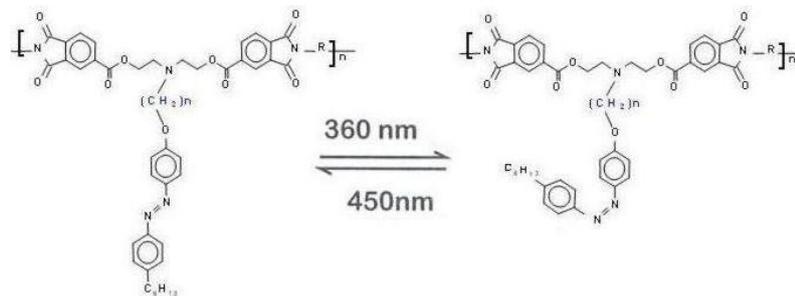


Abbildung 3.9: Konfigurationen von PAA6B; links: Trans-Konfiguration, rechts: Cis-Konfiguration.

3.2.1 Imidisierung der LB-Filme

Bevor man die Glasübergangstemperatur ermitteln kann, müssen zuerst die Polyamide, aus denen der LB-Film besteht, in Polyimide überführt werden. Diese Reaktion nennt man auch Imidisierung, sie erfolgt thermisch durch Erwärmen des Materials auf 150°C (Abb. 3.10). Würde man die Filme zuvor nicht imidisieren, erfolgt diese Reaktion bei der ersten Messung der Glasübergangstemperatur und würde so die Messung verfälschen. Die Imidisierung ist eine Kondensationsreaktion, bei der aus Amid- und Säuregruppe unter Wasserabspaltung und Ringschluss eine Imidgruppe entsteht.

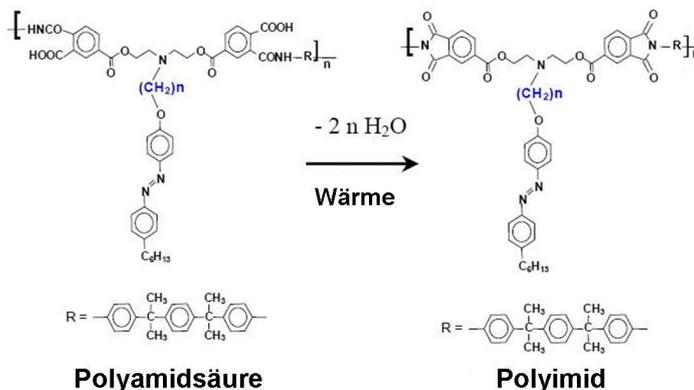


Abbildung 3.10: Imidisierung von PAA6B.

3.3 Wellenleitermodenspektroskopie

Wie bereits in Abschnitt 2.2 erwähnt, verspürt die angeregte Mode einen effektiven Brechungsindex, der sich aus dem Brechungsindex der wellenleitenden Schicht und den Brechungsindizes der Umgebung zusammensetzt. In Abbildung 3.11 ist zunächst ein Schichtsystem bestehend aus Substrat, Wellenleiter und Deckmedium dargestellt. Die geführte Mode verspürt den effektiven Brechungsindex $N_{eff,1}$.

Der Wellenleiter wird beschichtet und erhält eine zusätzliche Schicht (LB-Adlayer). Der Brechungsindex der Adlayer-Schicht unterscheidet sich von dem des Deckmediums und die Mode verspürt einen neuen effektiven Brechungsindex $N_{eff,2}$.

Sind die Parameter des ersten Schichtsystems bekannt, so kann man über die Veränderung von $N_{eff,1}$ zu $N_{eff,2}$ auf den Brechungsindex n und die Schichtdicke d des LB-Adlayers schliessen. Somit ist mit Hilfe der Wellenleitermodenspektroskopie die unabhängige Bestimmung von Brechungsindex und Schichtdicke von ultradünnen isotropen Filmen möglich. Grundlage dieser Spektroskopie

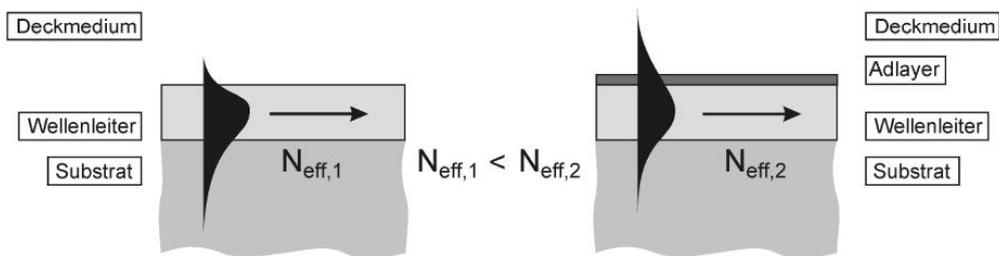


Abbildung 3.11: Veränderung des effektiven Brechungsindex durch ein Adlayer.

ist das Anregen von Wellenleitermoden in einer hochbrechenden Schicht. Die hochbrechende Schicht besteht aus Tantalpentoxid (Ta_2O_5) mit einer Dicke von 160nm und einem Brechungsindex von $n=2,22$ (bei 632,8nm). Die Ta_2O_5 -Schicht ist auf einem Glassubstrat ($n=1,525$ bei 632,8nm) mit einem Kopplungsgitter in der Mitte (Periodizität von $\Lambda=750nm$) aufgebracht und dient als Substrat für die Polymerfilme. Durch das Aufbringen des Kopplungsgitter in der Mitte des Sensor, kann eine Anregung der Moden in beiden Propagationsrichtungen erfolgen. Dies hat den Vorteil, das man keine Bestimmung des Nullwinkels des System durchführen muss. Die Wellenleitersensoren die in dieser Arbeit zum Einsatz kamen, wurden so hergestellt, dass die zwei Grundmoden (TE_0 und TM_0) angeregt werden könne. Die Anregung der Moden erfolgt

durch polarisiertes Laserlicht von einem HeNe Laser mit einer Wellenlänge von 632,8nm. Über das Kopplungsgitter wird durch Variation des Einfallswinkels, in TE- oder TM-Polarisation, in den Wellenleiter eingekoppelt. Durch die Verwendung eines Fresnel-Rhombus ist es möglich, die Polarisationssebene zu drehen, ohne den polarisierten Laser in seiner Halterung zu lösen. Angeregte Moden werden durch zwei seitlich angebrachte Photodioden am Wellenleiterende durch wieder auskoppelndes Licht detektiert (Abb. 3.12). Diese Anordnung erlaubt eine driftfreie Detektion der Modenanregung. Das Detektorsignal der Photodioden wird in einem Lock-In-Verstärker gemessen, welcher die Signalfrequenz mit der Chopperfrequenz vergleicht und dadurch Licht, das nicht mit dieser Frequenz moduliert ist, herausfiltern kann. Durch die sehr geringe Schrittweite ($0,001^\circ$) des Goniometers ist eine sehr genaue Aufnahme von Modenspektren möglich. Die Messwerte werden automatisch durch das Messprogramm „Wasplas“ (Andreas Scheller EDV MPI-P) am PC aufgenommen. Zur Messung der Proben temperatur ist ein Thermoelement, das auf der PT 100

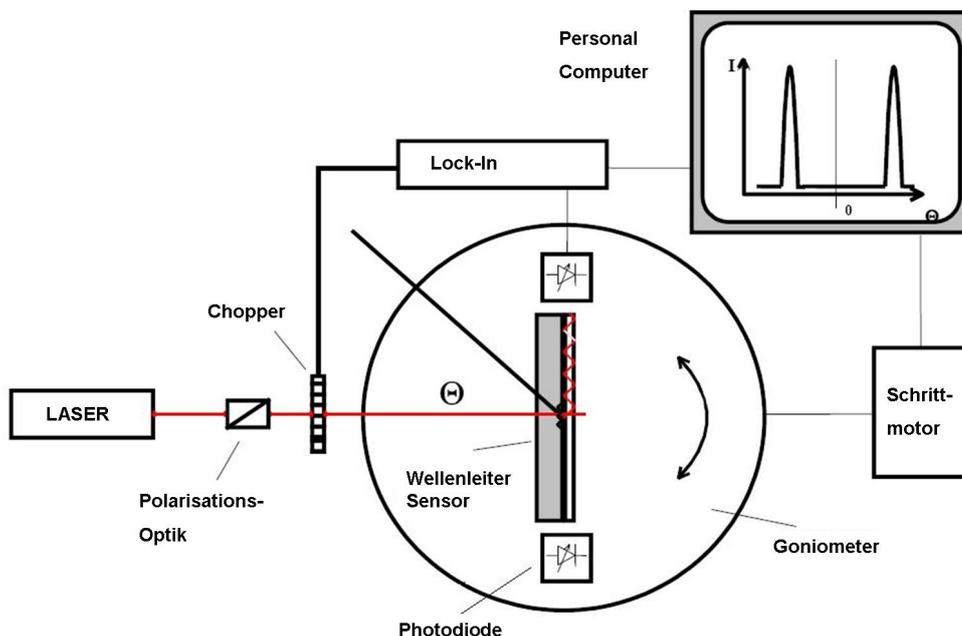


Abbildung 3.12: Experimenteller Aufbau des Wellenleitermodenspektrometers.

Technologie basiert, im Probenhalter integriert. Zur Vermeidung das der Wellenleiter Wasser adsorbiert, führt man die Experimente unter trockener Stickstoffatmosphäre durch. Hat man die Winkelposition bestimmt, an der eine Mode angeregt wird, lässt sich der effektive Brechungsindex nach Gleichung 2.42 berechnen. Mit Hilfe des Matrixformalismus, lassen sich aus den Kopplungswinkel

von TE- und TM-Mode, Schichtdicke und Brechungsindex berechnen (vgl. Abschnitt 2.2.3).

Tabelle 3.1: Wellenleiter Parameter

Wellenleiter	Brechungsindex	Schichtdicke[nm]
Ta ₂ O ₅	2,22	160

3.3.1 Sensitivität der Wellenleitersensoren

Unter der Sensitivität versteht man die Änderung des effektiven Brechungsindex (N_{eff}) bei der Änderung der Adlayerdicke (d_a). In Abbildung 3.13 ist für einen Ta₂O₅-Wellenleiter ($n=2,22$) die Sensitivität $\left(\frac{\Delta N_{eff}}{\Delta d_a}\right)$ über der Wellenleiterdicke (d_a) aufgetragen, der Brechungsindex des Adlayers beträgt $n_a=1,5$. Aus der Abbildung kann man entnehmen, dass die Sensitivität in der Nähe der Cut-Off-Dicke stark ansteigt. Die Wellenleiter die in dieser Arbeit als Sensorelemente zum Einsatz kamen haben eine Dicke von 160nm. In diesen Wellenleiter können die beiden Grundmoden (TE₀ und TM₀) angeregt werden, wobei die TM₀-Mode sensitiver ist als die TE₀-Mode.

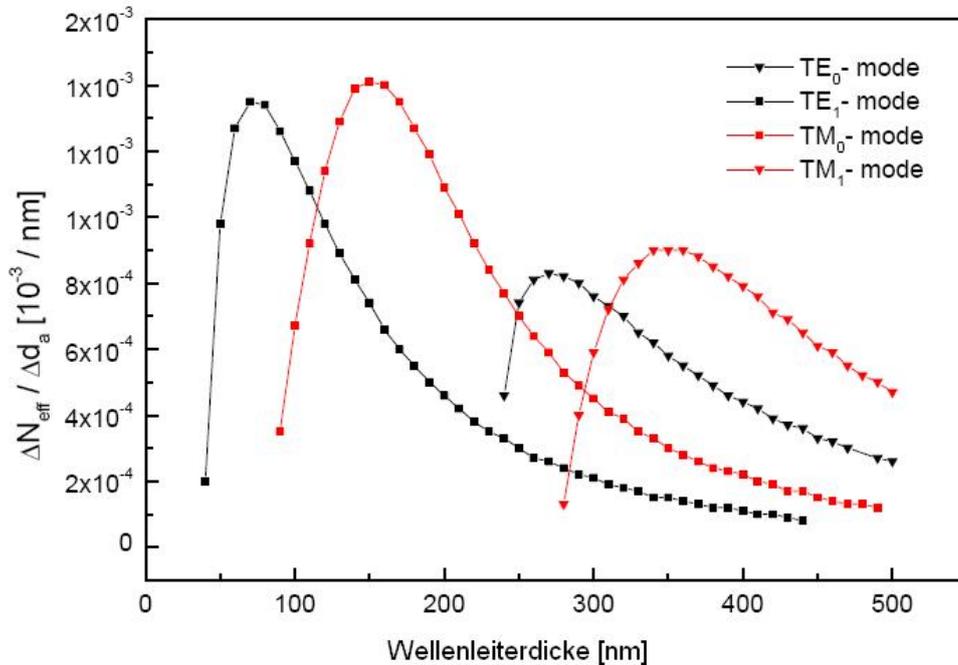


Abbildung 3.13: Sensitivität $\Delta N_{eff}/\Delta d_a$ gegen Wellenleiterdicke d_{WL} für Ta₂O₅ bei $\lambda=632,8\text{nm}$.

3.3.2 Temperaturverhalten der Wellenleitersensoren

Bevor man mit Untersuchungen zur Bestimmung der Glastemperatur beginnen kann, muss man zuerst das Temperaturverhalten des Wellenleiter ohne Adlayer bestimmen. Aus [26] kann man das Temperaturverhalten des reinen Ta_2O_5 -Wellenleiter entnehmen. Wie man in der Abbildung 3.14 sehen kann, zeigt der Wellenleiter ein lineares Verhalten zwischen dem effektiven Brechungsindex und der Temperatur, dabei treten keine Hystereseeffekte zwischen Heiz- und Kühlungszyklus auf.

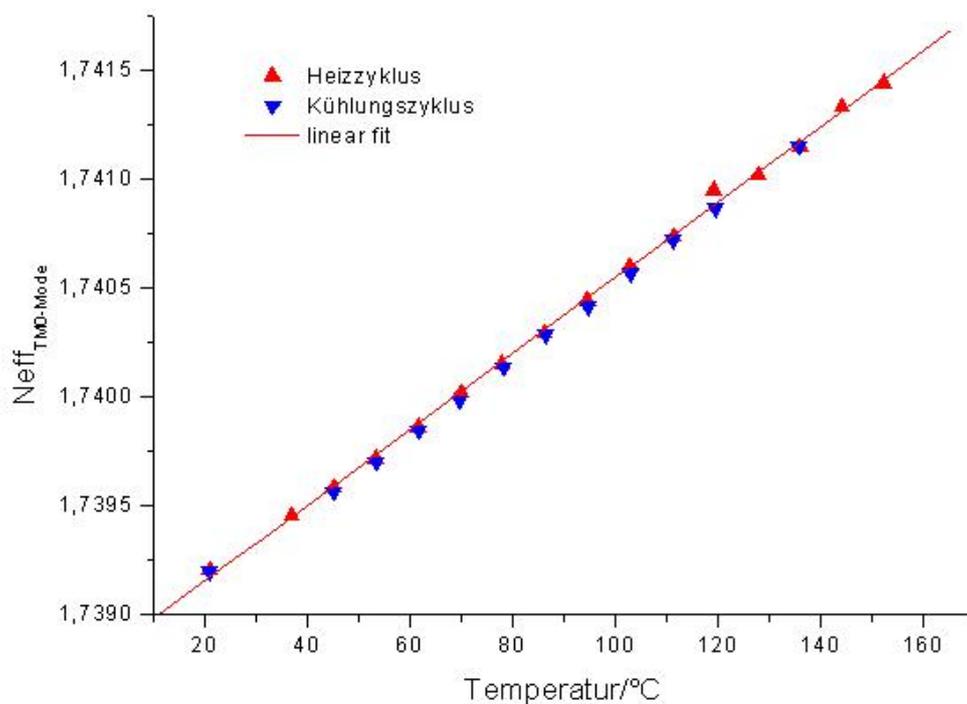


Abbildung 3.14: Temperaturverhalten des effektiven Brechungsindizes bei einem Ta_2O_5 Wellenleiter [26].

3.3.3 Messmethoden

Um die temperaturabhängigen Änderungen des Adlayers zu bestimmen, sind mit dem Wellenleitermodenspektrometer prinzipiell zwei Verfahren möglich. Zum einen die dynamische Aufnahme der Temperaturkinetik und zum anderen besteht die Möglichkeit das Modenspektrum im thermischen Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen aufzunehmen.

Modenspektrum bei verschiedenen Temperaturen Bei dieser Methode erwärmt man die Probe bis man davon ausgehen kann, dass sich diese im thermischen Gleichgewicht befindet. Nun führt man eine Scan Messung durch. Hierzu misst man die Einkoppelwinkel bei denen die TE_0 - und TM_0 -Mode angeregt werden. Durch die Verwendung von polarisiertem Licht (TE/TM) kann man mit dieser Methode die hergestellten Schichten auf ein eventuelles anisotropes Verhalten untersuchen. In Abbildung 3.15 ist ein typisches Modenspektrum der TE_0 - und TM_0 -Mode dargestellt.

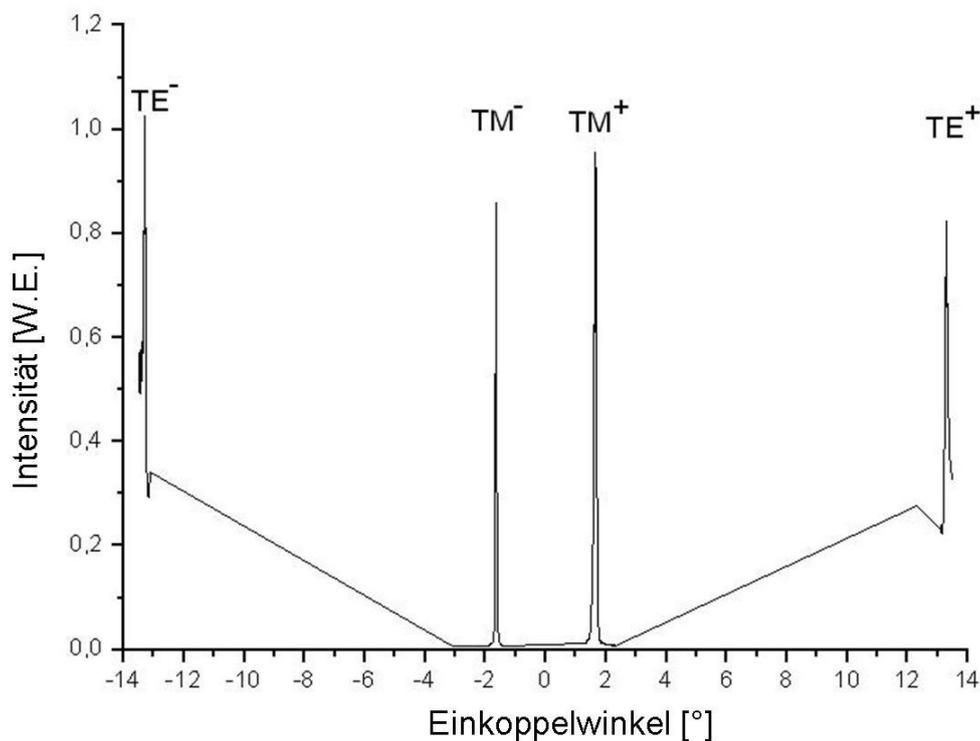


Abbildung 3.15: Beispiel eines Modenspektrums.

Kinetikmessung Bei dieser Methode erhöht man die Temperatur langsam und detektiert simultan die Änderung des Einkoppelwinkels von nur einer Mode. Hierzu verwendet man die Modenverfolgung. Bei der Modenverfolgung ändert man den Einkoppelwinkel in kleiner Schrittweiten (z.B. $0,01^\circ$) und bestimmt den Einkoppelwinkel mit der höchsten Intensität durch einen Parabel-Fit. Die Bestimmung des Einkoppelwinkels führt man alle 6s durch. Die Zeitspanne von 6s wird zur Auswertung des Parabel-Fits rechnerintern benötigt. Kürzere Wartezeiten führen dazu, dass der Parabel-Fit nicht ausgewertet und die Mode nicht mehr verfolgt werden kann.

Vorteil der Kinetikmessung ist, dass diese schneller durchzuführen ist, man mehr Datenpunkte generieren kann und somit der Lineare Fit präziser wird. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, dass man nur eine Mode detektiert. Aus diesem Grund sind die Scanmessungen des Modenspektrums wichtig. Aus diesen Diagrammen erhält man die Informationen, wie sich die Moden (TE/TM) bei Temperaturänderung verhalten.

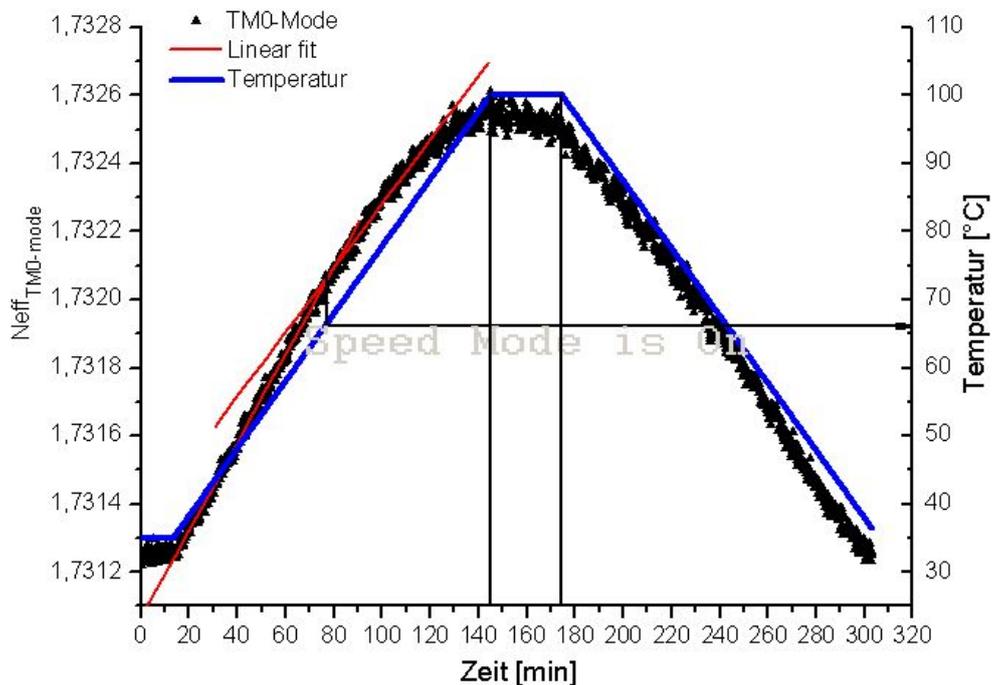


Abbildung 3.16: Beispiel einer Kinetikmessung für die TM_0 -Mode. In blau ist das Temperaturprofil der Messung dargestellt, durch den Schnittpunkt der Linear Fits ergibt sich die Glastemperatur. Zur besseren Übersicht wurde nur der Schnittpunkt der Aufheizkurve bestimmt.

4 Experimente

Dieses Kapitel befasst sich mit dem Aufbau des Experiments und den durchgeführten Messungen.

4.1 Untersuchungen zum optischen Schalten

In dem vorliegenden Abschnitt wird das Verhalten von Polyimidschichten (PAA6B) unter Bestrahlung mit Licht in verschiedenen Wellenlängenbereichen untersucht. Ziel der Experimente ist, ob durch Bestrahlung der Probe der Konfigurationszustand (Cis oder Trans) des LB-Films geändert werden kann.

4.1.1 Versuchsaufbau zum optischen Schalten

Der standardmäßige Versuchsaufbau des Wellenleitermodenpektrometers (Abb. 3.12) wurde für die Untersuchungen zum optischen Schalten von PAA6B um einige Komponenten erweitert. Mit Hilfe eines Strahlteiler-Würfels wird das Licht einer Xenon Bogenlampe in den Strahlengang eingebracht. Eine Filteranordnung bestehend aus einem Bandpassfilter (UG11) und einem Langpassfilter (GG395) ermöglicht die Bestrahlung der Probe in verschiedenen Wellenlängenbereichen. Des Weiteren kommen Objektträger aus BK7 zur Absorption von Wellenlängen unterhalb von 300nm zum Einsatz. Für die Bestrahlung mit UV-Licht wird der UG11-Filter und für die Bestrahlung mit VIS-Licht wird der GG395-Filter verwendet.

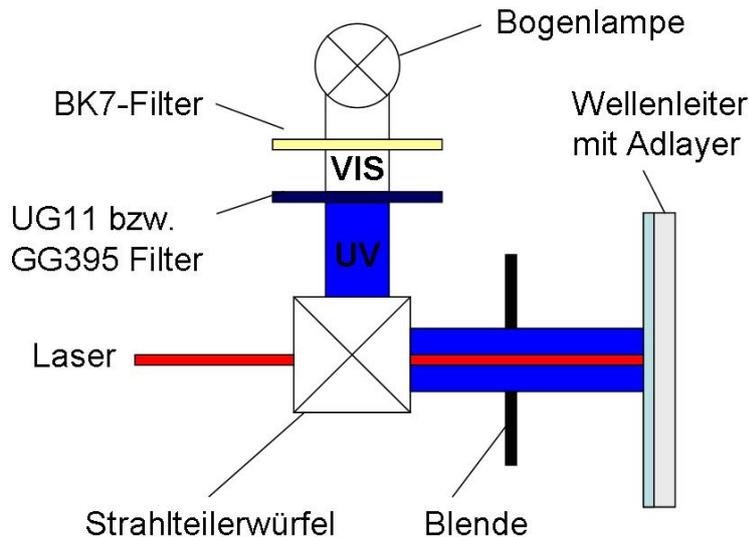


Abbildung 4.1: Versuchsaufbau zum optischen Schalten von Polyimid in Cis- und Trans-Konfiguration.

4.1.2 Optisches Schalten

Bevor man die Abhängigkeit der Glastemperatur von dem Konfigurationzustand des Moleküls untersuchen kann, muss zuvor untersucht werden, ob man den Konfigurationzustand mittels Bestrahlung von Licht in verschiedenen Wellenlängenbereichen ändern kann. In Abbildung 4.2 ist das Intensitätsverhalten in Abhängigkeit des Wellenlängenbereichs dargestellt. Die Untersuchungen werden bei konstanter Temperatur durchgeführt, man ändert nur die Wellenlänge des Lichts das die Probe bestrahlt.

Zur Detektion des optischen Schalten verwendet man ebenfalls den Kinetikmodus. Die Messungen finden bei konstanter Temperatur und konstantem Winkel statt. Man wählt einen Punkt auf der Flanke der Modenanregung und detektiert die Veränderung des Intensitätssignals. Diese Methode hat den Vorteil, dass schon kleinste Änderungen im Polymerfilm messbar sind.

Die Angaben VIS und UV in der Abbildungen entsprechen $\lambda > 400\text{nm}$ dem VIS-Bereich und $\lambda = 360\text{nm} \pm 30\text{nm}$ dem UV-Bereich. Die Untersuchungen erfolgten an einen Film mit 7 Layer PAA6B, dies entspricht eine Schichtdicke von ca 12nm.

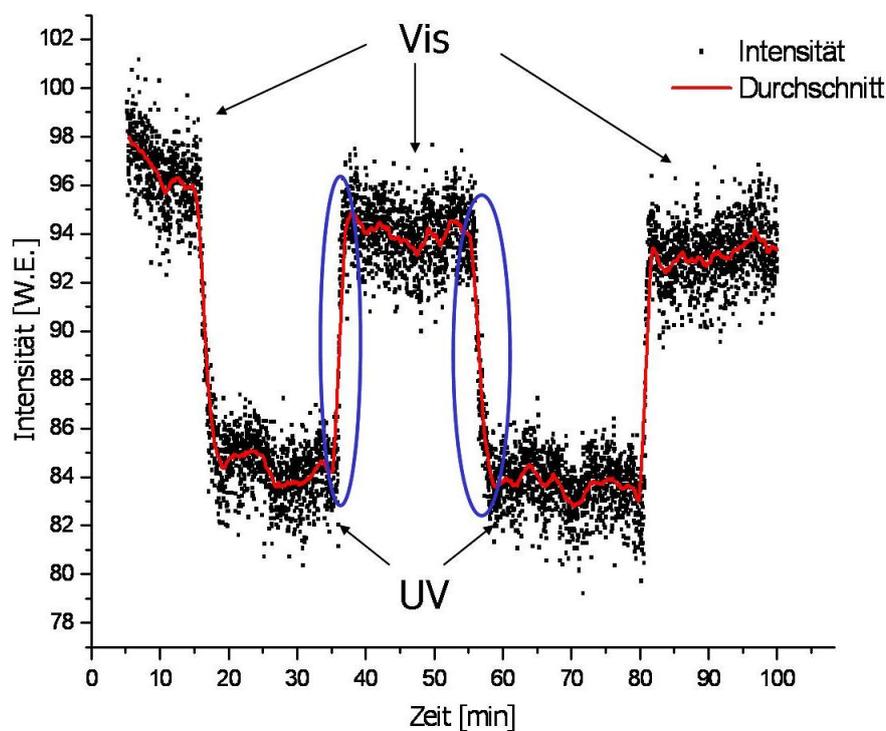


Abbildung 4.2: Optisches Schalten von 7 Layer PAA6B mit UV-Licht und VIS-Licht.

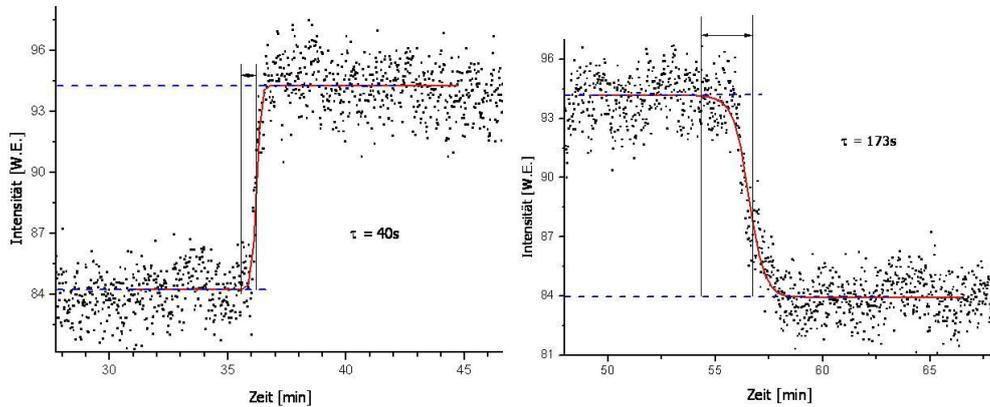


Abbildung 4.3: Bestimmung der Zeitkonstante für das optische Schalten an 7 Layer PAA6B. Links: Konfigurationsänderung von Cis nach Trans. Rechts: Konfigurationsänderung von Trans nach Cis.

Tabelle 4.1: Bestimmung der Zeitkonstante

Vorgang	τ [s]
Cis \rightarrow Trans	40
Trans \rightarrow Cis	173

Wie man in der Abbildung erkennen kann, ist es möglich den Konfigurationszustand des Films mit Hilfe der Wellenlänge zu ändern. Dabei ist der Wechsel zwischen Cis- und Trans-Konfiguration völlig reversibel. Nach wiederholten Schalten zwischen Cis- und Trans-Zustand wurden keine Effekte festgestellt die auf eine Zerstörung des Films schließen.

Zur Ermittlung welcher Konfigurationszustand der energetisch günstigere Zustand ist, wurde ein Wellenleiter mit sieben Schichten von PAA6B mit UV-Bestrahlung in den Cis-Zustand überführt und nach ca. einer Stunde die Bestrahlung ausgeschaltet. Die Messung erfolgte in absoluter Dunkelheit, so das gewährleistet ist, das der Polymerfilm keine zusätzlich Bestrahlung erhält. Dabei wurde die Laserleistung auf ein Minimum abgeschwächt. Nach 10 Stunden war ein Konfigurationswechsel vollzogen und die Azobenzol-Seitenkette der Polyimidschicht hatte den Trans-Zustand eingenommen (Abb. 4.4). Aus diesem Experiment geht hervor, dass der Trans-Zustand der energetisch günstigere Zustand des Polymerfilms ist.

4.2 Bestimmung Schichtdicke und Brechungsindex

Proben mit unterschiedlicher Anzahl von PAA6B-Schichten wurden auf Ta₂O₅-Wellenleiter präpariert (vgl. Tab. 4.2). Die Schichtdicke und der Brechungsindex

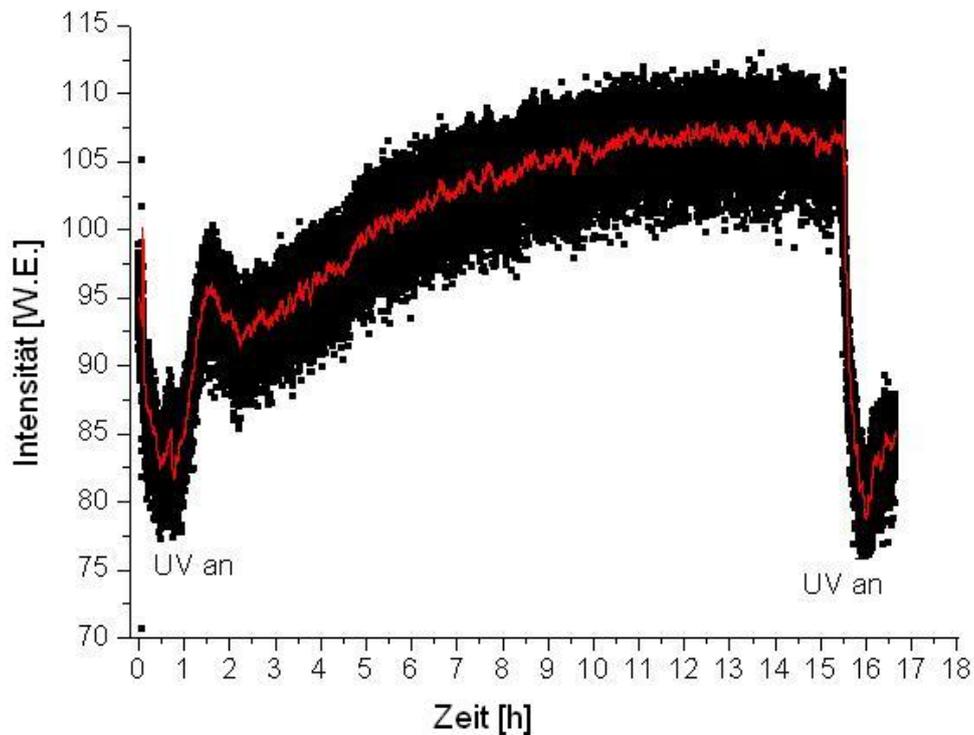


Abbildung 4.4: Kinetikmessung an 7 Layer PAA6B

der dieser Filme wurden, unter der Annahme eines isotropen Schichtmodells, berechnet. Dieses Modell ist jedoch kritisch zu betrachten. Geht man davon aus das man ein amphiphiles Molekül hat, das sich bei der Übertragung an der Wasser-Luft Grenzfläche ausrichtet, erhält man nach der Übertragung auch einen orientierten und somit anisotropen Film auf dem Wellenleiter. Dies führt dazu, dass sich die Polarisierbarkeit von Haupt- und Seitenkette unterscheiden. In diesem Fall richtet sich die Hauptkette des Polymers direkt auf der Subphase aus und die hydrophobe Seitenkette zeigt senkrecht vom Wasser weg. Bei der Beschichtung richtet sich die Hauptkette direkt parallel auf dem hydrophilen Wellenleitersubstrat aus und die Seitenkette ordnet sich senkrecht zur Hauptkette und Substrat an.

Nach der Beschichtung des Wellenleiters erfolgt eine Scannmessung zur Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindizes. Vor der Imidisierung ist keine Auswertung der Schichtdicke und des Brechungsindizes möglich. Erst nach der Imidisierung des Polymerfilms (150°C für 2h), stellen sich Brechungsindizes von $n \approx 1,6$ ein. Die Aufnahmen von Wasser in den Schichten und vom Wellenleiter könnte ein Grund sein das keine Auswertung direkt nach dem Beschichten

möglich ist.

Die Bestimmung des Brechungsindex und der Filmdicke erfolgt durch eine grafische Auswertung. Hierzu trägt man die Dispersionsrelation der TE- und TM-Mode in Abhängigkeit von Filmdicke und Brechungsindex auf. Aus dem Schnittpunkt der zwei Dispersionsrelationen erhält man die Filmdicke mit zugehörigem Brechungsindex.

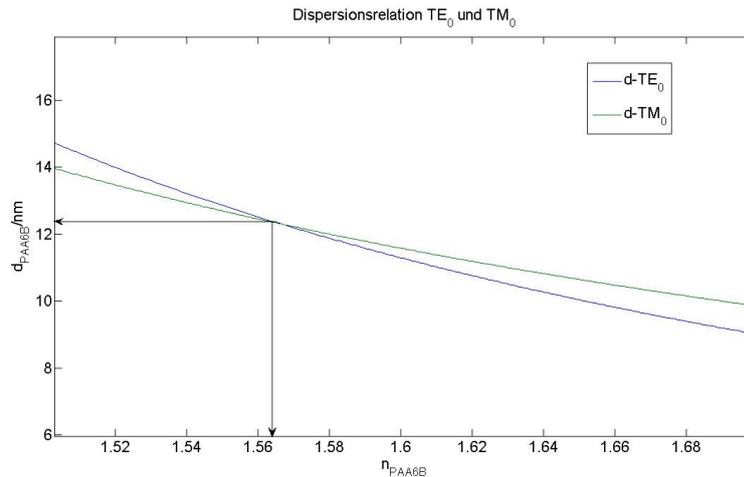


Abbildung 4.5: Dispersionsrelation der TE₀-Mode und TM₀-Mode für ein Schichtsystem mit $n_s=1,5245$, $n_{WL}=2,219$ und $d_{WL}=160\text{nm}$. Aus dem Schnittpunkt der Dispersionsrelationen bestimmt sich der Brechungsindex und die Dicke des Adlayers, hier PAA6B mit $n_{PAA6B}=1,566$ und $d_{PAA6B}=12,31\text{nm}$ für 7 Schichten.

Tabelle 4.2: Filmdicke und Brechungsindex von PAA6B auf Ta₂O₅-Wellenleiter. Berechnung erfolgte unter der Annahme eines isotropen Schichtmodells.

Anzahl der Schichten	Brechungsindex	Filmdicke [nm]	Dicke pro Schicht [nm]
1	1,565	1,69	1,69 ± 0,05
7	1,601	11,73	1,68 ± 0,05

4.2.1 Untersuchung Filmdicke in Abhängigkeit der Konfiguration

Das Bestrahlen mit Licht in verschiedenen Wellenlängenbereichen führt zu einer Konfigurationsänderung in der Azobenzol-Seitenkette der Polyimidschicht. Nun stellt sich die Frage ob sich diese Änderung auch in der Filmdicke der PAA6B-Schicht widerspiegelt. Aus diesem Grund wurde ein Schichtsystem mit 7

Layer PAA6B mit UV- und VIS-Licht bestrahlt und Modenspektren zur Berechnung der Schichtdicke aufgenommen. Die in der Tabelle 4.3 berechneten Werte wurden nach einer Bestrahlungsdauer (UV- bzw. VIS-Licht) von 30min bestimmt. Der Unterschied zwischen dem Cis- und dem Trans-Zustand entspricht

Tabelle 4.3: Filmdicke von 7 Layer PAA6B auf Ta₂O₅-Wellenleiter

Wellenlängenbereich	Konfigurationszustand	Brechungsindex	Filmdicke [nm]
UV	Cis	1,603	11,68
VIS	Trans	1,598	11,82

einer Schichtdickenänderung von 0,14nm. Dieser Effekt ist sehr gering und liegt im Fehlerbereich der Messung. Man kann vermuten, dass nicht alle Schichten eine Konfigurationsänderung vollzogen haben. Aus [27] geht hervor, dass bei Langmuir-Blodgett Schichten aus Spiropyran der Einfluss der Konfigurationsänderung von der obersten Schicht bestimmt wird. Jedoch um verlässliche Aussagen zu treffen, muss man diese Effekte genauer untersuchen.

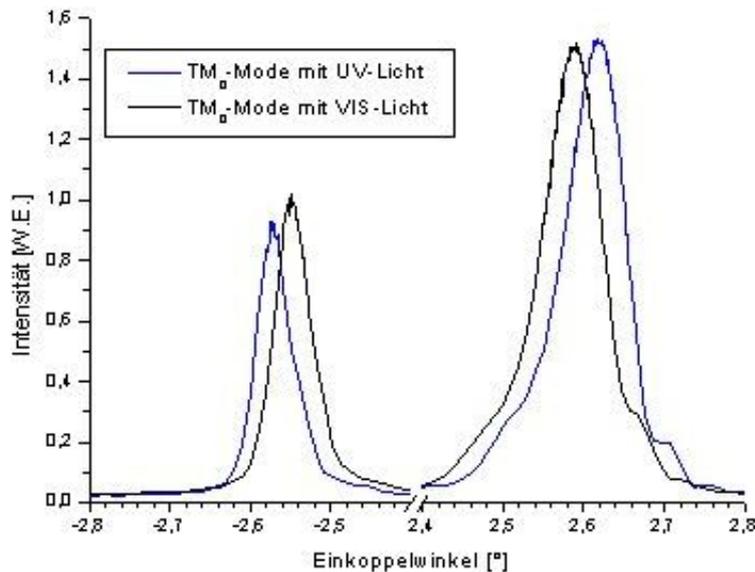


Abbildung 4.6: Vergleich der TM_0^- -Mode unter der Bestrahlung mit UV- und VIS-Licht. Eine Verschiebung des Modenpeaks ist zu beobachten.

4.3 Bestimmung der Glastemperatur

Die Bestimmung der Glastemperatur erfolgt mit den unter Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Methoden. Die Untersuchungen zum optischen Schalten haben

gezeigt, das durch Änderung der Wellenlänge, der LB-Film eine Konfigurationsänderung vollzieht. Bei den Experimenten zur Bestimmung der Glastemperatur, wird die Wellenlänge für eine Messung immer gleich gelassen. Dadurch ist gewährleistet, dass sich die Konfiguration des LB-Films während der Messung nicht ändert.

Nach dem Einbau der Proben in die Apparatur wird mit einer Aufnahme des Modenspektrums bei verschiedenen Temperaturen begonnen. Hierzu wird die Temperatur der Probe stetig um jeweils $\Delta T=5\text{K}$ erhöht und nach einer Wartezeit von 20min ein Modenspektrum aufgenommen. Die Prozedur wiederholt sich von $T=40^\circ\text{C}$ beginnend bis $T=100^\circ\text{C}$ erreicht sind. Anschließend wird die Temperatur wieder stetig um $\Delta T=5\text{K}$ erniedrigt und jeweils ein Modenspektrum aufgenommen bis man die Ausgangstemperatur von $T=40^\circ\text{C}$ wieder erreicht. Die Aufnahme der Modenspektren hat zum Vorteil, dass sowohl das thermische Verhalten der TE- als auch der TM-Mode detektierbar ist. Somit kann etwaiges anisotropes Verhalten im LB-Film festgestellt werden. Der Nachteil von diesem Verfahren liegt darin, dass es sehr zeitintensiv ist.

Bei der Kinetikmessung wird die Probe mittels Temperaturprofil kontinuierlich erwärmt bzw. abgekühlt. Unter einem Temperaturprofil ist das automatisierte erwärmen, Temperatur halten und abkühlen der Probe zu verstehen. Das in dieser Arbeit verwendete Temperaturprofil gliedert sich wie folgt, erwärmen der Probe von 35°C auf 100°C , die Temperatur für eine Stunde konstant halten und anschließend wieder auf 40°C abkühlen. Die Temperaturrate die zum Erwärmen bzw. Abkühlen bei den Experimenten verwendet wurde liegt bei $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$. Bei dieser Temperaturrate wird die Probe gleichmäßig erwärmt und erreicht in dem vorgegebenen Zeitintervall die Temperatur.

Der Vorteil der Kinetikmessmethode ist, dass mehr Datenpunkte gemessen werden können und das Verfahren wesentlich schneller ist. Ein Nachteil dieser Methode liegt darin, dass das thermische Verhalten von nur einer Polarisationsrichtung pro Messung untersucht werden kann.

Die Messung der Glastemperatur erfolgt ausschließlich unter einer trockenen Stickstoffatmosphäre. Durch diese Maßnahme wird ein adsorbieren von Wassermolekülen aus der Umgebungsluft durch den Wellenleiter und die Probe verhindert, was zu einer Verfälschung der Messung führen würde.

Zur Bestimmung der Glastemperatur trägt man die Datenpunkte des effektiven Brechungsindex (Gl. 2.42) gegen die Temperatur auf. Unter der Annahme das sich die optischen Eigenschaften, wie Brechungsindex und Filmdicke, unterhalb und oberhalb der Glastemperatur unterscheiden, kann man die Glastempera-

tur über das Abknicken im thermischen Verlauf des effektiven Brechungsindex einer Mode bestimmen. Die Änderung der optischen Eigenschaften beruht auf der Änderung des freien Volumens unterhalb und oberhalb der Glastemperatur.

4.4 Messungen

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Messungen vorgestellt, diese gliedern sich in drei Teile:

1. Untersuchungen an einem Monolayer
2. Untersuchung der Anisotropie der Polyimid Schichten
3. Einfluss der Cis/Trans-Konfiguration auf die Glastemperatur

4.4.1 Untersuchungen an einem Monolayer

In diesem Abschnitt wird die Bestimmung der Glastemperatur an einer Monolayerschicht aus Polyimid (PAA6B) vorgestellt. Der Monolayer wurde durch LB-Transfer auf einen Ta_2O_5 -Wellenleiter übertragen.

Zur besseren Vergleichbarkeit der Messdaten wird der effektive Brechungsindex gegen die Temperatur aufgetragen. Anhand der Gleichung 2.42 lässt sich der effektive Brechungsindex aus dem Einkoppelwinkel der Modenanregung bestimmen.

Die Bestimmung der Glastemperatur erfolgt graphisch, dabei wertet man das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex aus. Die Glastemperatur bestimmt sich aus dem Schnittpunkt der Linearen Fits.

Die Bestimmung der Glastemperatur erfolgte mit den unter Abschnitt 3.3.3 beschriebenen Messmethoden. In dem Bereich des Glasübergangs ändern sich die optischen Eigenschaften signifikant, so dass die Glastemperatur durch ein Abknicken der Funktion bestimmbar ist. In der Abbildung 4.7 ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex der TM_0 -Mode von einem Monolayer und sieben Layer PAA6B auf einem Ta_2O_5 -Wellenleiter dargestellt. Aus der Abbildung 4.7 geht hervor, dass mit Hilfe der Wellenleitermodenspektroskopie die Glastemperatur bis hin zu einem Monolayer (Filmdicke ca. 1,7nm) untersucht werden kann. Das Abknicken der Funktion ist bei einem Monolayer im Vergleich zu sieben Layer PAA6B nicht so ausgeprägt, jedoch noch auflösbar. Kinetikmessungen an diesen Polyimidschichten zeigten ein deutlicheres Abknicken im Verlauf des effektiven Brechungsindizes gegen die Temperatur (Abb. 4.8).

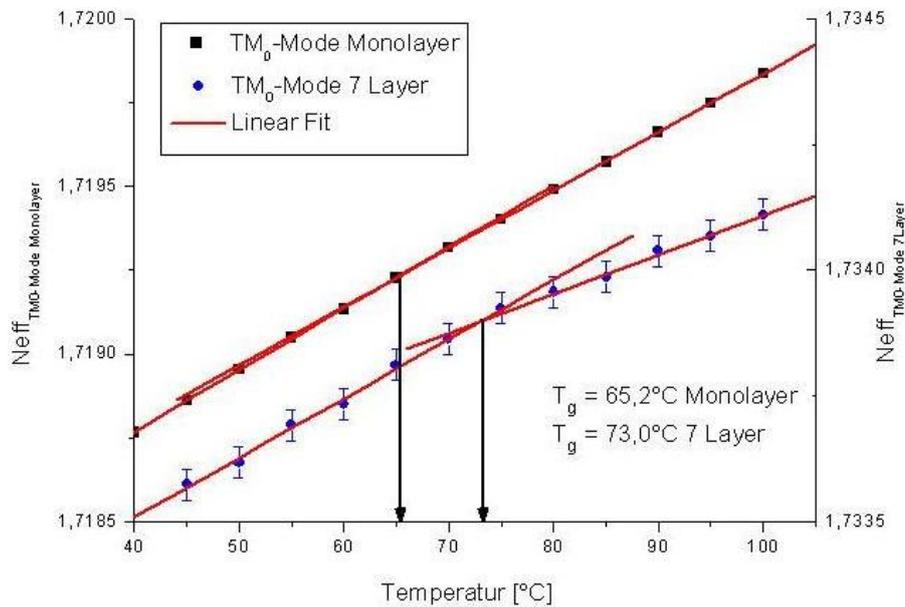


Abbildung 4.7: Vergleich von Scan Messungen auf Ta_2O_5 -Wellenleiter von einem Monolayer PAA6B und sieben Layer PAA6B. Dargestellt ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex der TM_0 -Mode in Cis-Konfiguration.

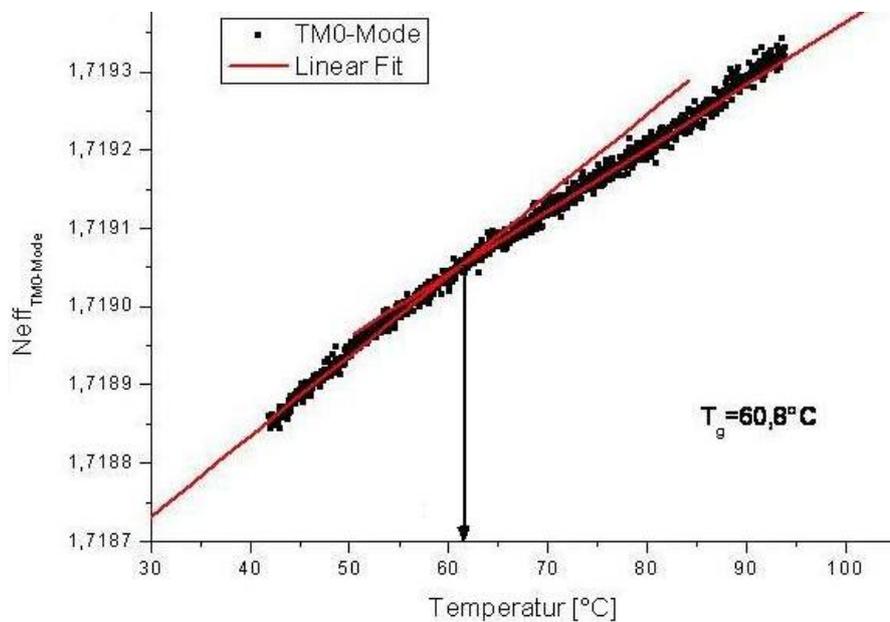


Abbildung 4.8: Kinetik-Messung von dem thermischen Verhalten des Brechungsindex der TM_0 -Mode an einem Ta_2O_5 -Wellenleiter mit einem Monolayer von PAA6B in Cis-Konfiguration.

4.4.2 Untersuchung der Anisotropie der Polyimidschichten

Unter der Verwendung der zwei Polarisationsrichtungen (TE/TM) wurde das thermische Verhalten der Polyimidschichten untersucht.

Trans-Konfiguration In Abbildung 4.9 ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex der TE- und TM-Mode für sieben Schichten PAA6B aufgetragen. Ein deutliches anisotropes Verhalten ist zu sehen. Für die TE-Mode ist im Bereich des Glasübergangs kein Abknicken der Kurve, sondern nur ein paralleler Versatz zu detektieren, während mit der TM-Mode eine Bestimmung der Glastemperatur möglich ist.

In Abbildung 4.10 ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex

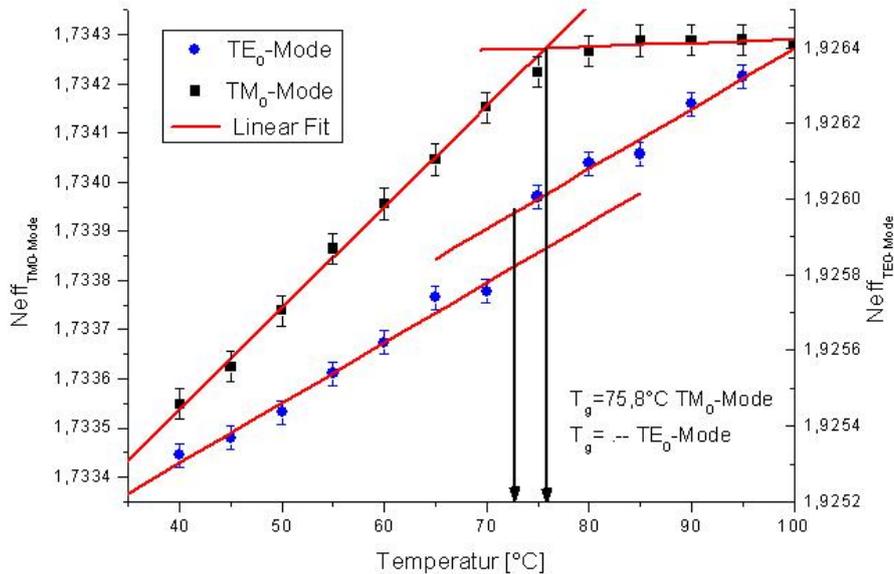


Abbildung 4.9: Vergleich von Scan Messungen auf Ta₂O₅-Wellenleiter von sieben Layer PAA6B. Dargestellt ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex der TE₀- und TM₀-Mode in Trans-Konfiguration.

der TE- und TM-Mode für einen Monolayer PAA6B aufgetragen. Die Bestimmung der Glastemperatur ist nur mit der TM-Mode realisierbar. Die TE-Mode zeigt im Bereich des Glasübergangs nur ein paralleler Versatz.

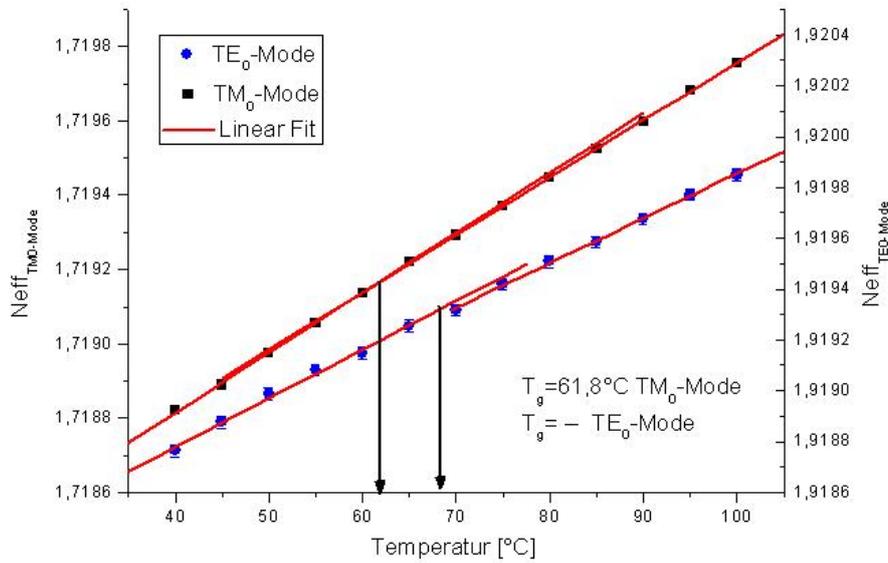


Abbildung 4.10: Vergleich von Scan Messungen auf Ta_2O_5 -Wellenleiter von einer Monolayerschicht PAA6B. Dargestellt ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex der TE_0 - und TM_0 -Mode in Trans-Konfiguration.

Cis-Konfiguration Vergleicht man Abbildung 4.9 mit Abbildung 4.11 ist in Cis-Konfiguration ein Abknicken der Funktion detektierbar und somit kann man die Glastemperatur bestimmen.

In der Abbildung 4.12 sind die Dispersionsrelationen der TE_1 -, TM_0 - und TM_1 -Mode für ein Schichtsystem mit $n_s=1,463$, $n_{WL}=2,303$ und $d_{WL}=297\text{nm}$ aufgetragen.

Aus den Schnittpunkten der Dispersionsrelationen bestimmt sich der Brechungsindex und die Dicke des Adlayers, hier PAA6B mit $n_{PAA6B/TE}=1,5187$, $n_{PAA6B/TM}=1,4979$ und $d_{PAA6B}=22,21\text{nm}$ für 11 Schichten. Aus der graphischen Auswertung geht eindeutig hervor, dass die Polyimidschichten ein anisotropes Verhalten zeigen, der Unterschied im Brechungsindex von TE- und TM-Mode beträgt $\Delta n=0,02$. Die Experimente mit dem Multimodesensor bestätigten eindeutig die Anisotropie der Polyimidschichten.

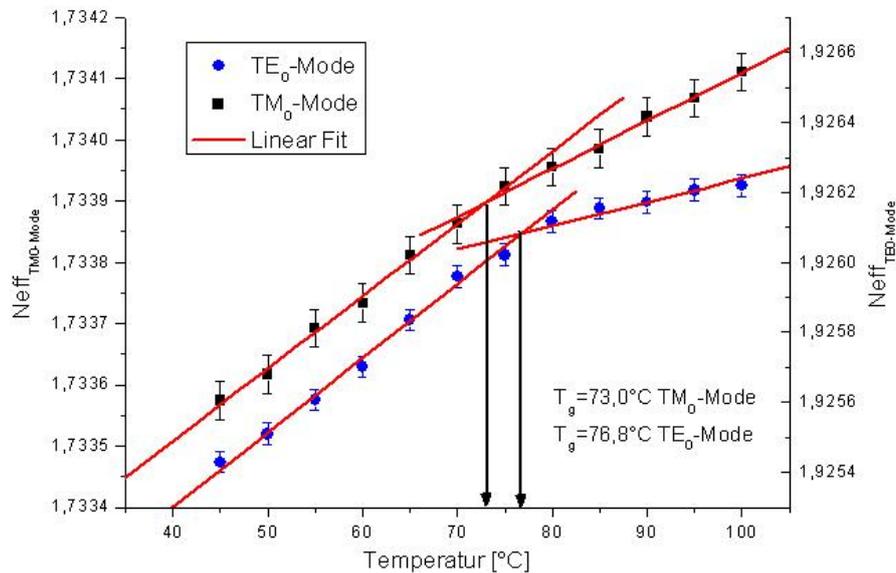


Abbildung 4.11: Vergleich von Scan Messungen auf Ta_2O_5 -Wellenleiter von sieben Layer PAA6B. Dargestellt ist das thermische Verhalten des effektiven Brechungsindex der TE_0 - und TM_0 -Mode in Cis-Konfiguration.

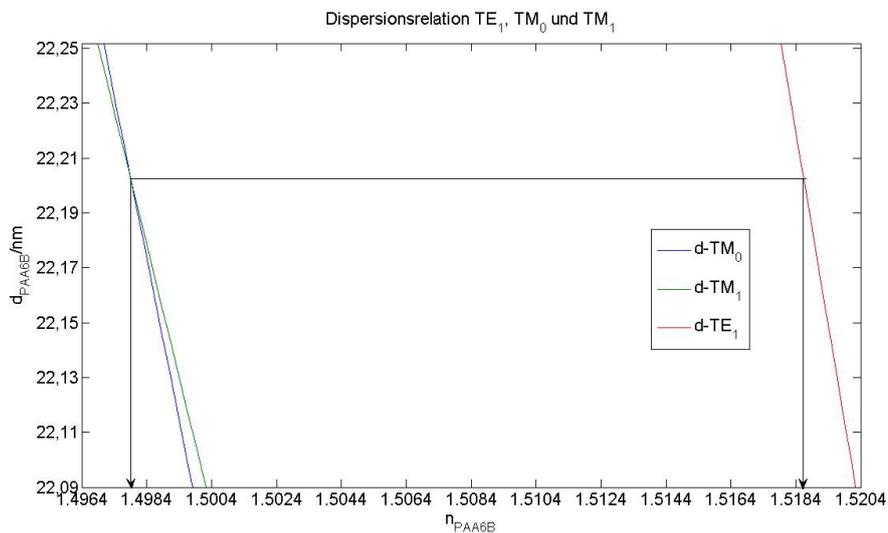


Abbildung 4.12: Dispersionsrelation der TE_1 -, TM_0 - und TM_1 -Mode für ein Schichtsystem mit $n_s=1,463$, $n_{WL}=2,303$ und $d_{WL}=297nm$. Aus den Schnittpunkten der Dispersionsrelationen bestimmt sich der Brechungsindex und die Dicke des Adlayers, hier PAA6B mit $n_{PAA6B/TE}=1,5187$, $n_{PAA6B/TM}=1.4979$ und $d_{PAA6B}=22,21nm$ für 11 Schichten.

4.4.3 Bestimmung von T_g in Abhängigkeit der Konfiguration

Zur Feststellung ob der Konfigurationszustand die Glastemperatur beeinflusst, wurde die Azobenzol Seitenkette der Polyimidschicht zwischen den zwei Zuständen (Cis und Trans) geschaltet. Mittels Bestrahlung von VIS-Licht wurde der Polymerfilm in die Trans-Konfiguration überführt, Bestrahlung mit UV-Licht führt zur Cis-Konfiguration.

Untersucht wurden Schichtsysteme bestehend aus einem und sieben Layer PAA6B die auf Ta_2O_5 -Wellenleiter durch LB-Transfer übertragen wurden. Durch die Kinetikmessungen der TE_0 - bzw. TM_0 -Mode wurde die Glastemperatur in den zwei Konfigurationen bestimmt. Der Kinetikmodus hat, wie bereits in Abschnitt 3.3.3 erwähnt, den Vorteil, dass man mehr Datenpunkte generieren kann und somit die Auswertung der Linear Fits präziser wird.

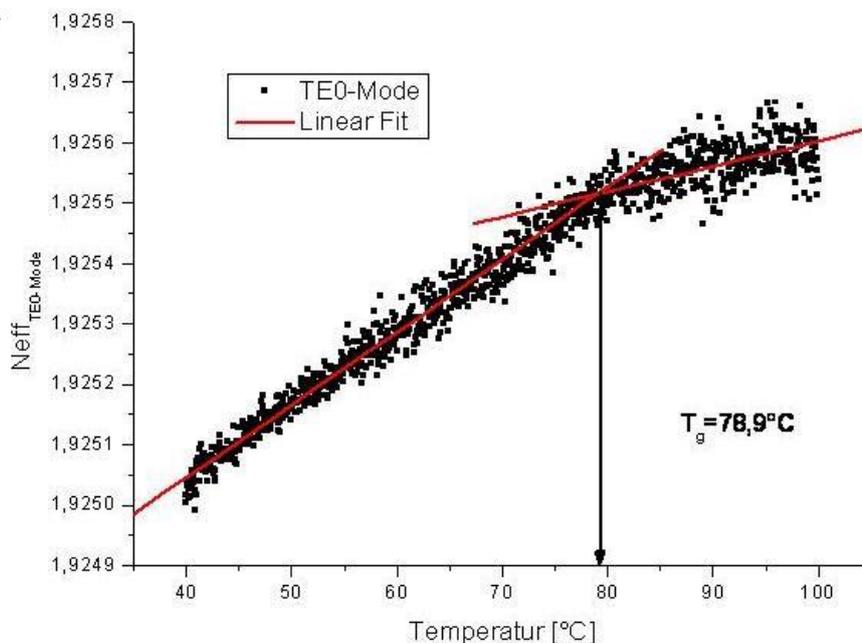


Abbildung 4.13: Kinetikmessung von dem thermischen Verhalten der TE_0 -Mode in Cis-Konfiguration an sieben PAA6B Layer auf einem Ta_2O_5 -Wellenleiter bei einer Temperaturrate von $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

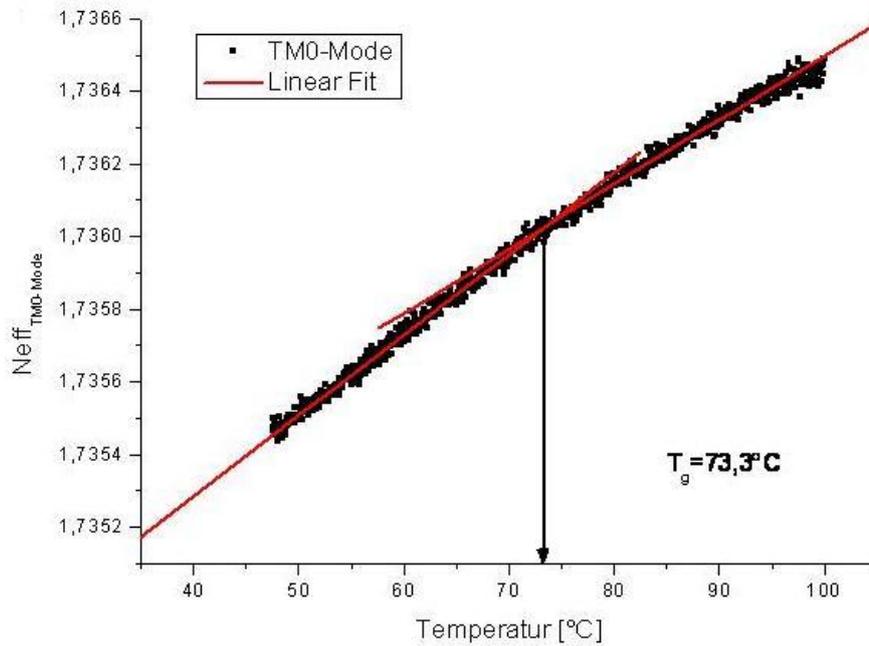


Abbildung 4.14: Kinetikmessung von dem thermischen Verhalten der TM_0 -Mode in Cis-Konfiguration an sieben PAA6B Layer auf einem Ta_2O_5 -Wellenleiter bei einer Temperaturrate von $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

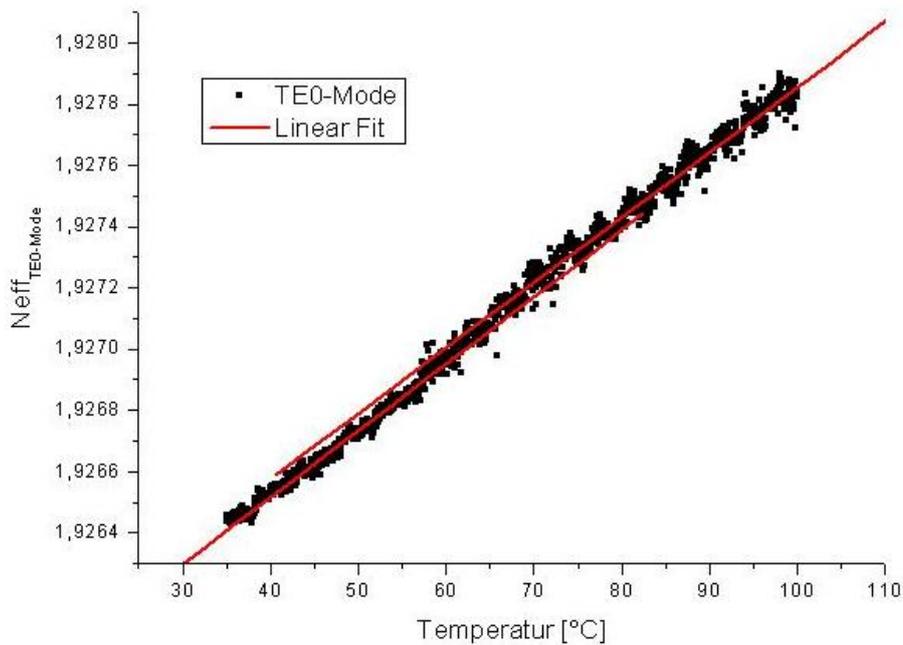


Abbildung 4.15: Kinetikmessung von dem thermischen Verhalten der TE_0 -Mode in Trans-Konfiguration an sieben PAA6B Layer auf einem Ta_2O_5 -Wellenleiter bei einer Temperaturrate von $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

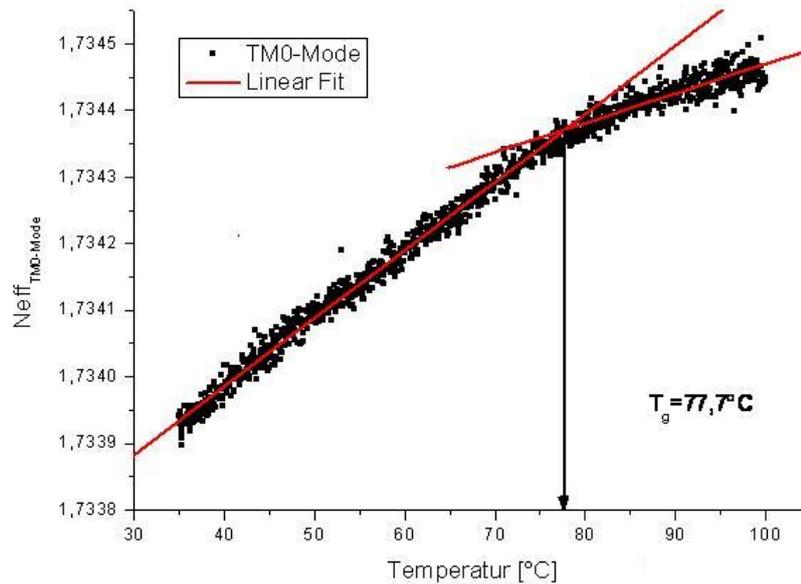


Abbildung 4.16: Kinetikmessung von dem thermischen Verhalten der TM_0 -Mode in Trans-Konfiguration an sieben PAA6B Layer auf einem Ta_2O_5 -Wellenleiter bei einer Temperaturrate von $0,5^\circ\text{C}/\text{min}$.

Bei der Auswertung mit Hilfe der Linear Fits in Origin 7.5 (Origin Labs) stellte es sich heraus, dass keine Aussagen über die Abhängigkeit der Glastemperatur vom Konfigurationszustand möglich ist. Es wurde keine signifikante Änderung der Glastemperatur der Polyimidschichten bei der Untersuchung mit der TM-Mode festgestellt. Die Auswertegenauigkeit der Linear Fits beträgt $\Delta T = \pm 3\text{K}$. Untersuchungen der Polyimidschichten mit der TE-Mode zeigten einen deutlichen Effekt. Während in Trans-Konfiguration keine Bestimmung der Glastemperatur möglich war, konnte in Cis-Konfiguration die Glastemperatur bestimmt werden.

4.5 Zusammenfassung der Messergebnisse

Tabelle 4.4: Zusammenfassung der T_g -Ergebnisse der Scan-Messungen an einer Monolayerschicht PAA6B auf einem Ta_2O_5 -Wellenleiter

Polarisation	T_g [°C] Cis	T_g [°C] Trans
TE	61,4	–
TM	65,2	61,8

Tabelle 4.5: Zusammenfassung der T_g -Ergebnisse der Kinetikmessungen an einer Monolayerschicht PAA6B auf einem Ta_2O_5 -Wellenleiter

Polarisation	T_g [°C] Cis	T_g [°C] Trans
TE	63,6	–
TM	60,8	61,4

Tabelle 4.6: Zusammenfassung der T_g -Ergebnisse der Scan-Messungen an sieben PAA6B Layer auf einem Ta_2O_5 -Wellenleiter

Polarisation	T_g [°C] Cis	T_g [°C] Trans
TE	76,8	–
TM	73,0	75,8

Tabelle 4.7: Zusammenfassung der T_g -Ergebnisse der Kinetikmessungen an sieben PAA6B Layer auf einem Ta_2O_5 -Wellenleiter

Polarisation	T_g [°C] Cis	T_g [°C] Trans
TE	78,9	–
TM	73,3	77,7

4.6 Diskussion der Messergebnisse

Die Experimente zeigen, dass die Bestimmung der Glastemperatur an ultradünnen Seitenketten Polymeren mit Hilfe der Wellenleitermodenspektroskopie möglich ist.

Die Präparation der Langmuir-Blodgett Filme erfolgt auf Ta_2O_5 -Wellenleiter bis hin zum Monolayer. Bei einer Dicke von 1,7nm pro Layer entspricht dies einer Schichtdicke von 1,7nm für den Monolayer und 11,7nm für sieben Schichten Polyimid.

Die polarisationsabhängig durchgeführten und ausgewerteten Experimente zeigen ein anisotropes Verhalten der Polyimidschichten. Untersucht wurde das thermische Verhalten der TE_0 - und TM_0 -Mode. Aus Abschnitt 4.1.2 geht hervor, dass mit Hilfe Licht verschiedener Wellenlängenbereiche eine Konfigurationsänderung der Polyimidschicht möglich ist.

Unter der Bestrahlung mit UV-Licht wird die Azobenzol-Seitenkette der Polyimidschicht in die Cis-Konfiguration überführt, das Bestrahlen mit VIS-Licht führt zur Trans-Konfiguration. Dieser Prozess der Konfigurationsänderung ist reversibel (Abb. 4.2).

Wie aus der Abbildung 4.9 ersichtlich, kann in Trans-Konfiguration keine Bestimmung der Glas temperatur mit der TE_0 -Mode erfolgen, da es zu keinem Schnittpunkt der Linear Fits kommt. Im Bereich des Glasübergangs kann man statt dessen einen Parallelversatz der Linear Fits detektieren.

Überführt man die Azobenzol-Seitenkette der Polyimidschicht in die Cis-Konfiguration ist eine Bestimmung der Glas temperatur mit der TE_0 -Mode möglich (Abb. 4.11).

Das elektrische Feld steht bei der TM-Polarisation parallel zur Ausbreitungsrichtung. Die TM-Polarisation besitzt eine elektrische Feldkomponente sowohl in x-Richtung als auch in z-Richtung. Somit ist mit dieser Polarisation eine Detektion von Veränderungen in x- wie auch in z-Richtung möglich. Die TE-Polarisation hingegen hat nur eine Feldkomponente in y-Richtung und somit ist mit dieser Polarisation nur eine Detektion von Veränderungen in y-Richtung möglich.

Bei der LB Übertragung kann man davon ausgehen, dass sich die Hauptkette parallel und die Seitenkette senkrecht zur Wellenleiteroberfläche ausrichtet (Abb. 4.17). Steigt das freie Volumen oberhalb T_g hat dies zur Folge das sich der thermische Ausdehnungskoeffizient auch ändert, was direkt korreliert ist mit einer Änderung der optischen Eigenschaften, wie Brechungsindex und Filmdicke. Diese optischen Eigenschaften sind mit Hilfe der Wellenleitermodenspektroskopie messbar und somit ist eine Bestimmung der Glas temperatur möglich. Unter der Bestrahlung mit VIS-Licht befindet sich die Azobenzol-Seitenkette in Trans-Konfiguration. In dieser Konfiguration steht die Seitenkette senkrecht von der Hauptkette ab. Wie bereits beschrieben besitzt die TM-Mode eine Feldkomponente in x- und z-Richtung. Somit ist eine Detektion der Glas temperatur in der Seitenkette mit dieser Mode realisierbar. Die TE-Mode besitzt nur eine Feldkomponente in y-Richtung, dadurch kann man mit dieser Mode keine Glas temperatur messen.

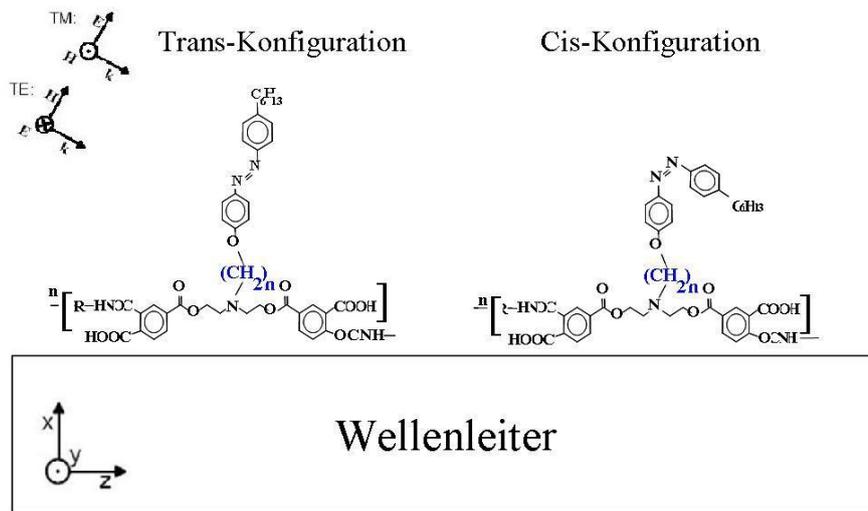


Abbildung 4.17: Schematische Darstellung zur Ausrichtung der Polyimid-schichten auf dem Wellenleiter.

Bei der Bestrahlung mit UV-Licht findet eine Konfigurationsänderung zur Cis-Konfiguration statt. In diesem Zustand klappt ein Teil der Seitenkette um, der Kopf der Seitenkette ist jetzt parallel zur Hauptkette ausgerichtet während der Rumpf der Seitenkette nach wie vor senkrecht zur Hauptkette orientiert ist. Durch das Umklappen der Seitenkette ist eine Bestimmung der Glas temperatur sowohl mit der TE-Mode als auch mit der TM-Mode möglich.

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein neues Verfahren zur Bestimmung der Glastemperatur von ultradünnen Polymerfilmen vorgestellt. Dabei wurde das am MPI-P etablierte Verfahren der Wellenleitermodenspektroskopie zur Detektion der Glastemperatur von Seitenketten Polymeren eingesetzt.

Die Präparation der ultradünnen Schichten erfolgte mit der Langmuir-Blodgett Technik. Durch diese Technik war es möglich kontrollierte Filme bestehend aus mehren Schichten bis hin zum Monolayer herzustellen.

Experimente zum optischen Schalten dieser Schichten zeigten, das mit Hilfe von Licht verschiedener Wellenlängenbereiche eine Konfigurationsänderung der Azobenzol-Seitenkette detektierbar ist. Aufgrund dieser Resultate wurde die Glastemperatur von den Schichtsystemen bestimmt. Es sollte untersucht werden, ob das Ändern des Konfigurationszustand auch eine Änderung der Glastemperatur hervor ruft. Durch die Änderung des Konfigurationszustand klappt ein Teil der Seitenkette des verwendeten Polymers zusammen, was zu einer Verringerung des freien Volumens des verwendeten Polymers führt.

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Glastemperatur mit Hilfe der zwei Polarisationsrichtungen zeigten ein anisotropes Verhalten der aufgebracht Polymerschicht. Untersucht wurde die Glastemperatur mit den zwei Grundmoden TE_0 und TM_0 . Bei den Experimenten mit der TM_0 -Mode konnte sowohl eine Glastemperatur in Cis-Konfiguration als auch in Trans-Konfiguration bestimmt werden.

Untersuchungen mit der TE_0 -Mode zeigten, dass die Glastemperatur nur in Cis-Konfiguration, nicht jedoch in Trans-Konfiguration messbar ist.

Dies ist darauf zurück zu führen, dass das verwendete Polymer sich auf dem Wellenleiter bei der LB-Übertragung orientiert. Das in dieser Arbeit verwendete Polymer hat eine Seitenkette die senkrecht zu der Hauptkette orientiert ist. Geht man davon aus, dass bei der LB-Übertragung das Polymer diese Struktur beibehält, richtet sich die Hauptkette parallel und die Seitenkette senkrecht zur Wellenleiteroberfläche aus.

Bei Untersuchungen mit der TM_0 -Mode kann man sowohl Änderungen parallel als auch senkrecht zur Wellenleiteroberfläche feststellen. Die TM-Polarisation besitzt eine elektrische Feldkomponente sowohl in x-Richtung als auch in z-Richtung. Die TE-Polarisation hingegen hat nur eine Feldkomponente in y-Richtung wodurch nur Änderungen parallel zur Wellenleiteroberfläche feststellbar sind.

Wie bereits erwähnt zeigte der untersuchte Polymerfilm ein anisotropes

Verhalten, welches durch erste Experimente mit einem Multimode-Wellenleiter bestätigt wurden.

Die Bestimmung der Glastemperatur erfolgte bis hin zum Monolayer mit einer Schichtdicke von 1,7nm. Die Wellenleitermodenspektroskopie ist das einzigste Verfahren, so weit bekannt, dass die Schichtdicke und den Brechungsindex anisotrop auflösen kann.

Die Untersuchungen in Cis- und Trans-Konfiguration zeigten keine signifikanten Unterschiede in T_g bei der TM-Mode die auf eine Änderung der Konfiguration zurückzuführen sind. Die Bestimmung der Glastemperatur mit der TE-Mode zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen der Cis- und Trans-Konfiguration. Eine Bestimmung von T_g ist in Trans-Konfiguration nicht möglich, in Cis-konfiguration kann ein deutlicher Knick im thermischen Verlauf des effektiven Brechungsindizes detektiert werden.

Im Laufe dieser Diplomarbeit ergaben sich noch eine Reihe weiterer Fragenstellungen zu diesem Themengebiet. Leider war es mir nicht möglich diese neue Aspekte noch in die Diplomarbeit mit aufzunehmen. Aus meiner Sicht ergeben sich noch folgende Punkte:

- Variation des Übertragungsdruckes zur Beeinflußung der Schichtdicke auf dem Wellenleiter.
- Erweiterte Experimente mit Multimode Wellenleiter, sowie Bestimmung von T_g mit Multimodesensor
- Optisches Schalten mit linear polarisierten Licht
- Auswertemethode der Kinetikmessungen verbessern

6 Anhang

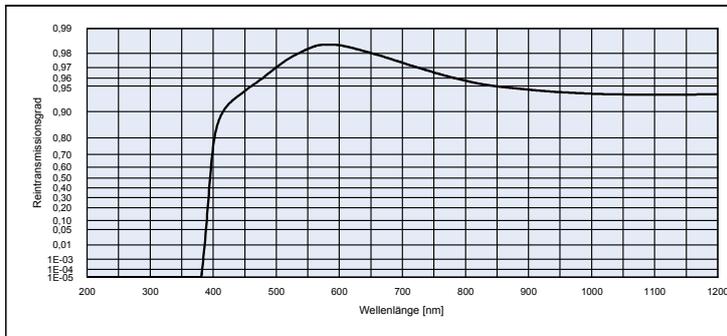
Datenblatt



GG395		Dichte ρ [g/cm ³]	2,55	Bemerkungen
Reflexionsfaktor P_d		0,92		Anlaufglas
Referenzdicke d [mm]		3		Langpassfilter
Spektrale Garantiewerte		Blasenhaltigkeit Blasenklasse	3	
λ_c ($n_i = 0,50$) [nm] = 395 ± 6		Chemische Haltbarkeit		
λ_s ($n_i = 1 \cdot 10^{-5}$) [nm] = 340		FR Klasse 0		
λ_p ($n_i = 0,92$) [nm] = 480		SR Klasse 1,0		
		AR Klasse 1,0		
		Transformationstemperatur T_g [°C]	538	
		Wärmeausdehnung		
		$\alpha_{300/200} [10^{-6}/K]$ 7,8		
		$\alpha_{200/100} [10^{-6}/K]$ 9,0		
		$\alpha_{100/20} [10^{-6}/K]$		
Brechzahl n		Temperaturkoeffizient T_c [nm/°C]		
λ [nm]	Element	n	0,07	
546	Hg	1,52		
587,6	He	1,52		
852,1	Cs	1,52		
1014	Hg	1,51		

Alle Angaben ohne Toleranzen sind als Richtwerte zu verstehen. Spezifizierte Werte sind lediglich die unter "Spektrale Garantiewerte" aufgeführten Angaben.

Farbmetrische Auswertung											
Lichtart	A (Planck T = 2856 K)			Lichtart	Planck T = 3200 K			Lichtart	D65 (T _e = 6504 K)		
d [mm]	1	2	3	d [mm]	1	2	3	d [mm]	1	2	3
x	0,448	0,449	0,450	x	0,424	0,425	0,426	x	0,314	0,315	0,316
y	0,408	0,409	0,410	y	0,400	0,401	0,402	y	0,331	0,332	0,334
Y	91	91	90	Y	91	91	90	Y	91	90	90
λ_d [nm]	581	581	581	λ_d [nm]	579	579	579	λ_d [nm]	570	570	571
P_e	0,01	0,02	0,03	P_e	0,01	0,02	0,03	P_e	0,01	0,02	0,02



STAND DEZEMBER 2004

Seite 1/2

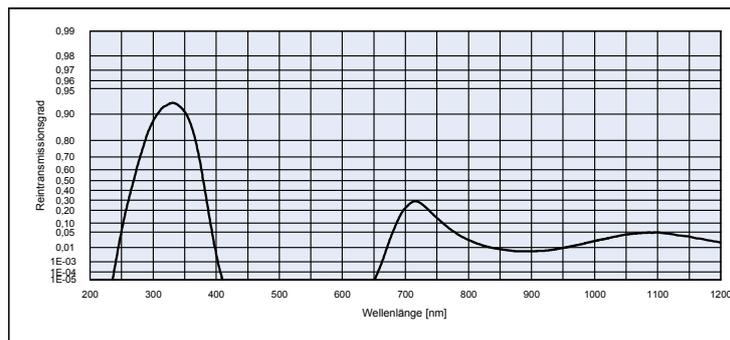
Datenblatt



UG11			Dichte ρ [g/cm ³]		Bemerkungen	
			2,92		Ionengefärbtes Glas	
Reflexionsfaktor			Blasenhaltigkeit		Bandpassfilter	
P_d			Blasenklasse			
0,91			2			
Referenzdicke			Chemische Haltbarkeit			
d [mm]			FR Klasse		0	
1			SR Klasse		3,0	
			AR Klasse		2,2	
Spektrale Garantiewerte			Transformationstemperatur			
Tl (254 nm) \geq 0,06			Tg [°C]		545	
Tl (334 nm) \geq 0,90			Wärmeausdehnung			
Tl (405 nm) \leq 0,001			$\alpha_{20/20}^{20/20}$ [10 ⁻⁶ /K]		7,8	
Tl (694 nm) \leq 0,26			$\alpha_{20/20}^{30/20}$ [10 ⁻⁶ /K]		9,0	
Tl (725 nm) \leq 0,32			$\alpha_{20/20}^{20/20}$ [10 ⁻⁶ /K]			
			Temperaturkoeffizient			
Brechzahl n			T _s [nm/°C]			
λ [nm]	Element	n				
365	Hg	1,59				
587,6	He	1,56				

!!!
 Langzeitveränderungen des polierten Glases möglich
 V
 Transmissionsänderungen durch Einwirkung starker ultravioletter Strahlung möglich
Alle Angaben ohne Toleranzen sind als Richtwerte zu verstehen. Spezifizierte Werte sind lediglich die unter "Spektrale Garantiewerte" aufgeführten Angaben.

Farbmetrische Auswertung											
Lichtart	A (Planck T = 2856 K)			Lichtart	Planck T = 3200 K			Lichtart	D65 (T _c = 6504 K)		
d [mm]	1	2	3	d [mm]	1	2	3	d [mm]	1	2	3
x				x				x			
y				y				y			
Y				Y				Y			
λ_d [nm]				λ_d [nm]				λ_d [nm]			
P _e				P _e				P _e			



STAND DEZEMBER 2004

Seite 1/2

Literatur

- [1] J.A. Forrest and K. Dalnoki-Veress. *Advances in Colloid and Interface Science*, 94:167–196, 2001.
- [2] J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, J.R. Stevens, and J.R. Dutcher. *Physical Review Letter*, 77:2002, 1996.
- [3] J.A. Forrest, K. Dalnoki-Veress, and J.R. Dutcher. *Physical Review E* 56, 56 (5):5705–5716, 1997.
- [4] J.A. Forrest and J. Mattsson. *Physical Review E*, 61:53, 2000.
- [5] W.E.Wallace, J.H.van Zanten, and W.L.Wu. *Physical Review E*, 52:R3329–R3332, 1995.
- [6] Y.Grohens, M.Brogly, C.Labbe, M.O.David, and J.Schultz. *Langmuir*, 14:2929–2932, 1998.
- [7] J.K.Keddie, R.A.L.Jones, and R.A.Cory. *Europhysics Letters*, 27:59–, 1994.
- [8] S.Kinawa and R.A.L.Jones. *Physical Review B*, 63 (2):021501, 2001.
- [9] K.Dalnoki-Veress, J.A.Forrest, C.Murray, C.Gigault, and J.R. Dutcher. *Physical Review E*, 63 (2):031801, 2001.
- [10] H. Bock, S. Christian, W. Knoll, and J. Vydra. *Appl. Phys. Let.*, 71:3643, 1997.
- [11] O.Prucker, S.Christian, H.Bock, J.Rühe, and C.W.Frankand W.Knoll. *Macromol. Chem. Phys.*, 199:1435–1444, 1998.
- [12] R.Kügler and W.Knoll. *Macromol. Chem. Phys.*, 203:923–930, 2002.
- [13] C.J. Ellison, S.D.Kim, D.B.Hall, and J.M.Tokelson. *Eur. Phys. J. E*, 8:155–166, 2002.
- [14] C.J.Ellison and J.M.Torkelson. *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys*, 40:2745–2758, 2002.
- [15] J.M.G. Cowie. *Chemie und Physik der synthetischen Polymeren*. Vieweg Verlag, 1997.
- [16] W. Karthe and R.Müller. *Integrierte Optik*. Akademischer Verlagsgesellschaft Geest & Portig K.-G., 1991.

- [17] Pochi Yeh. *Optical Waves in Layered Media*. John Wiley & Sons, Inc., 1988.
- [18] H.Schmidt, W.Bausch, F.Pedrotti, and L.Pedrotti. *Optik für Ingenieure*. Springer Verlag Berlin, 2002.
- [19] M.L.Williams, R.F.Landel, and J.D.Ferry. *J.Am. Chem.Soc.*, 77:3071, 1955.
- [20] G.Roberts. *Langmuir-Blodgett Films*. Plenum Press: New York, 1990.
- [21] Abraham Ulman. *Ultrathin Organic Films*. Academic Press, Inc.: San Diego, 1991.
- [22] Franz Seraphin Thannberger. *Zur Eignung der Impedanzspektroskopie für die Charakterisierung von polymeren Langmuir-Blodgett-Schichten*. PhD thesis, Institut für Technische Chemie, Lehrstuhl I der Technischen Universität München, 2002.
- [23] Yun Zong. *Switching of Liquid Crystal Alignment using Azobenzene Containing Polyimide Thin Films with Controlled Architecture*. PhD thesis, Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 2002.
- [24] B.Menges, S.Mittler, and Y.Zong. Anisotropic behaviour of the glass transition temperature in thin films of langmuir-blodgett deposited side chain polymers. *submitted to Macromol. Chem. Phys.*, 2006.
- [25] Ulrike Hees. *Synthese und Charakterisierung von ultradünnen Schichten aus funktionalisierten Polyimiden und deren Anwendung als Orientierungsschichten zum photoinduzierten Schalten von Flüssigkristallen*. PhD thesis, Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg-Universität Mainz, 1997.
- [26] B.Menges and S.Mittler. Contrast considerations for the determination of glass transition temperature of single layer polymer samples via waveguide mode spectroscopy. *submitted to Sensors and Actuators A*, 2006.
- [27] C.Bubeck. Reactions in monolayers and langmuir-blodgett films. *Thin Solid Films*, 160:1–14, 1988.

Danksagung

All denen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben, gilt mein Dank.

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Uwe Langbein für die Betreuung und die freundliche Unterstützung bei meiner Diplomarbeit bedanken.

Für die freundliche Betreuung und die gute Zusammenarbeit seitens des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung danke ich meinem Korreferenten Bernhard Menges.

Ich danke Prof. Wolfgang Knoll für die Möglichkeit, meine Diplomarbeit am MPI-P zu absolvieren.

Dank geht an Andreas Unger für die Unterstützung im Labor, für die Matlab-Programme und den vielseitigen Gedankenaustausch.

Ich bedanke mich bei der gesamten Knoll-Gruppe für die herzliche Aufnahme und das angenehme, internationale Arbeitsklima. Hier fand ich vielseitige Unterstützung bei meiner Arbeit.

Mein herzlichster Dank gilt meinen Eltern. Ihre Finanzierung ermöglichte mir das Studium. Meiner gesamten Familie und meiner Freundin danke ich für die viele aufbauende Unterstützung.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Christoph Hoffmann
Anschrift	Holunderstr. 6 55430 Oberwesel-Langscheid Tel.: 06744 8738
Geburtsdatum/-ort	15.04.1981 in Simmern/Hunsrück
Nationalität	deutsch
Familienstand	ledig

Werdegang

1987 - 1991	Grundschule Oberwesel
1991 - 1997	Heuss Adenauer Realschule Oberwesel Sekundarabschluss I
1997 - 2000	Ausbildung zum Physiklaborant Firma Schott Glas, Mainz
2000 - 2001	Grundwehrdienst als Sanitätssoldat am Standortsanitätszentrum Lahnstein
2001 - 2002	Kerchensteinerschule Wiesbaden Fachhochschulreife

Studium

WS 02/03 - bis heute	Physikalische Technik an der FH Wiesbaden Studienschwerpunkt: Physikalische Technik
SS 06	Diplomarbeit am Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

Praktika und Tätigkeiten

09/05 - 01/06	Berufpraktisches Semester am Herning Institute of Business Administration and Technology, Dänemark
---------------	---