



Hochschule **RheinMain**
University of Applied Sciences
Wiesbaden Rüsselsheim Geisenheim

Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz
19. Juni 2012

Untersuchung der Volumen- und
Grenzflächeneigenschaften eines amorphen
Fluoropolymers mit evaneszenter Optik

Master-Arbeit im Studienbereich Physik,
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Hochschule RheinMain

Christian Kasperek

Matrikelnummer: 165068

Immatrikulationsdatum: 01.03.2010

Referent: Prof. Dr. Uwe Langbein

Korreferent: Dipl.-Ing. Bernhard Menges

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

Mainz, 19. Juni 2012

(Christian Kasperek)

Abstract

Polymere an Grenzflächen sind in vielen Anwendungen wie zum Beispiel Beschichtungen wichtig. Da die Polymere oft als dünne Filme präpariert werden, spielen die Eigenschaften des Polymers an der Grenzfläche eine wichtige Rolle. In dieser Arbeit wurden Filme eines amorphen Fluoropolymers (Cytop, Asahi Glass) auf Metallgrenzflächen mit Oberflächenplasmonenresonanz- und Wellenleiterleckmodenspektroskopie untersucht. Ziel war es, Unterschiede zwischen Volumen und einer Grenzschicht im Bereich der Grenzfläche an einer Probe zu messen. Um verschiedene Anbindungsprozesse an der Grenzfläche zu untersuchen, wurden die Polymerfilme auf Gold- und Silbergrenzflächen präpariert. Die Silberfilme waren, im Gegensatz zu den Goldfilmen, beim Ausheizen nicht stabil. Nach dem Spin-coaten der Filme lagerte sich Lösemittel in der Grenzschicht an. Nach dem Entfernen der Rückstände durch Heizen war der Brechungsindex der Grenzschicht höher als der Brechungsindex im Volumen. Der Brechungsindex im Volumen blieb konstant. Der Anstieg ist auf eine Anisotropie und eine höhere Dichte der Grenzschicht zurückzuführen. Die Diffusion von Toluol in den Film wurde charakterisiert. Die Brechungsindexänderung im Sättigungszustand der Diffusion gab keine Rückschlüsse auf eine erhöhte Dichte. Die Kinetik des Oberflächenplasmons erreicht den Sättigungszustand später als die Kinetik der TM1-Mode, was eine höhere Dichte in der Grenzschicht zur Folge hat.

Polymers at interfaces are important in many applications such as coatings and sensor devices. Since polymers are often applied as thin films, the role of the interface becomes more important. In this work films of an amorphous fluoropolymer (Cytop, Asahi Glass) at metal interfaces were investigated using surface plasmon resonance and waveguide leaky-mode spectroscopy. The aim was to characterize differences in the bulk phase versus an interphase near the metal interface of a sample. To study different binding processes at the interface, gold and silver interfaces were used. The silver films however were not stable during heat treatment. After spin-coating, an enrichment of solvent at the interface was observed. By heating the samples, the solvent was removed resulting in a higher refractive index at the interface. This could be explained by an anisotropic interphase with a higher density. The diffusion of toluene dissolved in a nitrogen atmosphere was characterized. The change of refractive index in the saturation of the diffusion did not conclude a higher density at the interface. The kinetic of the surface plasmon resonance reaches the saturation later than TM1-Mode which leads to a higher density at the interface.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Die Transfer-Matrix eines Vielfachschichtsystems	7
2.2	Oberflächenplasmonen	14
2.3	Metallfilmverstärkte Leckmodenspektroskopie	19
2.4	Polymere an Grenzflächen	23
2.5	Brechungsindex und Anisotropie von Polymeren	25
2.6	Diffusion in Polymere	27
3	Methoden und Material	31
3.1	Sensorkonzept	31
3.2	Optischer Messaufbau	32
3.3	Amorphes Fluoropolymer Cytop	33
3.4	Probenpräparation	34
4	Messergebnisse	36
4.1	Charakterisierung des Volumenfilms: Einführung einer Grenzschicht	36
4.1.1	Referenzmessungen der Metallschichten	36
4.1.2	Cytop an einer Goldgrenzfläche	37
4.1.3	Cytop an einer Silbergrenzfläche	39
4.2	Einfluss des Ausheizens auf die Grenzschicht	43
4.2.1	Ausheizen an einer Goldgrenzfläche	43
4.2.2	Ausheizen an einer Silbergrenzfläche	51
4.3	Untersuchung der Anisotropie der Grenzschicht	53
4.4	Simulation der Polymerdichte in der Grenzschicht als Funktion der Grenzschichtdicke	56
4.5	Diskussion der Fehler	58
4.6	Filmdynamik bei Diffusion von Toluol	59
5	Zusammenfassung	63

1 Einleitung

Polymere an einer Grenzfläche zu einem Festkörper wurden in den letzten Jahren verstärkt erforscht. Polymerfilme werden häufig als dünne Beschichtung verwendet. Insbesondere Fluoropolymere werden als Schutzschicht, Antireflexschicht, Isolator, uvm. benutzt. Deshalb ist es von großem Interesse, den Einfluss der Grenzfläche auf das Polymer zu analysieren.

Je nach Affinität zur Grenzfläche lagern sich die Polymerketten unterschiedlich häufig an. Ist die Adsorption an der Grenzfläche energetisch günstig, ist die Grenzflächenbedeckung hoch. Im umgekehrten Fall bildet sich an der Grenzfläche eine Verarmungszone aus, in der sich nur wenige Polymerketten befinden. [7] Dadurch unterscheiden sich die Polymere an Grenzflächen in ihren physikalischen Eigenschaften von denen des Volumenmaterials.

Es wurde zum Beispiel festgestellt, dass es bei Adsorption an Festkörpern zu Inhomogenitäten an der Grenzfläche kommen kann. [2, 8, 10, 22] Hier wurde, unter anderem durch Rasterkraftmessungen an einer Polymerschmelze, festgestellt, dass die Polymerketten an der Grenzfläche gestreckt sind und eine ausgerichtete Schicht bilden. [22] Diese Inhomogenitäten sind von größerer Bedeutung, da die Nanoindustrie immer kleinere Strukturen herstellen kann. Kommt die Dicke der Strukturen in den Bereich der Inhomogenitäten, treten deren Eigenschaften in den Vordergrund.

Dünne und dicke Polymerfilme werden mit unterschiedlichen Präparationsparametern oder -methoden hergestellt. Die Präparation beeinflusst die Eigenschaften des Polymerfilms maßgeblich. Bei beispielsweise dünnen Filmen wird die Polymerstruktur, die in einem Volumenfilm vorliegt, gestört, weil die Ketten räumlich eingeschränkt sind. Die mechanischen Eigenschaften können so beeinflusst werden. [9] Am Beispiel der Glasstemperatur wird der Einfluss der Präparation deutlich. Die Glasstemperatur hängt stark von der lokalen Struktur ab. Durch unterschiedlich präparierte Filme gibt es viele Vermutungen über Faktoren, die die Glasstemperatur beeinflussen. [15] Eine zentrale Fragestellung mit der sich diese Arbeit beschäftigt ist, ob es möglich ist, die Volumen- und Grenzflächeneigenschaften eines Polymers in einer Messung an einer Probe zu charakterisieren. Die Möglichkeit, Polymerfilme in verschiedenen Filmtiefen zu untersuchen bietet die Kombination aus optischer Wellenleiterspektroskopie und Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie. Dabei werden Wellenleitermoden und Oberflächenplasmonenresonanzen über evaneszente Wellen angeregt. Die Feldverteilung der Wellenleitermoden ist über den gesamten Filmquerschnitt des Polymers verteilt, während die Feldverteilung

des Oberflächenplasmons auf den Bereich nahe der Grenzfläche beschränkt ist. Somit lassen sich Volumen- und Grenzflächeneigenschaften unabhängig von einander bestimmen. Unterschiede in der Konformation der Polymere nahe der Grenzfläche im Vergleich zum Volumen können so über den Brechungsindex analysiert werden. Durch Messungen bei unterschiedlichen Polarisierungen kann die Anisotropie des Polymers untersucht werden. Anhand von Gold- und Silbergrenzflächen sollen unterschiedliche Anbindungsprozesse untersucht werden. Zusätzlich soll in dieser Arbeit die Diffusion von Gasmolekülen in einen Polymerfilm im Volumen und an der Grenzfläche untersucht werden. Die Diffusion in Polymere findet sich bei Verpackungen häufig im Alltag wieder. Bei Kenntnis der Diffusionsprozesse im Volumen, und im Vergleich dazu an einer Grenzfläche, kann die Grenzfläche gezielt modifiziert werden um zum Beispiel die Diffusion zu verringern. Die Diffusion im Volumen kann über den zeitlichen Verlauf der Wellenleitermoden untersucht werden, da die Konzentration der Gasmoleküle proportional zur Brechungsindexänderung ist. [18] Die Diffusion nahe der Grenzfläche kann über den Verlauf der Oberflächenplasmonenresonanz untersucht werden. Der Diffusionskoeffizient eines Moleküls in den Polymerfilm hängt direkt von der Dichte des Polymers ab. [26]

In dieser Arbeit soll ein Fluoropolymerfilm an einer Metallschicht unabhängig von der Präparationsmethode untersucht werden. Die optischen Parameter des Volumenfilms und nahe der Grenzfläche sollen miteinander verglichen werden. Über Messungen bei unterschiedlicher Polarisierung soll die Anisotropie und Dichte im Volumen und nahe der Grenzfläche analysiert werden. Durch Diffusionsmessungen von Gasmolekülen in den Polymerfilm soll der zeitliche Verlauf der Diffusion charakterisiert werden.

2 Theoretische Grundlagen

2.1 Die Transfer-Matrix eines Vielschichtsystems

In diesem Kapitel soll der Transfer-Matrix Formalismus kurz erklärt werden, auf dem die Auswertung der Reflektivitätsspektren in Kapitel 4 basiert. Eine ausführlichere Herleitung befindet sich im zu diesem Projekt gehörenden Forschungssemester „Evaneszenter Sensor zur Grenzflächenanalyse und Diffusionsmessung von Polymeren“. [12] Diese Herleitung basiert im Wesentlichen auf der Dissertation von Podgorsek und dem Vorlesungsskript „Optik evaneszenter Felder“ von Prof. Dr. Langbein, Hochschule RheinMain [18, 14]

Ausgehend von einem Zweischichtsystem mit den Medien i und j wird der Transfer-Matrix Algorithmus vorgestellt, mit dem sich die Reflexions- und Transmissionseigenschaften beschreiben lassen. Dieser Algorithmus lässt sich auf beliebige Schichtsysteme erweitern.

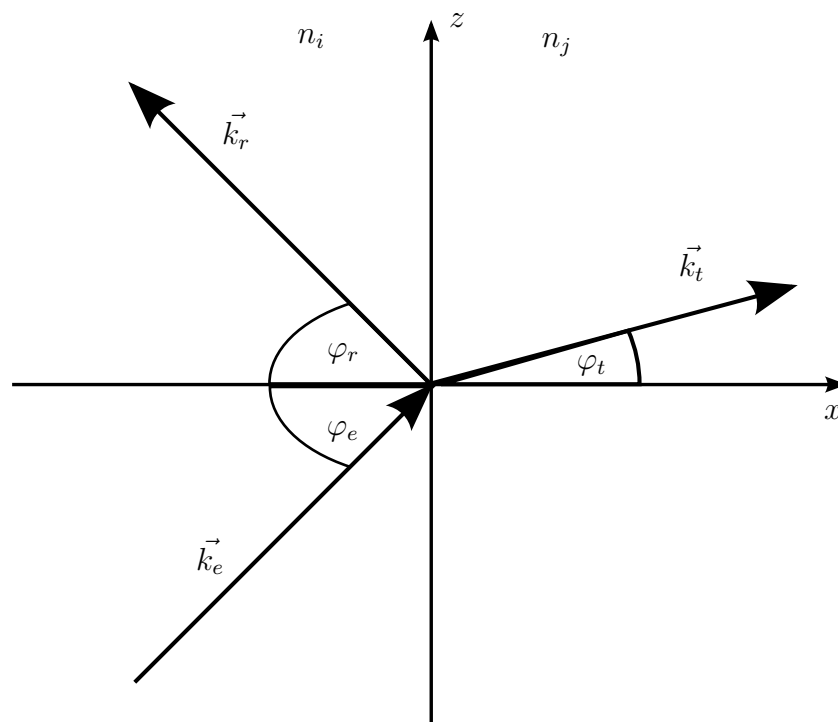


Abb. 1: Übergang einer elektromagnetischen Welle vom Medium i in j

In Abb. 1 ist der Übergang einer einfallenden elektromagnetischen Welle aus dem

Medium i in das Medium j abgebildet. Eine ebene monochromatische Welle ist definiert als:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{A} \cdot e^{-i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (1)$$

wobei \vec{E} der elektrische Feldstärkenvektor, \vec{r} der Ortsvektor, t die Zeit, \vec{A} der Amplitudenvektor, \vec{k} der Wellenvektor und ω die Kreisfrequenz ist. Ist die x-z-Ebene die Einfallsebene des Lichts, sind die physikalischen Eigenschaften des Systems unabhängig von der y-Koordinate. Deshalb lassen sich die Feldkomponenten entkoppeln:

$$\vec{E}^s = \begin{pmatrix} 0 \\ E_y \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{H}^s = \begin{pmatrix} H_x \\ 0 \\ H_z \end{pmatrix} \quad \text{s-Polarisation (TE)} \quad (2)$$

$$\vec{E}^p = \begin{pmatrix} E_x \\ 0 \\ E_z \end{pmatrix}, \vec{H}^p = \begin{pmatrix} 0 \\ H_y \\ 0 \end{pmatrix} \quad \text{p-Polarisation (TM)} \quad (3)$$

Es wird zwischen transversal-elektrischer (TE- bzw. s-) Polarisation und transversal-magnetischer (TM- bzw. p-) Polarisation unterschieden. Diese beziehen sich auf die Lage zur Einfallsebene. Die s-Polarisation liegt vor, wenn der E-Feldvektor senkrecht zur Einfallsebene steht. Analog liegt p-Polarisation vor, wenn der E-Feldvektor parallel zur Einfallsebene liegt.

Trifft diese Welle unter dem Winkel φ_e auf die Grenzfläche, ist die Normalkomponente k_{xi} des Wellenzahlvektors \vec{k}_e :

$$k_{xi} = \sqrt{k_0^2 \tilde{n}_i^2 - k_{zi}^2} \quad (4)$$

mit $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$, $\tilde{n}_i = n_i + j\kappa_i$ ist der komplexe Brechungsindex. Die Tangentialkomponente des Wellenzahlvektors k_{zi} ist beim Übergang in das Medium j stetig. Aus dieser Bedingung lässt sich das Snelliussche Brechungsgesetz ableiten.

$$k_{zi} = n_i k_0 \sin(\varphi_e) = n_j k_0 \sin(\varphi_t) = k_{zj} \quad (5)$$

$$(6)$$

Die Reflexion und Transmission sind polarisationsabhängig. Die Fresnelschen Formeln beschreiben die Reflexion und Transmission an einer Grenzfläche für die jeweilige Polarisation.

$$r_{ij}^s = \frac{k_{xi} - k_{xj}}{k_{xi} + k_{xj}} \quad (7)$$

$$t_{ij}^s = \frac{2k_{xi}}{k_{xi} + k_{xj}} \quad (8)$$

$$r_{ij}^p = \frac{n_j^2 k_{xi} - n_i^2 k_{xj}}{n_j^2 k_{xi} + n_i^2 k_{xj}} \quad (9)$$

$$t_{ij}^p = \frac{2n_i n_j k_{xi}}{n_j^2 k_{xi} + n_i^2 k_{xj}} \quad (10)$$

Der Transfer-Matrix Formalismus wird in der Regel benutzt um die optischen Eigenschaften eines Vielschichtsystems zu berechnen. In einem N+2 Schichtsystem setzt sich das elektrische Feld jeder Schicht aus Wellen, die sich in positiver und in negativer Richtung ausbreiten, zusammen.

$$E_i(x) = A^+ e^{ik_{xi}x} + A^- e^{-ik_{xi}x} \quad (11)$$

Der Transfer-Matrix Formalismus verknüpft die Amplituden einer Schicht A_i^+ und A_i^- einer Schicht i mit den Amplituden der Schicht A_{i+1}^+ und A_{i+1}^- . Der Index „+“ steht dabei für Ausbreitung in positiver Richtung, „-“ für negative Richtung. Dabei werden an jeder Grenzfläche die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten der Fresnelschen Formeln und die Phase nach jeder durchlaufenen Schicht berücksichtigt.

Somit lässt sich der Amplitudenvektor der ersten mit dem der letzten Schicht verknüpfen.

$$\begin{pmatrix} A_0^+ \\ A_0^- \end{pmatrix} = M \begin{pmatrix} A_{N+1}^+ \\ A_{N+1}^- \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} \begin{pmatrix} A_{N+1}^+ \\ A_{N+1}^- \end{pmatrix} \quad (12)$$

Hier ist M die Transfer-Matrix des gesamten Schichtsystems und ergibt sich aus dem Produkt der jeweiligen Übergangs- und Ausbreitungsmatrizen.

$$M = \begin{bmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{bmatrix} = D_{01} \Pi_{i=1}^N P_i D_{i,i+1} \quad (13)$$

Dabei ist D_{ij} die Übergangsmatrix zwischen den Schichten i und j und P_i die Ausbreitungsmatrix, die den Phasenunterschied innerhalb der Schicht berücksichtigt. In dieser 2x2-Matrix stecken alle optischen Eigenschaften des Schichtsystems. So können optische Schichten analysiert und zielgerichtet Schichtsysteme entworfen werden. Trifft eine Welle von links auf das Schichtsystem, während von rechts keine Welle einfällt (also $A_{N+1}^- = 0$), so lassen sich die Reflexions- und Transmissionskoeffizienten aus der Matrix bestimmen.

$$t(0 \rightarrow N + 1) = \frac{1}{M_{11}} \quad (14)$$

$$r(0 \rightarrow N + 1) = \frac{M_{21}}{M_{11}} \quad (15)$$

Die Transfer-Matrix-Methode wird vor allem zur Berechnung der Reflexion an Vielfachschichtsystemen benutzt. Bei diesen Systemen können Oberflächenplasmonenresonanzen oder Wellenleitermoden geführt werden. Diese werden in der Regel in einem Reflektivitätsspektrum deutlich. Die Reflektivität R des gesamten Schichtsystems ist durch

$$R = |r|^2 = \left| \frac{M_{21}}{M_{11}} \right|^2 \quad (16)$$

gegeben. R hängt vom Einfallswinkel, der Wellenlänge und von den Dicken und Brechungsindices der jeweiligen Schichten ab. Wird das Reflexionsspektrum an die gemessenen Daten angepasst, so lassen sich die Schichtparameter der einzelnen Schichten berechnen.

Laut Definition liegt Wellenführung vor, wenn die zum Schichtsystem hinlaufenden Feldanteile verschwinden und die von der Schicht weglaufernden evaneszent sind. Auf die Transfermatrix übertragen bedeutet dies, dass A_0^+ und A_{N+1}^- Null sind:

$$0 = M_{11}A_{N+1}^+ \quad (17)$$

$$A_0^- = M_{21}A_{N+1}^+ \quad (18)$$

Somit muss bei einer Wellenführung

$$M_{11} = 0 \quad (19)$$

sein. Gl. 19 ist die zentrale Gleichung, um die Moden zu berechnen. M_{11} ist bei gegebenen n und d eine Funktion vom effektiven Brechungsindex n_{eff} . Der effektive Brechungsindex setzt sich aus dem Brechungsindex der wellenleitenden Schicht und der Umgebungsmedien zusammen. Jede ausbreitungsfähige Mode besitzt einen eigenen effektiven Brechungsindex. Die Ausbreitungskonstanten der möglichen Wellenleitermoden ergeben sich aus:

$$\beta = k_0 \cdot n_{eff} \quad (20)$$

Die Ausbreitungskonstante β ist die z -Komponente des Wellenzahlvektors der Wellenleitermode. Die Feldverteilungen der sich daraus ergebenden Wellenleitermoden haben die Form: [25]

$$\vec{E}(x, t) = \vec{E}_m(x) \cdot e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (21)$$

$$\vec{H}(x, t) = \vec{H}_m(x) \cdot e^{i(\omega t - \beta z)} \quad (22)$$

$\vec{E}_m(x)$ und $\vec{H}_m(x)$ sind die Wellenfunktionen der geführten Moden. Der Index m steht für die Modennummer. Abb. 2 gibt den Realteil des effektiven Brechungsindex über die Dicke einer wellenleitenden Polymerschicht an. Diese Modenkarte wurde mit Atsos, einem kommerziell erhältlichen Mode-Solver, simuliert und gibt an, wie viele Moden bei einer gegebenen Schichtdicke geführt werden können und welchen effektiven Brechungsindex sie haben. Das simulierte Schichtsystem ist in Tab. 1 gezeigt.

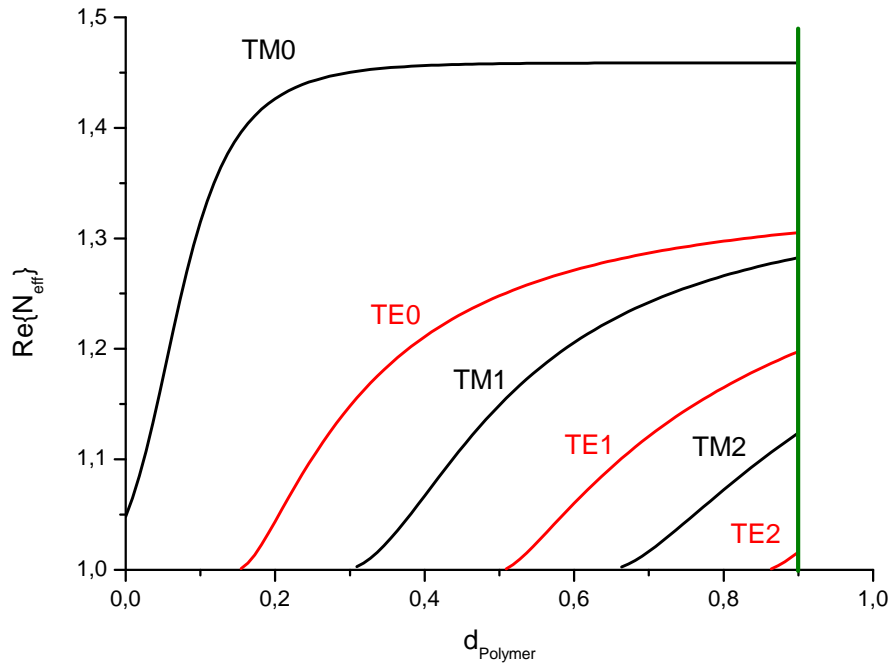


Abb. 2: Mit Mode-sovler (Atsos, Fa. Doos) simulierte Modenkarte zeigt den Realteil des effektiven Brechungsindex über die Dicke der wellenleitenden Schicht.

Tab. 1: Parameter des simulierten Schichtsystems

Schicht	d (nm)	n	κ
Glas	∞	1,8455	0
Gold	50	0,2	3,32
Polymer	900	1,34	0
Luft	∞	1,003	0

Die grüne Markierung in Abb. 2 gibt die Schichtdicke des in Atsos simulierten Reflektivitätsspektrums aus Abb. 3 an. In diesem Spektrum ist die Reflektivität als Funktion des Einfallswinkels für TM- (schwarz) und TE-polarisiertes Licht (rot) dargestellt. Die geführten Moden sind als Minimum in der Reflektivität zu sehen. Die breite Resonanz bei etwa 54° ist die TM0-Mode bzw. das Oberflächenplasmon, das im folgenden Kapitel erläutert wird. Die Feldverteilung $H_y(x)$ -Komponente für die TM1- und TM2-Mode sind in Abb. 4 abgebildet.

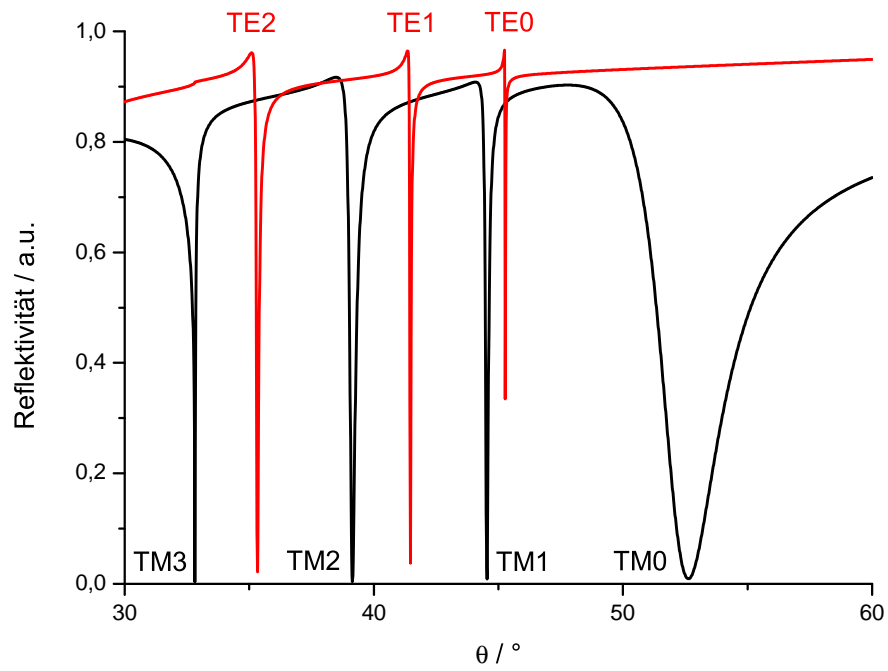


Abb. 3: Reflektivitätsspektrum des Schichsystems für TE- (rot) und TM-polarisiertes (schwarz) Licht. Die Moden sind im Spektrum als Reflektivitätsminima erkennbar.

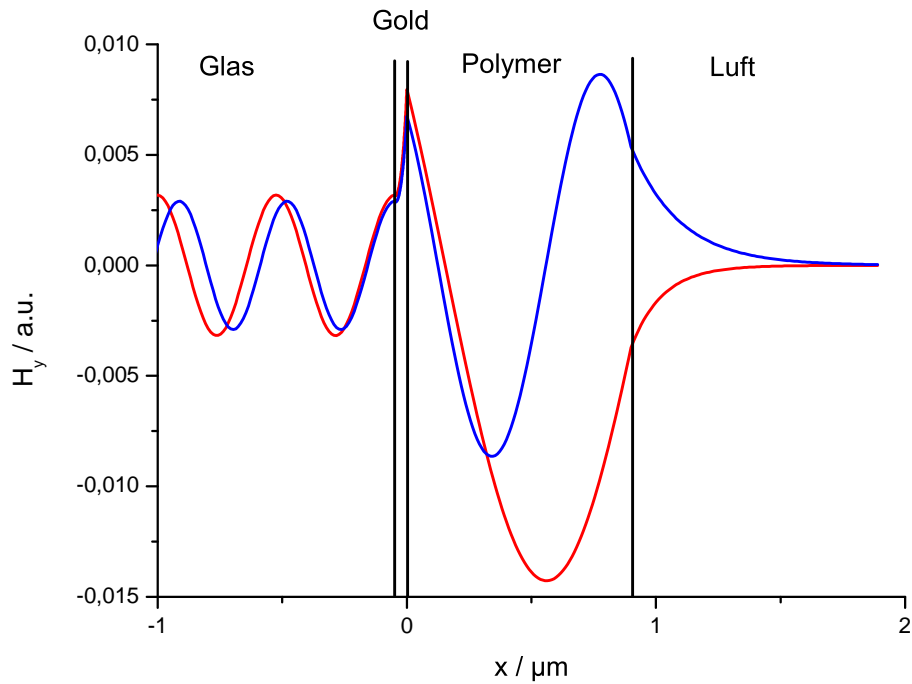


Abb. 4: Feldverteilung $H_y(x)$ der TM1- und TM2-Mode im Schichtsystem aus Tab. 1.

2.2 Oberflächenplasmonen

Ein weiteres Phänomen der evaneszenten Optik sind grenzflächengebundene Oberflächenpolaritonen. Dies wird auch als Oberflächenplasmonen Resonanz (Surface Plasmon Resonance, SPR) bezeichnet. Die Oberflächenplasmonen werden über die gedämpfte Totalreflexion angeregt und breiten sich entlang einer Metall-Dielektrikum-Grenzfläche aus. Normal zur Grenzfläche klingt die Feldverteilung exponentiell ab. Die elektrische Feldverteilung des Plasmons ist: [19]

$$\vec{E}(x, z, t) = \vec{E}_0^\pm \cdot e^{i(k_z z \pm k_x x - \omega t)} \quad (23)$$

„+“ gilt dabei für die Feldverteilung im Dielektrikum, „-“ für die Feldverteilung im Metall.

Die Feldverteilung $H_y(x)$ ist in Abb. 5 simuliert.

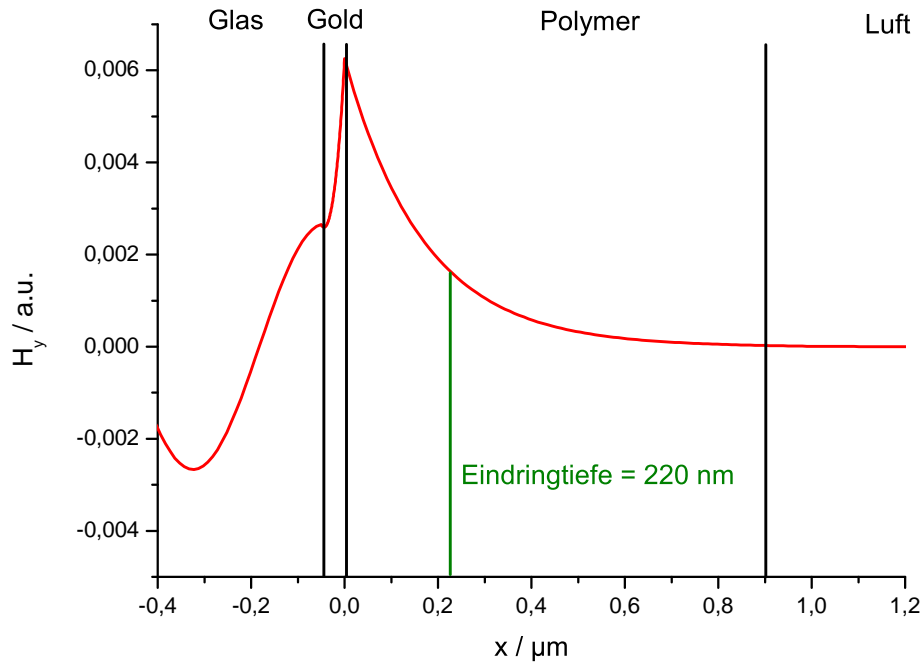


Abb. 5: Die Feldverteilung $H_y(x)$ der Oberflächenplasmonenresonanz zeigt einen exponentiell abfallenden Verlauf im Polymerfilm. Simuliert wurde die Feldverteilung mit den Parametern aus Tab. 1.

Dadurch ist die Oberflächenplasmonenspektroskopie geeignet, um dünne Filme oder sich bildende Adsorbatschichten in situ zu charakterisieren. [13]

Betrachtet man ein Schichtsystem bestehend aus einem Dielektrikum, einem Metall und der Grenzfläche bei $x=0$, kann man die Resonanzbedingung wie folgt herleiten. Aus $M_{11} = 0$ und $d_1 = 0$ folgt:

$$1 + r_{01}r_{12} = 0 \quad (24)$$

Setzt man die Reflexionskoeffizienten für s-Polarisation (Gl. 10) ein, so ergibt sich:

$$k_{x0} + k_{x2} = 0$$

Mit Gl. (4) und $k_{z0} = k_{z2} = \beta$ zeigt sich, dass mit s-polarisiertem Licht kein Plasmon angeregt werden kann, da hierzu $\tilde{n}_0^2 = \tilde{n}_2^2$ sein müsste.

Bei p-polarisiertem Licht zeigt sich:

$$\frac{k_{x0}}{\tilde{n}_0^2} + \frac{k_{x2}}{\tilde{n}_2^2} = 0$$

Werden die k_x -Komponenten aus (Gl. 4) eingesetzt, erhält man die Dispersionsrelation für die Oberflächenplasmonenresonanz.

$$\tilde{\beta} = k_z = k_0 \sqrt{\frac{\tilde{n}_0^2 \tilde{n}_2^2}{\tilde{n}_0^2 + \tilde{n}_2^2}} \quad (25)$$

Da der Brechungsindex des Metalls komplex ist, ist auch die Ausbreitungskonstante $\tilde{\beta}$ komplex. Die Welle wird somit entlang der Oberfläche gedämpft. Bildlich gesehen, kann das quasi-freie Elektronengas zu einer kollektiven Oszillation angeregt werden. Dies kann nur geschehen, wenn es eine Feldkomponente gibt, die senkrecht zur Grenzfläche, d.h., die in den Metallfilm hineinragt, existiert. Die exponentielle Dämpfung normal zur Grenzfläche ist durch $e^{-ik_x x}$ gegeben. Als Eindringtiefe des Oberflächenplasmons wird die Länge bezeichnet, in der die e-Funktion vom Ausgangswert an der Gold/Dielektrikum-Grenzfläche auf den $\frac{1}{e}$ -Teil abgeklungen ist. Abb. 5 zeigt die exponentielle Feldverteilung des Oberflächenplasmons für das System aus Tab. 1. Die Eindringtiefe des Oberflächenplasmons beträgt 220 nm (grüne Markierung).

Wenn $n_2 \cong 0$ und $\tilde{n}_0^2 < \kappa_2^2$ ist, ist die Ausbreitungskonstante reell. Mit dem reellem Brechungsindex des Dielektrikums ($\tilde{n}_0 = n_0$) erhält man für den Realteil der Ausbreitungskonstante:

$$Re\{\beta\} \approx k_0 \sqrt{\frac{n_0^2(n_2^2 - \kappa_2^2)}{n_0^2 + (n_2^2 - \kappa_2^2)}} > k_0 n_0 \quad (26)$$

Da $Re\{\beta\} > k_0 n_0$, kann ein Oberflächenplasmon nicht direkt angeregt werden. Deshalb werden Plasmonen mit der Methode der gedämpften Totalreflexion über ein hochbrechendes Koppelprisma angeregt. Es existieren zwei Methoden, um ein Oberflächenplasmon anzuregen, die Otto- und die Kretschmann-Konfiguration. Hier wird das einfallende Licht jeweils an der Prismenbasis totalreflektiert. Das entstandene evaneszente Feld kann mit dem Oberflächenplasmon koppeln, wenn die Tangentialkomponente des k-Vektors mit der des Realteils der Ausbreitungskonstante des Oberflächenplasmons übereinstimmt.

Bei der Otto-Konfiguration wird eine Metallschicht an die Prismenbasis gebracht. Der Abstand muss in der Größenordnung der Wellenlänge des Lichts liegen, damit das evaneszente Feld noch ausreichend stark ist, um das Plasmon

anzuregen. Die Justierung des Metalls bereitet im Experiment Schwierigkeiten.

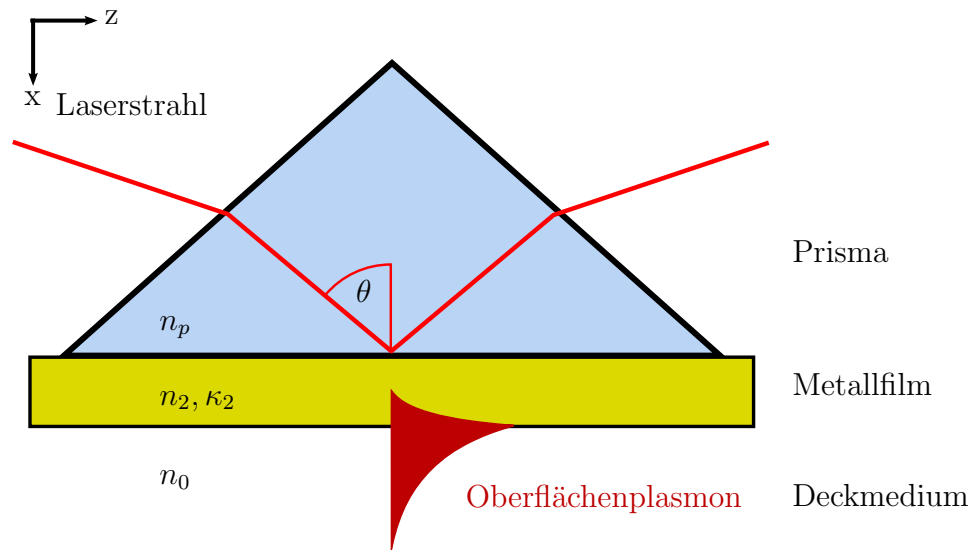


Abb. 6: Schematischer Aufbau der Kretschmann-Konfiguration. An der Prismenbasis wird ein einfallender Laserstrahl totalreflektiert. Das entstandene evaneszente Feld dringt in den Metallfilm und kann dort Oberflächenplasmonen anregen. Der Betrag der Feldverteilung des Oberflächenplasmons ist rot eingezeichnet.

Die Kretschmann-Konfiguration ist weitaus gebräuchlicher. Diese wird auch in dieser Arbeit verwendet. Die Anordnung bei der Kretschmannkonfiguration ist in Abb. 6 gezeigt. Auf die Prismenbasis wird eine Metallschicht aufgebracht. Die Schichtdicke ist für Gold bei einer verwendeten Wellenlänge von $\lambda = 632,8$ nm im Bereich von 50 nm. Das evaneszente Feld reicht durch die Goldschicht und regt an der Unterseite Oberflächenplasmonen an. Die Komponente des Wellenzahlvektors, die parallel zur Grenzfläche ist, lautet:

$$k_{||} = k_0 n_p \sin(\theta) = \text{Re}\{\beta\}$$

wobei n_p der Brechungsindex des Prismas und θ der Ausbreitungswinkel innerhalb des Prismas ist. Über den Winkel θ kann der Wellenzahlvektor angepasst werden. Der Brechungsindex des Koppelprismas sollte ausreichend groß sein, damit die Kopplung bei praktikablen Winkeln erfolgt.

Wird die reflektierte Intensität bei variablen Einfallswinkeln gemessen, erhält man ein Reflektivitätsspektrum. Dies ist in Abb. 7 für ein LaSFN9 Prisma mit Chrom- und Goldschicht und Luft als Dielektrikum gezeigt. Die Kopplung zwischen Licht und Oberflächenplasmon erscheint im Spektrum als Minimum der Reflektivität. Die Totalreflexion wird geschwächt, da die einfallende Welle

ihre Energie an die Oberflächenplasmonenwelle überträgt. Die theoretische Anpassung zeigt, dass sich die Spektren mit der Transfer-Matrix-Methode gut beschreiben lassen.

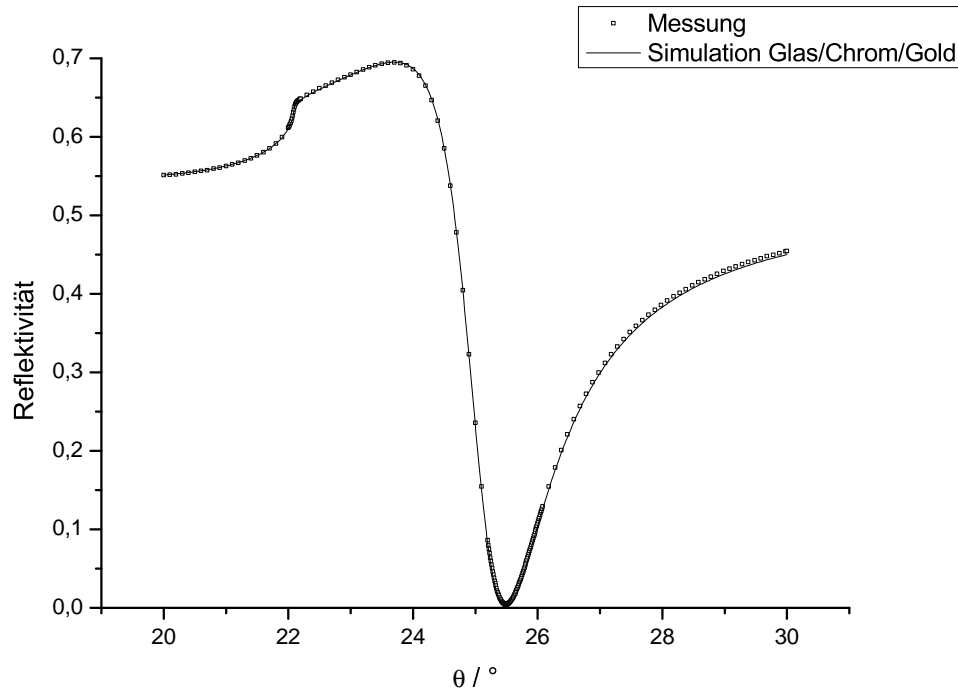


Abb. 7: Gemessenes Winkelspektrum eines Glas/Chrom/Gold-Systems in Kretschmann-Konfiguration. Die Simulation (durchgezogene Linie) mittels Transfer-Matrix-Methode mit Hilfe des Programms Win-spall (siehe Kap. 4) ergibt für Chrom $d_{Cr} = 2,26$ nm, $n_{Cr} = 3,14$ und $\kappa_{Cr} = 3,32$ und für Gold $d_{Au} = 44,16$ nm, $n_{Au} = 0,1743$ und $\kappa_{Au} = 3,5433$. Der Realteil des effektiven Brechungsindex des Plasmons ist: $Re\{n_{eff}\} = 1,442$

Oberflächenplasmonen sind besonders sensitiv für Brechungsindexänderung des umliegenden Mediums n_0 . In Abb. 8 ist ein Glas/Chrom/Gold-System mit Luft als Umgebungsmedium simuliert (schwarz). Die Abbildung zeigt berechnete Winkelspektren, bei denen sich der Brechungsindex des Umgebungsmediums Luft ausgehend von $n_0 = 1$ um jeweils 0,002 erhöht. Steigende Brechungsindices verschieben das Resonanzminimum zu größeren Winkeln. Die Form der Resonanz ändert sich dabei nicht. Diese Verschiebung kann zeitlich aufgelöst werden. Wird die Änderung der Reflektivität bei festem Winkel als Funktion der Zeit betrachtet, so äußert sich ein Brechungsindexanstieg in einer erhöhten Reflektivität. Dies ist in Abb. 8 durch rote Kreise veranschaulicht. Eine weitere Möglichkeit,

Brechungsindexänderungen zeitlich aufzulösen, ist die Minimumsverfolgung. Dabei wird die Position des Resonanzminimums zeitlich verfolgt. Dies ist durch blaue Kreise verdeutlicht. Diese Messungen werden Kinetikmessungen genannt.

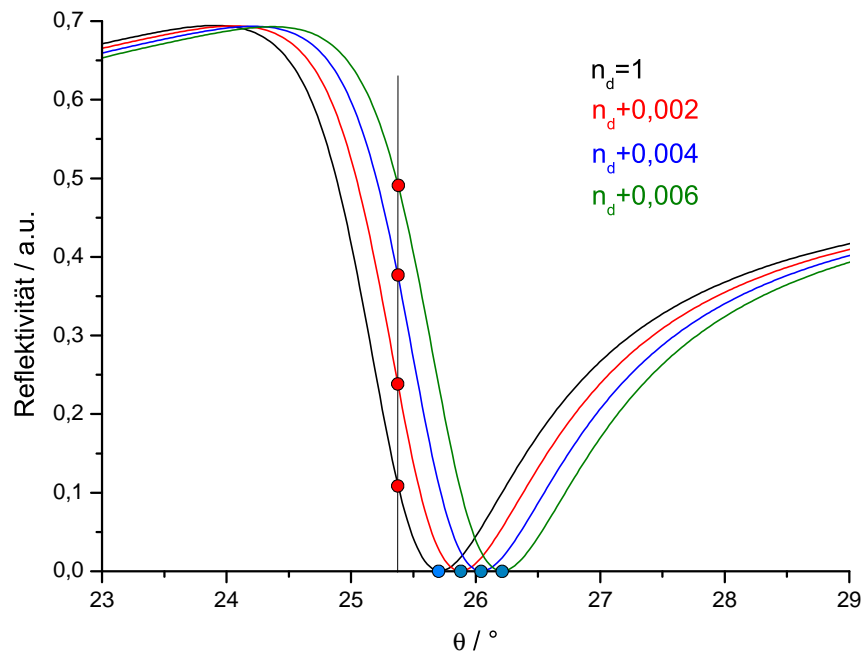


Abb. 8: Mit der Transfer-Matrix-Methode berechnete Verschiebung der Oberflächenplasmonenresonanz zu größeren Winkeln bei einer Erhöhung des Brechungsindex im Deckmedium von 0,002. Die Markierung zeigt die Reflektivitätserhöhung bei einem festen Winkel.

2.3 Metallfilmverstärkte Leckmodenspektroskopie

Die Ausbreitungskonstante von Moden eines Lichtwellenleiters sind in der Regel reell. Damit existieren nur geringe Absorptionsverluste und die Mode propagiert quasi ungedämpft. Ist jedoch der Brechungsindex des Prismas (n_0) größer als der der wellenleitenden Schicht (n_1), tritt sowohl Totalreflexion, als auch Abstrahlung auf.

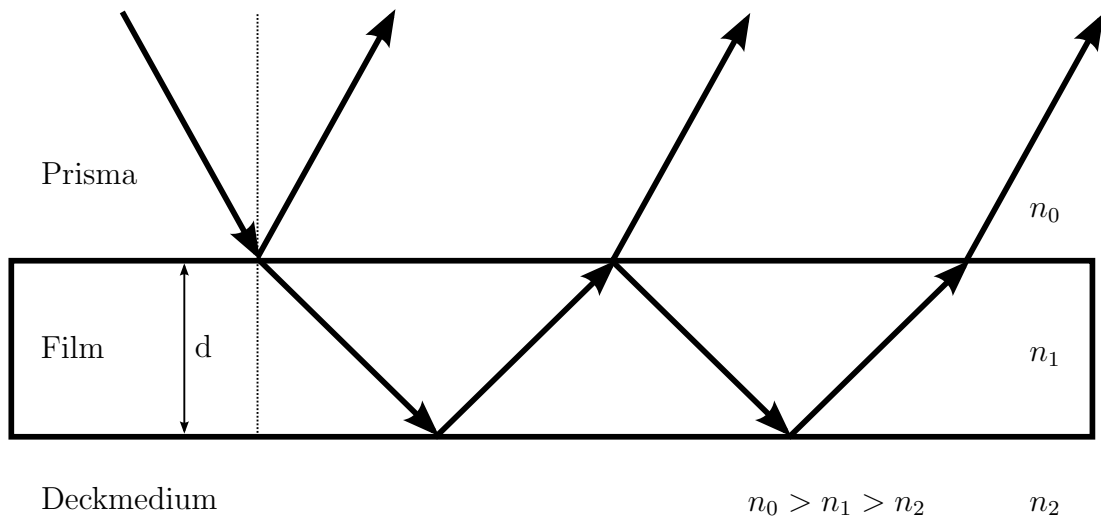


Abb. 9: Schichtgeometrie zur Anregung und Beobachtung von Leckmoden. Die Welle koppelt an der Prismenbasis teilweise wieder aus dem Film aus.

Die Schichtgeometrie ist in Abb. 9 dargestellt. An der Grenzfläche zum Prisma tritt die normale Reflexion mit einem Phasensprung von π auf, d.h. es wird Energie abgestrahlt. Die Ausbreitungskonstante $\tilde{\beta}$ ist deshalb komplex. Diese Moden werden Leckmoden genannt. Unter bestimmten Winkeln tritt eine Resonanz auf. Innerhalb der Schicht existieren quasi-geführte Leckmoden. Da diese jedoch ständig auskoppeln, sind die Resonanzen schwach. Um diese zu verstärken, muss die Reflektivität an der Grenzfläche erhöht werden. Zum einen kann dies über ein hochbrechendes Prisma erfolgen, zum anderen kann die Prismenbasis metallisch verspiegelt werden. Die Metallschicht muss jedoch halbdurchlässig sein um die Modenanregung zu ermöglichen. Die Modifizierung entspricht der bereits erwähnten Kretschmann-Konfiguration. Die Resonanzen werden durch die Einführung des Metallfilms deutlich schmaler und tiefer. Zusätzlich kann ein Oberflächenplasmon angeregt werden. Zur Detektion von Leckwellen wird Licht über ein Prisma eingestrahlt und der reflektierte Teil des Lichtes als Funktion des Einfallswinkels aufgezeichnet. Das Licht wird an der Prismenbasis totalreflektiert. Unter bestimmten Winkeln koppeln Moden in die wellenleitende Schicht (hier der Polymerfilm). Dadurch wird die Intensität des reflektierten Strahls abgeschwächt, was sich im Reflektivitätsspektrum als Intensitätsminimum auswirkt. Die Winkelpositionen dieser Intensitätsminima sind jeweils von den Schichtdicken und Brechungsindices des Schichtsystems abhängig. Sind diese für alle Schichten, außer der zu charakterisierenden Schicht bekannt, können anhand der Lage der Intensitätsminima Brechungsindex und Schichtdicke bestimmt werden.

In Abb. 10 sind zusätzlich die Feldverteilungen der jeweiligen Moden abgebildet. [13] Dabei unterscheidet sich die Feldverteilung des Oberflächenplasmons

beim Winkel θ_0 deutlich von denen der Wellenleitermoden ($\theta_1 - \theta_3$). Die Feldverteilung des Plasmons ist exponentiell abfallend und damit auf den Bereich nahe der Grenzfläche beschränkt. Damit beschränkt sich die Sensitivität auf den Brechungsindex in grenzflächennähe. Die Feldverteilungen der Wellenleitermoden sind über den gesamten Filmquerschnitt verteilt. Mit Hilfe der Wellenleitermoden können die Schichtdicke und der Brechungsindex über den gesamten Film charakterisiert werden.

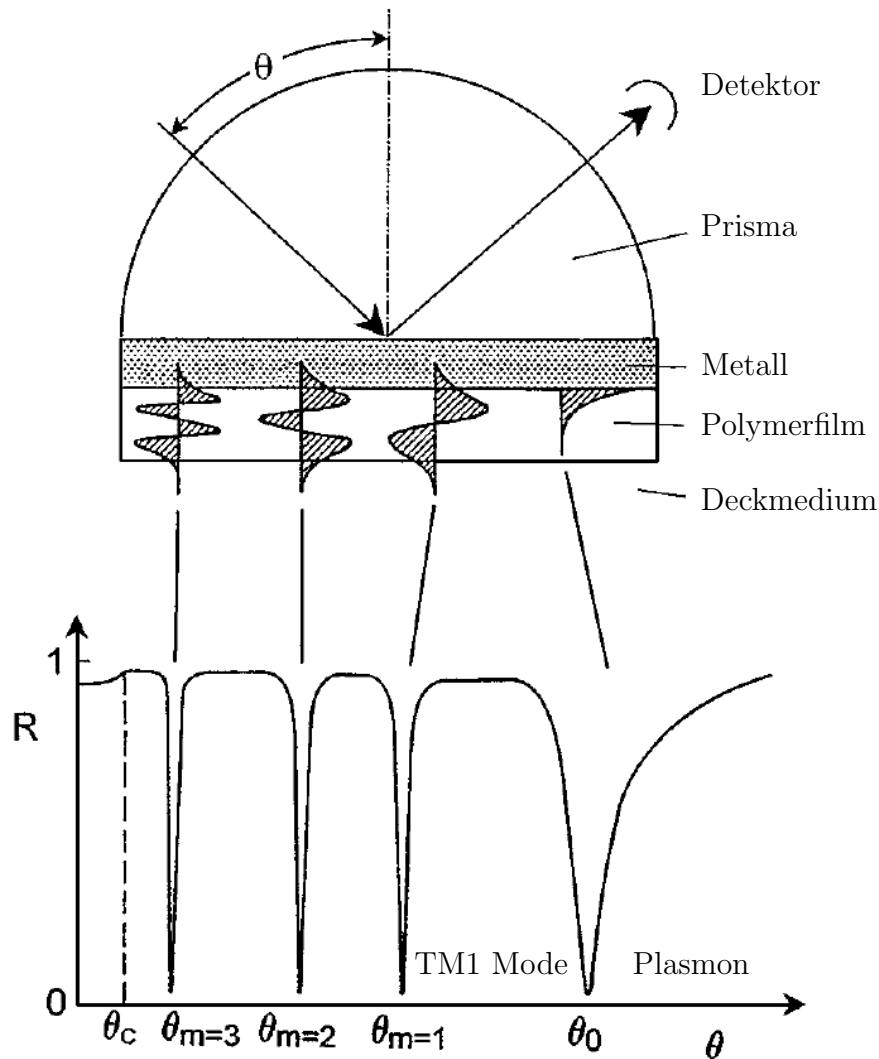


Abb. 10: Anregung eines Leckmodenspektrums in Kretschmann-Konfiguration mit den dazugehörigen Feldverteilungen. [13]

Um die Feldverteilung für das verwendete Schichtsystem zu simulieren, wurde mit Hilfe eines Mode-solvers die Schichtgeometrie bei einer Wellenlänge von 633 nm simuliert. Dafür wurde das Programm Atsos, Fa. DOOS, verwendet. In Tab. 2 sind die simulierten Schichtparameter abgebildet. Es wurde ein LaSFN9/Gold/Cytop/Luft-System für TM-polarisiertes Licht simuliert. Die re-

sultierenden Feldverteilungen der H_y -Komponente sind als Funktion der Tiefe simuliert. Als Nullpunkt wurde die Grenzfläche zwischen Gold- und Polymerschicht gewählt. In dieser Konfiguration ergibt der exponentielle Abfall der TM0-Mode (Oberflächenplasmon) eine $\frac{1}{e}$ -Eindringtiefe von etwa 220 nm. Die Feldverteilungen der Wellenleitermoden sind über den gesamten Polymerfilm verteilt und reichen bis in das Deckmedium Luft hinein.

Tab. 2: Simuliertes Schichtsystem in Atsos bei einer Wellenlänge von 633 nm

Schicht	d (nm)	n	κ
LaSFN9	∞	1,8455	0
Gold	50	0,2	3,32
Cytop	1200	1,34	0
Luft	∞	1	0

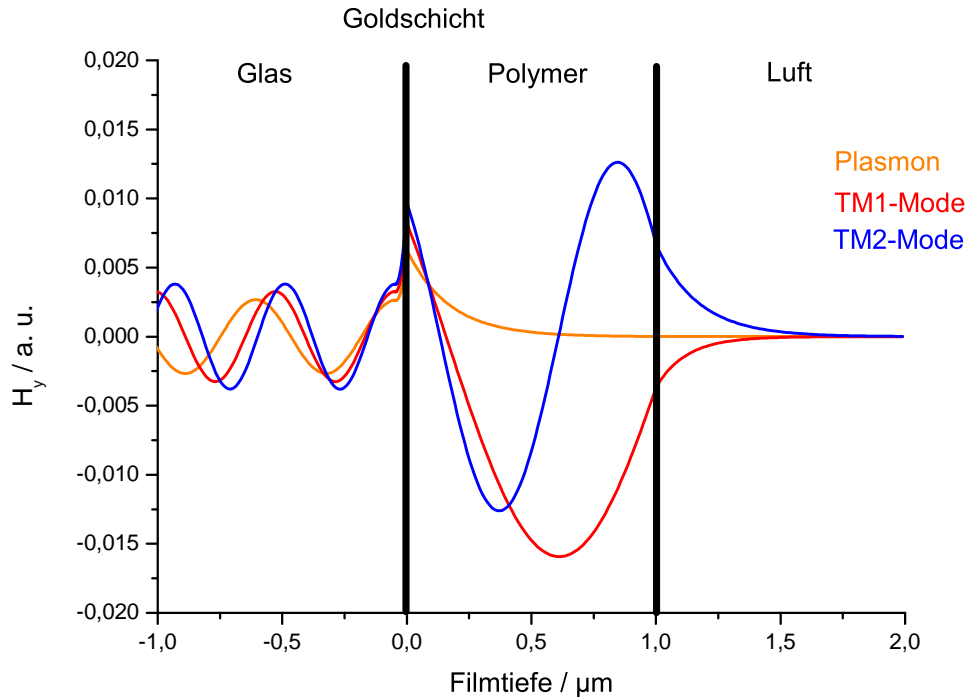


Abb. 11: Mit Mode-solver (Atsos) simulierte Feldverteilung als Funktion der Filmtiefe der TM0 (Oberflächenplasmon), TM1- und TM2-Mode zeigen unterschiedliche Feldverteilungen. Oberflächenplasmon zeigt exponentiellen Abfall und ist damit auf den grenzflächennahen Bereich beschränkt. Höhere Moden zeigen Feldverteilungen, die über den ganzen Polymerfilm und im Umgebungsmedium verteilt sind.

2.4 Polymere an Grenzflächen

Die Anordnung von Polymeren an Grenzflächen zu Festkörpern ist in den vergangenen Jahren verstärkt untersucht worden. Es wurde deutlich, dass sich die Polymerketten an Grenzflächen anders verhalten als im Volumen. [2], [8], [10], [22] Hier wird der Einfluss der Grenzfläche spürbar. Dadurch liegen sie nicht mehr in statistischen Knäueln vor und haben somit andere Eigenschaften.

Generell ist die Wechselwirkung zwischen Polymerkette und Grenzfläche entscheidend. Ist diese hoch, gehen die Ketten eine Bindung ein und adsorbieren dort. Ist die Wechselwirkung schwach, bildet sich eine Verarmungszone aus. Diese Fälle wurden von Baschnagel et al. simuliert. Die grafischen Ergebnisse sind in Abb. 12 dargestellt. Dort ist eine allgemeine Polymerkette mit 256 Monomeren für verschiedene Wechselwirkungen simuliert. Die Wechselwirkungskräfte ε_w werden relativ zur Adsorptionsschwelle ε_a angegeben. Ab dieser Schwelle beginnt die Kette an der Grenzfläche zu adsorbieren. Im Fall a) liegt schwache Wechselwirkung

vor. Die Kette bindet sich nicht an der Grenzfläche und es bildet sich eine Verarmungszone aus. Im Fall b) ist die Adsorptionsschwelle abgebildet. Im Fall c) liegt starke Wechselwirkung vor. Die Kette adsorbiert vollständig an der Grenzfläche und bildet eine zweidimensionale Struktur aus.

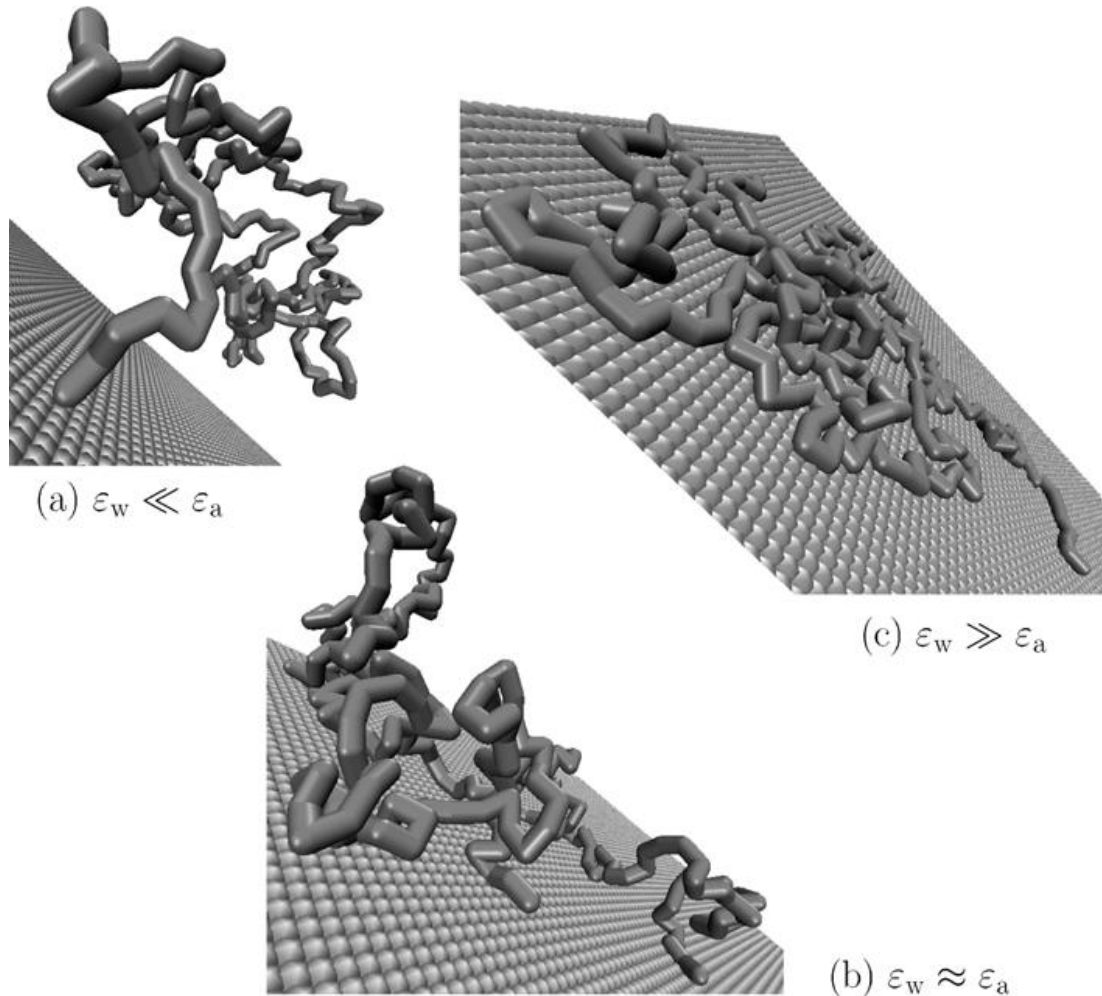


Abb. 12: Monte-Carlo Simulation einer Polymerkette mit 256 Monomeren für verschiedene Wechselwirkungen: a) schwache Wechselwirkung, b) Adsorptionsschwelle, c) starke Wechselwirkung

Aubouy besagt in seinem Modell, dass die Ketten die Grenzfläche nur teilweise berühren. Der Rest der Kette liegt als Schlaufe oberhalb der Grenzfläche vor. Innerhalb dieser Schlaufe können sich sogenannte freie Ketten befinden, die die Grenzfläche nicht berühren. Dadurch, dass sie aber innerhalb der Schlaufe sind, können sie sich ebenfalls nicht verknäulen und spüren somit ebenfalls den Einfluss der Grenzschicht. [2]

Dieser sogenannte „Pinning-Effekt“ wurde bereits von Horn et al. beschrieben. [10] Dieser Effekt führt dazu, dass sich an der Grenzfläche eine unbewegliche

Schicht ausbildet. Die Ketten sind durch die Adhäsionskräfte fest an die Grenzfläche gebunden und binden die in der Schlaufe eingeschlossenen Ketten ebenfalls fest mit ein. Im Gegensatz dazu sind die Knäuel im Bulk des Materials beweglich und lassen sich elastisch verformen. Dieser Pinning-Effekt bewirkt, dass sich der Einfluss der Grenzschicht auf mehrere Nanometer ausweitet, anstatt nur die direkt mit der Grenzfläche verbundenen Ketten zu beeinflussen. Horn et al. fanden mittels des „Surface Force Apparatus“ (SFA) ebenfalls heraus, dass die Kräfte an der Grenzfläche von sehr dünnen Filmen im Bereich von 5nm oszillieren. [10] Diese Kraftoszillationen sind ebenfalls ein Indiz für eine ausgerichtete unbewegliche Schicht an der Grenzfläche. Die Ketten an der Grenzschicht werden durch die bei Annäherung größer werdenden Abstoßungskräfte des Zylinders in umliegende freie Plätze gedrückt. Dadurch wird die Schicht komprimiert und der Abstand zum Zylinder nimmt wieder zu und damit nehmen die Abstoßungskräfte wieder ab. Bei weiterer Annäherung nehmen die Kräfte wieder zu und die nächste Schicht wird in die umliegenden Lücken gedrückt.

Butt et al. untersuchten die Kräfte an Grenzflächen von PDMS-Schmelze zu Festkörpern mit dem Rasterkraftmikroskop. [22] Sie fanden ebenfalls wie Horn heraus, dass ab einer Schichtdicke von ca. 5nm die Kräfte oszillieren. Ein Kettendurchmesser von ca. 0,7 nm bei PDMS bedeutet, dass ungefähr 7-8 ausgerichtete Schichten vorliegen. Es wird generell erwartet, dass diese Schichten in einem ein- bis dreifachen Bereich des Gyrationradius vorliegen. [22]

2.5 Brechungsindex und Anisotropie von Polymeren

Der Brechungsindex eines Polymers ist eine fundamentale Eigenschaft, um ein Polymer zu charakterisieren. Er gibt das Verhältnis zwischen der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum im Verhältnis zur Phasengeschwindigkeit im Polymer an. Dabei ist es wichtig zu beachten, dass der Brechungsindex bei einem Polymer der Durchschnittswert seines gesamten Aggregatzustandes ist. [20] Lokale Unterschiede wie Kettenorientierung, Dichteunterschiede und Phasenänderungen können zu unterschiedlichen Brechungsindices bei gleicher chemischer Struktur führen. Der Brechungsindex kann somit entlang den Molekülachsen variieren.

Kurze sowie lange Polymerketten haben unterschiedliche Brechungsindices parallel und senkrecht zu ihrer jeweiligen Kettenachse. Somit können Polymere als intrinsisch anisotrop angesehen werden. Ein isotroper Brechungsindex kann nur angenommen werden, wenn die Polymere unorientiert vorliegen. Deshalb bietet die Charakterisierung der optischen Anisotropie eine einfache Methode, um die

Orientierung von Polymeren zu messen. Wird Licht in eine bestimmte Richtung polarisiert, kann der Brechungsindex in dieser Richtung gemessen werden. Für x-, y- und z-Richtung ergeben sich so n_x , n_y und n_z . Der gemittelte Brechungsindex lautet: [4]

$$n = \frac{n_x + n_y + n_z}{3} \quad (27)$$

Liegt eine Orientierung und somit Anisotropie vor, unterscheiden sich die Brechungsindices. Dies wird Doppelbrechung genannt. Liegt das Polymer unorientiert vor, gilt der isotrope Brechungsindex: $n = n_x = n_y = n_z$.

Um einen Bezug zwischen dem makroskopischen Brechungsindex und der mikroskopischen Polarisierbarkeit der Moleküle herzustellen, eignet sich die Lorentz-Lorenz Gleichung: [23]

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} \sum_j N\alpha \quad (28)$$

Demnach hängt die Brechzahl eines Films von den Moleküldichten (Konzentration) N und der Polarisierbarkeit α der Moleküle ab. Dies ist die einfachste Form der sogenannten Effektiv Medium Theorie. Maxwell-Garnett entwickelten daraufhin eine Theorie für Stoffgemische. Wenn f_i der Volumenanteil des i-ten Stoffes und $\sum f_i = 1$ ist, wird Gl. 28 zu:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 - 2} = \sum_i f_i \frac{n_i^2 - 1}{n_i^2 + 2} \quad (29)$$

Das System kann als ein Trägermaterial angesehen werden, in dem sich Moleküle einlagern. Der Volumenbrechungsindex n hängt demnach vom Brechungsindex des Trägermaterials n_H , dem Brechungsindex der eingelagerten Moleküle n_b und dem Volumenanteil dieser Einlagerungen f_b .

$$\frac{n^2 - n_H^2}{n^2 + 2n_H^2} = f_b \frac{n_b^2 - n_H^2}{n_b^2 + 2n_H^2} \quad (30)$$

Gl. 30 ist die von Maxwell und Garnett postulierte Effektiv Medium Theorie. [6] Mit Hilfe dieser Gleichung können anhand von Brechungsindices Volumenanteile

eines Stoffgemisches für kleine Konzentrationen berechnet werden.

2.6 Diffusion in Polymere

Der Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Diffusion kann in [18] nachgelesen werden. Dieser wurde bereits in [12] zusammengefasst. Hier sollen nur die wichtigsten Merkmale der Diffusion von Gasmolekülen in Polymerfilme aufgezeigt werden.

Diffundieren Moleküle in einen Polymerfilm, ändern sich die optischen Eigenschaften, wie beispielsweise der Brechungsindex des Films. Diese Änderung $n(x,t)$ ist von der Konzentration der diffundierenden Moleküle $c(x,t)$ abhängig. Die Größen werden in der Lorentz-Lorenz Beziehung verknüpft. Eine zeitliche und örtliche Konzentration $c(x,t)$ hat ein identisches Profil $\Delta n(x,t)$. Die mathematische Beschreibung von Brechungsindexänderungen $n(x,t)$ ist damit aus den Diffusionsgesetzen möglich.

Die Diffusion beschreibt die Transportprozesse in Gasen, Flüssigkeiten und Festkörpern. Die physikalische Ursache liegt in der Brownschen Molekularbewegung. Ein Teilchentransport mit vorgegebener Richtung findet statt, wenn ein Konzentrationsgradient vorliegt. Die Geschwindigkeit der Vorgänge wird dabei vornehmlich durch die Dichte der Diffusionsmedien bestimmt. Das Erste Fick'sche Gesetz beschreibt den Zusammenhang zwischen der Teilchenstromdichte \vec{j} und der Konzentration c bei einer isothermen und isotropen Diffusion.

$$\vec{j} = -D \cdot \nabla c \quad (31)$$

Der Diffusionskoeffizient D hängt von den diffundierenden Teilchen und dem Diffusionsmedium ab. D wird in der Regel in $\frac{cm^2}{s}$ angegeben. Durch Einsetzen in die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla \cdot \vec{j} \quad (32)$$

erhält man das Zweite Fick'sche Gesetz, das die räumliche und zeitliche Konzentrationsänderung beschreibt.

$$\frac{\partial c(\vec{r}, t)}{\partial t} = D \cdot \Delta c(\vec{r}, t) \quad (33)$$

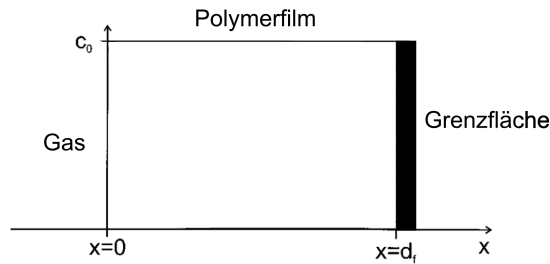


Abb. 13: Skizze des zu lösenden Systems. An der Oberfläche des Polymerfilms bei $x=0$ ist die Gasphase mit der Konzentration c_0 . Die Grenzfläche zum Metallfilm bei $x = d_f$, kann als Diffusionsbarriere angesehen werden.

Diese Gleichung wird auch Diffusionsgleichung genannt und ist eine Differentialgleichung zweiter Ordnung, die mittels geeigneter Rand- und Anfangsbedingungen gelöst werden muss. Da der Konzentrationsgradient meist nur in einer Richtung vorliegt, kann die Diffusionsgleichung auf eine Dimension vereinfacht werden:

$$\frac{\partial c(x, t)}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 c(x, t)}{\partial x^2} \quad (34)$$

Die Lösung findet über geeignete Anfangs- und Randbedingungen statt. Die Geometrie des zu lösenden Systems ist in Abb. 13 gezeigt. Wird der Film einer Gasatmosphäre ausgesetzt, so ist bei $t = 0$ die Konzentration:

$$c(x, t = 0) = 0 \quad (35)$$

Bei der vorliegenden Konfiguration, die in Abb. 13 skizziert ist, kann die Grenzfläche zum Metall als eine Diffusionsbarriere angesehen werden, d.h. der Konzentrationsgradient an dieser Stelle ist gleich null:

$$\frac{\partial c(x = d_f, t)}{\partial x} = 0 \quad (36)$$

Hier ist d_f die Filmdicke. Weiterhin soll die Konzentration des Gases an der Oberfläche des Films konstant sein:

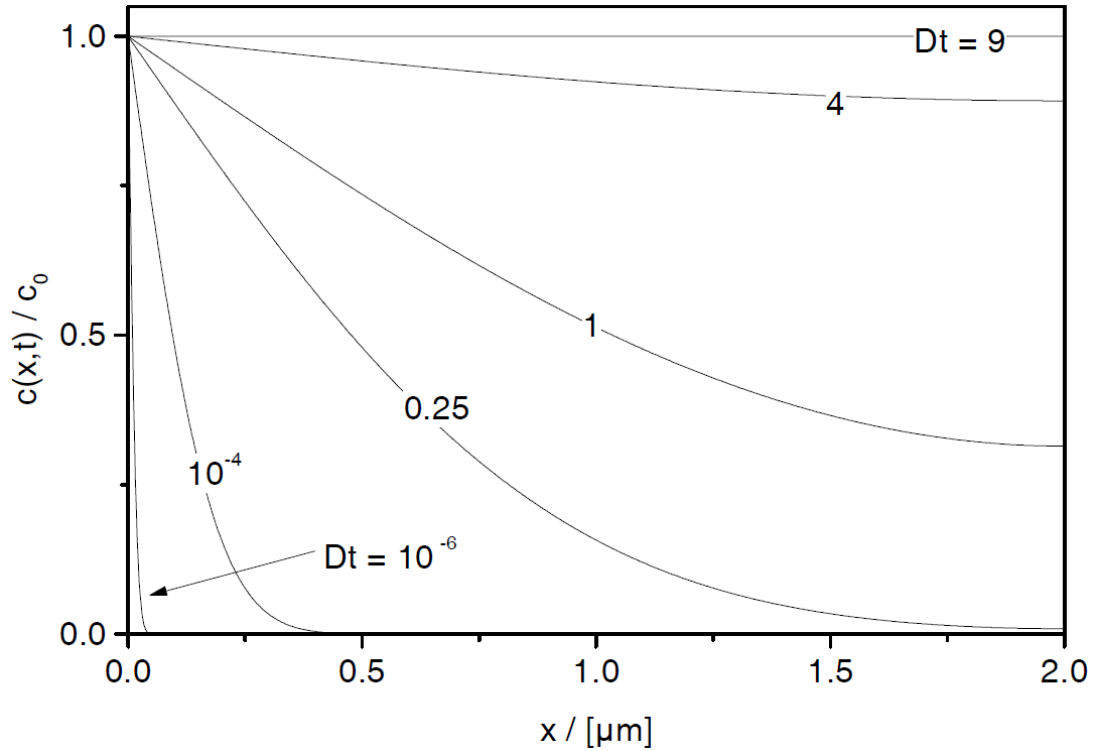


Abb. 14: Zeitlicher Verlauf des Diffusionsprofils innerhalb einer $d = 2 \mu\text{m}$ dicken Schicht für den Fall einer zu allen Zeiten konstanten Konzentration an der Oberfläche und einer undurchlässigen Begrenzung bei $x = d_f$. Die Werte für Dt sind in der Einheit μm^2 angegeben. [18]

$$c(x = 0, t) = c_0 \quad (37)$$

Auf die Lösung der Diffusionsgleichung wird an dieser Stelle verzichtet. Sie kann in der Dissertation von Podgorsek nachgelesen werden. [18] Die Lösung dieses Problems ist durch eine unendliche Summe von komplementären Fehlerfunktionen gegeben:

$$c(x, t) = c_0 \cdot \sum_{k=0}^{\infty} (-1)^k \left[\operatorname{erfc} \left(\frac{2kd + x}{2\sqrt{Dt}} \right) + \operatorname{erfc} \left(\frac{2(k+1)d - x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] = c_0 \cdot f(x) \quad (38)$$

Diese Reihe konvergiert schnell und es reicht in der Regel, die ersten elf Summanden zu berechnen. [18] Die grafische Lösung ist in Abb. 14 abgebildet. Aus dieser Abbildung geht hervor, dass nach einer ausreichenden Zeit die gleiche Konzen-

tration an Gasmolekülen im Film vorliegt, wie ausserhalb des Films.
Wird dieses Profil auf Brechungsindexänderungen übertragen, so gilt:

$$\frac{\Delta n(x, t)}{\Delta n_{\infty}} = \frac{c(x, t)}{c_0} \quad (39)$$

Δn_{∞} ist die Brechungsindexänderung im Sättigungszustand der Diffusion. Für das Brechungsindexprofil ergibt sich somit:

$$n(x, t) = n_f + \Delta n_{\infty} \cdot f(x, t) \quad (40)$$

Hier ist n_f der Brechungsindex des Films im Grundzustand und $f(x, t)$ die Lösung der Diffusionsgleichung.

3 Methoden und Material

3.1 Sensorkonzept

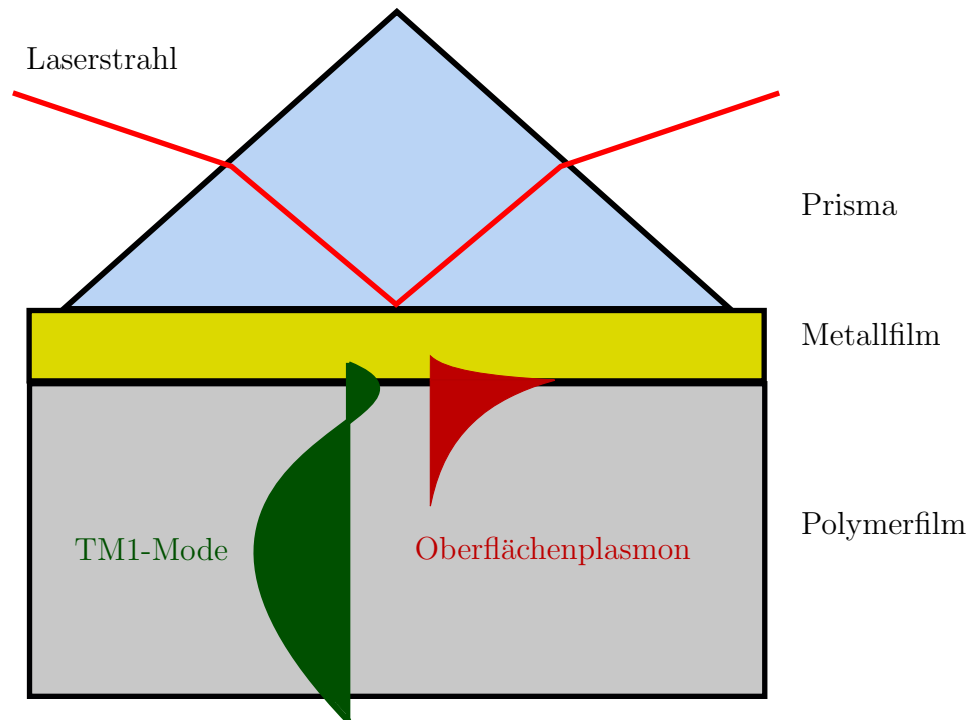


Abb. 15: Konzept des Sensors: Anregung einer Wellenleitermode um die Eigenschaften im Volumen des Polymerfilms zu charakterisieren. Anregung des Plasmons, um Eigenschaften in Grenzflächennähe zu charakterisieren.

Ziel des Projekts ist es, den Brechungsindex eines Polymerfilms an einer Grenzfläche und im Volumen zu charakterisieren. Dazu wird ein Sensor entwickelt, der es erlaubt, den Polymerfilm in verschiedenen Filmtiefen zu analysieren. Dieser ist in Abb. 15 dargestellt. Der Sensor basiert auf der bereits vorgestellten metallfilmverstärkten Leckmodenspektroskopie. Hier werden Oberflächenplasmonenspektroskopie und optische Wellenleiterspektroskopie kombiniert. Das bei der Totalreflexion entstehende evaneszente Feld dringt durch den Metallfilm und kann sich im Polymerfilm als Mode ausbreiten. Die Feldverteilung (grün), die in Abb. 15 für die TM1-Mode dargestellt wird, ist über den gesamten Film verteilt. Somit kann der Brechungsindex im gesamten Film charakterisiert werden. An der Grenzfläche zum Metallfilm kann ein Oberflächenplasmon angeregt werden. Die Feldverteilung des Plasmons (rot) ist exponentiell abfallend und nur auf den Bereich der Grenzfläche beschränkt. Das Oberflächenplasmon ist damit für den Brechungsindex an der Grenzfläche sensitiv. Diffundieren Gas-

moleküle in den Film, ändert sich der Brechungsindex. Wird diese Änderung in einer Kinetikmessung zeitlich aufgezeichnet, kann die Diffusion an der Grenzfläche (Oberflächenplasmon) und im Volumen (TM1-Mode) charakterisiert werden.

3.2 Optischer Messaufbau

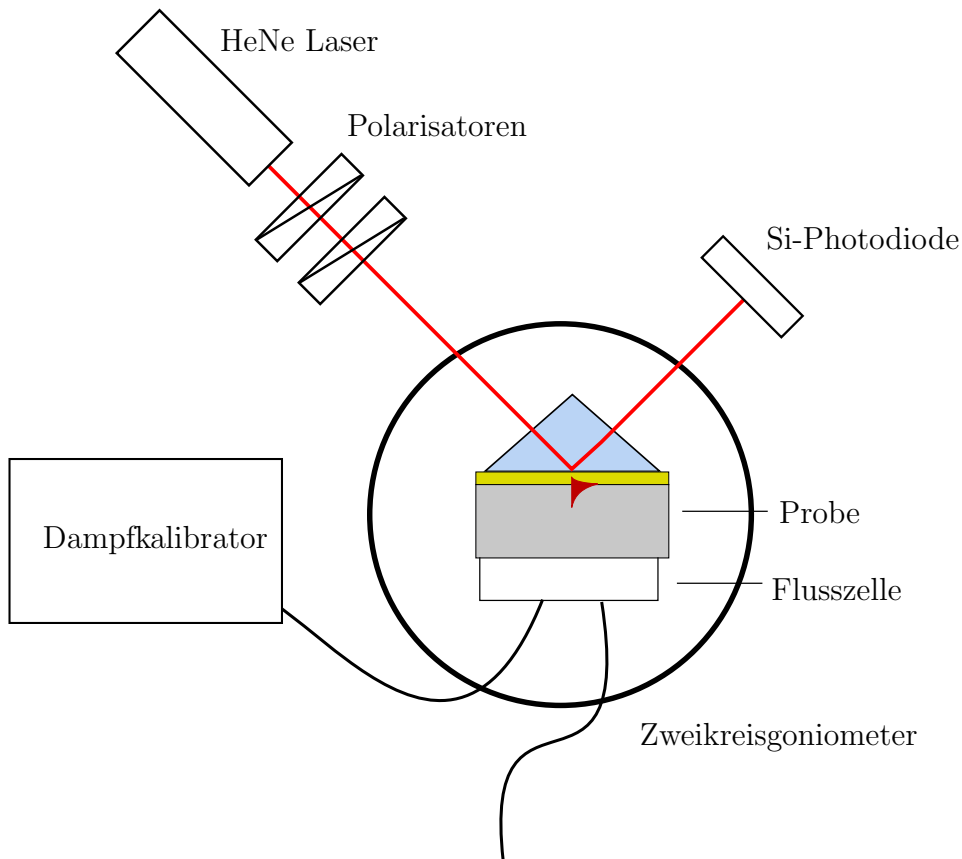


Abb. 16: Schematischer Messaufbau für die metallfilmverstärkte Leckmodenspektroskopie

Der Messaufbau besteht aus einem linear polarisierten Helium-Neon Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$, $I = 10 \text{ mW}$). Der Laserstrahl trifft auf eine Probe und wird an der Prismenbasis reflektiert. Der reflektierte Strahl trifft auf eine Si-Photodiode. Die Intensität des Laserstrahls wird durch die Diode in ein Spannungssignal umgewandelt. Der Laserstrahl wird durch einen „Chopper“ periodisch unterteilt. Der Strahl wird so moduliert, um ihn vom Umgebungslicht zu unterscheiden. Dafür sind der Chopper und die Photodiode mit einem Lock-In Verstärker verbunden. Das Signal wird vom Verstärker an einen PC gesendet. Mit den Polarisatoren können Intensität und Polarisation eingestellt werden. Dabei wird die Intensität so eingestellt, dass 100 mV einer Reflexion von 100% entsprechen. Die Probe ist

auf einem Halter mit drei Freiheitsgraden (x, y, Kippwinkel φ) befestigt. Diese ist auf einem Zweikreisgoniometer (Fa. Huber) befestigt, dessen Winkelauflösung $\Delta\theta = 0,005^\circ$ beträgt. Der Detektorarm ist ebenfalls auf dem Goniometer befestigt. Die Steuerung der Motoren wird über eine RS232 Schnittstelle vom PC aus getätigt. Das Gasgemisch wird in einem Dampfkalibrator (Fa. Qcal) generiert und gelangt über eine Flusszelle an die Probe. Der Dampfkalibrator löst das zu analysierende Gas in einer Stickstoffatmosphäre. Die Konzentrationen lassen sich vom ppm-Bereich bis hin zur Sättigungskonzentration einstellen. Als typischer Volumenstrom wird 100 Nml/min verwendet. Der Dampfkalibrator ist für gängige Flüssigkeiten kalibriert.

3.3 Amorphes Fluoropolymer Cytop

Das in dieser Arbeit verwendete Polymer ist das amorphe Fluoropolymer Cytop (Fa. AGC Chemicals). Cytop steht für „cyclic transparent optical polymer“. Die Gruppe der Fluoropolymere war für optische Anwendungen ungeeignet, da sie wegen ihrer Teilkristallinität Licht stark streuen. Dadurch besitzen die handelsüblichen Fluoropolymere wie Teflon (Polytetrafluorethylen) eine geringe Transparenz. Durch die Entwicklung von amorphen Fluoropolymeren wurde eine hohe Transparenz erzielt. Die guten mechanischen und chemischen Eigenschaften der Fluoropolymere werden nicht beeinflusst. Cytop zeichnet sich durch eine hohe chemische Stabilität gegenüber Säuren, Basen und organischen Lösemitteln, mit Ausnahme von fluorierten Lösemitteln, aus. Es eignet sich als elektrischer Isolator und ist wasserabweisend. Die wichtigsten Eigenschaften sind in Tab. 3 gelistet. Eine ausführlichere Tabelle befindet sich im Anhang. [1]

Tab. 3: Auswahl der physikalischen Eigenschaften von Cytop [1]

Glasübergangstemperatur	108°C
Brechungsindex ($\lambda = 633 \text{ nm}$)	1,3395
Lichttransmission (200 - 700 nm)	> 90 %
Kontaktwinkel zu Wasser	110°

Cytop gibt es in drei Formen, die verschiedene Endgruppen besitzen. Die Strukturformel mit den Endgruppen ist in Abb. 17 dargestellt. Durch die unterschiedliche Funktionalität der Endgruppen, kann Cytop auf verschiedene Oberflächen beschichtet werden. In diesem Projekt wurde Cytop CTL-809M verwendet. Dabei

steht L für low molecular weight ($M_w = 100.000$ Dalton), 8 bedeutet, dass der Siedepunkt des Lösemittels bei 180°C liegt, 9 besagt, dass die Konzentration des Polymers in der Lösung 9% beträgt und M steht für die funktionelle Endgruppe. Das Lösemittel ist CT-Solv 180. [1]

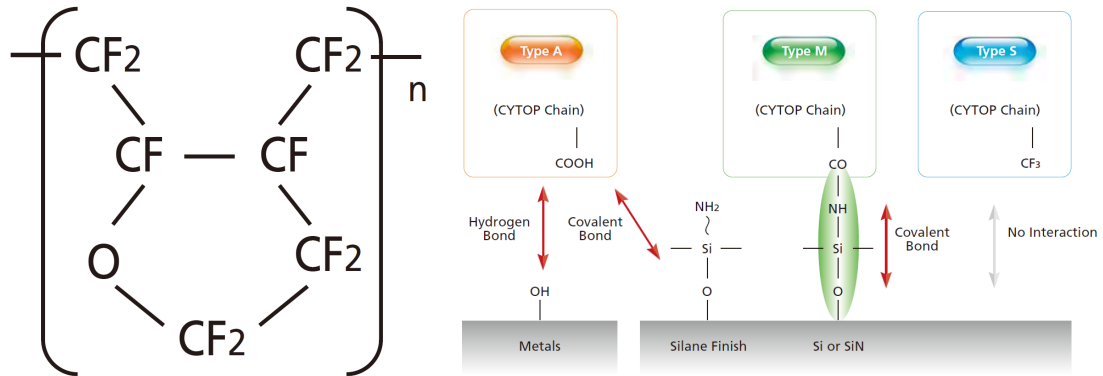


Abb. 17: Strukturformel von Cytop (links) und Bindungsmechanismen der drei verfügbaren Endgruppen A, M und S (rechts). [1]

3.4 Probenpräparation

Die gereinigten LaSFN9 Glassubstrate (Fa. Schott) werden in einer Edwards FL400-Auto306 Cryo PVD-Anlage (physical vapor deposition) beschichtet. Das Metall verdampft durch eine angelegte Spannung am Schmelztiegel. Das gasförmige Metall kondensiert am Substrat und bildet dort einen Film aus. Die Anlage ist für Chrom, Silber und Gold kalibriert. Bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-6}$ mbar wird das gewünschte Metall bei einer Rate von etwa $2,5 \text{ \AA/s}$ aufgedampft. Die Messung der Aufdampfrate geschieht über einen Schwingquarz. Die gewünschte Schichtdicke der Metallfilme ist etwa 48 nm. Um die Haftung der Metalle zu optimieren, empfiehlt es sich vor allem bei einer Goldschicht eine etwa 2 nm dicke Chromschicht auf das Substrat zu dampfen.

Die Polymerfilme werden durch Spin-coating (Schleuderbeschichten) hergestellt. Beim Spin-coating wird die Probe auf einer Photolackschleuder fixiert. Wird diese in Rotation versetzt, verteilt sich die Lösung und ein dünner Film entsteht. Die Filmstärke ist von der Drehzahl und der Viskosität des Films abhängig. [3] Das Polymer Cytop liegt bereits in einer 9 %-Lösung vor. Die Proben wurden bei einer Drehzahl von 1000 Umdrehungen/min für 200 s geschleudert. Die resultierenden Filme haben dadurch eine Dicke von etwa $1,3 \mu\text{m}$.

Anschließend müssen die Filme thermisch behandelt werden, um Lösemittelrückstände aus dem Film zu entfernen. Es empfiehlt sich die Filme langsam auszuheizen, damit keine Rauigkeiten durch zu stark ausdampfendes

Lösemittel entstehen.

4 Messergebnisse

4.1 Charakterisierung des Volumenfilms: Einführung einer Grenzschicht

In diesem Kapitel werden die Wellenleiterleckmodenmessungen an Cytopfilmen vorgestellt und ausgewertet. Um die Anzahl der freien Parameter bei der Auswertung zu reduzieren, müssen Brechungsindex und Schichtdicke der einzelnen Schichten charakterisiert werden. Dies erfolgt mit den Reflektivitätsscans am beschriebenen Messaufbau in Kapitel 3.2. Die Bestimmung des Brechungsindex erfolgt über die Messung und Auswertung der Totalreflexion. Mit dem Transfer-Matrix Formalismus kann ein Reflektivitätsspektrum berechnet werden. Im Max-Planck-Institut für Polymerforschung wurde dafür das Programm Winspall entwickelt, mit dem ein simuliertes Spektrum an ein Gemessenes angepasst werden kann. Passen Simulation und Messung bestmöglich überein, können die Schichtparameter ausgelesen werden. Der gemessene Brechungsindex des Koppelprismas beträgt somit $n_{Prisma} = 1,8455$.

4.1.1 Referenzmessungen der Metallschichten

Die optischen Parameter der Chrom- und Goldschicht hängen von der Lage und Form der Oberflächenplasmonenresonanz ab und müssen in Referenzmessungen bestimmt werden. Dazu wird das Reflektivitätsspektrum ausgewertet. In Abb. 18 ist die Referenzmessung (schwarze Quadrate) für eine Chrom- und Goldschicht abgebildet. Durch die theoretische Anpassung (rote Linie) lassen sich die optischen Parameter der Schichten bestimmen. Die Auswertung ist in Tab. 4 gezeigt. n und κ für Chrom wurden aus der Literatur übernommen. [11] Die optischen Parameter der Goldschicht stimmen gut mit dem Literaturwert von $n = 0,2$ und $\kappa = 3,31$ überein. [21] Die Werte bei dünnen Filmen werden jedoch vom Herstellungsprozess stark beeinflusst.

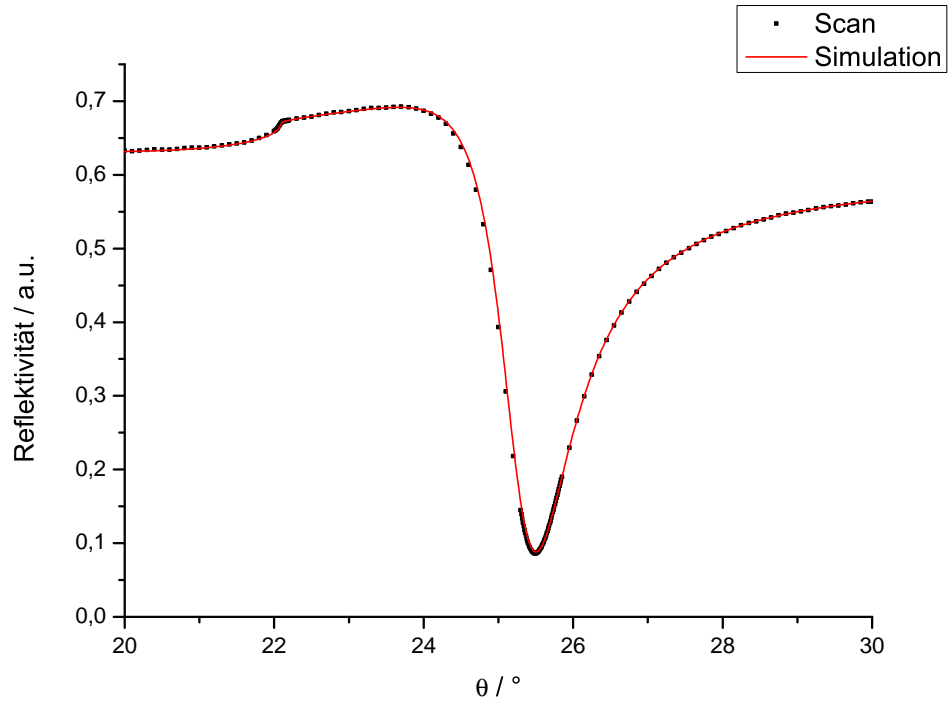


Abb. 18: Reflektivitätsspektrum der Goldprobe zeigt Oberflächenplasmonenresonanz. Anpassen des mit Transfer-Matrix Formalismus simulierten Spektrums liefert optische Parameter für die Probe.

Tab. 4: Parameter aus der Referenzmessung der Goldprobe aus Abb. 18 ermittelt.

Schicht	d (nm)	n	κ
LaSFN9 Prisma	∞	1,8455	0
Chrom	1	3,14	3,32
Gold	57	0,1894	3,4453
Luft	∞	1,0003	0

4.1.2 Cytop an einer Goldgrenzfläche

In Abb. 19 (links) ist die Reflektivität als Funktion des Einfallswinkels an einem Glas/Chrom/Gold/Cytop-Schichtsystem für TM-Polarisation dargestellt. Die Probe wurde nach dem Spin-coaten für drei Stunden bei 110°C ausgeheizt. Bei der Simulation wurde ein Einschichtmodell des Polymers angenommen. Es ist

zu sehen, dass die gemessenen Winkelpositionen der Wellenleitermoden gut mit der Simulation übereinstimmen. Die Volumeneigenschaften des Films lassen sich mit dem Modell gut beschreiben. Die Winkelposition des Oberflächenplasmons weicht jedoch signifikant von der Simulation ab. Die gemessene Resonanz ist bei kleineren Winkeln als die simulierte Resonanz. Die Simulation wurde mit einem Einschichtmodell (siehe Skizze) des Polymers durchgeführt. Die Eindringtiefe des Oberflächenplasmons ist, wie in Kap. 2.3 beschrieben, jedoch nur auf den grenzflächennahen Bereich beschränkt. Deshalb wurde das Modell auf zwei Schichten erweitert. Dies bedeutet, dass eine zusätzliche, grenzflächennahe Schicht in die Simulation miteinbezogen wurde. Die Dicke dieser Grenzschicht ist gleich der Eindringtiefe des Plasmons, welche 220 nm beträgt. Wird der Brechungsindex dieser Schicht angepasst, so lässt sich nahezu unabhängig von den Wellenleitermoden die Winkelposition des Oberflächenplasmons anpassen. Die Simulation für das Zweischichtmodell ist in Abb. 19 rechts abgebildet. Die Winkelpositionen der gemessenen Moden und der Simulation stimmen mit diesem Modell gut überein. Somit ist eine qualitative Auswertung des Schichtsystems mit einem Zweischichtmodell möglich. Die Auswertung mit dem Ein- und Zweischichtmodell des gesamten Systems wird in Tab. 5 verglichen. Beim Zweischichtmodell ist der Brechungsindex an der Grenzfläche demnach geringer als im Volumen: $\Delta n = n_{Grenz} - n_{Volumen} = -5,4 \cdot 10^{-3}$. Im Volumen gibt es keine signifikanten Unterschiede zwischen beiden Modellen. Bei beiden Modellen ist eine geringere Intensität für Winkel kleiner als 40° zu sehen. Eine Oberflächenanalyse an einem Alphastepper zeigt, dass der Polymerfilm im Vergleich zur Gold- und Glas Oberfläche rau ist. Die mittlere Rauheit bei Glas und Gold ist $R_a = 0,4nm$. Die Werte des Polymerfilms liegen je nach Position zwischen 2 und 4 nm. Die Werte wurden über $1000 \mu m$ bei einer Auflagekraft von 2 mg und einer Geschwindigkeit von $50 \mu m/s$ gemessen. Die Moden höherer Ordnung sind sensitiver für die Oberfläche des Films. Eine höhere Rauheit verringert die Koppeffizienz der Moden und erklärt damit die Abweichung zur Simulation.

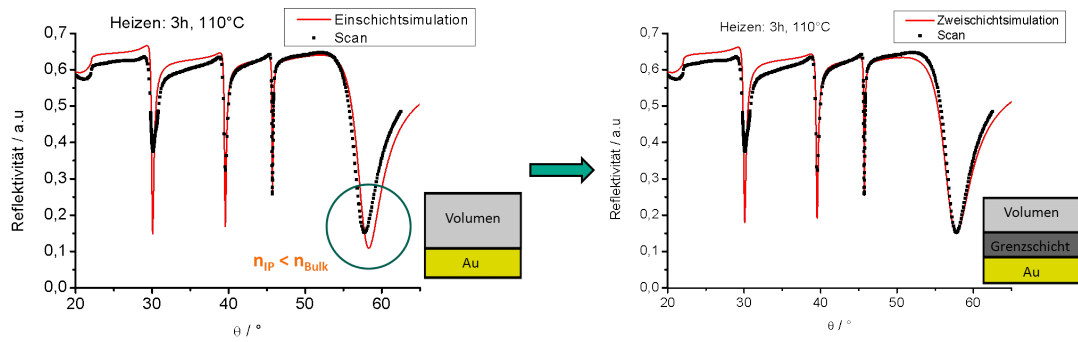


Abb. 19: Links: Reflektivität als Funktion des Einfallswinkels θ für ein Einschichtmodell. Die Winkelposition der Simulation und der Messung für die Wellenleitermoden stimmen überein, die Winkelposition des Oberflächenplasmons weicht ab. Die Resonanzform der höheren Moden ist breiter, weil der Film rau ist. Rechts: Reflektivitätsspektrum für ein Zweischichtmodell. Die Winkelposition für die Wellenleitermoden und das Oberflächenplasmon stimmen überein.

Tab. 5: Gegenüberstellung der Schichtparameter des verwendeten Cytop-Schichtsystems an einer Goldgrenzfläche nach Ausheizen für 3 h bei 110°C für ein Ein- und Zweischichtsystem

Schicht	Einschicht			Zweischicht		
	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ
LaSFN9 Prisma	∞	1,8455	0	∞	1,8455	0
Chrom	1	3,14	3,32	1	3,14	3,32
Gold	57	0,1894	3,4453	57	0,1894	3,4453
Grenzschicht	-	-	-	220	1,3350	0,003
Volumen	1292	1,3404	0,0004	1072	1,3404	0,0003
Stickstoffatmosphäre	∞	1,0003	0	∞	1,0003	0

4.1.3 Cytop an einer Silbergrenzfläche

Als zweites System wird der Polymerfilm an einer Silbergrenzfläche untersucht. Die funktionellen Endgruppen von Cytop können sich mit den OH-Gruppen binden. Da Silber, im Gegensatz zu Gold, an Luft oxidiert, kann von einer anderen Anbindung ausgegangen werden.

Die Referenzmessung des Silberfilms ist in Abb. 20 gezeigt. Die dazugehörigen Parameter, die sich aus der Auswertung ergeben, sind in Tab. 6 gelistet. Die Literaturwerte für Silber liegen bei $n = 0,134$ und $\kappa = 3,980$ und weichen somit ab. [16] Die Werte für die optischen Parameter hängen jedoch stark vom Herstellungsprozess der Schicht ab.

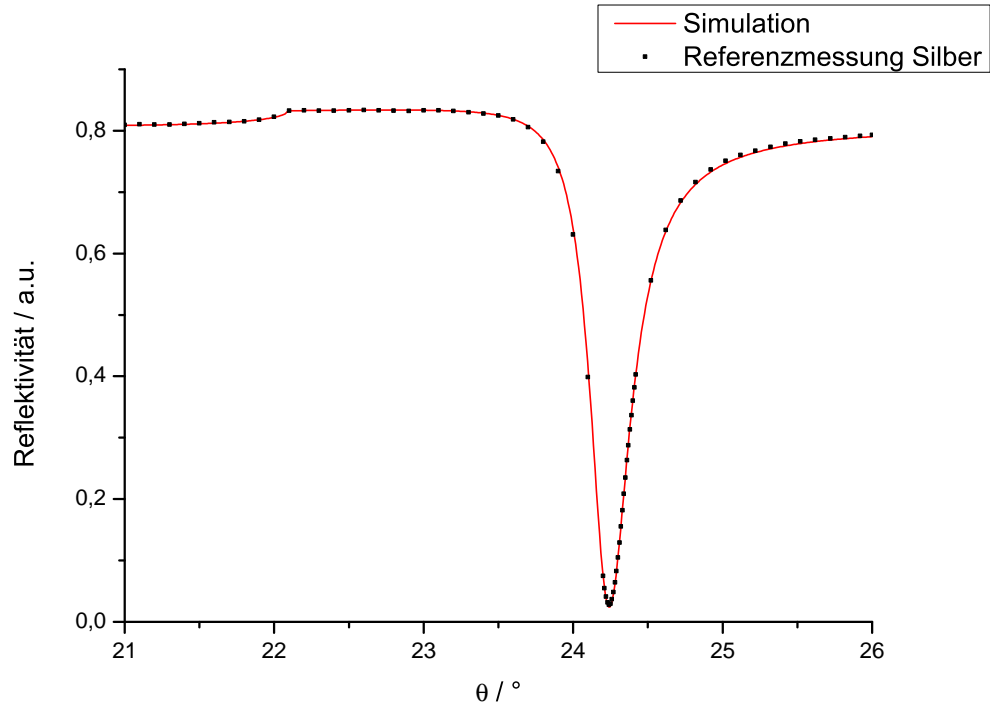


Abb. 20: Reflektivitätsspektrum als Referenzmessung der Silberprobe. Die Auswertung liefert Parameter der Silberschicht (siehe Tab. 6)

Tab. 6: Parameter aus der Referenzmessung der Silberprobe. Werte wurden aus Simulation in Abb. 18 ermittelt.

Schicht	d (nm)	n	κ
LaSFN9 Prisma	∞	1,8455	0
Silber	54	0,0876	4,2396
Luft	∞	1,0003	0

In Abb. 21 ist ein Auszug des Reflektivitätsspektrums einer Glas/Silber/Cytop-Probe zu sehen. Die Probe wurde 3h bei 110°C ausgeheizt. Links ist die Auswertung mit einem Einschichtmodell gezeigt. Die Winkelposition der Wellenleitermoden, hier ist nur die TM1-Mode abgebildet, passt zur Simulation. Das Oberflächenplasmon weicht ab, die Differenz in der Koppelposition ist jedoch kleiner als bei der vorher gezeigten Goldprobe. Rechts in Abb. 21 ist die Auswertung mit dem Zweischichtmodell analog zur Goldprobe abgebildet. Die Eindringtiefe des Plasmons bei einer Silber/Cytop-Grenzfläche ist ebenfalls 220nm. Der Bre-

chungsindex der zusätzlichen Grenzschicht kann angepasst werden, bis Simulation und Messung übereinstimmen. Tab. 7 zeigt nochmals den Vergleich zwischen Ein- und Zweischichtmodell. Im Volumen gibt es keine signifikanten Unterschiede. Der Brechungsindexunterschied zwischen Grenzschicht und Volumen ist kleiner als bei der Goldschicht. Die Brechungsindices der Grenzschicht für Gold- und Silberprobe sind in Tab. 8 gegenübergestellt. Die Fehler sind reine Auswertefehler. Diese werden in Kapitel 4.5 bzw. im Bericht zum Forschungssemester diskutiert. Die Unterschiede zwischen Grenzschicht und Volumen sind demnach signifikant. Der Unterschied zwischen Grenzschicht und Volumen ist bei der Goldprobe etwa um den Faktor vier größer als bei der Silberprobe. Bei beiden ist jedoch der Brechungsindex in der Grenzschicht kleiner als im Volumen.

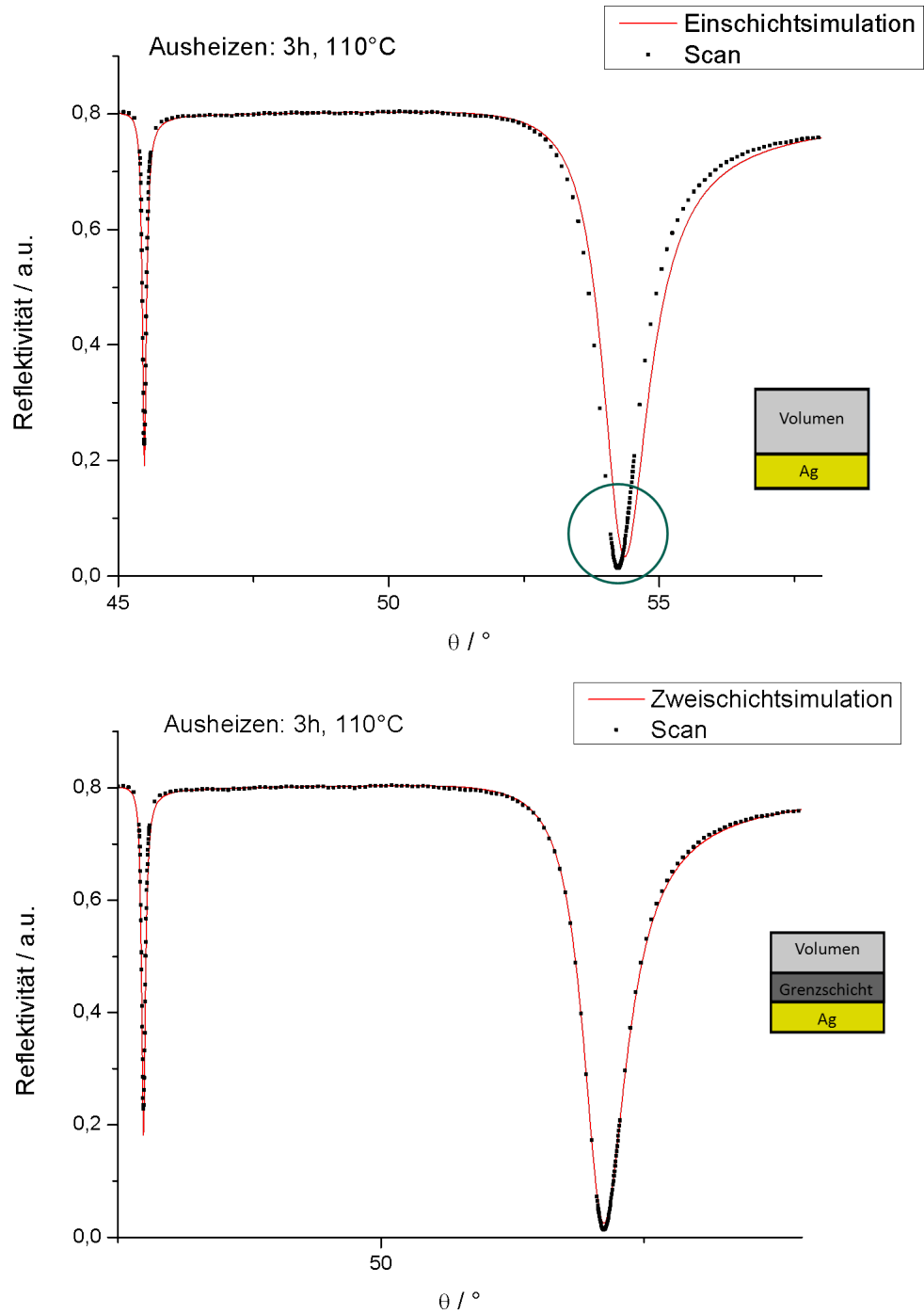


Abb. 21: Oben: Simulation mit Einschichtmodell bei Silberprobe nach 3h ausheizen bei 110°C. Wie bei der Goldgrenzfläche weicht auch hier die Position des Oberflächenplasmons ab. Die Abweichung ist jedoch wesentlich geringer. Unten: Die Einführung einer Grenzschicht liefert gute Übereinstimmung mit gemessenem Spektrum.

Tab. 7: Gegenüberstellung der Schichtparameter des verwendeten Cytoschichtsystems an einer Silbergrenzfläche nach Ausheizen für 3 h bei 110°C für ein Ein- und Zweischichtsystem

Schicht	Einschicht			Zweischicht		
	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ
LaSFN9 Prisma	∞	1,8455	0	∞	1,8455	0
Silber	54	0,0876	4,2396	54	0,0876	4,2396
Grenzschicht	-	-	-	220	1,3399	0
Volumen	1250	1,3413	0,0002	1030	1,34133	0,0002
Stickstoffatmosphäre	∞	1,0003	0	∞	1,0003	0

Tab. 8: Gegenüberstellung der Brechungsindices für das Polymer an einer Gold- und Silbergrenzfläche

Grenzfläche	n_{Grenz}	$n_{Volumen}$	Δn
Gold	$1,3350 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$1,3404 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$-5,4 \cdot 10^{-3}$
Silber	$1,3399 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$1,3413 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$-1,4 \cdot 10^{-3}$

4.2 Einfluss des Ausheizens auf die Grenzschicht

4.2.1 Ausheizen an einer Goldgrenzfläche

Polymerfilme befinden sich direkt nach dem Spin-coaten nicht immer im Gleichgewichtszustand. [5] Es befinden sich z.B. noch Lösemittelrückstände im Film. [17] Der Siedepunkt des Lösemittels CT-solv 180 beträgt 180°C. Deshalb wurden die vorher gezeigten Proben nochmals für 22 Stunden bei 200°C und 1 mbar ausgeheizt. In Abb. 22 ist das Reflektivitätsspektrum der Goldprobe vor (schwarz) und nach (rot) dem erneuten Heizen gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass sich die Wellenleitermoden durch das Ausheizen bei 200°C und 1mbar zu kleineren Winkeln verschieben. Der Film wird optisch dünner. Nach dem Ausheizen bei 110°C waren noch Lösemittelrückstände im Polymerfilm vorhanden. Durch das Heizen oberhalb des Siedepunktes des Lösemittels sind die Lösemittelrückstände verdampft und der Film ist so optisch dünner geworden. Die Modenbreite und die Koppeffizienz der Wellenleitermoden und des Oberflächenplasmons nimmt durch das Ausheizen ab. Die Absorption in der Grenzschicht und im Volumen wird geringer: κ_{Grenz} sinkt von $3 \cdot 10^{-3}$ auf $1 \cdot 10^{-3}$ und $\kappa_{Volumen}$ von $3 \cdot 10^{-4}$ auf $8 \cdot 10^{-5}$. Der Polymerfilm durch das Ausheizen homogener.

Gleichzeitig ist jedoch zu erkennen, dass sich das Oberflächenplasmon zu höheren Winkeln verschiebt. Das Oberflächenplasmon ist aufgrund der Feldverteilung nur von Brechungsindexänderungen in der Grenzschicht abhängig. Eine Verschiebung zu höheren Winkeln ist gleichbedeutend mit einer Erhöhung des Brechungsindex der Grenzschicht. Die quantitative Auswertung des Reflektivitätsspektrums befindet sich in Tab. 9. Aus der Tabelle geht hervor, dass der Brechungsindex in der Grenzschicht nun signifikant höher als im Volumen ist, während der Brechungsindex im Volumen nahezu konstant geblieben ist. Im Vergleich zu Tab. 5 ist zu sehen, dass die Dicke des Films um etwa 70 nm abgenommen hat.

Das Ausheizen beeinflusst demnach nur den Brechungsindex der Grenzschicht, der Brechungsindex im Volumen bleibt unverändert. Der Brechungsindex des Lösemittels CT-solv 180 konnte mit einem Abbe-Refraktometer nicht bestimmt werden. Er muss deshalb kleiner als 1,3 sein und ist damit niedriger als der Brechungsindex von Cytop. Es kann somit sein, dass sich Lösemittelrückstände an der Grenzfläche angesammelt haben, die einen niedrigeren Brechungsindex verursacht haben. Eine Anreicherung von Lösemittel an einer Grenzfläche wurde auch für Toluol an einer Polystyrol/Siliziumgrenzfläche beobachtet. [17] Durch das erneute Heizen konnten diese entfernt werden und der Brechungsindex ist gestiegen. Der Unterschied zwischen Brechungsindex in der Grenzschicht und im Volumen ist nun $\Delta n = +5,7 \cdot 10^{-3}$. Einen Vergleich der Brechungsindices vor und nach dem Ausheizen bei 200°C und 1 mbar gibt Tab. 10.

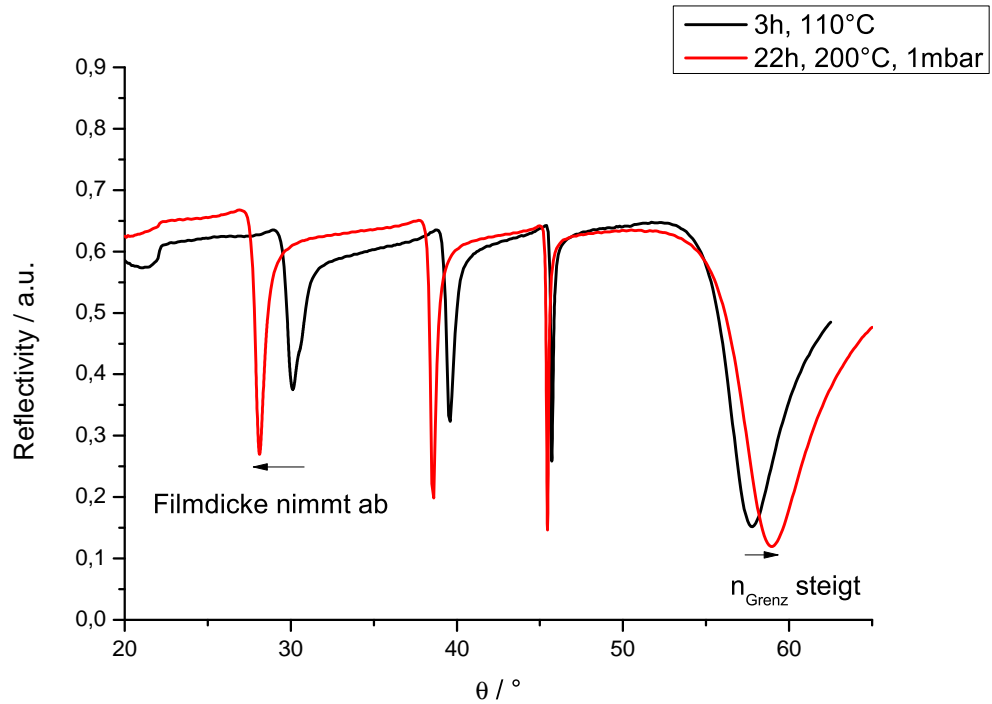


Abb. 22: Reflektivitätsspektren bei Goldgrenzfläche nach 3h Ausheizen bei 110°C und nach 22h bei 200°C und 1mbar. Die Wellenleitermoden verschieben sich zu kleineren Winkeln, Filmdicke nimmt ab. Gleichzeitig verschiebt sich das Oberflächenplasmon zu höheren Winkeln, n_{Grenz} steigt.

Tab. 9: Brechungsindices und Schichtdicken des verwendeten Cytoschichtsystems nach Ausheizen für 22 h bei 200°C und 1 mbar

Schicht	d (nm)	n	κ
LaSFN9 Prisma	∞	1,8455	0
Chrom	1	3,14	3,32
Gold	57	0,1894	3,4453
Grenzschicht	220	1,3462	0,00100
Volumen	997,4	1,3405	0,00008
Stickstoffatmosphäre	∞	1,0003	0

Tab. 10: Vergleich der Brechungsindices vor und nach dem Ausheizen

	n_{Grenz}	$n_{Volumen}$	Δn
110°C	$1,3350 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$1,3404 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$-5,4 \cdot 10^{-3}$
200°C	$1,3462 \pm 3 \cdot 10^{-4}$	$1,3405 \pm 1 \cdot 10^{-4}$	$+5,7 \cdot 10^{-3}$

Um das Ausheizverhalten des Polymerfilms zu untersuchen, wird nach verschiedenen Heizdauern ein Reflektivitätsscan aufgenommen. Der Film muss direkt nach dem Spin-coaten ausgeheizt werden, da große Mengen an Lösemittel im Film vorhanden sind und der Film noch gelartig ist. Die Reflektivitätsspektren sind in Abb. 23 dargestellt. Der Film wurde für 1h, 2h, 3h, 22h und 40h bei 220°C und 1mbar ausgeheizt. In der Abbildung ist zu erkennen, dass die Wellenleitermoden wenig durch das Heizen beeinflusst werden. Lediglich bei der TM3-Mode gibt es erkennbare Abweichungen, was auf Änderung der Filmdicke schließen lässt. Die Position des Oberflächenplasmons ändert sich im Gegensatz dazu signifikant. Das Plasmon verschiebt sich mit steigender Heizdauer zu größeren Winkeln. Die Winkeländerung des Modenminimums als Funktion der Heizdauer in Abb. 24 zeigt, dass die Winkelposition des Minimums sich kaum verändert. Nur die TM3-Mode verschiebt sich um $-0,2^\circ$. Die Winkelposition des Oberflächenplasmons hingegen verschiebt sich um mehr als $0,6^\circ$ und zeigt damit eine signifikante Veränderung. Um das Ausheizverhalten weiter zu untersuchen, ist in Abb. 25 die Auswertung der Spektren als Funktion der Heizdauer dargestellt. Oben links ist die Brechungsindexänderung im Volumen dargestellt, hier gibt es keine eindeutige Tendenz zu sehen. Die Probe wurde zwischen den Messungen aus dem Probenhalter aus- und wieder eingebaut. Deshalb wurden die Messungen an verschiedenen Stellen der Probe durchgeführt. Die Abweichungen des Brechungsindex des Volumens sind deshalb auf Unterschiede innerhalb der Probe zurückzuführen. Der Fehlerintervall wurde deshalb auf $5 \cdot 10^{-4}$ erhöht. Da der Brechungsindex konstant bleibt, scheint es im Volumenfilm keine signifikante Umorientierung der Polymerketten zu geben.

Oben rechts ist die Brechungsindexänderung in der Grenzschicht als Funktion der Heizdauer dargestellt. Der Brechungsindex steigt mit zunehmender Heizdauer an. Normalerweise ist zu erwarten, dass die der Änderung nach einer genügend langen Heizdauer einen Sättigungswert erreicht. Dies ist hier jedoch nicht zu sehen, die Heizdauer ist demnach zu kurz. Bei längerer Heizdauer lassen sich demnach stärkere Grenzschichteffekte erwarten. Der Brechungsindexanstieg bedeutet, dass

sich Polymerketten in der Grenzschicht umorientieren oder sich dichter anlagern. Dieser Prozess läuft jedoch sehr langsam ab. Dieser Vorgang wird in den nachfolgenden Kapiteln weiter untersucht.

In Abb. 25 unten ist die Filmdickenänderung als Funktion der Heizdauer zu sehen. Diese nimmt exponentiell ab und erreicht bereits nach 3h einen stabilen Zustand. Die exponentielle Abnahme deckt sich mit molekulardynamischen Simulationen. [24] Die Abnahme der Dicke ist durch Lösemittel zu erklären, die beim Heizvorgang entfernt werden. Sind alle Rückstände aus dem Film entfernt worden, bleibt die Dicke des Films konstant.

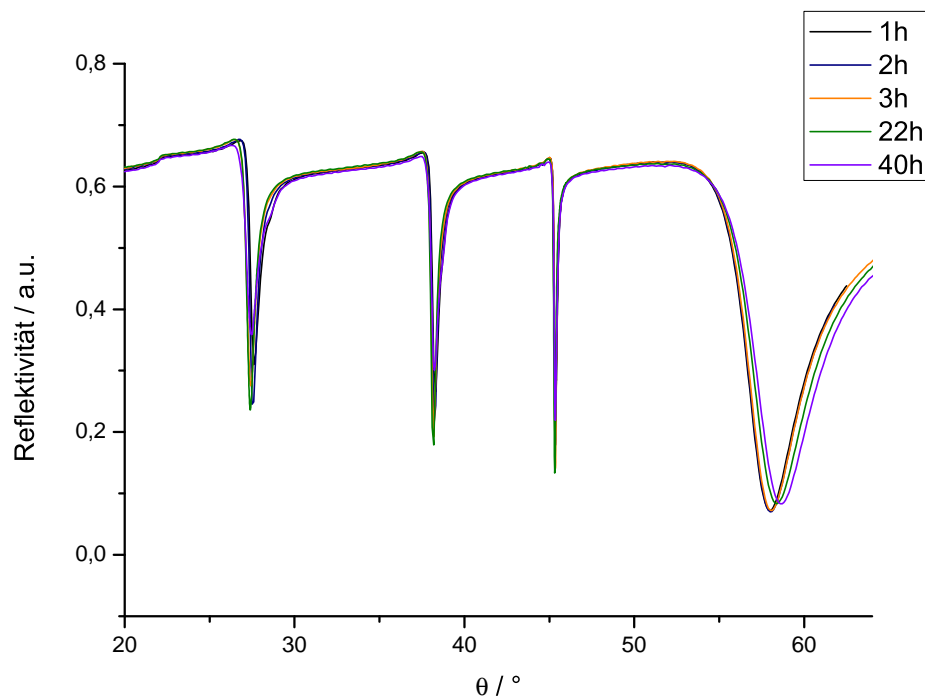


Abb. 23: Die Reflektivitätsspektren nach unterschiedlicher Heizdauer zeigen keine Veränderung im Volumen. Das Oberflächenplasmon wird durch längere Heizdauer zu größeren Winkeln verschoben. Die Ausheizdauer hat einen Einfluss auf die Grenzschichteigenschaften.

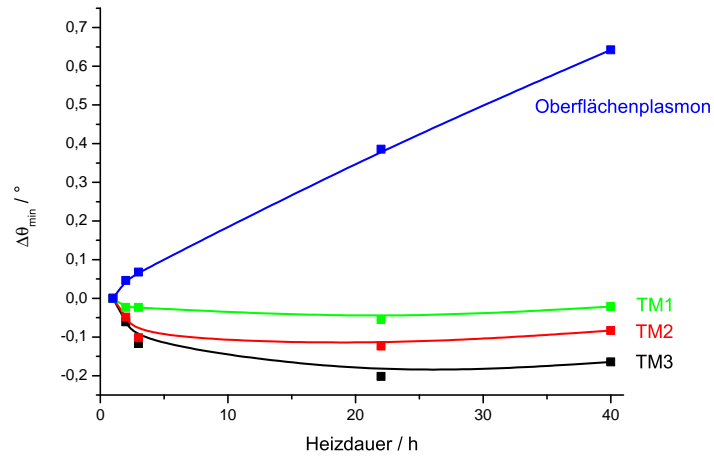


Abb. 24: Die Minimumverschiebung des Oberflächenplasmons zeigt im Vergleich zur TM1-, TM2- und TM3-Mode einen signifikante Verschiebung zu größeren Winkeln von $0,6^\circ$

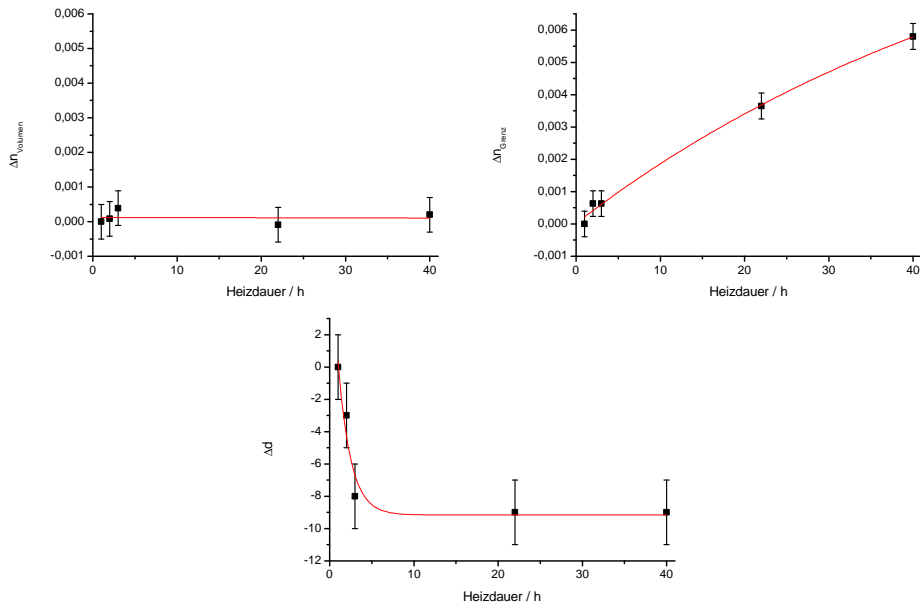


Abb. 25: Die Auswertung der Reflektivitätsspektren aus Abb. 23 zeigt keine Tendenz bei der Brechungsindexänderung im Volumen. Der Brechungsindex in der Grenzschicht steigt signifikant an, aber hat noch keinen Sättigungswert erreicht. Die Schichtdicke erreicht nach 3h einen stabilen Zustand, bei dem alle Lösemittelrückstände entfernt wurden.

Die Auswertung der Grenzflächeneffekte basiert auf der Annahme, dass der Goldfilm beim Ausheizprozess unverändert bleibt. Die Stabilität des Goldfilms wurde

deshalb in einem Referenzexperiment überprüft, in dem ein Goldfilm bei 200°C und 1mbar ausgeheizt wurde. Die Reflektivitätsspektren vor dem Heizprozess und danach werden in Abb. 26 verglichen. Es ist zu sehen, dass sich die Position des Resonanzminimums minimal unterscheiden. Der Winkelunterschied im Minimum beträgt 0,1°. Die Auswertung der Spektren befindet sich in Tab. 11. Die Dicke der Goldschicht bleibt nahezu unverändert. Der Brechungsindex ist nach dem Ausheizen kleiner als vorher. Veränderungen im Brechungsindex beeinflussen hauptsächlich die Koppeffizienz des Plasmonenresonanz. Deshalb ist die Koppeffizienz nach dem Ausheizen besser. Die Absorption der Goldschicht ist bei der Messung nach dem Ausheizen geringer. Die geringere Adsorption verschiebt die Winkelposition des Minimums zu größeren Winkeln. Abweichungen in dieser Größenordnung wurden auch bei Goldproben, die innerhalb eines Aufdampfvorgangs hergestellt wurden, beobachtet. Die ausgewerteten Unterschiede können demnach auch daran liegen, dass verschiedene Stellen auf der Probe untersucht wurden. Die Winkelverschiebung des Oberflächenplasmons nach 40h liegt bei über 0,6° (siehe Abb. 24) und ist demnach signifikant größer als die Verschiebung, die durch den Goldfilm entsteht.

Die Auswirkungen auf das Resonanzminimum für einen 1,2 μm dicken Cytopfilm mit $n=1,34$ wurde in Abb. 27 simuliert. Die schwarze Linie zeigt die Simulation für die Goldschicht ohne Ausheizen, die rote Linie zeigt die Simulation für die Goldschicht nach dem Ausheizen. Das Resonanzminimum verschiebt sich um 0,2°. Um den Einfluss der veränderten Goldschicht auf die bisherige Auswertung zu untersuchen, werden die Werte der Goldschicht konstant gelassen. Die vorhandene Winkelabweichung wird durch eine 220 nm dicke Grenzschicht angepasst. Die Auswertung der Grenzschicht liefert einen Brechungsindex der um $1,6 \cdot 10^{-3}$ größer ist. Die beobachteten Brechungsindexänderungen liegen jedoch bei etwa $6 \cdot 10^{-3}$ und sind somit größer. Das Ausheizen beeinflusst den Goldfilm nicht signifikant. Dadurch, dass die Messungen an unterschiedlichen Stellen der Proben durchgeführt werden, können die optischen Parameter der Goldschicht abweichen. Die Effekte, die beim Ausheizen stattfinden, sind jedoch größer.

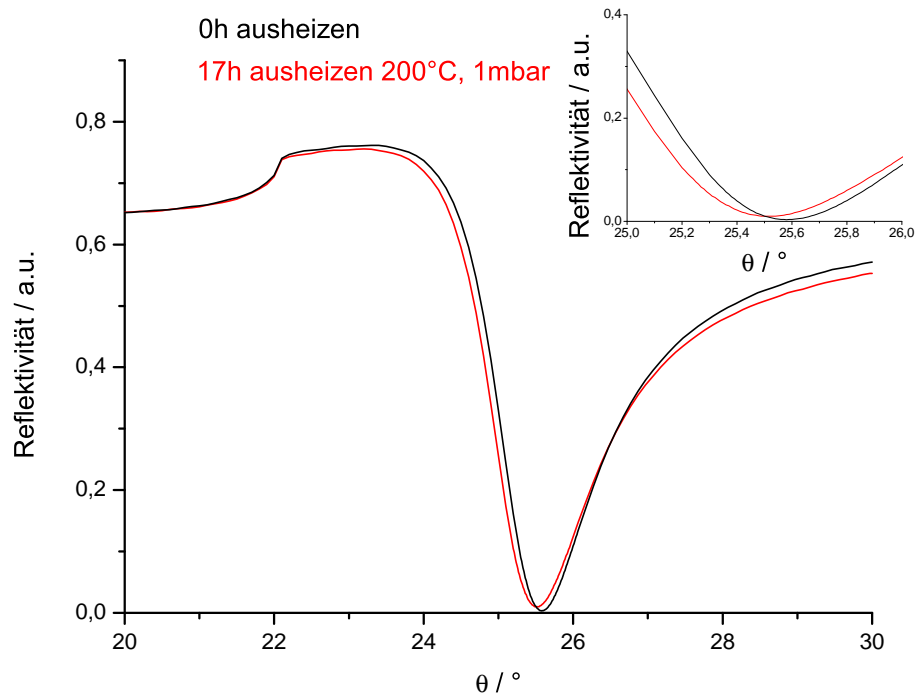


Abb. 26: Der Vergleich zwischen Spektrum vor dem Ausheizen (schwarz) und nach dem Ausheizen (rot) zeigt Unterschied im Resonanzminimum von $0,1^\circ$

Tab. 11: Vergleich der optischen Parameter der Goldschicht vor und nach dem Ausheizen

Schicht	d (nm)	0h			17h		
		n	κ	d (nm)	n	κ	
LaSFN9 Prisma	∞	1,8455	0	∞	1,8455	0	
Chrom	0,57	3,14	3,32	0,61	3,14	3,32	
Gold	47,45	0,2225	3,4879	47,01	0,1908	3,4601	
Luft	∞	1,0003	0	∞	1,0003	0	

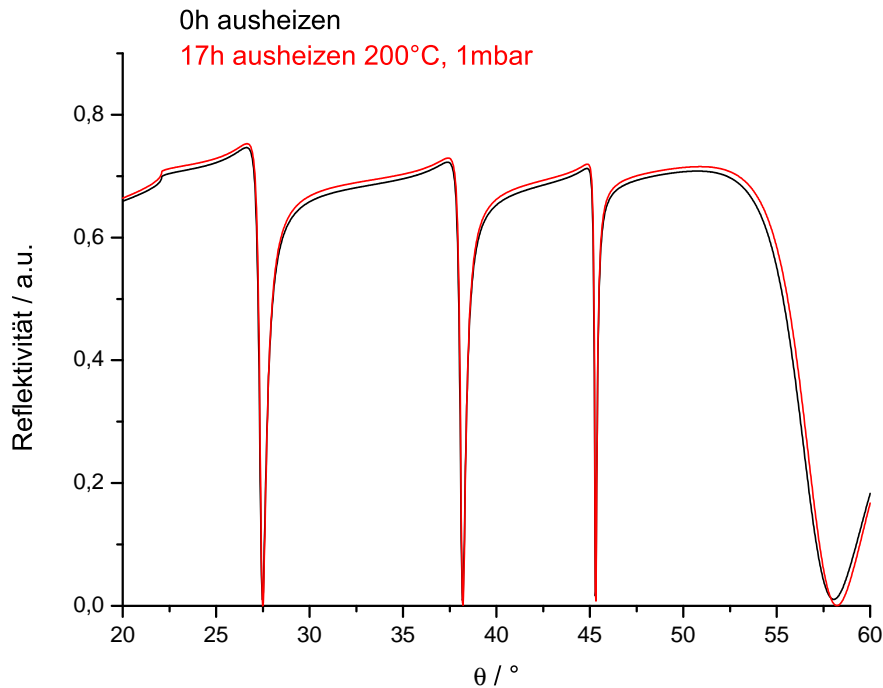


Abb. 27: Das Winkelspektrum mit einem simulierten Polymerfilm mit einer Dicke von $1,2 \mu\text{m}$ und einem Brechungsindex von $1,34$ zeigt einen Unterschied in der Plasmonenresonanz von $0,2^\circ$. Der Brechungsindex einer simulierten Grenzschicht erhöht sich so um $1,6 \cdot 10^{-3}$

4.2.2 Ausheizen an einer Silbergrenzfläche

Abb. 28 zeigt jeweils eine Messung einer Silberprobe nach dem Ausheizen für 3h bei 110°C (schwarz) und nach dem Ausheizen für 22h bei 200°C und 1mbar (rot). Dabei handelt es sich um zwei verschiedene Proben, die jedoch mit den gleichen Parametern in einer Charge hergestellt worden sind. Die Auswertung der Probe bei 200°C und 1mbar befindet sich in Abb. 12.

In den Reflektivitätsspektren sind die gleichen Effekte wie bei der Goldprobe zu beobachten. Die Wellenleitermoden verschieben sich zu niedrigeren Winkeln, was auf einen dünneren Film hindeutet. Das Oberflächenplasmon wird zu größeren Winkeln verschoben. Im Gegensatz zu der Probe mit Goldgrenzfläche verbreitern sich die Moden und die Oberflächenplasmonenresonanz und die Koppeffizienz wird schwächer. Die Auswertung zeigt, dass der Brechungsindex an der Grenzfläche wesentlich höher ist als im Volumen. Die Veränderung in der Koppeffizienz lässt jedoch vermuten, dass der Silberfilm nicht stabil ist. Bei Versuchen, die Messung zu reproduzieren, sind die Silberfilme beim Ausheizen trüb geworden. Die Verschlechterung in der Koppeffizienz wurde dabei noch stärker. Problematisch

dabei ist, dass die Auswertung der Grenzschicht auf einem stabilen Silberfilm beruht. Die beobachteten Effekte könnten deshalb auf einer Veränderung des Silberfilms und nicht auf einer Veränderung der Grenzschicht beruhen.

Die Silberproben werden deshalb bei der weiteren Auswertung nicht berücksichtigt.

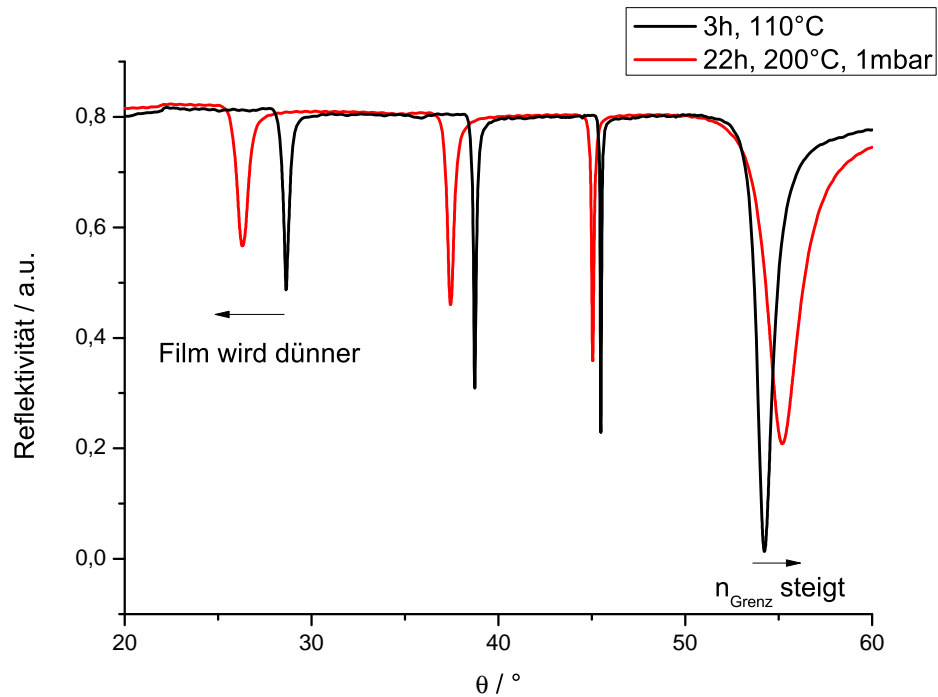


Abb. 28: Reflektivitätsspektren bei einer Silbergrenzfläche nach 3h Ausheizen bei 110°C und nach 22h bei 200°C und 1mbar. Die Wellenleitermoden verschieben sich zu kleineren Winkeln, die Filmdicke nimmt ab. Gleichzeitig verschiebt sich die Oberflächenplasmonenresonanz zu höheren Winkeln, n_{Grenz} steigt. Die Moden verbreitern sich und die Koppeffizienz nimmt im Gegensatz zur Goldprobe ab.

Tab. 12: Brechungsindices und Schichtdicken des verwendeten Silber-Cytop-Schichtsystems nach Ausheizen für 38 h bei 200°C und 1 mbar. Auswertung mit einem Zweischichtmodell

Schicht	d (nm)	n	κ
LaSFN9 Prisma	∞	1,8455	0
Silber	55	0,0878	4,2525
Grenzschicht	220	1,351	0,0028
Volumen	949	1,34012	0,0003
Stickstoffatmosphäre	∞	1,0003	0

4.3 Untersuchung der Anisotropie der Grenzschicht

In den vorigen Kapiteln konnte festgestellt werden, dass sich der Brechungsindex in der Grenzschicht durch das Ausheizen der Probe verändert. Der Brechungsindex in der Grenzschicht veränderte sich von einem niedrigerem zu einem höheren Wert im Vergleich zum Volumenfilm. Der niedrigere Brechungsindex an der Grenzschicht kann über Lösemittelrückstände im Film, die einen niedrigeren Brechungsindex als das Polymer haben, erklärt werden. Laut Gl. 28 hängt der Brechungsindex von der Dichte und der Polarisierbarkeit des Polymers ab. Wie in Kapitel 2.5 besprochen, sind Polymere entlang ihren Achsen unterschiedlich polarisierbar. Eine Orientierung der Ketten in der Grenzschicht hätte einen anderen Brechungsindex als im unorientierten Volumen zur Folge. Die Kettenorientierung lässt sich durch Messungen mit TM- und TE-polarisiertem Licht untersuchen. In Abb. 29 ist jeweils ein Scan des Polymerfilms an einer Goldgrenzfläche aus den vorangegangenen Kapiteln, die für insgesamt 40h bei 200°C und 1mbar ausgeheizt wurde, für TM- (links) und TE-polarisiertes Licht (rechts) gezeigt. Wie bereits erwähnt, muss bei TM-Polarisation ein Zweischichtmodell verwendet werden, bei dem der Brechungsindex in der Grenzschicht höher ist als im Volumen. Bei TE-Polarisation ist die Anregung des grenzschichtsensitiven Oberflächenplasmons nicht möglich. Deshalb wurde in erster Annahme die Grenzschicht aus der TM-Auswertung übernommen. Eine Übereinstimmung aller TE-Moden ist mit diesem Modell nicht möglich. Die bestmögliche Übereinstimmung zwischen Simulation und Messung ist vorhanden, wenn der Brechungsindex der Grenzschicht gleich dem Brechungsindex des Volumens ist. Daraus folgt, dass sich der Brechungsindex der Grenzschicht für TM-polarisiertes Licht von dem

für TE-polarisiertes Licht unterscheidet. Die Grenzschicht ist somit anisotrop. Die Auswertung beider Reflektivitätsspektren ist in Tab. 13 gelistet. Die Abweichung des Brechungsindex in der Grenzschicht liegt bei $9 \cdot 10^{-3}$. Zusätzlich zum Brechungsindex unterscheidet sich die Absorption um eine Größenordnung. Im Volumen gibt es dagegen keine Anisotropie. Die Parameter stimmen nahezu überein.

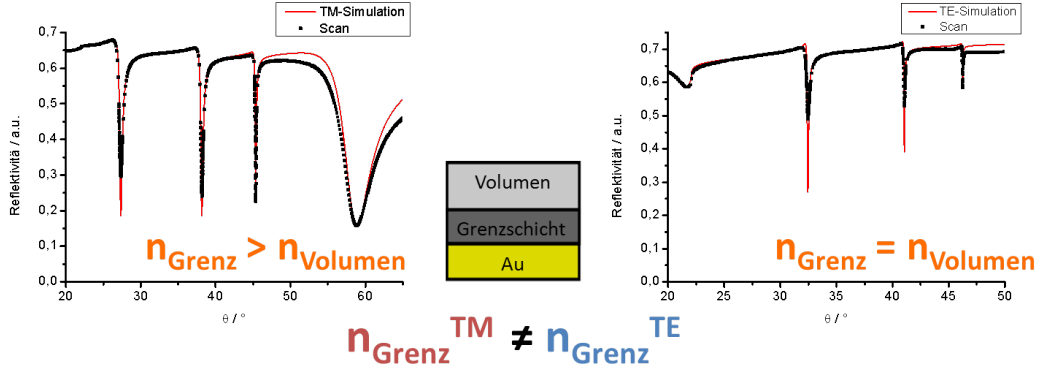


Abb. 29: Die Auswertung für TM- und TE-polarisiertes Licht liefert unterschiedliche Brechungsindizes für die Grenzschicht an einer Goldgrenzfläche. Die Grenzschicht ist somit anisotrop.

Tab. 13: Auswertung für TM- und TE-polarisiertes Licht

Schicht	TM-Polarisation			TE-Polarisation		
	d (nm)	n	κ	d (nm)	n	κ
LaSFN9 Prisma	∞	1,8455	0	∞	1,8455	0
Chrom	1	3,14	3,32	1	3,14	3,32
Gold	55	0,173	3,547	55	0,173	3,547
Grenzschicht	220	1,3496	0,0013	220	1,3406	0,0003
Volumen	975	1,3406	0,0002	978	1,3406	0,0003
Stickstoffatmosphäre	∞	1,0003	0	∞	1,0003	0

Da bei TE-polarisiertem Licht kein Oberflächenplasmon angeregt werden kann, kann der Brechungsindex in der Grenzschicht nicht direkt analysiert werden. Es ist jedoch möglich, den Bereich, in dem der Brechungsindex liegen muss, einzugrenzen. Dazu wird der Brechungsindex in der Grenzschicht so lange erhöht, bzw. erniedrigt, bis Simulation und Messung eindeutig nicht mehr übereinstimmen. Der so ermittelte Brechungsindexintervall liegt bei:

$$1,3376 < n_{Grenz}^{TE} < 1,3436 \quad (41)$$

Der Unterschied zwischen n_{Grenz}^{TE} und n_{Grenz}^{TM} ist somit signifikant und es gilt:

$$n_{Grenz}^{TE} \neq n_{Grenz}^{TM} \quad (42)$$

Um die Anisotropie weiter zu charakterisieren ist die Betrachtung der Feldkomponenten nötig. TE-polarisiertes Licht besitzt nur eine E-Feldkomponente in y-Richtung. Diese ist parallel zur Goldgrenzfläche. Analog zu Kapitel 2.5 liefert TE-polarisiertes Licht direkt n_y :

$$n_y = n_{Grenz}^{TE} \quad (43)$$

Es kann angenommen werden, dass die Ketten in keiner Vorzugsrichtung parallel zur Goldgrenzfläche liegen, d. h. sie sind in x- und y-Richtung zufällig verteilt. Daraus folgt, dass der Brechungsindex in x- und y-Richtung gleich sein muss:

$$n_x = n_y = n_{Grenz}^{TE} \quad (44)$$

Somit bleibt nur n_z , um die Anisotropie zu charakterisieren. Dazu kann in Wispall eine anisotrope Grenzschicht eingeführt werden, um das TM-Reflektivitätsspektrum auszuwerten. Werden die vorigen Gleichungen bei der Auswertung benutzt, hängt die Position des Oberflächenplasmons nur noch von n_z ab. Somit kann der Brechungsindex in drei Raumrichtungen gefittet werden. Der gemittelte Brechungsindex der Grenzschicht ergibt sich aus Gl. 27. Die Auswertung der Grenzschicht nach diesem Schema befindet sich in Tab. 14. Daraus geht hervor, dass der gemittelte Brechungsindex der Grenzschicht höher ist als der Volumenbrechungsindex. Somit muss die Dichte in der Grenzschicht höher sein.

Tab. 14: Anisotroper Brechungsindex der Grenzschicht

n_x	n_x	n_x	n_{Grenz}
1,3406	1,3406	1,3511	1,3441

Eine mögliche Erklärung für diese Anisotropie ist die funktionelle Endgruppe des Polymers. Diese ist so funktionalisiert, dass sie mit Metallen und Gläsern

eine Bindung eingehen kann (siehe Kapitel 3.4). An der Goldoberfläche befinden sich jedoch keine OH-Gruppen, mit der sich die Endgruppe verbinden kann. Cytop wirkt jedoch abstoßend gegenüber allen gängigen Lösemitteln. So kann es sein, dass auch die Endgruppe vom Polymer abgestoßen wird und sich an der Grenzfläche anlagert. Wird über der Glasübergangstemperatur geheizt, sind die Polymerketten beweglich. Die Endgruppen nahe der Goldgrenzfläche können sich so umorientieren, dass sie sich an der Goldgrenzfläche anlagern. Dabei bildet sich eine geordnete und dicht gepackte Grenzschicht aus. Da dabei hohe Temperaturen (90°C über der Glasübergangstemperatur) und lange Zeiten benötigt werden, scheint das Polymer unbeweglich und steif zu sein. Es ist möglich, dass sich die Polymerketten parallel zur Goldgrenzfläche anlagern. Dies wurde in [22] beobachtet. In diesem Fall adsorbieren beide Endgruppen an der Grenzfläche. Es kann jedoch auch sein, dass nur eine Endgruppe an der Grenzfläche adsorbiert. Eine Orientierung senkrecht zur Grenzfläche wäre die Folge. Daten zur Polarisierbarkeit entlang oder quer zur Kette sind von Cytop nicht vorhanden. Deshalb lässt sich keines der Modelle ausschließen.

Die Adsorption des Polymers an der Grenzfläche ist stark. Der Polymerfilm konnte durch lagern im Lösemittel CT-solv 180 und Ultraschallbehandlung nicht heruntergelöst werden.

4.4 Simulation der Polymerdichte in der Grenzschicht als Funktion der Grenzschichtdicke

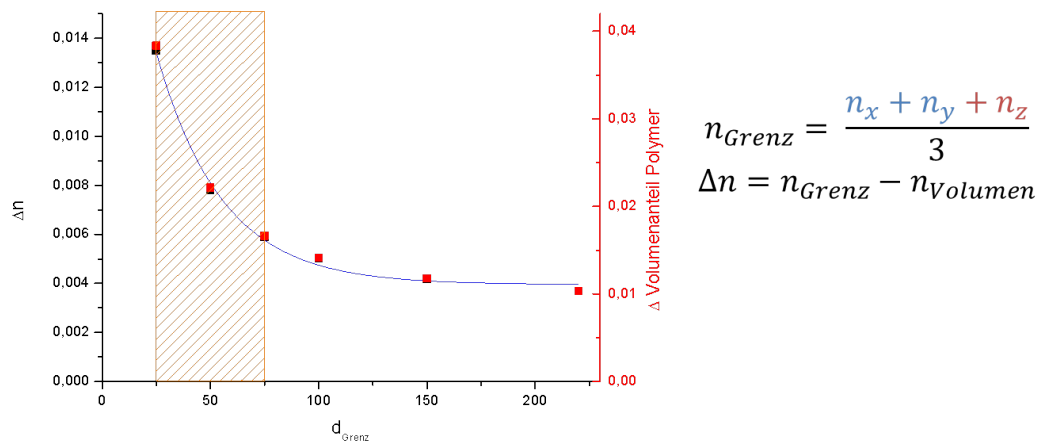
Die bisherige Auswertung der Grenzschicht wurde für eine Dicke von 220 nm, die der Eindringtiefe des Oberflächenplasmons in den Polymerfilm entspricht, durchgeführt. Laut Horn liegt der Einfluss der Grenzfläche durch den Pinning-Effekt bei dem dreifachen Gyrationradius. [10]. Der Gyrationradius ist ein Maß für die Ausdehnung des Moleküls im Raum. Der Gyrationradius wird in der Regel durch statische und dynamische Lichtstreuung gemessen. Diese wurden von der Arbeitsgruppe Polymeranalytik innerhalb des Max-Planck-Instituts für Polymerforschung durchgeführt. Bei der dynamischen Lichtstreuung wurde für die Viskosität des Lösemittels CT-solv 180 der Wert von Wasser eingesetzt. Eine große Abweichung von diesem Wert kann den Wert für den Gyrationradius beeinflussen. Bei der dynamischen Lichtstreuung wurden mit 25 nm und 250 nm zwei Radien bestimmt. Der Gyrationradius von 250 nm wird hier vernachlässigt, weil es sich wahrscheinlich um eine Aggregatbildung handelt. Bei der statischen Lichtstreuung wurde ein Gyrationradius von 27 nm ermittelt. Für die Simulation wird ein Gyrationradius von 25 nm angenommen. Der entsprechende Bereich,

in dem sich die Grenzschicht auswirkt, liegt zwischen 25 und 75 nm. In Abb. 30 ist der Unterschied zwischen dem Brechungsindex in der Grenzschicht und im Volumen für Grenzschichtdicken (schwarz) zwischen 25 und 220 nm gezeigt. Der Brechungsindex in der Grenzschicht wurde nach Gl. 27 berechnet. Je dünner die Grenzschicht ist, desto stärker ist der Brechungsindexunterschied. Der Grenzschichteffekt ist somit stärker, wenn die Schicht dünner ist. Im orangefarbenen Kasten ist der Bereich der erwarteten Grenzschicht markiert. Demnach liegt der erwartete Brechungsindexunterschied zwischen 0,006 und 0,014.

Unter Anwendung der Effektiv Medium Theorie ist es möglich, das Verhältnis des Volumenanteils zwischen Volumenfilm und Grenzschicht zu berechnen. Gl. 30 liefert den Volumenanteil in der Grenzschicht. Dabei ist n_H der Brechungsindex im Volumen, n der Brechungsindex in der Grenzschicht, n_b der Brechungsindex von Luft und f_b der Volumenanteil an Luft in der Grenzschicht. Der Volumenfilm wird somit als Trägermedium angesehen und die Grenzschicht als ein Gemisch aus Luft und Polymer. Der erhöhte Brechungsindex in der Grenzschicht lässt darauf schließen, dass in der Grenzschicht weniger Luft vorhanden sein und damit der Volumenanteil an Polymer höher sein muss. Der Volumenanteil an Polymer kann über

$$f_b + f_{Polymer} = 1 \quad (45)$$

berechnet werden. Der Volumenanteil in Abhängigkeit der Grenzschichtdicke ist in Abb. 30 rot dargestellt. Hier ist ein analoges Verhalten zum Brechungsindexunterschied erkennbar. Je dünner die Grenzschicht ist, desto höher ist die Dichte des Polymers in der Grenzfläche. Aus dem Inset geht hervor, dass der erhöhte Volumenanteil für den erwarteten Bereich zwischen 0,015 und 0,04 liegt. Die Dichte in der Grenzschicht ist somit höher als im Volumen.



$$n_{Grenz} = \frac{n_x + n_y + n_z}{3}$$

$$\Delta n = n_{Grenz} - n_{Volumen}$$

Abb. 30: Simulation des Brechungsindexunterschieds zwischen Grenzschicht und Volumen (schwarz) und des Volumenanteils des Polymers im Vergleich zum Volumenfilm (rot) als Funktion der Dicke der Grenzschicht. Die Effekte werden stärker, je dünner die Grenzschicht wird.

4.5 Diskussion der Fehler

Die Fehler der durchgeführten Experimente können in Auswertefehler, zufällige und systematische Fehler unterteilt werden. Die Auswertefehler sind von der jeweiligen Probe abhängig. Werden die optischen Parameter so lange erhöht, bis Messung und Simulation eindeutig nicht mehr übereinstimmen, kann der Fehlerintervall bei der Auswertung (Winspall) ermittelt werden. Die Fehlerabschätzung des Polymerfilms für eine typische Glas/Chrom/Gold/Cytop-Probe ist: $\Delta d = \pm 2nm$, $\Delta n_{Volumen} = \pm 1 \cdot 10^{-4}$ und $\Delta n_{Grenz} = 3 \cdot 10^{-4}$.

Die wichtigste zufällige Fehlerquelle ist die Justageunsicherheit. Die Probe lässt sich durch den Rückreflex des Laserstrahls an einer Blende bis auf $\pm 0,02^\circ$ genau justieren. Eine Abweichung von $+0,02^\circ$ führt bei der Auswertung in Winspall zu einem Fehler im Brechungsindex von $2 \cdot 10^{-4}$ und in der Dicke von 0,6 nm.

Messungen, bei der die Probe aus- und wieder eingebaut wird, finden an unterschiedlichen Stellen der Probe statt. Inhomogene Proben, z.B. inhomogene Metall- und Polymerfilmdicke, beeinflussen somit die Auswertung. Weitere zufällige Fehler sind eine instabile Laser- oder Chopperfrequenz. Diese können jedoch gegenüber der Justageunsicherheit vernachlässigt werden.

Im Messaufbau sind systematische Messfehler vorhanden. Der Prismenwinkel kann vom angegebenen Wert abweichen oder der Brechungsindex vom Glassubstrat kann von dem des Prismas abweichen. Diese systematischen Fehler beeinflussen die Absolutwerte, fallen aber bei der Betrachtung der relativen Veränderungen

nicht ins Gewicht.

Die betrachteten Unterschiede zwischen Volumen und Grenzschicht liegen im Bereich von $5 \cdot 10^{-3}$ oder größer und liegen damit außerhalb des Fehlerintervalls.

4.6 Filmdynamik bei Diffusion von Toluol

Wie bereits diskutiert wurde, ist die Polymerdichte in der Grenzschicht höher als im Volumen. Ein dichter Polymerfilm bedeutet, dass das freie Volumen im Film geringer ist. Es können sich weniger diffundierende Gasmoleküle einlagern. Der Brechungsindexunterschied im Sättigungszustand der Diffusion (siehe Gl. 40) hängt demnach von der Dichte ab. Abb. 31 zeigt die Reflektivitätsspektren unter Stickstoffatmosphäre (schwarz) und im Sättigungszustand der Diffusion von 0,3 % Toluol gelöst in 99,7 % Stickstoff. Durch die zusätzlichen Gasmoleküle innerhalb des Film steigt der Brechungsindex und die Winkelposition der Moden verschiebt sich zu größeren Winkeln. Dabei ist zu sehen, dass sich Wellenleitermoden und das Oberflächenplasmon verschieben. Die Auswertung des Polymerfilms vor und im Sättigungszustand der Diffusion ist in Tab. 15 gegenübergestellt. Die Brechungsindices in der Grenzschicht und im Volumen steigen beide um einen ähnlichen Betrag. Der Unterschied ist in der Grenzschicht mit $4,1 \cdot 10^{-3}$ etwas größer als im Volumen mit $3 \cdot 10^{-3}$. Dies würde für eine geringere Dichte in der Grenzschicht sprechen, weil sich dort mehr Gasmoleküle einlagern können. Die Effekte sind scheinbar nicht stark genug, um sie mit dieser Methode zu detektieren.

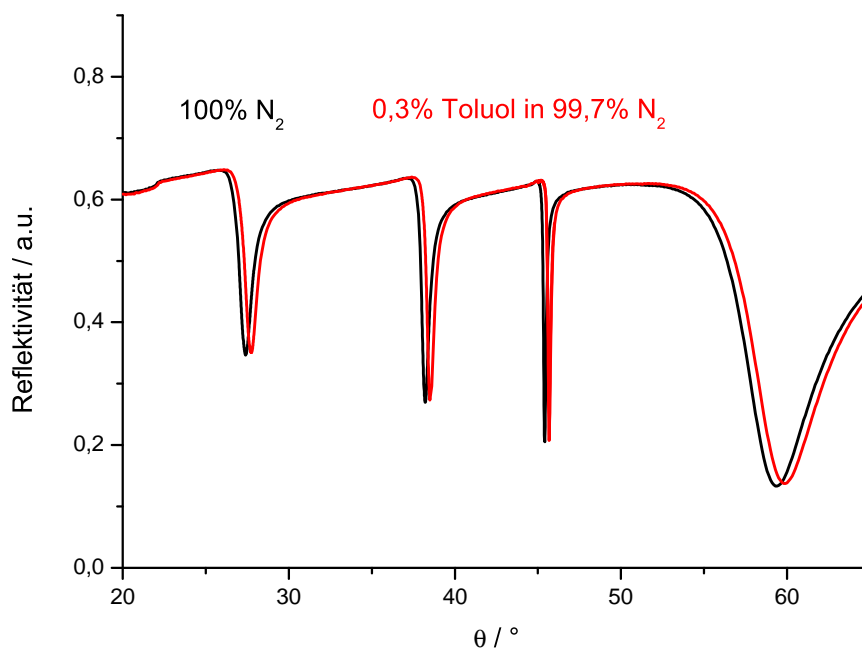


Abb. 31: Die Reflektivitätspektren in reiner Stickstoffatmosphäre (schwarz) und einem Gemisch aus 0,3 % Toluol und 99,7 % Stickstoff zeigt die Winkelverschiebung aller Moden, einschließlich Oberflächenplasmon, zu größeren Winkeln.

Tab. 15: Der Brechungsindices in der Grenzschicht und im Volumen vor und im Sättigungszustand der Diffusion zeigen keine Unterschiede zwischen den Änderungen in der Grenzschicht und im Volumen.

	0 % Toluol	0,3 % Toluol	Δn
n_{Grenz}	1,3556	1,3597	$4,1 \cdot 10^{-3}$
$n_{Volumen}$	1,3414	1,3444	$3 \cdot 10^{-3}$

Diffundiert Gas in einen Polymerfilm, hängt der Diffusionskoeffizient direkt von der Dichte des Polymerfilms ab. [26] Ein dichter Polymerfilm hat demnach einen geringeren Diffusionskoeffizienten zur Folge. Der Diffusionskoeffizient bestimmt die Zeit, bis die Sättigungskonzentration im Film erreicht ist. Mit der Methode der Minimumsverfolgung lässt sich mit der TM1-Mode die Dynamik im Volumen und mit dem Oberflächenplasmon die Dynamik der Grenzschicht charakterisieren. Dichteunterschiede sollten somit zu unterschiedlichen Kinetiken führen.

Der zeitliche Verlauf der Diffusion ist in Abb. 32 für die TM1-Mode (schwarz) und das Oberflächenplasmon (rot) gezeigt. Die Winkeländerung des Minimums wurde dabei auf die maximale Winkelverschiebung normiert. Bei $t=0$ s wurde der Polymerfilm einer Atmosphäre von 0,3 % Toluol in 99,7 % Stickstoff ausgesetzt. Die Abbildung zeigt einen unterschiedlichen Verlauf von TM1-Mode und Oberflächenplasmon. Die TM1-Mode ist sensitiv für Gasmoleküle direkt an der Oberfläche des Polymerfilms und reagiert bei Beginn der Diffusion. Die Feldverteilung des Oberflächenplasmons ist auf die Grenzschicht beschränkt und reagiert erst, wenn Moleküle bis in die Grenzschicht diffundiert sind. Aus diesem Zeitversatz zwischen TM1-Mode und Oberflächenplasmon, der etwa 500 s beträgt, kann grob der Diffusionskoeffizient überschlagen werden. Die Feldverteilung des Oberflächenplasmons aus Abb. 5 zeigt, dass Änderungen ab einem Abstand zur Grenzfläche von 500 nm detektiert werden können. Somit diffundieren die Gasmoleküle bei einem 1,2 μm dicken Polymerfilm 700 nm durch den Film, bis sie von dem Oberflächenplasmon detektiert werden. Aus der Kinetik geht hervor, dass dieser Vorgang etwa 500 s dauert. Der Diffusionskoeffizient lässt sich aus der in einer bestimmten Zeit zurückgelegten Wegstrecke ermitteln und ist für diese Überschlagsrechnung $D_{Tol,Cytop} = 9,8 \cdot 10^{-12} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Der Diffusionskoeffizient, der von Podgorsek bei der Diffusion von Toluol in TeflonAF 1600 ermittelt wurde, liegt bei $D_{Tol,TeflonAF} = 2,4 \cdot 10^{-10} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}$. Da Teflon AF eine höhere Gaspermeabilität hat, ist der Diffusionskoeffizient für Cytop um eine Größenordnung größer. Der Permeationskoeffizient für Sauerstoff in Teflon AF 1600 liegt bei 340 Barrer (Quelle: Datenblatt Teflon AF, www.dupont.com). Im Vergleich dazu ist der Permeationskoeffizient von Sauerstoff in Cytop mit 1,94 Barrer wesentlich geringer. Die Überschlagsrechnung, die einen langsameren Diffusionskoeffizienten ergab, erscheint somit sinnvoll.

Die zeitlichen Verläufe in Abb. 32 von TM1-Mode und Oberflächenplasmon unterscheiden sich. Die TM1-Mode hat ihren Sättigungswert nach 6000 s erreicht, während das Oberflächenplasmon den Sättigungswert erst nach 15000 s erreicht. Die Diffusion in der Grenzschicht ist somit langsamer. Dies deutet auf eine höhere Dichte in der Grenzschicht hin. Die Messungen müssen jedoch noch reproduziert werden, um Messfehler auszuschließen.

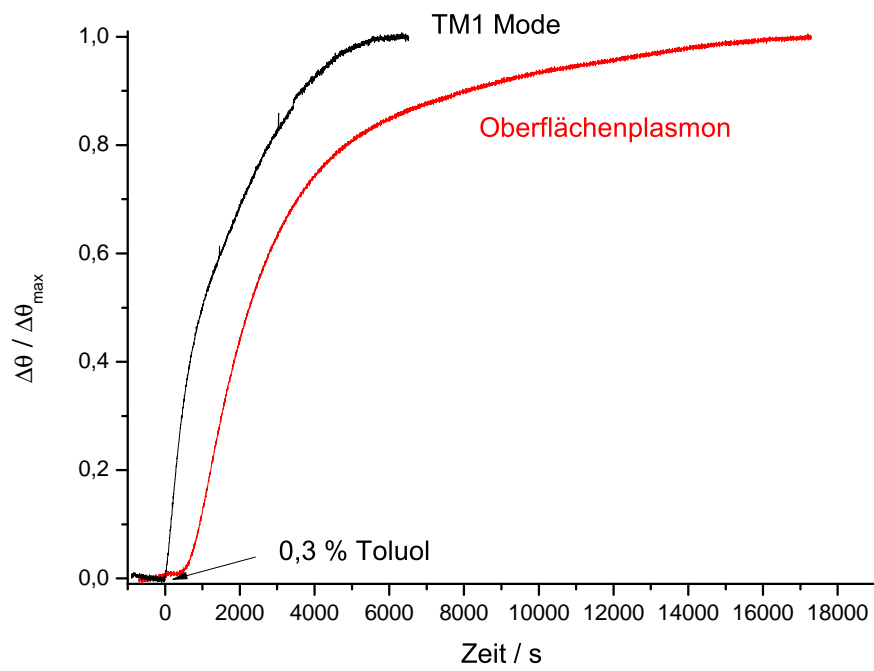


Abb. 32: Der Diffusionsverlauf von 0,3 % Toluol in den Cytoplastfilm für die TM1-Mode und das Oberflächenplasmon zeigt unterschiedlichen Verlauf. Das Oberflächenplasmon reagiert später als die TM1-Mode. Das Oberflächenplasmon erreicht den Sättigungswert wesentlich später als die TM1-Mode.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden etwa $1 \mu\text{m}$ dicke Fluoropolymerfilme in einem Glas/Chrom/Gold/Polymer-System untersucht. Durch die Kombination von Wellenleiterleckmodenspektroskopie und Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie in Kretschmann-Konfiguration konnten die Volumen- und Grenzflächeneigenschaften an einer Probe untersucht werden. Bei der Auswertung der Polymerfilme wurde eine Grenzschicht für den Bereich nahe der Grenzfläche eingeführt, die der Eindringtiefe des Oberflächenplasmons entspricht.

Um verschiedene Anbindungsprozesse an der Grenzfläche zu untersuchen, wurden Messungen an einer Gold- und Silbergrenzfläche durchgeführt. Bei beiden Grenzflächen ist der Brechungsindex in der Grenzschicht nach dem Ausheizen für 3h bei 110°C kleiner als im Volumen. Bei der Silbergrenzfläche ist der Unterschied jedoch kleiner. Erst, wenn die Polymerfilme mit einer Temperatur höher als der Siedepunkt des Lösemittels ausgeheizt wurden, konnten Lösemittelrückstände in der Grenzschicht entfernt werden. Nach dem Spin-coaten lagern sich demnach Lösemittelrückstände an der Metallgrenzfläche an. Der Brechungsindex in der Grenzschicht ist nach dem Ausheizen höher als im Volumen. Der Brechungsindex im Volumen bleibt konstant im Gegensatz zur Grenzfläche. Im Volumen finden keine Umorientierungsprozesse statt. Die Dicke des Films nimmt beim Heizvorgang exponentiell ab und erreicht nach 3h einen konstanten Wert. Die Silberfilme waren beim Ausheizvorgang nicht stabil und konnten deshalb nicht ausgewertet werden.

Eine optische Anisotropie in der Grenzschicht konnte durch Messungen mit TM- und TE-polarisiertem Licht untersucht werden. Der Brechungsindex senkrecht zur Goldgrenzfläche ist in der Grenzschicht höher als der Brechungsindex parallel zur Grenzfläche. Eine Orientierung parallel oder senkrecht zur Grenzfläche ist möglich. Der gemittelte Brechungsindex in der Grenzschicht ist höher als im Volumen. Daraus folgt eine höhere Polymerdichte in der Grenzschicht, was auf eine geordnete dicht gepackte Adsorption schließen lässt.

Diffusionsmessungen von Toluol in Stickstoffatmosphäre in den Polymerfilm konnten durchgeführt werden. Die Brechungsindexänderungen im Sättigungszustand der Diffusion in der Grenzschicht und im Volumen unterscheiden sich nicht und geben keine Rückschlüsse auf eine erhöhte Dichte in der Grenzschicht. Der zeitliche Verlauf der TM1-Mode und dem Oberflächenplasmon unterscheidet sich. Das Oberflächenplasmon reagiert erst nach einem zeitlichen Versatz auf die Diffusion. Aus diesem Versatz konnte ein Diffusionskoeffizient von

$D_{Toluol,Cytop} = 9,8 \cdot 10^{-12} \frac{cm^2}{s}$ überschlagen werden. Die Sättigungskonzentration in der Grenzschicht wird später erreicht als im Volumen, was auf eine erhöhte Dichte in der Grenzschicht hinweist. Die Diffusionsmessungen müssen noch reproduziert werden.

Literatur

- [1] AGCChemicals. Amorphous polymer cytop (katalog), 2009.
- [2] M. Aubouy. Organization of polymers at interfaces. *Physical Review E*, 56(3):3370–3377, 1997. Part B Xy130 Times Cited:23 Cited References Count:45.
- [3] D. E. Bornside, C. W. Macosko, and L. E. Scriven. Spin coating - one-dimensional model. *Journal of Applied Physics*, 66(11):5185–5193, 1989. Cc229 Times Cited:102 Cited References Count:22.
- [4] J Brandrup, EH Immergut, and EA Grulke. *Polymer Handbook*. Wiley-Interscience, fourth edition edition, 1999.
- [5] A Brulet, F Boue, A Menelle, and JP Cotton. Conformation of polystyrene chain in ultrathin films obtained by spin coating. *Macromolecules*, 33:997–1001, 2000.
- [6] TC Choy. *Effective Medium Theory Principles and Applications*. International Series of Monographs on Physics. Oxford Science Publications, 1999.
- [7] PG de Gennes. Polymers at an interface; a simplified view. *Advances in Colloid and Interface Science*, 27(3-4), 1987.
- [8] G. Evmenenko, S. W. Dugan, J. Kmetko, and P. Dutta. Molecular ordering in thin liquid films of polydimethylsiloxanes. *Langmuir*, 17(13):4021–4024, 2001. 445LY Times Cited:24 Cited References Count:22.
- [9] J. A. Forrest, K. DalnokiVeress, and J. R. Dutcher. Interface and chain confinement effects on the glass transition temperature of thin polymer films. *Physical Review E*, 56(5):5705–5716, 1997. Part b Yh168 Times Cited:459 Cited References Count:40.
- [10] R. G. Horn, S. J. Hirz, G. Hadziioannou, C. W. Frank, and J. M. Catala. A reevaluation of forces measured across thin polymer-films - nonequilibrium and pinning effects. *Journal of Chemical Physics*, 90(11):6767–6774, 1989. ISI Document Delivery No.: U6884 Times Cited: 99 Cited Reference Count: 35 Amer inst physics Woodbury.
- [11] P.B. Johnson and R.W. Christy. Optical constants of transition metals: Ti, v, cr, mn, fe, co, ni, and pd. *Phys. Rev. B*, 9:5056–5070, 1974.

- [12] C Kasperek. Evaneszenter sensor zur grenzflaechenanalyse und diffusionsmessungen in polymern. 2012.
- [13] W. Knoll. Interfaces and thin films as seen by bound electromagnetic waves. *Annual Review of Physical Chemistry*, 49:569–638, 1998. 130VP Times Cited:505 Cited References Count:79.
- [14] U. Langbein. Optik evaneszenter felder. 2010.
- [15] M. Micoulaut. The slope equations: A universal relationship between local structure and glass transition temperature. *European Physical Journal B*, 1(3):277–294, 1998. Zj579 Times Cited:33 Cited References Count:106.
- [16] E.D. Palik. *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press.
- [17] J. Perlich, V. Korstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, and P. Muller-Buschbaum. Solvent content in thin spin-coated polystyrene homopolymer films. *Macromolecules*, 42(1):337–344, 2009. 391VV Times Cited:29 Cited References Count:63.
- [18] Robert Philip Podgorsek. *Diffusionsinduzierte Brechungsindexänderungen in Polymerfilmen als Funktionsprinzip optischer Chemosensoren*. PhD thesis, 1999.
- [19] H. Raether. *Surface Plasmons on Smooth and Rough Surfaces and on Gratings*. Springer, 1988.
- [20] J. C. Seferis and R. J. Samuels. Coupling of optical and mechanical-properties in crystalline polymers. *Polymer Engineering and Science*, 19(14):975–994, 1979. Hv950 Times Cited:59 Cited References Count:38.
- [21] L.G. Shulz. The optical constants of silver, gold, copper and aluminum. 1) the absorption coefficient k and 2) the index of refraction n . *J. Opt. Soc. Am.*, 44:357–362 and 362–368.
- [22] G. X. Sun, M. Kappl, T. Pakula, K. Kremer, and H. J. Butt. Equilibrium interaction of solid surfaces across a polymer melt. *Langmuir*, 20(19):8030–8034, 2004. 853SF Times Cited:15 Cited References Count:44.
- [23] WJ Tomlinson and EA Chandross. Organic photochemical refractive-index image recording systems. *Advanves in Photochemnistry*, 12:81, 1980.

- [24] M. Tsigie and G.M. Grest. Molecular dynamics study of the evaporation process in polymer films. *Macromolecules*, 37:2004, 2004.
- [25] P Yeh. *Optical Waves in Layered Media*. Wiley Interscience, 2005.
- [26] X. Zheng, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, Y. Strzhemechny, S. A. Schwarz, B. B. Sauer, and M. Rubinstein. Long-range effects on polymer diffusion induced by a bounding interface. *Physical Review Letters*, 79(2):241–244, 1997. Xk293 Times Cited:161 Cited References Count:30.

Anhang

- Auszug aus dem Datenblatt von Cytop, AGC Chemicals [1]
- Tabellarischer Lebenslauf

Danksagung

Ich möchte mich bei Herrn Prof. Uwe Langbein für die Betreuung und Unterstützung bei meiner Master-Arbeit bedanken.

Für die freundliche und intensive Zusammenarbeit im Max-Planck-Institut für Polymerforschung danke ich meinem Korreferenten Bernhard Menges.

Ich danke Christine Rosenauer und Anja Kröger-Brinkmann von der Service-Gruppe Polymer-Analytik für die Messungen der Lichtstreuung.

Charlotte Mears, Gabi Herrmann, Andreas Müller, Michael Strasser und Markus Plum danke ich für die freundliche Zusammenarbeit im Max-Planck-Institut für Polymerforschung.

Ich danke Tobias Baum für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich danke meinen Eltern, die mir mit ihrer Unterstützung mein Studium ermöglichten.