



Technische Universität München
Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt
Lehrstuhl für Lebensmittelverpackungstechnik

Analytische und numerische Berechnungen zur Barrierewirkung von Mehrschichtstrukturen

Oliver Miesbauer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

genehmigten Dissertation.

Vorsitzende: Prof. Dr.sc. Natalie Germann
Prüfer der Dissertation: 1. Prof. Dr. rer. nat. Horst-Christian Langowski
2. Prof. Dr.-Ing. Heiko Briesen

Die Dissertation wurde am 23.03.2017 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung und Umwelt am 11.07.2017 angenommen.

Kurzfassung

Die Permeation durch Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten wurde auf der Grundlage theoretischer Modelle untersucht. Eine hohe stationäre Barriereleistung wird durch eine sehr niedrige Dicke der polymeren Zwischenschichten erzielt. Dagegen führt die Vergrößerung der Schichtdicken sowie des Verhältnisses zwischen den Löslichkeitskoeffizienten der Materialien zu einer längeren Verzögerungszeit. Untersucht wurden auch die Wechselwirkungen zwischen Defekten sowie die Einflüsse gefüllter Defekte und einer durchlässigen anorganischen Matrix.

Abstract

Based on theoretical models the permeation through structures of alternating inorganic and polymeric layers was studied. A high stationary barrier performance is reached by a very low thickness of the polymeric intermediate layers. In contrast, an extended lag time is the consequence of increasing the layer thicknesses and the ratio between the solubility coefficients of the materials. Furthermore, the interaction between defects and the influence of filled defects and a permeable inorganic matrix were studied.

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand in den Jahren 2011 bis 2017 im Rahmen meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Fraunhofer-Institut für Verfahrenstechnik und Verpackung IVV in Freising.

Ich bedanke mich besonders bei Herrn Prof. Dr. Horst-Christian Langowski von der Technischen Universität München für seinen Vorschlag zu diesem interessanten und aktuellen Thema sowie für seine fachliche Betreuung und konstruktive Kritik, die für meine Arbeit sehr hilfreich waren.

Ebenso bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Heiko Briesen von der TU München für die Übernahme des Koreferats und bei Frau Prof. Dr. Natalie Germann von der TU München für die Übernahme des Prüfungsvorsitzes.

Herzlich bedanke ich mich bei Herrn Dr. Klaus Noller und Frau Dr. Cornelia Stramm vom Fraunhofer IVV für die Möglichkeit, diese Dissertation in der Abteilung Materialentwicklung anzufertigen und die dafür notwendige Zeit nutzen zu können.

Mein besonderer Dank gilt Frau Dr. Esra Küçükpinar, Sandra Kiese und Dr. Marion Schmidt für die fachliche und organisatorische Unterstützung und das jederzeit angenehme Arbeitsklima. Ausdrücklich erwähnen möchte ich Frau Sandra Kiese, bei der ich mich zusätzlich für ihre Unterstützung beim Textsatzsystem LaTeX und für das Korrekturlesen bedanke.

Wertvolle Ideen erhielt ich bei vielen wissenschaftlichen Diskussionen in jederzeit angenehmer Atmosphäre mit den Damen und Herren Dr. Esra Küçükpinar, Sandra Kiese, Dr. Marion Schmidt, Sven Sänglerlaub, Dr.-Ing. Kajetan Müller, Dr. Matthias Reinelt, Dr. Klaus Noller, Dr. John Fahlteich, Wolfgang Lohwasser und Prof. Dr. Horst-Christian Langowski.

Außerdem bedanke ich mich bei meinen Kolleginnen und Kollegen Astrid Pant, Verena Jost, Martina Lindner, Markus Schmid, Stanislav Dribinskiy, Ferdinand Rueß, vielen weiteren MitarbeiterInnen am Institut sowie den von mir betreuten Bachelor- und MasterstudentInnen, die mir hilfreiche Tipps gaben und mir einen Teil der Projektarbeit abgenommen haben, damit ich ausreichend Zeit für meine Dissertation nutzen konnte. Bei Herrn Christian

Reischl und Herrn Christoph Nophut bedanke ich mich für die Installation der wissenschaftlichen Software.

Herzlich bedanke ich mich bei meinen Eltern Christa und Edwin für ihre Unterstützung in vielen Angelegenheiten.

Freising, im Februar 2017

Oliver Miesbauer

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	IX
Tabellenverzeichnis	XV
Symbol- und Abkürzungsverzeichnis	XVII
1 Einleitung	1
1.1 Flexible Elektronik	2
1.2 Vakuumisolationspaneele	6
1.3 Barrierekonzepte	8
1.4 Zielsetzung und Inhalt der Arbeit	12
2 Grundlagen	21
2.1 Sorption	21
2.1.1 Sorptionsisothermen und Henry'sches Gesetz	22
2.1.2 Verteilungsgesetze	25
2.2 Diffusion	26
2.2.1 Kontinuitätsgleichung	26
2.2.2 Die Fick'schen Gesetze der Diffusion	27
2.2.3 Diffusion gelöster Substanzen	29
2.2.4 Diffusion und chemische Reaktion	30
2.3 Mathematische Betrachtung der Diffusionsgleichung	31
2.3.1 Mathematische Klassifikation der Gleichungen	31
2.3.2 Anfangs- und Randbedingungen	32
2.3.3 Analytische Lösbarkeit der Gleichungen	33
2.3.4 Eigenschaften der harmonischen Funktionen	35
2.4 Sorption und Diffusion in Festkörpern	36
2.4.1 Anorganische Materialien	36

2.4.2	Polymere	38
2.4.2.1	Struktur und Morphologie von Polymeren	38
2.4.2.2	Sorption gas- und dampfförmiger Substanzen in Polymeren	39
2.4.2.3	Diffusionsmechanismen in Polymeren	40
2.4.3	Lösungs-Diffusions-Modell	42
2.5	Barrierschichten	44
2.5.1	Übersicht über Barrierematerialien und Beschichtungsverfahren	44
2.5.2	Barriereigenschaften anorganischer und polymerer Schichten	45
2.5.3	Struktur und Morphologie anorganischer Schichten	50
2.5.4	Transportmechanismen in anorganischen Schichten	52
2.6	Mehrschichtstrukturen	58
2.6.1	Kombinierte anorganische und polymere Schichten	58
2.6.2	Strukturen alternierender Barrierschichten	60
2.7	Modelle für die Permeation durch Barrierschichten und Mehrschichtstrukturen	63
2.7.1	Vom molekularen Modell zum Kontinuumsmodell	64
2.7.2	Heterogene und quasihomogene Schichten und Strukturen	66
2.7.3	Effektive Transportkoeffizienten	67
2.7.4	Modelle polymerer und anorganischer Schichten	69
2.7.5	Anfangs-, Rand- und Grenzflächenbedingungen	73
2.7.6	Stationäre und instationäre Permeation, Verzögerungszeit und Halbwertszeit	76
2.8	Literaturübersicht zum Idealen-Laminat-Modell	79
2.8.1	Analytische Lösung der instationären Diffusionsgleichung	81
2.8.2	Asymptotisches Verhalten der instationären Permeation	82
2.8.3	Numerische Lösung der instationären Diffusionsgleichung	85
2.8.4	Analytische und numerische Lösung von Reaktions-Diffusionsgleichungen	86
2.8.5	Permeation durch Materialien mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten	87
2.9	Literaturübersicht zum Geometrischen-Defekt-Modell	88
2.9.1	Stationäre Permeation durch kombinierte anorganische und polymere Schichten: Analytische Ergebnisse	90
2.9.2	Stationäre Permeation durch kombinierte anorganische und polymere Schichten: Numerische Ergebnisse	95

2.9.3	Stationäre Permeation durch Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten	97
2.9.4	Instationäre Permeation im Geometrischen-Defekt-Modell	100
3	Methoden	101
3.1	Finite-Volumen-Methode	102
3.2	Methode der finiten Elemente	105
3.3	Übersicht über die genutzte Software	106
4	Modellierung	109
4.1	Modelle für Mehrschichtstrukturen	109
4.2	Defektstrukturen	111
4.3	Modellierung des Stofftransports	112
4.4	Symmetrie	114
4.5	Normierung	118
4.6	Verifikation der numerischen Ergebnisse	122
5	Ergebnisse und Diskussion: Instationäre Permeation im Idealen-Laminat- Modell	125
5.1	Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen	126
5.1.1	Mehrschichtstrukturen: Zwei Schichttypen	126
5.1.2	Einfluss der normierten Schichtparameter	130
5.1.3	Einfluss der Reihenfolge der Schichten	138
5.1.4	Mehrschichtstrukturen: Zwei Schichtmaterialien	143
5.2	Numerische Ergebnisse	149
5.2.1	Die Struktur AP	149
5.2.2	Die Struktur APA	157
5.2.3	Die Struktur A_1PA_2	162
5.2.4	Die Struktur APAPA	164
5.3	Quasistationäre Permeation durch Mehrschichtstrukturen	166
5.3.1	Die Struktur A_1PA_2	166
5.3.2	Strukturen alternierender Schichten	170
5.3.3	Folgerungen für die Anwendung	177
5.4	Permeation durch Strukturen mit reaktiven Materialien	178
6	Ergebnisse und Diskussion: Permeation im Geometrischen-Defekt-Modell	183
6.1	Stationäre Permeation durch die Struktur AP	184

6.1.1	Leere Defekte in undurchlässiger anorganischer Matrix	184
6.1.1.1	Einzelner kreisförmiger Defekt	186
6.1.1.2	Mehrere kreisförmige Defekte	190
6.1.1.3	Risse unendlicher Länge	193
6.1.2	Gefüllte Defekte in undurchlässiger anorganischer Matrix	196
6.1.3	Defekte in durchlässiger anorganischer Matrix	200
6.2	Stationäre Permeation durch die Struktur APA	208
6.2.1	Einzelne Defekte	209
6.2.2	Periodisch verteilte Defekte	214
6.2.3	Folgerungen für die Anwendung	217
6.3	Theoretische Diskussion der Wechselwirkung zwischen Defekten bei stationärer Permeation	217
6.4	Instationäre Permeation durch die Strukturen AP und APA	225
6.4.1	Die Struktur AP mit undurchlässiger anorganischer Matrix	225
6.4.2	Die Struktur AP mit durchlässiger anorganischer Matrix	233
6.4.3	Die Struktur APA	236
6.4.3.1	Numerische Ergebnisse	236
6.4.3.2	Quasistationäre Permeation	245
6.4.3.3	Folgerungen für die Anwendung	247
6.5	Permeation durch Strukturen alternierender Schichten	248
6.5.1	Stationäre Permeation	248
6.5.2	Quasistationäre Permeation	251
6.5.3	Folgerungen für die Anwendung	257
7	Schlussfolgerungen	259
7.1	Überblick über die theoretischen Ergebnisse	259
7.2	Folgerungen für den Aufbau von Mehrschichtfolien mit optimaler Barrierewirkung	265
8	Zusammenfassung	273
	Literaturverzeichnis	I
A	Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen: Vereinfachung der allgemeinen Lösung	XXIX
B	Verzögerungszeit von Strukturen alternierender Schichten	XXXI

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Polymer-Fulleren-Solarzelle und der organischen Leuchtdiode	3
1.2	Wärmetransport in Vakuumisulationspaneelen	7
2.1	Sorptionsisothermen	24
2.2	Stoffmengenerhaltung bei der Diffusion	26
2.3	Lösungs-Diffusions-Modell	42
2.4	Defekte und Risse in anorganischen Schichten	47
2.5	Durchlässigkeit anorganisch beschichteter Polymersubstrate in Abhängigkeit der Schichtdicke	48
2.6	Rissbildung in anorganischen Schichten und deren Delamination vom Polymersubstrat unter mechanischer Zug- bzw. Druckbelastung	49
2.7	Wachstumsdefekt in anorganischer Schicht	51
2.8	Strukturen reaktiv gesputterter Oxidschichten auf PET	51
2.9	Transportmechanismen in Defekten anorganischer Schichten	52
2.10	Makrodefekte, Mikrodefekte und Netzwerkdefekte in anorganischen Schichten	55
2.11	Synergieeffekt zwischen anorganischen Schichten und Hybridpolymeren . . .	60
2.12	Unterbrechung des Defektwachstums in Mehrschichtstrukturen	61
2.13	<i>Tortuous-Path-Effekt</i>	61
2.14	Modelle für die Permeation durch anorganisch beschichtete Polymersubstrate	70
2.15	Grenzflächenbedingungen an Phasengrenzflächen	74
2.16	Fluss durch einen quadratischen Bereich innerhalb einer quasihomogenen Schicht	76
2.17	Zeitabhängige Konzentrationsverteilung innerhalb einer homogenen Schicht .	77
2.18	Zeitabhängige Flussdichte und permeierte Stoffmenge an einer Randfläche einer homogenen Schicht	78
2.19	Mehrschichtstruktur im Idealen-Laminat-Modell	79
2.20	Die Strukturen AP und APA im Geometrischen-Defekt-Modell	89

3.1	Finite-Volumen-Methode	102
3.2	Tetraedergitter für die Strukturen AP und APA	107
4.1	3- und 2-dimensionales Modell für die Permeation durch die Struktur APA .	114
4.2	Approximation der unendlich ausgedehnten Struktur AP durch einen be- schränkten Ausschnitt	115
4.3	Die Strukturen AP und APA mit periodisch verteilten Defekten	116
4.4	Invarianz der stationären Flussdichte unter der Vertauschung der Randwerte	117
4.5	Symmetrische Struktur im Geometrischen-Defekt-Modell	118
4.6	Stationäre Partialdruckverteilung innerhalb der Strukturen P_1AP_2 und P_1AP_2A , berechnet mit der Finite-Volumen-Methode	124
5.1	Schematische Darstellung spezieller Mehrschichtstrukturen, die aus den Schicht- typen A und P aufgebaut sind	130
5.2	Verzögerungszeit und Permeationswiderstand der Strukturen AP und APA in Abhängigkeit von h_P/h_A	132
5.3	Verzögerungszeit und Permeationswiderstand der Strukturen AP und APA in Abhängigkeit von D_P/D_A	134
5.4	Verzögerungszeit und Permeationswiderstand der Strukturen AP und APA in Abhängigkeit von S_P/S_A	136
5.5	Verzögerungszeit unterschiedlicher Strukturen mit $N_A = N_P \gg 1$ in Abhängigkeit von S_P/S_A	139
5.6	Zum Beweis von Satz 3	141
5.7	Verzögerungszeit von A_1PA_2 in Abhängigkeit von h_{A_1}/H_A	144
5.8	Verzögerungszeit von $A_1PA_2PA_3$ in Abhängigkeit von h_{A_2}/H_A	145
5.9	Zum Beweis von Satz 4	148
5.10	Zeitabhängige Flussdichte an beiden Randflächen der Strukturen AP und PA	150
5.11	Zeitabhängige Flussdichte an der Randfläche der Strukturen AP und PA in Abhängigkeit von D_P/D_A und S_P/S_A	151
5.12	Zeitabhängige Partialdruckverteilung innerhalb der Struktur AP	153
5.13	Zeitabhängige Partialdruckverteilung innerhalb der Struktur PA: normierter Partialdruck p/p_0 in Abhängigkeit von tD_A/h_A^2 und x/h_A . Die P-Schicht be- findet sich im Intervall $x/h_A \in [0, 1]$, die A-Schicht im Intervall $x/h_A \in [1, 2]$.	156
5.14	Zeitabhängige Flussdichte an der Randfläche der Struktur APA in Abhängigkeit von D_P/D_A und S_P/S_A	158
5.15	Zeitabhängige Partialdruckverteilung innerhalb der Struktur APA	160

5.16	Zeitabhängige Flussdichte an der Randfläche der Struktur A_1PA_2 in Abhängigkeit von h_{A_1}/H_A	163
5.17	Zeitabhängige Partialdruckverteilung innerhalb der Struktur APAPA	165
5.18	Partialdrücke und Flussdichten bei quasistationärer Permeation durch die Struktur A_1PA_2 sowie durch Strukturen alternierender Schichten im Idealen-Laminat-Modell	167
5.19	Zeitabhängiger Partialdruck innerhalb der P-Schichten in Strukturen alternierender Schichten in quasistationärer Näherung	173
5.20	Zeitabhängige Flussdichte an der Randfläche von Strukturen alternierender Schichten in quasistationärer Näherung	176
5.21	Zeitabhängige Flussdichte an der Randfläche der Strukturen AAP; APA und PAA mit irreversibler Reaktion in der Schicht P	179
6.1	Schematische Darstellung der Struktur AP mit kreisförmigen Defekten	185
6.2	Geometriefaktor der Struktur AP mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit des Defektabstands	187
6.3	Permeationswiderstand der Struktur AP mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit der Dicke der Schicht P	188
6.4	Stationäre Konzentrationsverteilung in der Struktur AP mit einem einzelnen kreisförmigen, leeren Defekt in einer undurchlässigen Matrix	189
6.5	Stationäre Konzentrationsverteilung in der Struktur AP mit mehreren kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix	191
6.6	Die Struktur AP mit Rissen unendlicher Länge in einer undurchlässigen Matrix: Schematische Darstellung und stationäre Konzentrationsverteilung	193
6.7	Geometriefaktor der Struktur AP mit Rissen unendlicher Länge in Abhängigkeit des Rissabstands	194
6.8	Permeationswiderstand der Struktur AP mit Rissen unendlicher Länge in Abhängigkeit der Dicke der Schicht P	195
6.9	Permeationswiderstand der Struktur AP mit kreisförmigen, gefüllten Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit der Dicke der Schicht A	197
6.10	Stationäre Konzentrationsverteilung in der Struktur AP mit einem einzelnen kreisförmigen, gefüllten Defekt in einer undurchlässigen Matrix	198
6.11	Darstellung des Permeationswiderstandes der Struktur AP mit gefüllten Defekten oder durchlässiger anorganischer Matrix durch Serien- und Parallelwiderstände	199

6.12	Fluss durch einen Ausschnitt der Struktur AP mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer durchlässigen Matrix in Abhängigkeit von P_A/P_P	201
6.13	Stationäre Partialdruckverteilung in der Struktur AP mit kreisförmigen, leeren oder gefüllten Defekten in einer durchlässigen Matrix	202
6.14	Fluss durch einen Ausschnitt der Struktur AP mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer durchlässigen Matrix in Abhängigkeit der Dicke der Schicht P	204
6.15	Fluss durch einen Ausschnitt der Struktur AP mit kreisförmigen, gefüllten Defekten in einer durchlässigen Matrix in Abhängigkeit von P_A/P_P	206
6.16	Schematische Darstellung der Struktur APA mit kreisförmigen Defekten . .	208
6.17	Geometriefaktor der Struktur APA mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit der Dicke der Schicht P	210
6.18	Stationäre Konzentrationsverteilung in der Struktur APA mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix	211
6.19	Permeationswiderstand der Struktur APA mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit des Defektabstands	213
6.20	Stationäre Konzentrationsverteilung in der Struktur APA mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix im Grenzfall $h_P \ll d$	214
6.21	Erzeugung der Struktur APA mit periodisch verteilten Defekten aus der Struktur mit zwei Defekten	215
6.22	Schematische Darstellung zu Satz 5	218
6.23	Schematische Darstellung zu Satz 6	220
6.24	Modellierung der Strukturen AP und APA für die theoretische Diskussion der Wechselwirkung von Defekten	221
6.25	Schematische Darstellung zur Änderung der Stoffflüsse durch die Oberfläche der Struktur AP bei einer Erweiterung der Defektstruktur	223
6.26	Vergleich des Geometriefaktors eines quadratischen Defekts mit den Geometriefaktoren seines Inkreises und Umkreises	224
6.27	Zeitabhängiger Fluss an beiden Randflächen der Strukturen AP und PA mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix	226
6.28	Zeitabhängiger Fluss an der Randfläche der Strukturen AP und PA mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit der Dicke der Schicht P	227
6.29	Schematische Darstellung der instationären Permeation durch die Strukturen AP und PA	228

6.30	Zeitabhängige Konzentrationsverteilung in der Struktur AP mit einem einzelnen kreisförmigen, leeren Defekt in einer undurchlässigen Matrix	229
6.31	Zeitabhängiger Fluss an der Randfläche der Struktur AP mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit des Defektabstands	230
6.32	Zeitabhängige Konzentrationsverteilung in der Struktur PA mit einem einzelnen kreisförmigen, leeren Defekt in einer undurchlässigen Matrix	232
6.33	Zeitabhängiger Fluss an der Randfläche der Struktur AP mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer durchlässigen Matrix	234
6.34	Zeitabhängiger Fluss an der Randfläche der Struktur APA mit gegeneinander nicht-versetzten, kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit der Dicke der Schicht P	237
6.35	Zeitabhängiger Fluss an der Randfläche der Struktur APA mit gegeneinander nicht-versetzten, kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit des Defektabstands	239
6.36	Zeitabhängiger Fluss an der Randfläche der Struktur APA mit gegeneinander versetzten, kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit der Dicke der Schicht P	241
6.37	Zeitabhängige Konzentrationsverteilung in der Struktur APA mit kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix	242
6.38	Zeitabhängiger Fluss an der Randfläche der Struktur APA mit gegeneinander versetzten, kreisförmigen, leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix in Abhängigkeit des Defektabstands	244
6.39	Partialdrücke und Flüsse bei quasistationärer Permeation durch die Struktur APA im Geometrischen-Defekt-Modell	245
6.40	Partialdrücke und Flussdichten bei quasistationärer Permeation durch Strukturen alternierender Schichten im Geometrischen-Defekt-Modell	252
7.1	Beispiele für Laminate aus Barrierefolien mit Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten	269

ABBILDUNGSVERZEICHNIS

Tabellenverzeichnis

1.1	Strukturtypen und Beispiele für Mehrschichtstrukturen sowie deren Zuordnung zu Modellstrukturen	15
1.2	Defektstrukturen in anorganischen PVD- und CVD-Schichten auf Polymer-substraten	19

Symbol- und Abkürzungsverzeichnis

Im Folgenden sind die wichtigsten physikalischen Größen, Indizes, mathematischen Symbole und Abkürzungen zusammengestellt, die in der Arbeit genutzt werden. Einige Symbole können in einzelnen Kapiteln davon abweichende Bedeutungen besitzen und werden dann dort jeweils definiert. So bezeichnet die Tilde in der Regel normierte Größen. Sie wird jedoch auch für gebundene Variablen sowie zur Bezeichnung von Größen, die durch geometrische Abbildungen oder durch die Wahl neuer Randbedingungen geändert wurden, genutzt.

Physikalische Größen

Symbol	Beschreibung	Einheit
A	Flächeninhalt eines Defekts oder eines Ausschnitts der Struktur	m^2
$A_{\text{Def}}, A_{\text{Riss}}$	Flächeninhalt eines Defekts bzw. eines Risses	m^2
a	Defektabstand bzw. Rissabstand	m
b	Defektabstand bzw. Seitenlänge eines Ausschnitts der Struktur	m
c	Konzentration	mol m^{-3}
\tilde{c}	Normierte Konzentration	—
c_s	Stationäre Konzentration	mol m^{-3}
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
\tilde{D}	Normierter Diffusionskoeffizient	—
D_A, D_P	Diffusionskoeffizient der Schicht A bzw. P	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
D_∞	Präexponentieller Faktor	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
d	Defektdurchmesser	m
E_D	Molare Aktivierungsenergie der Diffusion	J mol^{-1}
E_P	Molare Aktivierungsenergie der Permeation	J mol^{-1}
F	Kraft	N
G	Freie Enthalpie	J

Symbol	Beschreibung	Einheit
g	Geometriefaktor eines Ausschnitts der Struktur, z.B. bzgl. eines Defekts oder eines Risses	m
g_0	Geometriefaktor bzgl. eines Defekts in Abwesenheit weiterer Defekte	m
g_{APA}	Geometriefaktor der Struktur APA bzgl. eines Defekts	m
$g_{\text{K}}, g_{\text{Q}}$	Geometriefaktor bzgl. eines kreisförmigen bzw. quadratischen Defekts	m
$H_{\text{A}}, H_{\text{P}}$	Gesamtdicke der Schichten A bzw. P in der Struktur	m
H_{S}	Molare Lösungsenthalpie	J mol^{-1}
h	Dicke der Schicht oder Struktur	m
\tilde{h}	Normierte Schichtdicke	—
$h_{\text{A}}, h_{\text{P}}$	Dicke der Schicht A bzw. P	m
J	Fluss	mol s^{-1}
\tilde{J}	Normierter Fluss	—
J_0	Fluss an der Position $x = 0$ (linker Rand der Struktur)	mol s^{-1}
J_{Def}	Fluss durch den Defekt	mol s^{-1}
\hat{J}_{Def}	Fluss durch den Defekt innerhalb einer undurchlässigen Matrix	mol s^{-1}
$J_{\text{Def,gef}}$	Fluss durch den gefüllten Defekt	mol s^{-1}
$\hat{J}_{\text{Def,gef}}$	Fluss durch den gefüllten Defekt innerhalb einer undurchlässigen Matrix	mol s^{-1}
J_h	Fluss an der Position $x = h$ (rechter Rand der Struktur)	mol s^{-1}
J_{Mat}	Fluss durch die anorganische Matrix	mol s^{-1}
J_{S}	Fluss durch die Seitenfläche	mol s^{-1}
J_{s}	Stationärer Fluss	mol s^{-1}
j	Flussdichte	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
\tilde{j}	Normierte Flussdichte	—
j_0	Flussdichte an der Position $x = 0$ (linker Rand der Struktur)	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
j_h	Flussdichte an der Position $x = h$ (rechter Rand der Struktur)	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
j_{s}	Stationäre Flussdichte	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$
j_{v}	Komponente der Flussdichte in Richtung des äußeren Einheitsnormalenvektors	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$

Symbol	Beschreibung	Einheit
K_V	Verteilungskoeffizient	—
k_R	Reaktionskonstante für eine Reaktion erster Ordnung	s^{-1}
l	Strecke, Länge, Seitenlänge eines quadratischen Bereichs bzw. Risslänge	m
m	Masse	kg
N	Anzahl	—
N_A, N_P	Anzahl der Schichten A bzw. P in der Struktur	—
N_{APA}, N_{PAP}	Anzahl der (geordneten) Tripel APA bzw. PAP nicht notwendig nebeneinanderliegender Schichten in der Struktur	—
n	Stoffmenge pro Fläche	mol m^{-2}
OTR	Sauerstoffpermeationsrate	$\text{cm}^3(\text{STP}) \text{m}^{-2} \text{d}^{-1}$
P	Permeationskoeffizient	$\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
P_A, P_P	Permeationskoeffizient der Schicht A bzw. P	$\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
P_∞	Präexponentieller Faktor	$\text{mol m}^{-1} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
p	Partialdruck, Dampfdruck	Pa
\tilde{p}	Normierter Partialdruck	—
p^0	Standardpartialdruck	Pa
p_{ges}	Gesamtdruck	Pa
p_{sat}	Sättigungsdampfdruck	Pa
Q	Durchlässigkeit	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
Q_A, Q_{APA}	Durchlässigkeit der Schicht A bzw. der Struktur APA	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
Q_{Mat}	Durchlässigkeit aufgrund der Permeation durch die anorganische Matrix	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
Q_{Riss}	Durchlässigkeit aufgrund der Permeation durch Risse	$\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1} \text{Pa}^{-1}$
R	Defekt- oder Kugelradius	m
R_g	Allgemeine Gaskonstante	$\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
r	Radialkoordinate	m
S	Löslichkeitskoeffizient	$\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$
\tilde{S}	Normierter Löslichkeitskoeffizient	—
S_A, S_P	Löslichkeitskoeffizient der Schicht A bzw. P	$\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$
S_∞	Präexponentieller Faktor	$\text{mol m}^{-3} \text{Pa}^{-1}$
s	Länge, Seitenlänge eines quadratischen Defekts oder eines Quaders bzw. Defektumfang	m

Symbol	Beschreibung	Einheit
T	Temperatur	K
t	Zeit	s
\tilde{t}	Normierte Zeit	—
$t_{1/2}$	Halbwertszeit	s
U	Potential	J
V	Volumen	m ³
V_m	Molvolumen	m ³ mol ⁻¹
v	Geschwindigkeit	m s ⁻¹
v_R	Reaktionsrate	mol m ⁻³ s ⁻¹
w	Rissbreite	m
WVTR	Wasserdampfpermeationsrate	g m ⁻² d ⁻¹
\mathbf{x}	Ort	m
x, y, z	Ortskoordinaten	m
$\tilde{\mathbf{x}}$	Ort (normiert)	—
$\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}$	Normierte Ortskoordinaten	—
γ	Aktivitätskoeffizient	—
δ	Konstruktivität	—
ϵ	Porosität	—
ϑ	Verzögerungszeit	s
κ	Reibungskoeffizient	kg s ⁻¹ mol ⁻¹
Λ	Mittlere freie Weglänge	m
μ	Chemisches Potential	J mol ⁻¹
μ^0	Chemisches Standardpotential	J mol ⁻¹
ν	Stoffmenge	mol
ρ	Flächenbezogener Permeationswiderstand	m ² s Pa mol ⁻¹
σ	Oberflächenspannung	N m ⁻¹
τ	Tortuosität	—
ϕ	Fugazitätskoeffizient	—
φ	Kontaktwinkel	°
χ	Stoffmengenanteil	—

Indizes

Index	Beschreibung
0	Position $x = 0$ (linker Rand der Struktur)
D	Diffusion
d	gelöst
Def	Defekt
eff	effektiv
g	gasförmig
gef	gefüllt
ges	gesamt
h	Position $x = h$ (rechter Rand der Struktur)
K	Kreis
leer	leer
m	molar
Mat	Matrix
mit	Mittelwert
P	Permeation
Q	Quadrat
R	Reaktion, Reaktives Material
Riss	Riss
S	Sorption, Lösung
S	Seitenfläche
s	stationär
sat	Sättigung
T	Teil
V	Verteilung
v	Komponente in Richtung des äußeren Einheitsnormalenvektors

Bezeichnung von Schichten und Strukturen

Bezeichnung	Beschreibung
A	Anorganisches Material, anorganische Schicht
A(leer)	Anorganische Schicht mit leeren Defekten
A(gef)	Anorganische Schicht mit gefüllten Defekten

Bezeichnung	Beschreibung
P	Polymeres Material, polymere Schicht
$L_1 L_2 \dots L_N$	Darstellung einer Mehrschichtstruktur als Zeichenkette. An den Randflächen $x = 0$ (linker Rand der Struktur) der ersten Schicht und $x = h$ (rechter Rand der Struktur) der letzten Schicht werden die Randpartialdrücke $p_0 > 0$ bzw. $p_h = 0$ vorgegeben.
APA	Beispiel zur Darstellung einer Mehrschichtstruktur, die aus A- und P-Schichten aufgebaut ist

Mathematische Symbole

Symbol	Beschreibung
Δ	Differenz
$\langle \ \rangle$	Mittelwert
grad	Gradient eines Skalarfeldes. $\text{grad } f = \left(\frac{\partial f}{\partial x}, \frac{\partial f}{\partial y}, \frac{\partial f}{\partial z} \right)^T$
div	Divergenz eines Vektorfeldes. $\text{div } \mathbf{v} = \frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}$
$\Delta_{\mathbf{x}}$	Laplace-Operator bezüglich der Ortskoordinaten. $\Delta_{\mathbf{x}} f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$
max	Maximum
min	Minimum
\propto	proportional
\approx	ungefähr gleich
\sim	asymptotisch äquivalent
\lesssim, \gtrsim	kleiner bzw. größer oder ungefähr
\ll, \gg	klein gegen bzw. groß gegen
\subset	Teilmenge
\subsetneq	echte Teilmenge
$\overline{\Omega}$	Abschluss der Menge Ω : Vereinigung der Menge und ihres Randes

Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
ALD	Atomlagenabscheidung
An	Anorganische Schicht

Abkürzung	Beschreibung
BOPP	Biaxial orientiertes Polypropen
BS	Barrierschicht
CIGS	Kupfer-Indium-Gallium-Diselenid
CIS	Kupfer-Indium-Diselenid
CVD	Chemische Gasphasenabscheidung
ETFE	Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer
EVOH	Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer
HPol	Anorganisch-organisches Hybridpolymer
ITO	Indium-Zinn-Oxid
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
K	Klebstoffschicht
MLD	Moleküllagenabscheidung
OLED	Organische Leuchtdiode
OPVC	Organische Solarzelle
ORM	Ormocer
PA	Polyacrylat
PC	Polycarbonat
PCTFE	Polychlortrifluorethylen
PE	Polyethen
PECVD	Plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung
PEN	Polyethylennaphthalat
PEO	Polyethylenoxid
PET	Polyethylenterephthalat
PF	Polymerfolie
PI	Polyimid
Pol	Polymer
PP	Polypropen
PUR	Polyurethan
PVD	Physikalische Gasphasenabscheidung
P(VDF-TFE)	Poly(vinylidenfluorid-co-Tetrafluorethylen)
TCO	Transparentes, elektrisch leitfähiges Oxid
ZTO	Zink-Zinn-Oxid
VIP	Vakuuminisulationspaneel

1 Einleitung

Werden Materialien der Atmosphäre ausgesetzt, so können sie durch physikalische und chemische Wechselwirkungen mit Sauerstoff, Wasserdampf und anderen Stoffen geschädigt oder zersetzt werden. Bekannte Beispiele sind die Verwitterung von Gesteinen und die Korrosion von Metallen an ihrer Oberfläche [1].

Empfindlich gegenüber Einwirkung aus der Umgebung sind auch Produkte wie Lebensmittel und Arzneimittel. So können Nährstoffe und Wirkstoffe durch Kontakt mit Sauerstoff oxidiert werden [2, 3]; Wasserdampf kann zur Hydrolyse funktioneller Gruppen der Substanzen führen sowie das Wachstum von Mikroben beschleunigen [2, 3]. Um die Qualität empfindlicher Produkte während der gewünschten Haltbarkeitszeit zu bewahren, müssen sie deshalb vor den schädigenden Stoffen ausreichend geschützt werden. Dies leisten Verpackungsmaterialien, die den Transport der Stoffe aus der Umgebung ins Produkt verhindern oder zumindest deutlich erschweren [2, 3, 4, 5].

Besonders große Anforderungen an die Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff, Stickstoff und Wasserdampf stellen Produkte aus der Bautechnik und Elektronik. Um für Vakuumisolationspaneele sowie für Bauelemente der flexiblen Elektronik eine Lebensdauer von mehreren Jahren zu erreichen, sind speziell daran angepasste Barrierekonzepte erforderlich. In den folgenden Abschnitten werden die genannten technischen Produkte, ihre Barriereanforderungen und die dafür entwickelten Mehrschicht-Barrierestrukturen vorgestellt.

In der Literatur ist eine Reihe von Erklärungsansätzen für die gute Barrierewirkung derartiger Mehrschichtstrukturen zu finden. Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Diskussion dieser Ansätze auf der Basis von analytischen und numerischen Berechnungen. Im letzten Abschnitt der Einleitung wird die Zielsetzung der Arbeit präzisiert und es wird ein Überblick über ihren Aufbau gegeben.

1.1 Flexible Elektronik

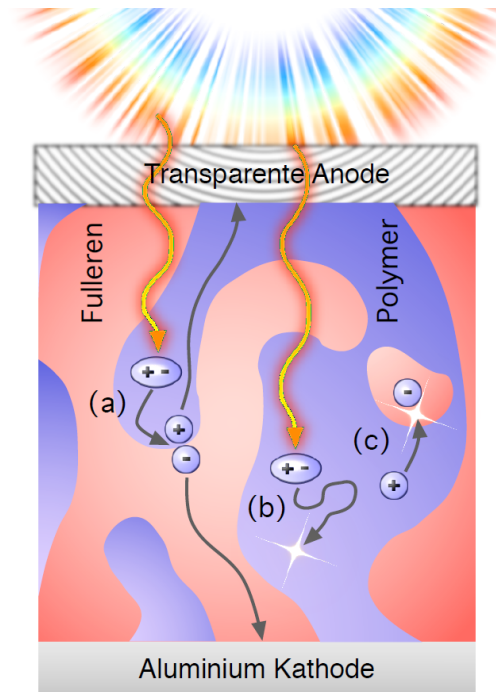
Angesichts des begrenzten Vorrats an fossilen Energieträgern und der Ziele zur Reduktion der CO₂-Emissionen und zum Ausstieg aus der Kernenergie kann der weltweit steigende Energiebedarf nur durch eine effiziente Nutzung erneuerbarer Energiequellen gedeckt werden. Einen bedeutenden Anteil daran hat die großflächige Gewinnung von elektrischer Energie aus Solarenergie in Solarparks sowie an Gebäudefassaden und Dächern. Erreicht werden soll dieses Ziel durch Dünnschichtsolarzellen, die aufgrund ihres geringen Gewichts und ihrer mechanischen Flexibilität in die Strukturelemente von Bauwerken integriert werden können [6, 7, 8].

Amorphes Silicium, dem zur Absättigung chemischer Bindungen in der Regel Wasserstoff zugesetzt wird (a-Si:H) [9, 10], eignet sich als photoaktives Material für den Einsatz in Dünnschichtsolarzellen. Aufgrund seines im Vergleich zu kristallinem Silicium deutlich größeren optischen Absorptionskoeffizienten erreicht amorphes Silicium bereits in Schichtdicken im μm -Bereich eine hohe Quantenausbeute [6, 9, 10, 11]. Höhere Wirkungsgrade von Dünnschichtsolarzellen lassen sich mit den photoaktiven Materialien Galliumarsenid, Cadmiumtellurid und mit I-III-VI₂-Halbleitern wie CuInSe₂ (CIS) oder Cu(In,Ga)Se₂ (CIGS) erzielen [6, 10, 11, 12].

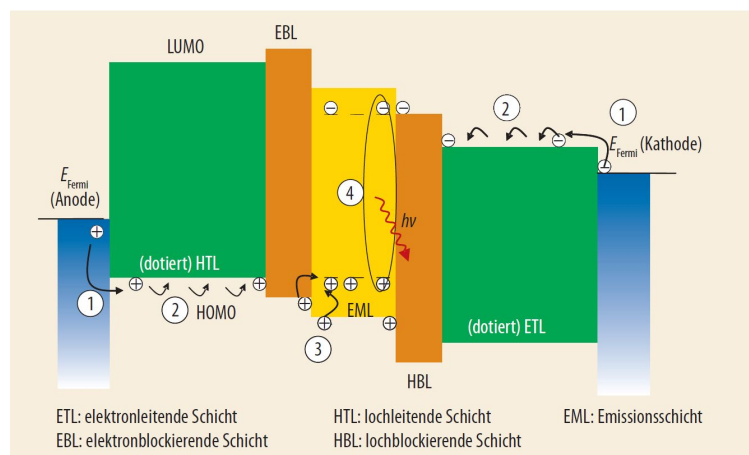
Neben den genannten anorganischen Dünnschichtsolarzellen werden in verstärktem Maße flexible elektronische Bauelemente wie Solarzellen (OPVC), Leuchtdioden (OLED) und Feldeffekttransistoren auf der Basis organischer Halbleiter entwickelt [6, 7, 13, 14, 15, 16]. Hierzu zählen molekulare Festkörper und Polymere mit konjugierten π -Elektronensystemen [9, 13, 14].

Elektrisch leitfähig werden die genannten organischen Materialien aber erst dann, wenn in ihnen eine ausreichend hohe Ladungsträgerdichte erzeugt wird. Dies gelingt durch die Absorption von Photonen, wodurch Elektronen aus dem höchsten besetzten Energieniveau in ein unbesetztes Energieniveau des Halbleiters angeregt werden, durch Injektion von Ladungsträgern aus Elektroden oder durch Dotierung mit Fremdmolekülen, die zur Oxidation oder Reduktion der Moleküle des Halbleiters führen (*Heeger, MacDiarmid, Shirakawa*, Nobelpreis für Chemie 2000) [9, 13, 14]. Die beiden zuerst genannten Mechanismen spielen in der OPVC bzw. in der OLED eine entscheidende Rolle.

Durch Absorption von Photonen in der photoaktiven Schicht einer organischen Solarzelle werden Paare aus aneinander gebundenen Elektronen und Löchern (Frenkel-Exzitonen) erzeugt, die nur wenig beweglich sind und mit hoher Wahrscheinlichkeit wieder rekombinieren [6, 8, 13, 14, 15]. Durch Kombination des photoaktiven Materials mit einem Elektronenakzep-



(a)



(b)

Abbildung 1.1: (a) Polymer-Fulleren-Solarzelle mit Bulk-Heteroübergang: (a) Bildung des Exzitons und Übertragung des Elektrons auf das Fulleren; (b) Zerfall des Exzitons; (c) Rekombination der Ladungsträger. Mit freundlicher Genehmigung durch die Autoren von [17] (Abb. 2). (b) Organische Leuchtdiode: (1) Injektion der Ladungsträger; (2) Hopping-Mechanismus; (3) und (4) Bildung der Exzitonen und Lichtemission. Mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [18] (Abb. 1)

tor, der häufig eine Fullerenverbindung ist, lässt sich die Rekombination der Ladungsträger weitgehend verhindern [6, 8, 14, 15]. Erreicht nun ein im photoaktiven Material gebildetes Exziton die Grenzfläche mit dem Akzeptor, so geht das Elektron auf diesen über. Unter dem Einfluss des internen Potentialgradienten dissoziiert das Exziton und die nun freien Ladungsträger bewegen sich zu den entsprechenden Elektroden an den beiden Randflächen der Schicht, zwischen denen sich dadurch eine nutzbare elektrische Spannung aufbaut (Abbildung 1.1a) [6, 8, 14, 15].

Der zur OPVC umgekehrte Prozess läuft in der organischen Leuchtdiode ab. Von den beiden Elektroden werden Elektronen bzw. Löcher als freie Ladungsträger in die entsprechenden Transportschichten injiziert, durch die sie sich aufgrund der von außen angelegten elektrischen Spannung bis zur Emissionsschicht bewegen. Dort treffen Elektronen und Löcher aufeinander und bilden Exzitonen, die nach kurzer Zeit unter Emission von Photonen zerfallen (Abbildung 1.1b) [7, 13, 14, 16].

Um einen hohen Wirkungsgrad der OLED oder OPVC zu erreichen, muss eine große Differenz zwischen den Austrittsarbeiten für Elektronen an den beiden Elektroden bestehen [6, 7, 13]. Dazu wird entweder für die Kathode ein unedles Metall wie Mg oder Ca gewählt, während die Anode aus einem transparenten Material besteht, oder die Kathode ist transparent und die Anode besteht dann aus einem edleren Metall wie Ag. Für die transparente Elektrode, durch welche das von der OLED emittierte Licht ausgekoppelt wird bzw. Licht in die photoaktive Schicht der OPVC einfällt, eignen sich transparente, elektrisch leitfähige Oxide (TCO), hauptsächlich Indium-Zinn-Oxid (ITO) oder ZnO, sowie leitfähige Polymere [6, 7, 8, 13, 16, 19].

Bauelemente der anorganischen oder organischen Dünnschichtelektronik bestehen aus einem dünnen Kunststoff-, Glas- oder Metallsubstrat, auf dem die photoaktiven Materialien und Elektroden aus der Gasphase oder Lösung abgeschieden werden [6, 7, 16]. Von besonderem Interesse ist der Einsatz von Kunststofffolien als Substratmaterialien, da die dadurch erzielte hohe mechanische Flexibilität der Bauelemente deren Produktion in kostengünstigen, effizienten und umweltfreundlichen Rolle-zu-Rolle-Prozessen, beispielsweise in Druckprozessen, ermöglicht [6, 7, 8, 11, 16].

Aufgrund ihrer mechanischen Flexibilität besitzt die organische Elektronik ein großes Potential für die Anwendung in der Photovoltaik, der Beleuchtungs- und Displaytechnik. So können organische Solarzellen und Leuchtdioden in flexible Materialien wie Textilien integriert oder an gekrümmte Oberflächen angepasst werden [6, 7, 8, 15, 16, 18]. Dadurch ergeben sich neuartige Gestaltungsmöglichkeiten für Lichtquellen als Flächenstrahler und

für Bildschirme mit einer hohen Energieeffizienz und Bildqualität [7, 16, 18, 20], sowie neue Anwendungsgebiete, beispielsweise an Gebäudefassaden oder in Kraftfahrzeugen.

Ein Nachteil der flexiblen Elektronik ist die geringe Stabilität der darin eingesetzten photoaktiven Materialien und Elektroden gegenüber Sauerstoff, Wasserdampf, Licht sowie UV-Strahlung [8, 16, 19, 21, 22, 23]. Durch derartige Umwelteinflüsse nimmt der Wirkungsgrad von flexiblen Solarzellen bzw. die Leuchtdichte von OLEDs mit der Zeit ab [8, 16, 19, 22]; in OLED-Displays bilden sich nicht-leuchtende Bereiche [16, 24, 25, 26].

Trotz ihrer Vorzüge wird sich die flexible Elektronik deshalb erst dann kommerziell durchsetzen, wenn sich die Lebensdauer der Bauelemente durch deren Verkapselung entscheidend verlängern lässt [8, 16, 19, 22, 23]. Für die Anwendung von Dünnschichtsolarzellen beispielsweise in tragbaren elektronischen Geräten wird dabei eine Mindestlebensdauer von 5 bis 10 Jahren gefordert [23, 27]. Damit Dünnschichtsolarzellen jedoch die kristallinen Si-Solarzellen in der gebäudeintegrierten Photovoltaik ersetzen können, ist eine damit vergleichbare Lebensdauer von mindestens 20 Jahren notwendig [8, 22, 28]. Die an die Verkapselungsmaterialien gestellten Barriereanforderungen hängen deshalb nicht nur von den eingesetzten Materialien und den Umgebungsbedingungen, sondern auch von der Anwendung und der geforderten Lebensdauer ab [8, 29].

Auf amorphem Silicium basierende Dünnschichtsolarzellen degradieren unter der Einwirkung von sichtbarem Licht, da dabei Bindungen zwischen Silicium- und Wasserstoffatomen aufgebrochen werden, an denen freie Ladungsträger rekombinieren können [9, 10]. Im Gegensatz dazu gelten CIGS-Solarzellen als sehr stabil unter der Voraussetzung, dass ihr Kontakt mit Wasserdampf verhindert wird [6, 10]. In Kombination mit hohen Temperaturen greift Wasserdampf jedoch die photoaktive Schicht der CIGS-Solarzelle sowie die darin eingesetzte TCO-Elektrode an [10, 28]. Die Kombination von Diffusions- und Degradations-Modellen zeigt, dass für eine CIGS-Solarzelle mit einer vorgesehenen Lebensdauer von mehr als 20 Jahren eine Verkapselung mit einer Wasserdampfpermeationsrate (WVTR) von höchstens $10^{-4} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ erforderlich ist [21, 30, 31].

Sehr empfindlich gegenüber Umgebungseinflüssen sind OPVCs und OLEDs. Im Kontakt mit Sauerstoff und Wasserdampf degradieren sowohl die Polymerschichten als auch die Materialien der beiden Elektroden. In der Literatur wird dafür eine Vielzahl von Mechanismen vorgeschlagen wie die Photooxidation von halbleitenden Polymeren, die zur Störung des konjugierten π -Elektronensystems oder zur Bildung fluoreszenzlöschender Gruppen führt [8, 16, 19, 22, 23]. Besonders problematisch sind dabei Bauelemente mit einer Kathode aus unedlem Metall: Sauerstoff und Wasserdampf führen zu deren Korrosion, wodurch der Elektronentransfer an ihrer Grenzfläche zum Polymer erschwert wird [8, 16, 19, 23, 32, 33]. Erklärt

wird dies durch die Bildung elektrisch isolierender Oxidschichten auf der Kathodenoberfläche [8, 23, 33] oder durch die Bildung von Wasserstoff in elektrochemischen Reaktionen mit Wasser, die zur Delamination der Kathode vom Polymer führen kann [8, 16, 19, 23, 32].

Abhängig von ihrem Aufbau lässt sich für OPVCs durch eine Verkapselung mit einer WVTR von 10^{-4} bis $10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ eine Lebensdauer von mehreren Jahren erreichen [23, 29, 34, 35]. Während in OPVCs jedoch etwas stabilere Materialien eingesetzt werden können [8, 23, 29], werden an die Verkapselung von OLEDs besonders hohe Barriereanforderungen gestellt. Die stöchiometrische Abschätzung der Menge an Wasser, deren Reaktion mit der metallischen Kathode in OLEDs erst nach 10000 Stunden zur Degradation führen soll, ergibt eine WVTR in der Größenordnung von $10^{-6} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ [19, 33, 36]. Die für OLEDs maximal erlaubte Sauerstoffpermeationsrate (OTR) liegt zwischen 10^{-5} und $10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ [19, 37].

Erreichen lassen sich diese ehrgeizigen Ziele nur durch die Entwicklung effizienter und kostengünstiger Verkapselungsmaterialien, welche die flexible Elektronik langfristig vor den genannten Umwelteinflüssen schützen [8, 16, 19, 22, 23].

1.2 Vakuumisolationspaneele

Die effiziente Isolation von Gebäuden gegen Wärmeverlust zählt zu den wichtigsten Maßnahmen, den Energieverbrauch in Industrieländern zu reduzieren [38, 39]. Vakuumisolationspaneele (VIPs) besitzen das Potential, herkömmliche Isolationsmaterialien wie Polystyrol- und Polyurethanschaum zu ersetzen, da sie eine vergleichbare Dämmwirkung bereits mit einer um einen Faktor 5 bis 10 kleineren Dicke erreichen [38, 39, 40]. Durch den Einsatz von VIPs lässt sich deshalb besonders bei der nachträglichen Isolation älterer Gebäude der Verlust an Wohnfläche weitgehend vermeiden. Attraktiv sind VIPs aber auch für die Isolation von Tür- und Fensterrahmen, Rohrleitungen oder Kühlschränken, da ihre geringe Dicke hierfür besonders platzsparende Konstruktionen ermöglicht [38, 39, 40].

Die hervorragende thermische Isolationswirkung von VIPs beruht auf einem evakuierten porösen Kern, für den Materialien mit einer Schaum-, Pulver- oder Faserstruktur wie Polyurethanschaum, pyrogenes oder gefälltes Siliciumdioxid, Glasfasern oder Silicat-Aerogele zum Einsatz kommen [38, 40, 41, 42]. Der Kern ist mit einer Barrierefolie umhüllt, deren Ränder nach der Evakuierung des VIPs miteinander versiegelt werden [38, 40].

Der Wärmetransport im Kern eines VIPs (Abbildung 1.2 (a)) setzt sich aus folgenden Anteilen zusammen: Wärmeleitung in der Festkörperstruktur des Kernmaterials (b); Wärmetransport in den Poren des Kerns (c); Wärmestrahlung (d); Kopplungseffekte [38, 40,

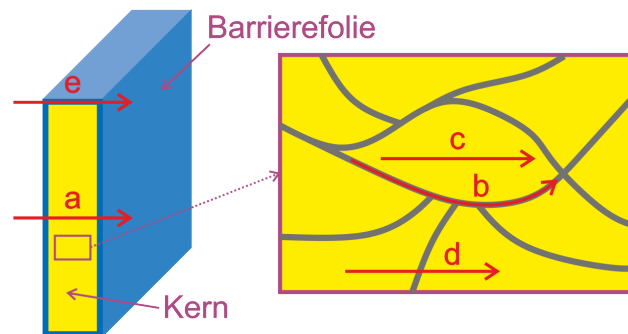


Abbildung 1.2: Wärmetransport durch den Kern (a) und die Barrierefolie (e) von Vakuumisolationspaneelen: (b) Wärmeleitung in der Festkörperstruktur; (c) Wärmetransport in den Poren; (d) Wärmestrahlung. In Anlehnung an [43]

41, 43]. Den quantitativ größten Beitrag liefert dabei der Wärmetransport in den Poren, der sich aus Wärmeleitung und Wärmekonvektion in darin enthaltenen Gasen und Wasserdampf zusammensetzt. Wasserdampf kann zudem an der inneren Porenoberfläche von hydrophilen Kernmaterialien adsorbiert werden; dann tragen auch die Wärmeleitung im adsorbierten Wasser sowie dessen Verdampfung in Kombination mit Diffusion und Kondensation zum Wärmetransport bei [40, 43, 44].

Durch Evakuierung des VIPs lässt sich die Konvektion unterbinden sowie die Wärmeleitung in den Poren signifikant verringern [38, 40, 43]. Mit abnehmendem Gasdruck steigt die mittlere freie Weglänge¹ der Gasmoleküle an [40, 43, 45]; sobald die mittlere freie Weglänge groß gegen den Porendurchmesser ist, nimmt die Wärmeleitfähigkeit des Gases in den Poren linear mit fallendem Gasdruck ab [40, 43, 45].

Luft und Wasserdampf können aus der Atmosphäre ins Innere des VIPs eindringen oder aus dem Kernmaterial oder der Umhüllung in die Poren abgegeben werden. Dies führt zum Anstieg des Gasdrucks bzw. der Feuchtigkeit in den Poren und damit zu einem verstärkten Wärmetransport im VIP [38, 40, 43]. Um die gute Dämmwirkung des VIPs für eine lange Zeit aufrecht erhalten zu können, wird der Kern deshalb mit einer Barrierefolie umhüllt, welche die Permeation der atmosphärischen Gase Sauerstoff und Stickstoff sowie von Wasserdampf ins Innere des VIPs deutlich reduziert [38, 39, 40, 43, 46]. Je größer die Poren des Kerns sind, umso größer ist die Wärmeleitfähigkeit des VIPs bei gegebenem Gasdruck innerhalb der Poren und umso höher sind die Barriereanforderungen an die Folie [38, 40, 43]. Deshalb eignen sich besonders Materialien mit nanoskaligen Poren wie pyrogenes SiO₂ und Silicat-Aerogele als Kernmaterialien für VIPs [38, 40, 43].

¹Dies ist die mittlere Weglänge, die ein Gasmolekül zwischen zwei Stößen mit anderen Gasmolekülen zurücklegt.

Um die Barriereanforderungen für VIPs abschätzen zu können, wird ein VIP mit einem Kern aus pyrogenem SiO_2 betrachtet. Für die Anwendung im Baubereich wird eine Lebensdauer von bis zu 50 Jahren gefordert [47]. Während dieser Zeit soll sein Wärmedurchgangskoeffizient auf nicht mehr als $0.2 \text{ W m}^{-2} \text{ K}^{-1}$ ansteigen. Unter diesen Voraussetzungen ergibt eine Abschätzung aufgrund der in [40, 43, 44] dargestellten Modelle einen maximal erlaubten Anstieg des Gasdrucks in den Poren von 10 Pa pro Jahr [48]. Wird nun berücksichtigt, dass die Permeation von Gasen und Wasserdampf nicht nur durch die Barrierefolie, sondern auch durch die Siegelnaht sowie durch möglicherweise vorhandene Fehlstellen erfolgt [38, 39, 46], ergibt sich für die Barrierefolie eine OTR in der Größenordnung von $10^{-3} \text{ cm}^3(\text{STP}) \text{ m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ [48]. Dies stimmt mit den in [38] angegebenen Werten überein. Für die WVTR der Barrierefolie werden Werte in der Größenordnung von 10^{-4} bis $10^{-3} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ gefordert [38].

Ebenso wie die flexible Elektronik erfordert somit auch der großflächige Einsatz von VIPs zur thermischen Isolation von Gebäuden die Verfügbarkeit kostengünstiger Folien mit einer hohen Barrierewirkung gegenüber Gasen und Wasserdampf.

1.3 Barrierekonzepte

In den beiden vorhergehenden Abschnitten wurden die hohen Barriereanforderungen gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf diskutiert, die an die Umhüllung von VIPs sowie an die Verkapselung von flexiblen elektronischen Bauelementen gestellt werden. Eine Übersicht über die für unterschiedliche Produkte geforderten Barrierewirkungen gibt *Langowski* [5].

Der herkömmliche Aufbau von OLEDs und OPVCs erfolgt auf einem Glassubstrat, das anschließend mit einer Glas- oder Metallabdeckung verklebt wird [16, 19]. Durch das Glassubstrat und die Abdeckung sind die Bauteile gegen Umgebungseinflüsse geschützt. Eine Schwachstelle bietet nur die dünne Klebstoffschicht, durch die Gase und Wasserdampf ins Bauteil eindringen können [19].

Um jedoch elektronische Bauelemente in Rolle-zu-Rolle-Prozessen fertigen zu können, muss das starre Glassubstrat durch ein flexibles Substrat ersetzt werden [7, 8, 16, 19]. Flexible Bauelemente erhält man schließlich durch Verzicht auf die starre Abdeckung. Ersetzt wird diese durch ein flexibles Barrierematerial, das mit dem flexiblen Substrat nach dem Aufbau des Bauelements verklebt wird, oder durch Barrierschichten, die auf der Oberfläche des Bauelements abgeschieden werden (Dünnschichtverkapselung) [7, 16, 19].

Für die Wahl des flexiblen Substrats und des Barrierematerials bieten sich drei Materialklassen an: Metallfolie, flexibles Glas und Kunststofffolie [7, 16, 19]. Metallfolien besitzen eine hervorragende Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf und sind mecha-

nisch flexibel [7, 16, 19]. Wegen der fehlenden Lichtdurchlässigkeit können sie jedoch nicht in demjenigen Teil der Verkapselung eingesetzt werden, durch den Licht ins Bauelement ein- oder aus diesem ausgekoppelt wird. Flexibles Glas erfüllt zwar die Anforderungen an die Barrierewirkung und an die Lichtdurchlässigkeit, ist jedoch aufgrund seiner Neigung zur Rissbildung unter Belastung in Rolle-zu-Rolle-Prozessen noch schwierig zu verarbeiten [7, 8, 16, 19].

Im Vergleich zu Metallfolien und flexiblem Glas besitzen Kunststofffolien die größte mechanische Flexibilität und sind somit für die Verarbeitbarkeit in Rolle-zu-Rolle-Prozessen hervorragend geeignet [7, 19]. Zudem liegt die Lichtdurchlässigkeit spezieller Kunststoffe deutlich oberhalb 90 % [16].

Auch für die Anwendung als VIP-Umhüllung sind Kunststofffolien eine wichtige Alternative zu Metallfolien, die beispielsweise aus Aluminium bestehen. Metallfolien erfüllen zwar die Barriereanforderungen von VIPs, besitzen jedoch in der Regel eine hohe Wärmeleitfähigkeit. An den Randflächen eines VIPs wirken sie deshalb als Wärmebrücke (Abbildung 1.2 (e), S. 7), durch welche das damit isolierte Gebäude Wärme an die Umgebung abgibt [38, 40, 46, 49].

Aufgrund ihrer Eigenschaften wie geringem Gewicht, mechanischer Flexibilität, optischer Transparenz und niedriger Wärmeleitfähigkeit besitzen Kunststofffolien somit das größte Potential für die Anwendung als VIP-Umhüllung sowie als Substrat [16] für die flexible Elektronik. Neben der Dünnschichtverkapselung stellen sie zudem die optimale Lösung für die Verkapselung flexibler Elektronik dar. Ein entscheidender Nachteil ist dabei die geringe Barrierewirkung von Kunststofffolien gegenüber Gasen und Wasserdampf [5, 7, 16, 19, 40, 46]. So besitzt Polychlortrifluorethylen (PCTFE) in einer Dicke von 100 μm eine WVTR von $10^{-2} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ bei 23 $^{\circ}\text{C}$ und 85 % relativer Feuchte [5]. Obwohl PCTFE unter den kommerziellen Kunststofffolien damit die beste Wasserdampfbarriere besitzt, liegt seine WVTR um vier Größenordnungen oberhalb des für OLEDs geforderten Wertes. Ähnliches gilt für die OTR-Werte kommerzieller Kunststofffolien [5].

Sollen Kunststofffolien dennoch in den genannten Anwendungen zum Einsatz kommen, muss deren Barrierewirkung gegenüber Gasen und Wasserdampf um mehrere Größenordnungen verbessert werden. Grundsätzlich stehen dafür folgende Möglichkeiten zur Verfügung [5, 50]:

- Zusatz von anorganischen Partikeln oder von Sauerstoff- bzw. Wasserabsorbern zur Polymermatrix;
- Kaschierung der Kunststofffolie mit einer Metallfolie;
- Beschichtung der Kunststofffolie mit Barrierematerialien.

Im Polymer dispergierte Partikel erschweren die Diffusion von Gas- und Wassermolekülen und verringern dadurch die Durchlässigkeit des Materials [5, 51]. Theoretische Überlegungen von *Nielsen* [51] zeigen, dass die Barriereverbesserung besonders dann signifikant ist, wenn die unterschiedlichen Seitenlängen eines Partikels in einem großen Verhältnis zueinander stehen. Dementsprechend wurden die besten Barriereergebnisse durch Dispergierung von Plättchen mit einer Dicke im Nanometerbereich, besonders von Schichtsilicaten und Graphen, erzielt [5, 52]. Entsprechend der theoretischen Ergebnisse wurden die Gasdurchlässigkeiten dabei um Faktoren von bis zu 50 gegenüber den Matrixpolymeren verringert [5, 52]. Die Verbesserungsfaktoren für die Wasserdampfbarriere sind hingegen kleiner als 10 [5]. Erklärt wird dies durch die Diffusion von Wassermolekülen entlang der Grenzfläche zwischen Polymermatrix und Plättchen oder durch eine Agglomeration von Plättchen, welche die Kapillarkondensation von Wasserdampf in den entstehenden Zwischenräumen ermöglicht [5, 51]. Die angegebenen Werte zeigen, dass Kunststofffolien alleine durch den Zusatz von nanoskaligen Plättchen die für die genannten Anwendungen notwendigen Barrierewirkungen nicht erreichen.

Die Durchlässigkeit von Polymeren kann auch durch Dispergierung von Substanzen verringert werden, die eindringende Gase bzw. Wasser absorbieren oder chemisch binden [2, 53, 54]. So kann permeierender Sauerstoff durch die Oxidation von Metallen gebunden werden [1, 2, 54]. Zur Absorption von Wasser eignen sich poröse Materialien wie Zeolithe und Silicagel oder hygroskopische Salze [1, 53, 54]. Aufgrund der begrenzten Kapazität der dispergierten Substanzen für Sauerstoff bzw. Wasserdampf lässt sich deren Eindringen in flexible elektronische Bauelemente und ins Innere von VIPs jedoch nicht für die geforderten Zeiträume verhindern [55]. Nanoplättchen und Absorber können aber in Kombination mit anderen Barrierematerialien eingesetzt werden und dadurch deren Wirkung verstärken [2, 54].

Die Kaschierung von Kunststofffolien mit Metallfolien zur Erzielung hoher Barrierewirkungen ist eine Standardmethode bei Lebensmittelverpackungen [2, 54]. Bei den hier betrachteten Anwendungen kommt sie aber nicht in Frage, da ja Metallfolien hierfür gerade nicht verwendet werden sollen.

Für elektronische Bauelemente und VIPs stellt somit die Kombination von Kunststofffolien mit dünnen, darauf abgeschiedenen anorganischen Barrierschichten die mit Abstand wichtigste Methode zur Erzielung hoher Barrierewirkungen dar. Die Barrierschichten für VIPs bestehen in der Regel aus Metallen, während für OPVCs und OLEDs transparente Barrierschichten erforderlich sind. Hierfür werden in der Regel Oxide oder Nitride von Metallen und Halbmetallen gewählt. Aufgetragen werden die Barrierschichten auf Polymersubstrate durch die physikalische oder chemische Gasphasenabscheidung [5, 56].

Durch Abscheidung anorganischer Barrierematerialien lässt sich die Barrierewirkung von Kunststofffolien gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf um bis zu drei Größenordnungen verbessern [5]. Dennoch lassen sich so die anspruchsvollen Barriereanforderungen der flexiblen Elektronik und von VIPs noch nicht erreichen, denn Defekte ermöglichen die Permeation von Gasen und Wasserdampf durch die Barrierschicht und begrenzen dadurch deren Barrierewirkung [5, 56, 57, 58].

Barrierefolien für VIPs bestehen deshalb aus bis zu drei miteinander kaschierten Kunststofffolien, auf denen jeweils eine dünne Aluminiumschicht aufgetragen wurde [40, 46, 59]. Durch Kombination mehrerer Einzelfolien wird der Einfluss der Defekte in den Aluminiumschichten teilweise kompensiert und dadurch die geforderte Barrierewirkung erzielt [40, 46].

In Barrierefolien für die flexible Elektronik werden die anorganischen Barrierschichten hingegen mit Polymerschichten kombiniert, die aus der Gasphase oder der flüssigen Phase aufgetragen werden [56, 60]. In der Regel werden so mehrere Schichten anorganischer und polymerer Materialien in einer alternierenden Reihenfolge auf der Kunststoffolie oder, bei der Dünnschichtverkapselung, direkt auf dem elektronischen Bauelement abgeschieden [5, 19]. Mit derartigen Mehrschicht-Barrierestrukturen werden WVTR-Werte bis unterhalb $10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ d}^{-1}$ erreicht, wie sie für die flexible Elektronik gefordert werden [61, 62].

In der Literatur ist eine Reihe von Erklärungsansätzen für die hervorragende Barrierewirkung von Mehrschicht-Barrierestrukturen zu finden. Dazu zählen die Füllung der Defekte anorganischer Schichten durch das darauf aufgetragene Polymer [60, 63, 64] sowie die Verlängerung von Diffusionswegen in Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten [5, 63, 64].

Diskutiert wird auch eine Verlängerung des Zeitraums, in dem die Permeation erkennbar instationär verläuft und die Permeationsrate somit deutlich unterhalb der stationären Permeationsrate liegt. Diese Verlängerung kann in Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten als Konsequenz der verlängerten Permeationswege auftreten [64]. Besonders im Fall der Wasserdampfpermeation kann die Verlängerung auch durch die Absorption der permeierenden Substanz in Polymerschichten oder an den Grenzflächen zwischen anorganischen und polymeren Schichten hervorgerufen werden [53, 65, 66, 67, 68]. Es ist bekannt, dass bei der Permeation durch Strukturen alternierender Schichten, deren Schichtmaterialien sehr unterschiedliche Löslichkeitskoeffizienten besitzen, lange Verzögerungszeiten auftreten können [64, 69, 70].

Derzeit lässt sich noch nicht endgültig entscheiden, welcher Effekt den dominierenden Einfluss auf die Barrierewirkung hat.

1.4 Zielsetzung und Inhalt der Arbeit

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Aufklärung der Barrierewirkung von Mehrschichtstrukturen auf der Grundlage theoretischer Modelle. Einerseits werden dazu die Permeationsmechanismen in derartigen Strukturen untersucht, andererseits wird der Einfluss von geometrischen Parametern und Materialparametern auf die Permeationsrate quantifiziert. Auf Grundlage dieser Ergebnisse ist es dann möglich, die dominierenden Einflussgrößen in konkreten Anwendungen zu identifizieren und dadurch unter Berücksichtigung technologischer Randbedingungen eine optimale Barrierestruktur zum Schutz technischer Produkte gestalten zu können.

Wird eine Struktur, innerhalb derer die Konzentration der permeierenden Substanz zunächst gleich Null ist, einem Partialdruckgefälle ausgesetzt, so dringt die Substanz an einer Randfläche in die Struktur ein und verlässt diese an der anderen Randfläche. Die Permeationsrate steigt dadurch zeitlich an und konvergiert schließlich gegen den stationären Wert. In Bezug auf die Anwendung ist die Gesamtmenge der Substanz entscheidend, die innerhalb eines vorgegebenen Zeitraums in das durch die Barrierestruktur geschützte Produkt eindringt. Die geforderte Produktlebensdauer lässt sich somit durch eine Barrierestruktur erreichen, die im stationären Zustand eine ausreichend niedrige Durchlässigkeit besitzt. Ein anderer Ansatz besteht darin, den Zeitraum für den Übergang in den stationären Zustand zu verlängern. Ist dieser Zeitraum instationärer Permeation, innerhalb dessen die Permeationsrate deutlich unterhalb des stationären Wertes liegt, ausreichend lang, lässt sich die geforderte Lebensdauer auch mit einer Barrierestruktur mit einer etwas höheren stationären Durchlässigkeit erreichen.

In der Arbeit werden deshalb sowohl die stationäre als auch die instationäre Permeation von Substanzen durch Mehrschichtstrukturen betrachtet. Die Barrierewirkung der Strukturen wird dabei durch deren stationäre Durchlässigkeit sowie durch die Verzögerungszeit und die Halbwertszeit der Permeation charakterisiert, die jeweils Aussagen über die Annäherung an den Zustand stationärer Permeation machen.

Der Schwerpunkt der theoretischen Untersuchung liegt auf Strukturen, in denen sich eine Polymerschicht P im Kontakt mit einer anorganischen Schicht A oder zwischen zwei derartigen Schichten befindet, sowie auf Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten. In der Literatur beschriebene Mehrschichtstrukturen werden dazu näherungsweise durch die idealisierten Modellstrukturen AP; PA; APA; A₁PA₂; (P) APAP... AP (A) und AP_RA dargestellt². Tabelle 1.1 ordnet den wichtigsten Strukturtypen die entsprechenden

²Mehrschichtstrukturen werden in der Arbeit symbolisch als Zeichenketten dargestellt, in denen A und P eine anorganische bzw. eine polymere Schicht bezeichnen; der Index R steht für ein reaktives Material. An

Modellstrukturen zu. Eine Begründung für die Zuordnung wird in Abschnitt 4.1, S. 109 ff. gegeben.

Die Modellstrukturen werden einerseits im Idealen-Laminat-Modell, andererseits im Geometrischen-Defekt-Modell betrachtet. Die Modelle werden in Abschnitt 2.7.4, S. 69 ff. definiert. Ihre Anwendbarkeit auf reale Strukturen hängt von deren Schichtmorphologie sowie von der betrachteten permeierenden Substanz ab. Im Idealen-Laminat-Modell werden die einzelnen Schichten jeweils als homogene Materialien definiert. Dieses Modell eignet sich deshalb auch für Strukturen, die, in Abwesenheit anorganischer Schichten, aus Schichten unterschiedlicher Polymere aufgebaut sind. Im Geometrischen-Defekt-Modell sind hingegen nur die Polymerschichten homogen, während die Permeation durch die anorganischen Schichten auf Defekte beschränkt oder durch diese entscheidend beeinflusst wird. Eine Übersicht über die modellierten Defektstrukturen und deren Bedeutung in realen Barrierestrukturen gibt Tabelle 1.2. Diskutiert wird die Auswahl der Defektstrukturen in Abschnitt 4.2, S. 111 f.

Für die Sorption und Diffusion der permeierenden Substanz in den Materialien der Modellstrukturen wird die Gültigkeit des Henry'schen und Fick'schen Gesetzes vorausgesetzt. Weiter wird angenommen, dass deren Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Konzentration der Substanz sind. In ausgewählten Fällen wird zusätzlich die irreversible Bindung der Substanz in einer Schicht durch chemische Reaktion modelliert.

Die stationäre und instationäre Permeation der Substanz durch die Modellstrukturen wird mit analytischen und numerischen Methoden untersucht. Numerische Simulationen auf Grundlage der Methode der finiten Elemente ermöglichen dabei die Berechnung der stationären oder zeitabhängigen Konzentrationsverteilung innerhalb der Strukturen sowie des stationären oder zeitabhängigen Flusses an ihren Randflächen. Durchgeführt werden die Simulationen mit dem Softwarepaket *COMSOL Multiphysics* [71]. Zur Verifikation der numerischen Ergebnisse wurde im Rahmen der Arbeit ein Simulationsprogramm auf Grundlage der Finite-Volumen-Methode entwickelt.

Die Ergebnisse der numerischen Simulationen der stationären Permeation im Geometrischen-Defekt-Modell werden mit analytischen Näherungslösungen aus der Literatur verglichen. Aus den numerischen Ergebnissen folgt schließlich, dass sich der Permeationswiderstand komplexerer Strukturen näherungsweise als Serien- und Parallelwiderstand der einzelnen Komponenten darstellen lässt. Zudem wird die stationäre Permeation durch Defekte auf der Grundlage der Eigenschaften harmonischer Funktionen diskutiert. Dies führt zu allgemeingültigen Aussagen über die Wechselwirkung benachbarter Defekte innerhalb der Schichten.

der Randfläche der ersten Schicht ist der Partialdruck größer als Null; an der Randfläche der letzten Schicht ist er gleich Null.

Die Verzögerungszeit der instationären Permeation durch Strukturen im Idealen-Laminat-Modell wird auf Grundlage einer in der Literatur dargestellten analytischen Lösung theoretisch untersucht. Diese Lösung wird dazu auf Strukturen spezialisiert, die aus nur zwei Schichttypen bestehen. Aufgrund kombinatorischer Überlegungen werden allgemeine Aussagen zum Einfluss der Reihenfolge der Schichten auf die Verzögerungszeit gemacht. Die so erhaltenen Ergebnisse werden mit den Ergebnissen der numerischen Simulationen verglichen. Dabei wird schließlich eine quasistationäre Näherung für die instationäre Permeation durch Strukturen alternierender Schichten im Idealen-Laminat-Modell und im Geometrischen-Defekt-Modell entwickelt, mit der sich die zeitliche Entwicklung von Konzentrationen und Stoffflüssen analytisch berechnen lässt. Ebenfalls betrachtet wird die Permeation durch Mehrschichtstrukturen mit reaktiven Materialien.

Abschließend wird diskutiert, wie weit sich die für die Modellstrukturen erzielten Ergebnisse auf die Permeation von Sauerstoff und Wasserdampf durch reale Mehrschicht-Barrierefolien übertragen lassen. Auf Grundlage der Ergebnisse werden Aussagen zur optimalen Struktur von Barrierefolien für technische Anwendungen im Hinblick auf eine niedrige Durchlässigkeit und eine lange Verzögerungszeit gemacht.

Tabelle 1.1: Strukturtypen und Beispiele für Mehrschichtstrukturen sowie deren Zuordnung zu Modellstrukturen. Teilweise übernommen aus [5, 16, 19, 61, 72, 73, 74]

Modellstruktur	Nr.	Strukturtyp	Beispiele	Literatur
AP ³ bzw. PA	1.	PF ⁴ (/ Pol ⁵) / An ⁶	PET ⁷ / Al	[75, 76, 77, 78]
			PP ⁸ / PA ⁹ / Al	[79]
			PET / MO _x mit M = Si; Al; Ti; Zn; ZnSn; InSn	[73, 77, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88]
			PET / SiN _x	[83]
			PET / AlO _x N _y	[84, 89]
	2.	PF (/ Pol) / An / (H)Pol ¹⁰	PP (/ PA) / Al / PA	[79, 90]
			PET (/ PA) / AlO _x / PA	[91, 92]
			PET / MO _x / ORM ¹¹ mit M = Si; Al	[60, 87, 93, 94]
			PET / SiO _x / Organosilan	[95]
			PET / ITO / Polysilazan	[96]
APA	3.	An / PF / An	SiO _x / PET / SiO _x	[82]
	4.	PF (/ Pol) / An / (H)Pol / An	PP / PA / Al / PA / Al	[79]

³A: Anorganische Schicht; P: Polymerschicht

⁴Polymerfolie

⁵Polymer aus physikalischer (PVD) oder chemischer (CVD) Gasphasenabscheidung oder Coextrusion

⁶Anorganische Schicht aus PVD, CVD, Atomlagenabscheidung (ALD) oder Auftrag aus flüssiger Phase

⁷Polyethylenterephthalat

⁸Polypropen

⁹Polyacrylat

¹⁰HPol: Anorganisch-organisches Material oder Hybridpolymer aus CVD, Moleküllagenabscheidung (MLD) oder Auftrag aus flüssiger Phase

¹¹Ormocer

Modellstruktur	Nr.	Strukturtyp	Beispiele	Literatur
			PET / ZTO ¹² / ORM / ZTO	[97]
			PET / ZTO / SiO _x C _y H _z / ZTO	[74]
			PET / SiO _x / ORM / SiO _x	[87]
			PC ¹³ / SiO _x / PA / SiO _x	[82]
			PEN ¹⁴ / SiO _x / SiO _x C _y H _z / SiO _x	[98]
			PC / SiN _x / Parylen / SiN _x	[99]
			PET / SiN _x / organische Schicht / SiN _x	[100]
			PEN / AlO _x / Alucon / AlO _x	[101]
	5.	PF / An / K ¹⁵ / An / PF	PET / MO _x / K / MO _x / PET mit M = Si; ZnSn	[88, 102, 103, 104]
	6.	PF / An / K / PF / An	PET / SiO _x / K / PET / SiO _x	[88]
	7.	PF / An / HPol / K / HPol / An / PF	PET / MO _x / ORM / K / ORM / MO _x / PET mit M = Si; ZnSn	[104]
	8.	PF / An ₁ / An ₂ / HPol / K / HPol / An ₂ / An ₁ / PF	PET / Al / AlO _x / ORM / K / ORM / AlO _x / Al / PET	[105]
	9.	Pol ₁ / Pol ₂ / Pol ₁	PE ¹⁶ / EVOH ¹⁷ / PE	[29]
A ₁ PA ₂	10.	PF / An ₁ / Pol / An ₂	PC / SiO _x / Parylen / SiN _x	[106]

¹²Zink-Zinn-Oxid¹³Polycarbonat¹⁴Polyethylenphthalat¹⁵Klebstoffschicht¹⁶Polyethen¹⁷Ethylen-Vinylalkohol-Copolymer

Modellstruktur	Nr.	Strukturtyp	Beispiele	Literatur
(P) APAP ... AP (A)	11.	(PF) (/ Pol) / (An / (H)Pol) _N (/ An)	PET / PA / (AlO _x / PA) _N	[61, 64, 91, 107]
			PET / ZTO / ORM / ZTO / ORM	[97]
			PET / ZTO / ORM / ZTO / ORM / ZTO	[108]
			PET / SiO _x / ORM / SiO _x / ORM	[87]
			PEN / (SiO _x / Organosiloxan) _N	[109]
			SiN _x / Pol / SiN _x / Pol / SiN _x	[110]
			SiN _x / CN _x :H / SiN _x / CN _x :H	[111]
	12.	PF / An / HPol / An / K / An / HPol / An / PF	PET / (TiO _x / Organosilan) _N	[66]
			PET / MO _x / ORM / MO _x / K / MO _x / ORM / MO _x / PET mit M = Si; ZnSn	[104]
	13.	PF / BS _N ¹⁸ / K / BS _N / PF	PET / BS ₃ / K / BS ₃ / PET	[112]
	14.	(PF ₁ / An / K) _N / PF ₂	PET / Al / PUR ¹⁹ / PET / Al / PUR / PET / Al / PUR / PE	[59]
			PET / Al / PUR / Al / PP / PUR / Al / PET / PUR / PE	[59]
	15.	PF ₁ / An / K / An / PF ₂ / K / An / PF ₁ / K / PF ₃	PC / SiO _x N _y - SiO _x C _y	[62]
	16.	(PF /) Gradientenschicht	SiC - SiO _x C _y	[72, 113]
			PET _N	[114]
	17.	Pol _N		

¹⁸Barrierschicht

¹⁹Polyurethan

Modellstruktur	Nr.	Strukturtyp	Beispiele	Literatur
	18.	$(\text{Pol}_1 / \text{Pol}_2)_N$	$(\text{PP} / \text{PEO}^{20})_N$ $(\text{PET} / \text{P}(\text{VDF-TFE})^{21})_N$	[115] [116]
AP_RA^{22}	19.	$\text{PF} / \text{An} / \text{K}_R / \text{An} / \text{PF}$	$\text{PET} / \text{SiO}_x / \text{K}_R / \text{SiO}_x / \text{PET}$	[55, 117]
	20.	$\text{PF} / \text{An} / \text{Pol}_{1,R} / \text{Pol}_2 / \text{Pol}_1$	$\text{PET} / \text{AlO}_x / \text{PP}_R / \text{EVOH} / \text{PP}$	[118]
	21.	$\text{PF} / \text{K}_R / \text{PF}$	$\text{PP} / \text{K}_R / \text{PP}$	[119]
	22.	$\text{Pol} / \text{Pol}_R / \text{Pol}$	$\text{PP} / \text{PP}_R / \text{PP}$ $\text{EVOH} / \text{EVOH}_R / \text{EVOH}$	[119] [117]
	23.	$\text{PF} / \text{An} / \text{Pol}_R / \text{An} / \text{Pol}_R$	$\text{PF} / \text{AlO}_x / \text{reaktive Schicht} / \text{AlO}_x$ $/ \text{reaktive Schicht}$	[120]
$\dots \text{A}_1\text{A}_2 \dots$	24.	$\text{PF} / \text{An}_1 / \text{An}_2$	$\text{PC} / \text{SiN}_x / \text{SiO}_x$ $\text{PI}^{23} / \text{SiN}_x / \text{SiO}_x$ $\text{PI} / \text{AlO}_x / \text{SiO}_x$ $\text{PEN} / \text{SiN}_x / \text{AlO}_x$	[106] [121] [122] [123]
	25.	$(\text{PF} /) (\text{An}_1 / \text{An}_2)_N (/ \text{An}_1)$	$\text{SiN}_x / \text{SiO}_x / \text{SiN}_x$ $\text{SiN}_x / \text{SiO}_x / \text{SiN}_x / \text{SiO}_x / \text{SiN}_x$ $\text{PI} / (\text{SiN}_x / \text{SiO}_x)_N$ $\text{PI} / (\text{AlO}_x / \text{SiO}_x)_N$	[124] [124] [121] [122]
	26.	$\text{PF} / (\text{An}_1 / \text{An}_2 / \text{Pol})_N$	$\text{PC} / (\text{SiN}_x / \text{SiO}_x / \text{Parylen})_N$	[106]

²⁰Polyethylenoxid

²¹Poly(vinylidenfluorid-co-Tetrafluorethylen)

²²Index R: Reaktives Material

²³Polyimid

Tabelle 1.2: Defektstrukturen in anorganischen PVD- und CVD-Schichten auf Polymersubstraten

Nr.	Defektstruktur	Beispiele für Schichten und permeierende Substanz	Literatur
I	Anorganische Matrix	AlO_xN_y , SiO_x ; Wasserdampf	[63, 86, 125]
II	Leere Makrodefekte in undurchlässiger Matrix	Al, AlO_x , AlO_xN_y , SiO_x ; Sauerstoff	[73, 75, 78, 81, 83, 84, 86, 125]
IIa	Kreisförmige Defekte	Sputterschichten: AlO_x , Zn_2SnO_4 ; Wasserdampf Idealisierte Makrodefekte	[73, 94] [56, 57, 74, 75, 78, 81, 83, 85, 126]
IIb	Quadratische Defekte	Idealisierte Makrodefekte	[78, 126]
IIc	Rechteckige Defekte mit großem Aspektverhältnis	Risse in Schichten wie Al und SiO_x , gebildet unter mechanischer Belastung	[78, 83, 85, 127]
III	Gefüllte Makrodefekte in undurchlässiger Matrix	Anorganische Schicht / Polymerschicht: AlO_x / Polymer; SiO_x / Ormocer	[60, 93, 120]
IV	Leere Makrodefekte in durchlässiger Matrix	Al, AlO_x , AlO_xN_y , SiO_x ; Wasserdampf	[78, 81, 84, 85, 86, 125]
V	Gefüllte Makrodefekte in durchlässiger Matrix	Anorganische Schicht / Polymerschicht: AlO_x / Polymer; AlO_x / PA; SiO_x / Organosiloxan; Wasserdampf	[63, 93, 98]

2 Grundlagen

Befindet sich ein Festkörper im Kontakt mit einer gas- oder dampfförmigen Substanz und unterscheiden sich die Partialdrücke der Substanz an zwei Oberflächen des Festkörpers voneinander, so durchdringt die Substanz den Festkörper von der Oberfläche mit dem höheren zur Oberfläche mit dem niedrigeren Partialdruck. Die Partialdruckdifferenz ist somit die treibende Kraft für den Transportvorgang, der als Permeation bezeichnet wird [5, 128, 129].

In den folgenden Abschnitten werden die physikalischen Grundlagen der Permeation von Substanzen durch Barrierschichten und -strukturen dargestellt. Zunächst werden mit der Sorption und der Diffusion die beiden Teilprozesse diskutiert, in welche die Permeation gedanklich zerlegt werden kann. Nachdem gezeigt wurde, wie sich die stationäre und instationäre Diffusionsgleichung mathematisch einordnen lassen, werden die wichtigsten analytischen Lösungsmethoden vorgestellt. Anschließend werden die Sorption und Diffusion von Gasen und Dämpfen in anorganischen Festkörpern, Polymeren, Barrierschichten und Mehrschichtstrukturen diskutiert.

Zur mathematischen Beschreibung der Permeationsvorgänge in Schichten und Strukturen eignen sich molekulare Modelle und Kontinuumsmodelle. Von besonderer Bedeutung für die vorliegende Arbeit sind Kontinuumsmodelle wie das Ideale-Laminat-Modell und das Geometrische-Defekt-Modell, in denen die Diffusion von Substanzen jeweils durch Differentialgleichungen beschrieben wird. Nach einer Vorstellung der Modelle wird eine Übersicht über die Literatur zur theoretischen Berechnung von Permeationsvorgängen auf deren Grundlage gegeben.

2.1 Sorption

Damit eine Substanz¹ durch einen Festkörper oder durch eine kondensierte Phase permeieren kann, muss sie zunächst durch diesen aufgenommen werden (Absorption).

¹Unter einer Substanz wird in dieser Arbeit ein Reinstoff verstanden, der in einem beliebigen Aggregatzustand oder auch gelöst in einem Material vorliegen kann.

Befindet sich ein Festkörper im Kontakt mit der Gas- oder Dampfphase² einer Substanz, so treten deren Moleküle in Wechselwirkung mit den Atomen oder Molekülen des Festkörpers. Durch die Wirkung von Van-der-Waals-Wechselwirkungen (Physisorption) oder die Ausbildung chemischer Bindungen (Chemisorption) werden Moleküle der Substanz schließlich an der Oberfläche des Festkörpers adsorbiert [9, 130].

Falls die Wechselwirkungen stark genug sind, um intermolekulare Bindungen im Festkörper aufbrechen zu können und eine Agglomeration zwischen Molekülen der Substanz zu verhindern, können die Moleküle in den Festkörper eindringen und sich darin lösen. Im Idealfall ergibt sich dabei eine homogene Verteilung der Moleküle [130, 131].

Von Bedeutung neben der Absorption und Adsorption sind auch die Desorption, d.h. der Austritt der Substanz aus dem Festkörper, sowie Prozesse an einer Grenzfläche zwischen zwei Materialien, die zur Verteilung der Substanz in ihnen führt. Zusammengefasst werden die einzelnen Prozesse unter dem Begriff Sorption [132].

2.1.1 Sorptionsisothermen und Henry'sches Gesetz

Die Lösung einer Substanz in einer kondensierten Phase, speziell in einem Festkörper, wird durch ihre Konzentration c charakterisiert. Diese ist definiert als diejenige Stoffmenge der Substanz, die in einem infinitesimalen Volumenelement des Festkörpers gelöst ist, normiert auf den Inhalt des Volumenelements.

Durch die Absorption von Molekülen aus der Gasphase steigt die Konzentration der Substanz im Festkörper an. Die Absorptionsrate, d.h. die Anzahl der pro Zeiteinheit absorbierten Moleküle, ist dabei umso höher, je größer der Partialdruck p der Substanz in der Gasphase ist. Als Folge des Konzentrationsanstiegs nimmt auch die Desorptionsrate der Substanz mit der Zeit zu. Das Gleichgewicht zwischen der Gasphase und der gelösten Phase der Substanz ist dann erreicht, wenn die Desorptionsrate mit der Absorptionsrate übereinstimmt [131].

Thermodynamisch lassen sich Phasengleichgewichte wie das betrachtete Gleichgewicht zwischen Gasphase und gelöster Phase durch deren chemische Potentiale beschreiben. Das chemische Potential eines Bestandteils einer Phase ist definiert als

$$\mu = \left(\frac{\partial G}{\partial \nu} \right)_{p_{\text{ges}}, T, \nu_i}, \quad (2.1)$$

²Im Folgenden wird auch die Dampfphase als Gasphase bezeichnet.

wobei G die freie Enthalpie der Phase und ν die Stoffmenge des Bestandteils bezeichnen³ [130, 133].

Befinden sich mehrere Phasen einer Substanz miteinander im Gleichgewicht, so stimmen deren chemische Potentiale in allen vorliegenden Phasen überein [130, 133].

Angewendet auf das betrachtete Gleichgewicht ergeben sich die chemischen Potentiale der Substanz in der Gasphase μ_g und in der Lösung μ_d in Abhängigkeit ihres Partialdrucks p bzw. ihres Stoffmengenanteils χ im Festkörper als [130, 134]

$$\mu_g = \mu_g^0 + R_g T \ln \frac{\phi p}{p^0}, \quad (2.2)$$

$$\mu_d = \mu_d^0 + R_g T \ln (\gamma \chi). \quad (2.3)$$

Dabei bezeichnen μ_g^0 und μ_d^0 chemische Standardpotentiale, p^0 den Standardpartialdruck, ϕ den Fugazitätskoeffizienten der Substanz in der Gasphase, γ ihren Aktivitätskoeffizienten in der Lösung und R_g die allgemeine Gaskonstante. Die Fugazitäts- und Aktivitätskoeffizienten hängen vom Partialdruck bzw. vom Stoffmengenanteil der Substanz ab. In den Grenzfällen $p \rightarrow 0$ bzw. $\chi \rightarrow 0$ geht der entsprechende Koeffizient gegen 1; dies entspricht einem idealen Gas bzw. einer ideal verdünnten Lösung [130].

Indem nun die chemischen Potentiale, welche die Substanz in Gasphase und Lösung besitzt, gleichgesetzt werden und ihr Stoffmengenanteil durch ihre Konzentration c im Festkörper ausgedrückt wird, erhält man den Dampfdruck $p(c, T)$ der gelösten Substanz in Abhängigkeit von c und der Temperatur T [130]. Einer gegebenen Konzentration der gelösten Substanz wird dadurch ein Gleichgewichtspartialdruck zugeordnet; dies ist derjenige Partialdruck der Gasphase der Substanz, bei welchem diese bei der betrachteten Temperatur mit der gelösten Phase im Gleichgewicht steht.

Nun lässt sich der Löslichkeitskoeffizient S für die Substanz im Festkörper definieren als $S = c/p$. Der Löslichkeitskoeffizient hängt dabei von der Konzentration bzw. vom Gleichgewichtspartialdruck sowie von der Temperatur ab. Es gilt somit [132, 135]

$$c = S(p, T) p. \quad (2.4)$$

Für eine gegebene Temperatur wird durch diese Beziehung die Sorptionsisotherme der Substanz im Festkörper beschrieben. Der Verlauf der Sorptionsisotherme wird maßgeblich durch die unterschiedlichen Wechselwirkungen bestimmt, die zwischen Atomen oder Mo-

³Bei der Bildung der partiellen Ableitung werden der Gesamtdruck p_{ges} , die Temperatur T und die Stoffmengen ν_i aller anderen Bestandteile der Phase konstant gehalten.

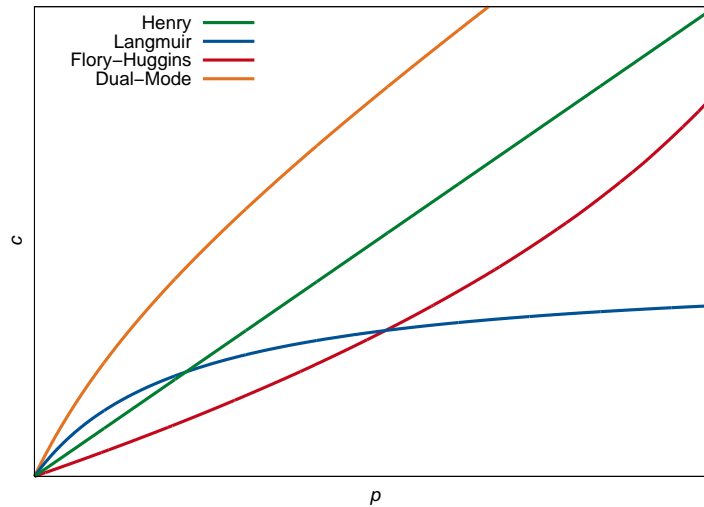


Abbildung 2.1: Sorptionsisothermen nach *Henry*; *Langmuir*; *Flory* und *Huggins* sowie für das Dual-Mode-Sorptionsmodell

lekülen der Substanz und/oder denjenigen des Festkörpers auftreten [130, 132]. Typische Sorptionsisothermen sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

Besonders wichtig ist die Situation, in der die Substanz im Festkörper ideal verdünnt ist; dies gilt beispielsweise dann, wenn die Konzentration der gelösten Substanz sehr klein ist. Die Konzentration $c(p)$ lässt sich dann bezüglich des Gleichgewichtspartialdrucks p bis zum linearen Glied in eine Potenzreihe entwickeln und wegen $c = 0$ für $p = 0$ erhält man

$$c = Sp \quad (2.5)$$

mit einem von c bzw. von p unabhängigen Löslichkeitskoeffizienten S : Die Konzentration ist dann proportional zum Partialdruck (Henry-Isotherme in Abbildung 2.1). Diese Gesetzmäßigkeit, die als Henry'sches Gesetz [130, 131, 132, 134] bekannt ist, wurde im Jahr 1803 von *Henry* [136] experimentell entdeckt.

Die Temperaturabhängigkeit des Löslichkeitskoeffizienten S ergibt sich analog zur entsprechenden Abhängigkeit für allgemeine chemische Gleichgewichtskonstanten [130, 131]. Dazu ersetzt man im Ausdruck für S , der sich durch Gleichsetzen von (2.2) und (2.3) ergibt, $\mu_g^0 - \mu_d^0$ durch die Differenz zwischen der molaren Lösungsenthalpie ΔH_S und der mit der Temperatur multiplizierten Änderung der molaren Entropien, die jeweils beim Standardpar-

tialdruck ausgewertet werden. Unter der Annahme, dass diese Werte unabhängig von der Temperatur sind, erhält man mit der Konstanten S_∞ [132, 137]

$$S = S_\infty \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{R_g T}\right). \quad (2.6)$$

2.1.2 Verteilungsgesetze

Von Bedeutung ist auch die Situation, in der sich zwei unterschiedliche Materialien im gegenseitigen Kontakt befinden und sich eine Substanz in beiden Materialien lösen kann. Die Substanz verteilt sich nun so, dass ihre chemischen Potentiale in beiden Materialien im Gleichgewicht übereinstimmen [134]. Der Substanz lässt sich dann in beiden Phasen derselbe Gleichgewichtspartialdruck p zuordnen.

Indem die durch (2.3) gegebenen chemischen Potentiale der Substanz in den beiden Phasen gleichgesetzt und ihre Stoffmengenanteile in den Materialien durch die Konzentrationen c_1 bzw. c_2 ersetzt werden, erhält man die Beziehung [132, 134]

$$c_2 = K_V(c_1, T) c_1. \quad (2.7)$$

Der Verteilungskoeffizient K_V hängt somit von der Konzentration sowie der Temperatur ab.

Setzt man hier die jeweils entsprechende Gleichung (2.4) für die Sorptionsisothermen der beiden Phasen mit dem gemeinsamen Gleichgewichtspartialdruck p ein, so erhält man den Verteilungskoeffizienten als Verhältnis zwischen den Löslichkeitskoeffizienten S_1 und S_2 der Substanz in den beiden Materialien:

$$K_V(p, T) = \frac{c_2}{c_1} = \frac{S_2(p, T)}{S_1(p, T)}. \quad (2.8)$$

Unter der Voraussetzung, dass die Substanz in beiden Materialien ideal verdünnt ist, sind die Aktivitätskoeffizienten in (2.3) jeweils gleich 1. Man erhält so das Nernst'sche Verteilungsgesetz [1, 134, 138, 139]

$$K_V(T) = \frac{c_2}{c_1} = \frac{S_2(T)}{S_1(T)}, \quad (2.9)$$

nach dem das Verhältnis zwischen den Konzentrationen bei gegebener Temperatur konstant ist.

2.2 Diffusion

Unter der Diffusion versteht man den Transport einer Substanz in Folge der thermischen Bewegung ihrer Moleküle [130, 133, 140, 141]. Die Diffusion ist somit ein statistischer Prozess, der zum Ausgleich von Konzentrationsunterschieden führt und im Idealfall durch die Fick'schen Gesetze beschrieben wird [45, 130, 133, 141]. Anwenden lassen sich diese auf die Diffusion von Gasen sowie von gelösten Substanzen in idealer Verdünnung [45, 130, 133, 142]. Im allgemeinen Fall wird die Diffusion einer gelösten Substanz durch den Gradienten des chemischen Potentials hervorgerufen [130, 132, 142].

2.2.1 Kontinuitätsgleichung

Die Diffusion einer Substanz wird quantitativ durch ihre Flussdichte \mathbf{j} beschrieben. Diese ist definiert als die Stoffmenge der Substanz, die pro Zeit und Flächeninhalt durch ein infinitesimales, senkrecht zur Diffusionsrichtung liegendes Flächenelement hindurchtritt [45, 133].

Den Fluss J der Substanz durch eine orientierte, glatte Fläche Γ erhält man als Oberflächenintegral [143]

$$J = \int_{\Gamma} \mathbf{j} \cdot \mathbf{v} \, dA, \quad (2.10)$$

wobei \mathbf{v} das der Orientierung von Γ entsprechende Einheitsnormalenfeld bezeichnet (Abbildung 2.2).

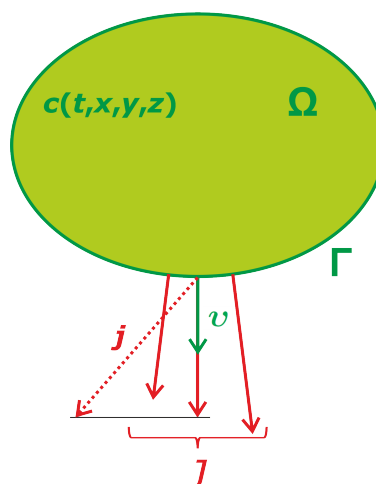


Abbildung 2.2: Stoffmengenerhaltung bei der Diffusion: Die zeitliche Änderung der Stoffmenge in Ω stimmt betragsmäßig überein mit dem Fluss durch die Randfläche Γ . Der Fluss J ergibt sich als Integral der Normalkomponente der Flussdichte \mathbf{j} in Richtung des äußeren Einheitsnormalenfeldes \mathbf{v} .

Unter der Voraussetzung, dass keine Quellen oder Senken vorhanden sind, in denen die Substanz beispielsweise durch chemische Reaktionen erzeugt bzw. verbraucht wird [138], ist ihre Gesamtmenge beim Diffusionsprozess konstant [133]. Folglich stimmt die zeitliche Änderung der Substanzmenge $\int_{\Omega} c \, dV$ in einer beliebigen beschränkten und offenen Menge $\Omega \subset \mathbb{R}^3$ betragsmäßig mit dem Fluss durch ihre Randfläche Γ überein [143, 144] (Abbildung 2.2):

$$\frac{d}{dt} \int_{\Omega} c \, dV = - \int_{\Gamma} \mathbf{j} \cdot \mathbf{v} \, dA. \quad (2.11)$$

Dabei wird vorausgesetzt, dass die Randfläche Γ hinreichend glatt ist⁴ und \mathbf{v} ihr äußeres Einheitsnormalenfeld ist.

Mit Hilfe des Gauß'schen Integralsatzes [143] lässt sich das Oberflächenintegral auf der rechten Seite der Gleichung in ein Volumenintegral über die Divergenz des Vektorfeldes \mathbf{j} umformen:

$$\int_{\Gamma} \mathbf{j} \cdot \mathbf{v} \, dA = \int_{\Omega} \operatorname{div} \mathbf{j} \, dV. \quad (2.12)$$

Für jedes beschränkte \mathcal{C}^1 -Polyeder Ω ergibt sich somit [143]

$$\int_{\Omega} \left(\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} \right) dV = 0. \quad (2.13)$$

Daraus folgt nun die Kontinuitätsgleichung, welche die Erhaltung der Stoffmenge in differentieller Form beschreibt [133, 141, 143, 144]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0. \quad (2.14)$$

2.2.2 Die Fick'schen Gesetze der Diffusion

Die Diffusion der Moleküle eines idealen Gases wird durch die Fick'schen Gesetze beschrieben. Wechselwirkungen zwischen den Molekülen erfolgen hier nur durch gegenseitige Stöße, durch die sie in zufälliger Richtung gestreut werden und sich so in einer ungeordneten thermischen Bewegung befinden [45, 133, 140, 141].

Bei Vorliegen eines Konzentrationsgefälles bewegt sich jedoch statistisch eine größere Anzahl von Molekülen pro Zeit von einem Ort hoher Konzentration zu einem Ort niedriger Konzentration als in umgekehrter Richtung [45, 133, 141]. Dadurch nimmt das Konzentrationsgefälle zeitlich ab, falls es nicht durch äußere Einflüsse aufrecht erhalten wird [45, 138].

⁴Dies ist beispielsweise dann erfüllt, wenn Ω ein \mathcal{C}^1 -Polyeder [143] ist.

Durch eine statistische Betrachtung der eindimensionalen Bewegung der Gasmoleküle durch eine Fläche ergibt sich die Flussdichte

$$j \approx -\Lambda \langle v \rangle \frac{dc}{dx}, \quad (2.15)$$

wobei Λ die mittlere freie Weglänge der Moleküle, $\langle v \rangle$ ihre mittlere Geschwindigkeit und c ihre Konzentration bezeichnen [133].

Die Flussdichte ist somit proportional zum Konzentrationsgradienten und diesem entgegen gerichtet. Diese Aussage wird als das erste Fick'sche Gesetz [45, 130, 133, 141] bezeichnet, das im Jahr 1855 von *Fick* [145] in Analogie zur Theorie der Wärmeleitung nach *Fourier* [146] aufgestellt wurde.

Allgemein erhält man durch eine dreidimensionale Betrachtung, in der die Bewegung der Moleküle in beliebige Raumrichtungen möglich ist,

$$\mathbf{j} = -D \operatorname{grad} c, \quad (2.16)$$

wobei die Proportionalitätskonstante D als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird. Für ein ideales Gas ist der Diffusionskoeffizient gegeben durch [45, 133]

$$D = \frac{1}{3} \Lambda \langle v \rangle. \quad (2.17)$$

Der Diffusionskoeffizient einer diffundierenden Substanz kann von ihrer Konzentration sowie von der Zeit und vom Ort abhängen⁵ [132, 141, 142].

Wird das erste Fick'sche Gesetz in die Kontinuitätsgleichung (2.14) eingesetzt, so ergibt sich [133, 141]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \operatorname{div} (D \operatorname{grad} c). \quad (2.18)$$

Hängt nun der Diffusionskoeffizient weder vom Ort noch von der Konzentration ab, erhält man daraus das zweite Fick'sche Gesetz [130, 133, 141]

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \operatorname{div} \operatorname{grad} c = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right). \quad (2.19)$$

⁵Wenn nicht anders angegeben, wird in dieser Arbeit bei Fick'scher Diffusion ein konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizient vorausgesetzt.

Nach hinreichend langer Zeit wird sich der Diffusionsprozess einem stationären Zustand nähern, in dem sich die Konzentrationsverteilung c mit der Zeit nicht mehr ändert und in dem somit $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$ gilt. Dann folgt die stationäre Diffusionsgleichung [138]

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} c = \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0. \quad (2.20)$$

2.2.3 Diffusion gelöster Substanzen

Ist eine Substanz in einem Festkörper oder einer Flüssigkeit gelöst, wird die Diffusion ihrer Moleküle durch deren Wechselwirkung mit den Atomen und Molekülen des Festkörpers bzw. der Flüssigkeit beeinflusst [130]. Die Wechselwirkungen bestimmen dabei das ortsabhängige chemische Potential der gelösten Substanz.

Der negative Gradient $-\frac{\partial \mu}{\partial x}$ des chemischen Potentials entspricht dabei einer Kraft, die auf das gelöste Molekül wirkt [130]. Da diese Kraft betragsmäßig mit der Reibungskraft übereinstimmt, die das Molekül in der Lösung erfährt, bewegt sich dieses mit konstanter Geschwindigkeit v . Aus der Konzentration c der Substanz und dem Reibungskoeffizienten κ erhält man schließlich die Flussdichte [130, 132, 133, 142]

$$\mathbf{j} = \mathbf{v}c = -\frac{c}{\kappa} \operatorname{grad} \mu. \quad (2.21)$$

Somit ist der Gradient des chemischen Potentials die treibende Kraft für die Diffusion der gelösten Substanz [142].

Nutzt man die Gleichheit der chemischen Potentiale der gelösten Substanz und der als ideal vorausgesetzten Gasphase beim Gleichgewichtspartialdruck p sowie die Einstein-Relation $\kappa D = R_g T$ [130, 133], lässt sich $\operatorname{grad} \mu$ durch $\operatorname{grad} p$ ersetzen [142]

$$\mathbf{j} = -\frac{c}{p} \frac{R_g T}{\kappa} \operatorname{grad} p = -S(p) D \operatorname{grad} p. \quad (2.22)$$

Dabei ist der Löslichkeitskoeffizient $S(p)$ entsprechend der Sorptionsisotherme (2.4) eine Funktion des Gleichgewichtspartialdrucks p .

Wenn die gelöste Substanz ideal verdünnt ist, gilt das Henry'sche Gesetz $c = Sp$ (2.5) mit konstantem S und für die Diffusion erhält man das erste Ficksche Gesetz [130, 142]

$$\mathbf{j} = -SD \operatorname{grad} p = -D \operatorname{grad} c. \quad (2.23)$$

Für eine nicht ideal verdünnte Lösung gilt hingegen [142]

$$\mathbf{j} = -\frac{D}{1 + \frac{d \ln S}{d \ln p}} \text{grad } c. \quad (2.24)$$

Der Vergleich mit dem ersten Fick'schen Gesetz zeigt, dass sich der Faktor $D / \left(1 + \frac{d \ln S}{d \ln p}\right)$ vor $\text{grad } c$ als effektiver Diffusionskoeffizient interpretieren lässt, der vom Verlauf der Sorptionsisotherme $c(p)$ und somit von der Konzentration abhängt [132, 142].

Hier wurde nur der Fall betrachtet, in dem die Diffusion unabhängig von der Richtung ist [141]. Diese Voraussetzung ist in isotropen Materialien erfüllt, beispielsweise in amorphen Polymeren und Gläsern, aber auch in Kristallen mit kubischem Gitter sowie in polykristallinen Festkörpern [147, 148]. Im Gegensatz dazu hängen die Diffusionseigenschaften in Kristallen mit nicht-kubischer Struktur oder auch in orientierten Kunststofffolien von der Richtung ab. Die Flussdichte ist dann nicht notwendigerweise parallel zum Konzentrationsgradienten, und der skalare Diffusionskoeffizient D muss durch einen Tensor ersetzt werden [141, 147].

2.2.4 Diffusion und chemische Reaktion

In aktiven Barrierschichten wird ein Teil der permeierenden Moleküle durch starke intermolekulare Wechselwirkungen oder durch chemische Reaktionen mit dem Schichtmaterial oder mit dispergierten Absorbieren gebunden [2, 53, 54]. Die zeitliche Änderung der Konzentrationsverteilung der permeierenden Substanz in der Schicht wird dann nicht nur durch deren Diffusion, sondern auch durch die Absorption oder Reaktion bestimmt. Die zeit- und ortsabhängige Reaktionsgeschwindigkeit ist dabei von den Konzentrationen der Substanz sowie des noch unverbrauchten Absorbers und möglicherweise weiterer Reaktanden abhängig [130].

Wird vereinfachend angenommen, dass die permeierende Substanz irreversibel gebunden wird und sie den begrenzenden Reaktanden darstellt, d.h. dass Absorber und weitere Reaktanden im Überschuss in der Schicht vorhanden sind [130], so lässt sich die Kontinuitätsgleichung verallgemeinern zu

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \text{div } \mathbf{j} = -v_{\text{R}}(c). \quad (2.25)$$

Dabei bezeichnet v_{R} die von c abhängige Rate, mit der die Konzentration c der Substanz durch die Reaktion zeitlich abnimmt.

Besonders wichtig ist der Fall hinreichend kleiner Konzentration c . In diesem Fall lässt sich $v_{\text{R}}(c)$ bis zum linearen Glied in eine Potenzreihe entwickeln. Unter Berücksichtigung

von $v_R = 0$ für $c = 0$ ergibt sich $v_R(c) = k_R c$; es liegt somit eine Reaktion erster Ordnung mit der Reaktionskonstanten k_R vor [130].

Im Fall Fick'scher Diffusion mit orts- und konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten und einer Reaktion erster Ordnung erhält man aus der verallgemeinerten Kontinuitätsgleichung schließlich die folgende Reaktions-Diffusions-Gleichung [130, 141]:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) - v_R(c). \quad (2.26)$$

2.3 Mathematische Betrachtung der Diffusionsgleichung

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, wie sich die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung einer diffundierenden Substanz durch folgende Diffusions- bzw. Reaktions-Diffusions-Gleichungen beschreiben lässt⁶:

$$\Delta_{\mathbf{x}} c = 0 \quad \text{Stationäre Fick'sche Diffusion;} \quad (2.27)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \Delta_{\mathbf{x}} c = 0 \quad \text{Instationäre Fick'sche Diffusion;} \quad (2.28)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \operatorname{div}(D(c) \operatorname{grad} c) = 0 \quad \text{Instationäre Diffusion mit } D(c); \quad (2.29)$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \Delta_{\mathbf{x}} c = -v_R(c) \quad \text{Reaktions-Diffusions-Gleichung.} \quad (2.30)$$

Im Folgenden werden diese Gleichungen mathematisch klassifiziert. Nach der Definition von Anfangs- und Randbedingungen wird ein Überblick über analytische Lösungsverfahren gegeben. Schließlich werden zwei wichtige Eigenschaften der harmonischen Funktionen betrachtet, zu denen die Lösungen der stationären Diffusionsgleichung zählen.

2.3.1 Mathematische Klassifikation der Gleichungen

Die betrachteten Gleichungen enthalten zweite partielle Ableitungen nach dem Ort und, bis auf die stationäre Diffusionsgleichung, erste partielle Ableitungen nach der Zeit. Es handelt sich somit um partielle Differentialgleichungen zweiter Ordnung.

Die Gleichungen für die stationäre und instationäre Fick'sche Diffusion mit konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten sind linear⁷ und homogen⁸. Im Gegensatz da-

⁶Der Laplace-Operator bezüglich der Ortskoordinaten \mathbf{x} wird mit $\Delta_{\mathbf{x}} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$ bezeichnet.

⁷In den Summanden kommen die gesuchte Funktion und ihre Ableitungen jeweils nur in der ersten Potenz vor; Produkte der Funktion und/oder ihrer Ableitungen treten nicht auf [144].

⁸In jedem Summand kommt entweder die gesuchte Funktion oder eine ihrer Ableitungen vor.

zu sind die Diffusionsgleichung mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten sowie die Reaktions-Diffusions-Gleichung im Allgemeinen nichtlinear. Eine lineare Reaktions-Diffusions-Gleichung ergibt sich nur bei Reaktionen nullter oder erster Ordnung.

Sind u_1 und u_2 Lösungen einer homogenen linearen Differentialgleichung, so gilt dies auch für $u_1 + u_2$ sowie für λu_1 mit $\lambda \in \mathbb{R}$, wie sich durch Einsetzen direkt überprüfen lässt. Die Linearität einer Differentialgleichung vereinfacht in der Regel deren theoretische Behandlung und Lösung erheblich.

Die linearen partiellen Differentialgleichungen zweiter Ordnung lassen sich aufgrund des Vorzeichens der Eigenwerte klassifizieren, welche die aus den Koeffizienten der zweiten partiellen Ableitungen gebildete Matrix besitzt. Dabei ergeben sich drei Grundtypen (elliptisch, parabolisch, hyperbolisch⁹) von Differentialgleichungen, die sich im Verhalten ihrer Lösungen deutlich voneinander unterscheiden [144, 149].

Die stationäre Fick'sche Diffusion wird durch die Laplace-Gleichung beschrieben, die das wichtigste Beispiel einer elliptischen Differentialgleichung darstellt. Sie ist in Mathematik und Physik von überragender Bedeutung und beschreibt beispielsweise elektrostatische Felder [150] sowie die stationäre Wärmeleitung [45]. Die Gleichung für die instationäre Fick'sche Diffusion ist parabolisch; sie ist mathematisch äquivalent zur Gleichung der instationären Wärmeleitung [45]. Aufgrund der mathematischen Äquivalenz der Gleichungen, welche die unterschiedlichen physikalischen Phänomene beschreiben, lassen sich Ergebnisse aus der Elektrostatik oder der Theorie der Wärmeleitung auf Fragestellungen der Permeation übertragen.

2.3.2 Anfangs- und Randbedingungen

Häufig fordert man von Lösungen einer partiellen Differentialgleichung, dass sie zusätzlich eine oder mehrere Nebenbedingungen wie Anfangs- oder Randbedingungen erfüllen.

Im Folgenden bezeichne $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ eine offene Menge mit glattem Rand Γ . Die Funktionen $u(\mathbf{x})$ und $u(t, \mathbf{x})$ seien auf Ω bzw. $[0, \infty) \times \Omega$ definiert und seien dort die Lösungen einer stationären bzw. instationären (Reaktions-)Diffusionsgleichung. Auf Γ können folgende Randbedingungen betrachtet werden [144, 149]:

- Dirichlet'sche Randbedingung: Vorgabe der Funktionswerte $u(\mathbf{x})$ (stationär) bzw. $u(t, \mathbf{x})$ (instationär) für $\mathbf{x} \in \Gamma$;
- Neumann'sche Randbedingung: Vorgabe der Ableitung $\frac{\partial u}{\partial \nu}(\mathbf{x})$ (stationär) bzw. $\frac{\partial u}{\partial \nu}(t, \mathbf{x})$ (instationär) für $\mathbf{x} \in \Gamma$ in Richtung des äußeren Einheitsnormalenvektors \mathbf{v} ;

⁹Das Standardbeispiel für eine hyperbolische Differentialgleichung ist die Wellengleichung.

- Gemischte Randbedingungen: Dirichlet'sche Randbedingung auf einer Teilmenge Γ_1 des Randes Γ , Neumann'sche Randbedingung auf einer Teilmenge Γ_2 mit $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$.

Bei stationären Problemen werden in der Regel Randbedingungen, bei instationären Problemen hingegen Anfangsbedingungen, die die Funktionswerte $u(0, \mathbf{x})$ auf Ω zur Zeit $t = 0$ festlegen, oder Anfangs- und Randbedingungen betrachtet [144, 149].

Nach *Hadamard* ist ein Problem korrekt gestellt, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind [144]:

- Das Problem besitzt eine Lösung;
- Die Lösung ist eindeutig;
- Die Lösung hängt stetig von den Daten ab, die das Problem charakterisieren.

In der Theorie der partiellen Differentialgleichungen wird untersucht, unter welchen Nebenbedingungen eine gegebene Differentialgleichung diese Bedingungen erfüllt [144].

2.3.3 Analytische Lösbarkeit der Gleichungen

Die Existenz und Eindeutigkeit von Lösungen partieller Differentialgleichungen unter geeigneten Nebenbedingungen lässt sich häufig unter sehr allgemeinen Voraussetzungen nachweisen. Im Gegensatz dazu ist die analytische Lösung der Gleichungen in der Regel nur bei geometrisch einfachen Berechnungsgebieten möglich, beispielsweise wenn Symmetrien der Gebiete ausgenutzt werden können. In den meisten Fällen ist man jedoch auf numerische Lösungsverfahren angewiesen. Dennoch ist die Bestimmung analytischer Lösungen für Spezialfälle von großer Bedeutung, da sie häufig bereits qualitative Abhängigkeiten erkennen lassen und da der Vergleich mit ihnen die Validierung numerischer Verfahren ermöglicht. Im Folgenden werden deshalb ausgewählte Methoden zur analytischen Lösung partieller Differentialgleichungen kurz vorgestellt. Eine umfangreiche Übersicht über geeignete Methoden ist in der Literatur zu finden [141, 144, 149, 151].

Für viele in der mathematischen Physik wichtige partielle Differentialgleichungen lässt sich eine Lösung durch Trennung der Variablen bestimmen und in Form einer unendlichen Reihe darstellen [141, 144, 149]. Entwickelt wurde diese Methode von *Fourier* zur Lösung von Problemen der Wärmeleitung (*Théorie analytique de la chaleur*, 1822) [146].

Dabei wird die Lösung u einer partiellen Differentialgleichung in Form eines Produkts angesetzt, beispielsweise als $u(t, x) = u_1(t) u_2(x)$. Durch Einsetzen in die Differentialgleichung ergibt sich für beide Variablen je eine gewöhnliche Differentialgleichung. In Kombination

mit den Randbedingungen führt dies auf ein Eigenwertproblem. Häufig existiert für dieses Problem eine abzählbare Menge von Lösungen $u_{1,n}(t)$, $u_{2,n}(x)$ mit $n \in \mathbb{N}$ und die Lösung der partiellen Differentialgleichung lässt sich durch deren Superposition

$$u(t, x) = \sum_{n=1}^{\infty} \alpha_n u_{1,n}(t) u_{2,n}(x) \quad (2.31)$$

darstellen. Die Koeffizienten α_n werden schließlich durch die Berücksichtigung der Anfangsbedingungen bestimmt.

Von besonderer Bedeutung für die Potentialtheorie ist die Methode der Green-Funktionen. Mit ihr lässt sich ein Dirichlet'sches Randwertproblem auf ein spezielles und möglicherweise einfacher zu lösendes Randwertproblem zurückführen [144, 149, 151]. Anwenden lässt sich die Methode aber auch bei gemischten Randbedingungen [152], sowie bei instationären Problemen [149].

Werden die Werte einer Funktion u auf dem als glatt vorausgesetzten Rand Γ einer offenen, beschränkten Menge $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ vorgegeben (Dirichlet'sche Randbedingung), so lässt sich die Lösung der Laplace-Gleichung $\Delta_{\mathbf{x}}u = 0$ auf Ω nach *Green* darstellen in der Form [144]

$$u(\mathbf{x}) = - \int_{\Gamma} u(\tilde{\mathbf{x}}) \frac{\partial \Psi}{\partial \nu_{\tilde{\mathbf{x}}}}(\tilde{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) \, dA(\tilde{\mathbf{x}}). \quad (2.32)$$

Dabei bezeichnen $\frac{\partial}{\partial \nu}$ die Ableitung in Richtung der äußeren Einheitsnormalen und Ψ die Green-Funktion für Ω . Diese ist gegeben durch $\Psi(\tilde{\mathbf{x}}, \mathbf{x}) = \Phi(\tilde{\mathbf{x}} - \mathbf{x}) - \Psi_{\mathbf{x}}(\tilde{\mathbf{x}})$ mit der Fundamentallösung Φ [144] der Laplace-Gleichung auf \mathbb{R}^n und der von \mathbf{x} abhängigen Korrektorfunktion $\Psi_{\mathbf{x}}$.

Die Korrektorfunktion $\Psi_{\mathbf{x}}$ ergibt sich als Lösung der Laplace-Gleichung auf Ω mit der speziellen Randbedingung $\Psi_{\mathbf{x}}(\tilde{\mathbf{x}}) = \Phi(\tilde{\mathbf{x}} - \mathbf{x})$ auf Γ [144]. Für geometrisch einfache Gebiete wie den Halbraum¹⁰ und die Kugel lässt sich die Korrektorfunktion elementar bestimmen, beispielsweise durch die aus der Theorie elektrischer Felder bekannte Methode der Bildladung [144, 153].

Das Randwertproblem für die Laplace-Gleichung wird wesentlich vereinfacht, wenn das Berechnungsgebiet eine kontinuierliche Translationssymmetrie in einer Raumrichtung besitzt. Das Berechnungsgebiet ist dann effektiv zweidimensional und lässt sich somit als Gebiet Ω der komplexen Ebene betrachten. Die Laplace-Gleichung $\Delta_{\mathbf{x}}u = 0$ auf Ω mit den auf dem Rand Γ vorgegebenen Funktionswerten $u(\mathbf{x})$ lässt sich nun durch Konstruktion einer konformen Abbildung f von Ω auf ein geeignetes Gebiet $\tilde{\Omega}$ lösen [149, 151]. Ist auf $\tilde{\Omega}$ eine

¹⁰Die Methode lässt sich auch hier anwenden, obwohl der Halbraum unbeschränkt ist.

Lösung \tilde{u} des Dirichlet-Problems für die Randwerte $\tilde{u}(\mathbf{x}) = u(f^{-1}(\mathbf{x}))$ bekannt, so ergibt sich für die Lösung auf Ω

$$u(\mathbf{x}) = \tilde{u}(f(\mathbf{x})), \quad (2.33)$$

da die Laplace-Gleichung unter konformen Abbildungen invariant ist [149].

Abschließend seien Integraltransformationen wie die Fourier- und die Laplace-Transformation genannt. Dabei ergibt sich aus der partiellen Differentialgleichung entweder eine gewöhnliche Differentialgleichung oder zumindest eine partielle Differentialgleichung mit einer geringeren Anzahl an unabhängigen Variablen, die sich entsprechend einfacher lösen lässt [141, 144, 149, 151].

Als Beispiel werde die instationäre Diffusionsgleichung (2.28) in einer Dimension für die Anfangsbedingung $c(0, x) = 0$ betrachtet, deren unbekannte Lösung durch $c(t, x)$ gegeben ist. Durch Einsetzen ihrer Laplace-Transformierten

$$\hat{c}(s, x) = \int_0^\infty e^{-st} c(t, x) dt \quad (2.34)$$

in (2.28) erhält man die gewöhnliche Differentialgleichung [141, 144, 149, 151]

$$\frac{\partial^2 \hat{c}}{\partial x^2} = \frac{s}{D} \hat{c}. \quad (2.35)$$

Aus deren Lösung erhält man durch Rücktransformation die gesuchte Funktion $c(t, x)$.

2.3.4 Eigenschaften der harmonischen Funktionen

Die Lösungen u der Laplace-Gleichung $\Delta_{\mathbf{x}} u = 0$ werden als harmonische Funktionen bezeichnet. Diese Funktionen zeichnen sich durch eine Reihe besonderer Eigenschaften aus. Zwei wichtige Aussagen über diese Funktionen werden später auf Probleme der stationären Permeation angewendet und werden im Folgenden zitiert¹¹: das Maximumprinzip und das Lemma von Hopf.

Satz 1 (Maximumprinzip für harmonische Funktionen [143, 144]). *Die Funktion u sei harmonisch auf der beschränkten, offenen Menge $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ und stetig auf dem Abschluss¹² $\bar{\Omega}$ von Ω . Dann gilt:*

Die Funktion u nimmt ihr Maximum auf dem Rand Γ von Ω an: $\max_{\mathbf{x} \in \bar{\Omega}} u = \max_{\mathbf{x} \in \Gamma} u$.

¹¹Beweise sind in der angegebenen Literatur zu finden.

¹²Vereinigung der Menge und ihres Randes

Wenn Ω zusammenhängend ist und die Funktion u ihr Maximum in einem Punkt $\mathbf{x}_0 \in \Omega$ annimmt, d.h. $u(\mathbf{x}_0) = \max_{\mathbf{x} \in \Omega} u$, dann ist u auf Ω konstant.

Satz 2 (Lemma von Hopf für harmonische Funktionen [144]). *Die Funktion u sei harmonisch auf der offenen Menge $\Omega \subset \mathbb{R}^n$ und stetig differenzierbar auf dem Abschluss von Ω . Für einen Punkt \mathbf{x}_0 auf dem Rand von Ω gelte $u(\mathbf{x}_0) > u(\mathbf{x})$ für alle $\mathbf{x} \in \Omega$ und es existiere in Ω eine offene Kugel, auf deren Rand der Punkt \mathbf{x}_0 liegt. Dann gilt für die Ableitung von u in Richtung der äußeren Einheitsnormalen des Kugelrandes:*

$$\frac{\partial u}{\partial \nu}(\mathbf{x}_0) > 0. \quad (2.36)$$

2.4 Sorption und Diffusion in Festkörpern

Die dargestellte theoretische Beschreibung von Sorptions- und Diffusionsvorgängen wird im weiteren Verlauf der Arbeit auf Barrierschichten und Mehrschichtstrukturen angewendet. Um deren Barriereigenschaften erklären zu können, werden zunächst die Sorptions- und Diffusionsmechanismen in anorganischen und polymeren Festkörpern betrachtet. Während sich die Ergebnisse direkt auf polymere Schichten übertragen lassen, unterscheiden sich die Transportmechanismen in dünnen anorganischen Schichten deutlich von denjenigen in makroskopischen Festkörpern. Die Kombination der Sorptions- und Diffusionsprozesse führt auf das Lösungs-Diffusions-Modell, mit dem sich die Permeation von Substanzen durch Festkörper beschreiben lässt.

2.4.1 Anorganische Materialien

Anorganische Barrierschichten bestehen in der Regel aus Metallen oder aus den Oxiden oder Nitriden von Metallen und Halbmetallen. Um die typischen Transportmechanismen in derartigen Schichten verstehen zu können, ist es sinnvoll, zunächst den Transport von Gasen und Dämpfen in makroskopischen anorganischen Festkörpern zu betrachten.

Zwischengitterplätze und Defekte kristalliner und amorpher Festkörper können Atome oder Moleküle von Substanzen aufnehmen, falls deren Durchmesser ausreichend klein ist [1, 9, 138]. Die so gelösten Atome und Moleküle diffundieren dann durch aufeinanderfolgende Sprünge zu benachbarten Zwischengitterplätzen innerhalb des Festkörpers [9, 147]. Betrachtet man die Diffusion des Atoms als Random Walk, so erhält man in einem kubischen Gitter einen Diffusionskoeffizienten, der proportional zur Sprungfrequenz des Atoms sowie zum Quadrat des Abstands zwischen benachbarten Zwischengitterplätzen ist [130, 147].

Während eines solchen Sprungs muss sich das Atom durch eine Engstelle hindurch bewegen, die durch Atome des Kristallgitters gebildet wird. Bei ausreichend hoher thermischer Energie kann das Atom die Potentialbarriere überwinden [147]. Diese entspricht der Differenz ΔG zwischen den molaren freien Enthalpien der Zustände, in denen sich das Atom in der Engstelle bzw. am Zwischengitterplatz befindet [147]. Nach der Theorie von *Eyring*, *Glasstone* und *Laidler* [130, 138], die für die Kinetik chemischer Reaktionen von zentraler Bedeutung ist, sind die Sprungfrequenz und somit der Diffusionskoeffizient proportional zu $T \exp(-\Delta G / (R_g T))$ [154].

Zener [155] interpretiert ΔG hingegen als die Arbeit, die zur Dehnung des Gitters an der Engstelle und somit für den Sprung des Atoms notwendig ist [147]. Für die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten erhält er ein Arrhenius-Gesetz [9, 147, 154, 155, 156]

$$D = D_\infty \exp\left(-\frac{E_D}{R_g T}\right) \quad (2.37)$$

mit einem Koeffizienten D_∞ , der unabhängig von der Temperatur ist. Die (molare) Aktivierungsenergie E_D für die Diffusion steigt mit zunehmendem Atomdurchmesser und mit abnehmender Breite der Engstelle [147].

In Metallen sind die Atome in der Regel dicht gepackt. In Kristallen, die eine dichteste Kugelpackung bilden, können Substanzen deshalb nur in den Tetraeder- oder Oktaederlücken aufgenommen werden [1, 138, 157].

Wegen der nur schwachen attraktiven Wechselwirkungen sind Edelgase in Metallen praktisch unlöslich [158, 159]. So neigt Helium innerhalb von Metallen stattdessen zur Bildung von Clustern. Die Folge ist eine sehr geringe Beweglichkeit von Edelgasen in Metallen [154, 160].

Zweiatomige Gase wie H_2 und N_2 lösen sich häufig in Metallen, indem die Gasmoleküle dissoziieren und die dabei gebildeten Atome vom Kristall aufgenommen werden [1, 131, 147, 154]. Mit vielen Übergangsmetallen werden dabei Einlagerungsverbindungen gebildet [157]. Eine hohe Löslichkeit und Beweglichkeit in vielen Metallen, besonders in Palladium, besitzt Wasserstoff [1, 131, 147, 154].

In der Regel ist die Aktivierungsenergie für die Diffusion in Metallen im Vergleich zu Polymeren jedoch hoch, da die diffundierenden Atome dabei Engstellen zwischen den dicht gepackten Metallatomen überwinden müssen. Die meisten Metalle besitzen deshalb relativ niedrige Gasdurchlässigkeiten [160]. Signifikante Permeationsraten ergeben sich deshalb in der Regel nur dann, wenn die Metalle eine ausreichend große Anzahl von Defekten enthalten, innerhalb derer gelöste Atome wesentlich beweglicher als innerhalb des idealen Kristalls

sind [147, 154]. Beispiele hierfür sind Korngrenzen in polykristallinen Metallen [1, 9] sowie Versetzungen.

Im Vergleich zu Metallen ergeben sich in Festkörpern mit kovalent gebundenen Atomen und deshalb gerichteten Bindungen größere Hohlräume innerhalb des Kristallgitters [9, 138]. Eine aufgeweitete Struktur mit großen Hohlräumen liegt insbesondere bei kristallinem und amorphem Siliciumdioxid SiO_2 vor [157].

Die Kristallstruktur der SiO_2 -Modifikation Cristobalit enthält Ringe, welche aus jeweils sechs Si- und O-Atomen bestehen und die Engstellen für die Diffusion durch den Kristall darstellen [157, 161]. Wegen ihres relativ großen Durchmessers lässt sich vermuten, dass die Ringe der Diffusion eines ausreichend kleinen Atoms nur einen geringen Widerstand entgegensetzen sollten. Dennoch ist die Durchlässigkeit von kristallinem Quarz für He äußerst gering [154, 160].

Im Vergleich dazu ist die He-Durchlässigkeit von Quarzglas um mindestens sieben Größenordnungen höher [160]. In Silicatgläsern sind die SiO_4 -Tetraeder statistisch angeordnet, wodurch sich ein offenes, durchlässiges Netzwerk ergibt [1, 9, 147, 160]. H_2 , He und Ne lösen sich innerhalb des Netzwerks und können darin durch Silicatgläser permeieren [154]. Deutlich geringere Permeationsraten erhält man für Gasatome und -moleküle mit größeren Durchmessern [147, 160], da deren Sorption und Diffusion in Silicatgläsern im Wesentlichen auf Defekte und Risse beschränkt ist [154]. Allgemein lösen sich die Moleküle zweiatomiger Gase wie H_2 und O_2 in Silicatgläsern ohne Dissoziation [154, 160, 161, 162].

Die Sorption und Diffusion von Wasser in Silicatgläsern ist hingegen mit einer chemischen Reaktion verbunden, bei der Wasser mit dem Silicatnetzwerk Silanolgruppen $-\text{SiOH}$ bildet [161, 162].

2.4.2 Polymere

Polymere unterscheiden sich hinsichtlich ihrer Struktur und Dynamik deutlich von kristallinen und amorphen anorganischen Festkörpern. Als Folge davon besitzen Gase und Dämpfe in Polymeren eine deutlich größere Löslichkeit und Beweglichkeit als in anorganischen Materialien. Zunächst werden einige grundlegende Eigenschaften von Polymeren zusammengestellt, die für die Sorption und Diffusion von Substanzen von Bedeutung sind.

2.4.2.1 Struktur und Morphologie von Polymeren

Polymere sind Makromoleküle in Form von Ketten oder räumlichen Netzwerken, die aus sich wiederholenden Einheiten (Monomere) bestehen [13, 130]. Aufgrund der thermischen Energie

können sich Segmente kettenförmiger Makromoleküle um Einfachbindungen gegeneinander drehen [13, 130].

Die Abkühlung aus der Polymerschmelze führt unter der Wirkung intermolekularer Wechselwirkungen zwischen den Ketten zur Bildung polymerer Festkörper, die im Folgenden ebenfalls als Polymere bezeichnet werden. Abhängig von der Anordnung der Seitenketten ergeben sich dadurch amorphe Polymere mit ungeordneten Ketten oder teilkristalline Polymere [13, 130, 163]. Vereinfacht lassen sich die Letzteren als amorphe Matrix mit eingebetteten Kristalliten betrachten, innerhalb derer die Ketten regelmäßig angeordnet sind.

Bei ausreichend hoher Temperatur befinden sich amorphe Polymere im gummiartigen Zustand, in dem die Ketten aufgrund der Rotationsfreiheitsgrade sehr flexibel sind [13, 130]. Bei Abkühlung unter die Glasübergangstemperatur werden Freiheitsgrade deaktiviert und das Polymer geht in einen glasartigen Zustand über. Die Ketten besitzen dann stark eingeschränkte Bewegungsmöglichkeiten und können auf äußere Einflüsse nur noch mit großer zeitlicher Verzögerung reagieren. Glasartige Polymere können dadurch den thermischen Gleichgewichtszustand nicht vollständig erreichen [13, 130, 163]. Im Vergleich zu den Ketten in gummiartigen Polymeren sind die Bewegungsmöglichkeiten vernetzter Polymerketten stark eingeschränkt [13].

2.4.2.2 Sorption gas- und dampfförmiger Substanzen in Polymeren

Die große Vielfalt der Sorptionsmechanismen in Polymeren beruht einerseits auf den Moleküleigenschaften der gelösten Substanzen, andererseits auf der chemischen Struktur und Morphologie der Polymere. Zunächst wird die Sorption von Gasen und Dämpfen in amorphen Polymeren betrachtet.

Zwischen den Ketten des Polymers und darin gelösten unpolaren Molekülen treten nur schwache Van-der-Waals-Wechselwirkungen auf. Aus diesem Grund ist die Löslichkeit unpolarer Gase wie O_2 oder N_2 in Polymeren relativ gering und das Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und der gelösten Phase wird durch das Henry'sche Gesetz beschrieben (Abbildung 2.1, S. 24) [132, 135, 163].

Im Gegensatz dazu können gelöste Wassermoleküle untereinander oder mit polaren Gruppen des Polymers Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden [132, 163]. Die Absorption von Wasserdampf kann somit zu einer Änderung der Morphologie des Polymers oder zu dessen Plastifizierung führen [132, 135]. Aufgrund der langen Relaxationszeiten glasartiger Polymere können deren Sorptionsisothermen für Wasserdampf ausgeprägt nichtlinear sein [132, 135, 163].

Die neben der Henry-Isotherme wichtigsten Sorptionsisothermen von Gasen und Dämpfen in amorphen Polymeren werden im Folgenden kurz betrachtet. Eine ausführlichere Diskussion findet man in der Literatur [132, 164].

Die Langmuir-Isotherme (Abbildung 2.1) beschreibt eine Situation, in der Moleküle bevorzugt an Zentren wie Hohlräumen, polaren Gruppen oder dispergierten Absorbieren in der Polymermatrix absorbiert werden [132]. Mit steigender Konzentration der absorbierten Substanz nehmen die Konzentration der für die nachfolgenden Moleküle vorhandenen unbesetzten Zentren und somit der Löslichkeitskoeffizient ab [132].

Nach dem Dual-Mode-Sorptionsmodell (Abbildung 2.1) [132, 135, 148] löst sich in glasartigen Polymeren ein Teil der absorbierten Substanz in der Polymermatrix, wie dies durch die Henry-Isotherme beschrieben wird. Die Absorption des anderen Teils findet in einer begrenzten Anzahl an Mikrohohlräumen statt, die durch die Einschränkung der Bewegungsmöglichkeiten der Polymerketten beim Glasübergang gebildet werden [148]; sie wird durch die Langmuir-Isotherme beschrieben.

Starke Wechselwirkungen zwischen absorbierten Molekülen und dem Polymer können dessen Quellung und somit die Zunahme des freien Volumens verursachen [132]. Der dadurch hervorgerufene Anstieg des Löslichkeitskoeffizienten wird durch die Flory-Huggins-Isotherme (Abbildung 2.1) beschrieben, die auch bei der Absorption von Wassermolekülen in unpolaren Polymeren auftritt, in denen die gegenseitige Assoziation von Wassermolekülen gegenüber deren Lösung im Polymer bevorzugt ist [132].

Die Sorption von Substanzen in teilkristallinen Polymeren wird durch das Zweiphasenmodell beschrieben. Dabei geht man davon aus, dass die Polymerketten in den Kristalliten im Vergleich zur amorphen Matrix so dicht gepackt sind, dass die Absorption von Molekülen in den Kristalliten vernachlässigt werden kann. Der Löslichkeitskoeffizient in teilkristallinen Polymeren ist dann proportional zum Volumenanteil der amorphen Matrix im Polymer [132, 137].

2.4.2.3 Diffusionsmechanismen in Polymeren

Die Flexibilität und thermische Bewegung der Molekülketten in gummiartigen amorphen Polymeren bewirken eine deutlich ausgeprägtere Diffusion von gelösten Substanzen als in anorganischen Materialien. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die in der Literatur [132, 135, 137, 148] vorgestellten Modelle gegeben.

Analog zur Diffusion in anorganischen Festkörpern lässt sich auch die Diffusion in gummiartigen amorphen Polymeren mit Hilfe mikroskopischer Modelle als eine Folge von Sprüngen gelöster Moleküle zwischen benachbarten Hohlräumen beschreiben. Diese Hohlräume bilden

sich an zufälligen Positionen durch die thermische Bewegung der Polymerketten [132, 135, 148]. Die Diffusion erfolgt somit durch eine koordinierte Bewegung des gelösten Moleküls und der Ketten [132]. Wie in anorganischen Festkörpern findet ein Sprung in einen benachbarten Hohlraum jedoch nur dann statt, wenn die Energie des Moleküls so hoch ist, dass es die Potentialbarriere zwischen den beiden Hohlräumen überwinden kann [132]. Die Diffusion ist deshalb auch hier ein thermisch aktivierter Prozess, der durch ein Arrhenius-Gesetz (2.37) mit der (molaren) Aktivierungsenergie E_D beschrieben wird [132, 135, 148].

Nach den Modellen von *Mearns* [132, 135, 148, 165] und *Brandt* [132, 135, 148, 166] kann der Sprung des Moleküls zwischen zwei Hohlräumen nur dann erfolgen, wenn die zwischen den Hohlräumen verlaufenden Polymerketten so weit voneinander getrennt werden, dass sich das Molekül durch die dabei entstehende zylindrische Pore bewegen kann. Dazu müssen die intermolekularen Wechselwirkungen zwischen den Polymerketten überwunden werden. Bei *Brandt* ist zudem Energie zur Verbiegung der Ketten notwendig. Während es bei diesen Modellen auf die Bewegung der Moleküle senkrecht zu den Polymerketten ankommt, wird die Diffusion bei *DiBenedetto* [132, 135, 148, 167, 168] als Transport gelöster Moleküle innerhalb von Bündeln beschrieben, die durch vier benachbarte Ketten gebildet werden. Die Diffusion wird dabei durch Hohlräume ermöglicht, die sich durch die Kettenbewegung innerhalb der Bündel ergeben. Die Kombination der Transportmechanismen senkrecht und parallel zu den Polymerketten führt schließlich auf das Modell von *Pace* und *Datynier* [132, 135, 148, 169].

Im Gegensatz dazu beschreiben Freie-Volumen-Modelle die Diffusion nicht als thermisch aktivierten Prozess. Stattdessen gehen sie davon aus, dass zeitliche Dichteschwankungen in gummiartigen amorphen Polymeren lokal zu einer Umverteilung des für die gelösten Moleküle zur Verfügung stehenden freien Volumens führen und dadurch deren Diffusion ermöglichen [132, 135, 148]. Die Beweglichkeiten der Polymerketten und der Moleküle und somit der Diffusionskoeffizient nehmen deshalb mit steigendem freien Volumen zu [132, 135, 137, 148].

Aufgrund der kurzen Relaxationszeiten befinden sich gummiartige Polymere ständig in einem thermischen Gleichgewichtszustand [132, 135, 148]. Für die Diffusion von Gasen in diesen Materialien gelten in vielen Fällen die Fick'schen Gesetze [132, 135, 141, 148, 163].

Im Gegensatz dazu können die Ketten glasartiger Polymere wegen ihrer langen Relaxationszeiten der Diffusion von Molekülen nicht schnell genug folgen. Es liegt somit ein Nichtgleichgewichtszustand vor und die Diffusion wird durch komplexere Modelle (Nicht-Fick'sche Diffusion) beschrieben [132, 135, 141, 148, 163].

Besonders wichtig ist die Erklärung der Diffusion in glasartigen amorphen Polymeren auf Basis des Dual-Mode-Sorptionsmodell. Dabei wird angenommen, dass die in den Mikrohohlräumen absorbierten Moleküle entweder unbeweglich sind oder zumindest eine geringere

Beweglichkeit als die in der Polymermatrix gelösten Moleküle besitzen und somit durch einen niedrigeren Diffusionskoeffizienten charakterisiert werden [132, 135, 148].

In teilkristallinen Polymeren ist nicht nur die Sorption, sondern auch die Diffusion auf die amorphen Bereiche beschränkt [132, 137, 148]. Ähnlich wie im Polymer dispergierte Nanopartikel verringern die undurchlässigen Kristallite das für die Diffusion zur Verfügung stehende freie Volumen und wirken als Hindernisse, wodurch sich verlängerte Diffusionswege und somit verringerte Diffusionskoeffizienten ergeben [5, 51, 132, 137].

Die Kristallite in teilkristallinen Polymeren fixieren zudem die Endpunkte derjenigen Polymerketten der amorphen Phase, die von den Kristalliten ausgehen, wodurch deren Beweglichkeit verringert wird. Ähnlich wie in einem vernetzten Polymer erschwert dies die Diffusion gelöster Moleküle [132, 137].

2.4.3 Lösungs-Diffusions-Modell

Die Permeation gas- und dampfförmiger Substanzen durch homogene Festkörper lässt sich vereinfacht als eine Kombination von Sorptions- und Diffusionsprozessen betrachten. Von *Graham* [170] wurde dazu das Lösungs-Diffusions-Modell entwickelt, nach dem sich der Permeationsvorgang in folgende Schritte zerlegen lässt (Abbildung 2.3) [5, 132, 171]:

- Adsorption von Molekülen der Substanz an der Festkörperoberfläche, die sich in Kontakt mit der Gas- oder Dampfphase der Substanz befindet, sowie Lösung der Moleküle im oberflächennahen Bereich des Festkörpers;

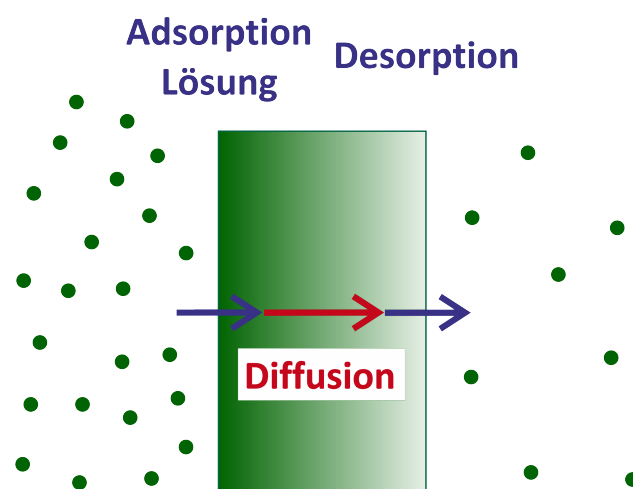


Abbildung 2.3: Lösungs-Diffusions-Modell: Zerlegung des Permeationsvorgangs in Adsorption, Lösung, Diffusion und Desorption

- Diffusion der Moleküle zur gegenüberliegenden Oberfläche des Festkörpers;
- Desorption der Moleküle von dieser Oberfläche.

Obwohl reale Materialien auf mikroskopischer Ebene nicht homogen sind, lässt sich das Lösungs-Diffusions-Modell mit Erfolg auf Polymere [5, 132] und anorganische Festkörper [160] anwenden, solange die Durchmesser und Abstände von Kristalliten, Defekten und Inhomogenitäten deutlich unterhalb der Abmessungen des Festkörpers liegen [5]. In diesem Fall kann man davon ausgehen, dass derartige Strukturen, die großen Einfluss auf die Sorption und Diffusion im Material haben, statistisch verteilt sind und das Material deshalb quasihomogen ist [5, 172].

In polymeren Festkörpern ist die Permeationskinetik in der Regel diffusionskontrolliert: Die Sorptionsprozesse an der Oberfläche laufen somit schnell gegenüber dem Diffusionsprozess ab [171, 173, 174]. Eine diffusionskontrollierte Permeationskinetik liegt häufig auch in anorganischen Gläsern und Kristallen vor [154]. Ist die Sorption einer Substanz im Festkörper jedoch mit einer chemischen Reaktion verknüpft, wie dies beispielsweise für Wasserstoff in Palladium der Fall ist, kann die Sorptions- oder Reaktionskinetik einen wichtigen Einfluss auf den Permeationsvorgang haben oder den Vorgang sogar dominieren [171, 173].

Falls die Permeation einer Substanz durch den Festkörper diffusionskontrolliert ist, kann man annehmen, dass sich die gelöste Phase zu jedem Zeitpunkt und an jeder Position im lokalen Gleichgewicht mit einer hypothetischen Gasphase befindet und sich dieses Gleichgewicht durch ein zeit- und ortsabhängiges chemisches Potential beschreiben lässt [141, 175]. Bei Kenntnis der Sorptionsisotherme (2.4) sowie der Beziehung (2.21) zwischen der Flussdichte und dem Gradienten des chemischen Potentials lässt sich dann die zeitabhängige Permeationsrate prinzipiell berechnen.

Besonders einfach ist die Situation, wenn für Sorption und Diffusion das Henry'sche bzw. das Fick'sche Gesetz mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten erfüllt sind. Wie (2.23) zeigt, wird in diesem Fall die Flussdichte bei vorgegebenem Partialdruckgradienten durch das Produkt aus Löslichkeitskoeffizient S und Diffusionskoeffizient D bestimmt. Dieses Produkt wird als Permeationskoeffizient $P = DS$ bezeichnet [5, 132, 171].

Für die Temperaturabhängigkeit des Permeationskoeffizienten erhält man aus (2.37) und (2.6) ebenfalls eine Arrhenius-Gleichung

$$P = DS = D_{\infty} S_{\infty} \exp\left(-\frac{E_D + \Delta H_S}{R_g T}\right) = P_{\infty} \exp\left(-\frac{E_P}{R_g T}\right), \quad (2.38)$$

wobei $P_\infty = D_\infty S_\infty$ und die (molare) Aktivierungsenergie der Permeation als $E_P = E_D + \Delta H_S$ definiert wurden [5, 132].

2.5 Barrierschichten

Durch die Abscheidung anorganischer Materialien auf der Oberfläche von Kunststofffolien lässt sich deren Durchlässigkeit gegenüber Substanzen wie Sauerstoff und Wasserdampf erheblich verringern. Die Schichten besitzen jedoch Defekte, die während des Schichtwachstums oder als Folge mechanischer Spannungen gebildet werden und die Permeation von Substanzen ermöglichen.

Nach einem Überblick über die wichtigsten Barrierematerialien und Beschichtungsverfahren wird die unterschiedliche Barrierewirkung anorganischer und polymerer Schichten diskutiert. Die Permeation durch anorganische Schichten wird schließlich durch deren Morphologie und die in den Defekten auftretenden Transportmechanismen erklärt.

2.5.1 Übersicht über Barrierematerialien und Beschichtungsverfahren

Zu den wichtigsten anorganischen Barrierematerialien zählen Metalle sowie die Oxide und Nitride von Metallen und Halbmetallen [5, 56]. Aluminium ist das mit Abstand am häufigsten in Lebensmittelverpackungen sowie zur Verkapselung von VIPs eingesetzte anorganische Barrierematerial [5, 40, 46, 56, 78].

Oxid- und Nitridschichten wie SiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , Zn_2SnO_4 , TiO_2 bzw. Si_3N_4 , sowie ihre nicht-stöchiometrischen Varianten, sind aufgrund ihrer optischen Transparenz für die Verkapselung von OLEDs und OPVCs von großer Bedeutung [5, 16, 19, 56, 72, 73, 81, 84].

In Zukunft kann sich auch Graphen (*Geim* und *Novoselov*, Nobelpreis für Physik 2010) [131, 176], das einer Schicht eines Graphit-Kristalls entspricht, zu einem bedeutenden Barrierematerial entwickeln. Aufgrund der dicht gepackten Atome sind defektfreie Graphenschichten für Gase nahezu undurchlässig [177].

Die Abscheidung anorganischer Barrierematerialien auf der Oberfläche einer Folie erfolgt überwiegend aus der Gasphase. Die dafür zur Verfügung stehenden Verfahren lassen sich der physikalischen (PVD) oder der chemischen Gasphasenabscheidung (CVD) zuordnen [9].

In PVD-Verfahren [5, 53, 56, 73, 78, 81, 178], die in der Regel im Vakuum durchgeführt werden, wird das feste Beschichtungsmaterial thermisch oder durch einen Elektronenstrahl verdampft; bei der Sputter-Deposition werden Atome oder Cluster des Materials durch Stöße

von beschleunigten Ionen herausgelöst. Das so in die Gasphase überführte Material kondensiert anschließend auf der Substratoberfläche und bildet dort eine Schicht mit einer Dicke von 10 nm bis zu einigen 100 nm. Zur Abscheidung von Oxid- und Nitridschichten eignen sich reaktive Prozesse, in denen sie durch chemische Reaktion der Gasphase der Metalle oder Halbmetalle mit dem entsprechenden Prozessgas O_2 bzw. N_2 gebildet werden [56, 73, 81].

In CVD-Verfahren erfolgt die Schichtabscheidung durch die chemische Reaktion zwischen gasförmigen Präkursoren auf der Oberfläche des Substrats [53, 56, 73, 179, 180]. Die Reaktion wird aktiviert durch Zufuhr von Wärme oder, bei der plasmaunterstützten CVD (PECVD), durch Elektronenstöße in einem Plasma, die zur Dissoziation der Präkursormoleküle führen. Eine spezielle CVD-Variante ist die Atomlagenabscheidung (ALD), bei der zwei unterschiedliche Präkursoren in mehreren Schritten zunächst jeweils monomolekular auf der Substratoberfläche adsorbiert werden, bevor ihre Reaktion zur Bildung einzelner Atomlagen des Schichtmaterials führt [56, 179].

Neben anorganischen Schichten spielen Polymerschichten für den Aufbau von Barrierestrukturen eine wichtige Rolle, da die Kombination der beiden Schichttypen zu einer besonders hohen Barrierewirkung führt. Hierfür zum Einsatz kommen beispielsweise Polyacrylate, die durch Flash-Verdampfung der Monomere oder Oligomere auf dem Substrat abgeschieden und dort vernetzt werden [36, 56, 61], oder Poly(para-xylylen) (Parylen) [181]. Polymere Eigenschaften besitzen auch anorganisch-organische Schichten wie $SiO_xC_yH_z$ [56, 73, 180] oder Alucone¹³ [179], die sich durch PECVD bzw. Moleküllagenabscheidung (MLD) auf dem Substrat auftragen lassen.

Anorganisch-organische Hybridpolymere lassen sich auch im Sol-Gel-Prozess [131] synthetisieren, wobei die Präkursoren in flüssiger Phase auf dem Substrat aufgetragen werden [97]. Beispielsweise enthalten Ormocere¹⁴ nach der Aushärtung ein aus -Si-O-Si- Einheiten aufgebautes anorganisches Netzwerk mit organischen Quervernetzungen [60]. Eingesetzt werden auch Polysilazane [96], die sich zudem in anorganische SiO_x -Schichten konvertieren lassen [88].

2.5.2 Barriereigenschaften anorganischer und polymerer Schichten

Anorganische und polymere Schichten unterscheiden sich grundlegend voneinander hinsichtlich der Permeationsmechanismen sowie ihrer Barrierewirkung auf Polymer substraten.

¹³ Aluminiumalkoxide

¹⁴ *Organically modified ceramics*

Wird auf einem Polymersubstrat mit Dicke h_1 und Permeationskoeffizient P_1 eine Polymerschicht mit den entsprechenden Größen h_2 und P_2 aufgetragen, so ergibt sich für das beschichtete Substrat die Durchlässigkeit¹⁵ [5]

$$Q = \left(\frac{h_1}{P_1} + \frac{h_2}{P_2} \right)^{-1} = \frac{P_1}{h_1} \left(1 + \frac{h_2 P_1}{h_1 P_2} \right)^{-1}. \quad (2.39)$$

Da die Substratdicke in der Regel größer ist als die Dicke der aufgetragenen Schicht, ist Q somit nur dann wesentlich kleiner als die Durchlässigkeit P_1/h_1 des unbeschichteten Substrats, wenn $P_2 \ll P_1$ gilt. Der Auftrag polymerer Schichten zur Barriereverbesserung ist deshalb nur für Substrate hoher Durchlässigkeit von Bedeutung.

Im Gegensatz dazu lässt sich durch die Abscheidung anorganischer Schichten auch auf Polymersubstraten mit bereits guter Barrierewirkung gegenüber Gasen oder Wasserdampf eine signifikante Barriereverbesserung um einem Faktor von bis zu 1000 erzielen [5, 56]. Dieser Faktor hängt entscheidend von der Substratoberfläche, vom Schichtmaterial und Auftragsverfahren sowie von der permeierenden Substanz ab.

Unter der vorläufigen Annahme, dass die anorganische Schicht die Barrierewirkung des beschichteten Substrats dominiert, ergibt sich für diese eine Permeationsrate, die um mehrere Größenordnungen oberhalb derjenigen eines Festkörpers des entsprechenden Materials (Metall oder Glas) gleicher Dicke liegt [56, 72, 81, 86, 160]. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Permeationsrate des Festkörpers umgekehrt proportional zu seiner Dicke ist [5].

Der deutliche Unterschied zwischen den Permeationsraten des Festkörpers und der anorganischen Schicht wird durch Defekte erklärt, die sich in der auf dem Polymersubstrat abgeschiedenen Schicht befinden. Die Defekte ermöglichen die Permeation von Substanzen durch die anorganische Schicht, während das Material außerhalb der Defekte nahezu undurchlässig ist [5, 56, 57, 58, 75, 83, 86, 173]. In diesem Fall lässt sich für die anorganische Schicht keine intrinsische Durchlässigkeit definieren. Stattdessen wird die Permeationsrate sowohl durch die Defektstruktur der anorganischen Schicht als auch durch das Substratmaterial bestimmt.

Ein direkter Nachweis von Defekten ist bei Metallschichten möglich: Wird eine mit Aluminium bedampfte Kunststoffolie auf der Rückseite beleuchtet, so sind die Defekte als sogenannte Lichtporen zu erkennen [75, 76, 78] (Abbildung 2.4a). Für den indirekten Nachweis von Defekten eignet sich der sogenannte Calciumtest [68]: Die Korrosion einer auf der Bar-

¹⁵Die Durchlässigkeit ist nach (2.63) als die auf die Partialdruckdifferenz normierte stationäre Flussdichte definiert.

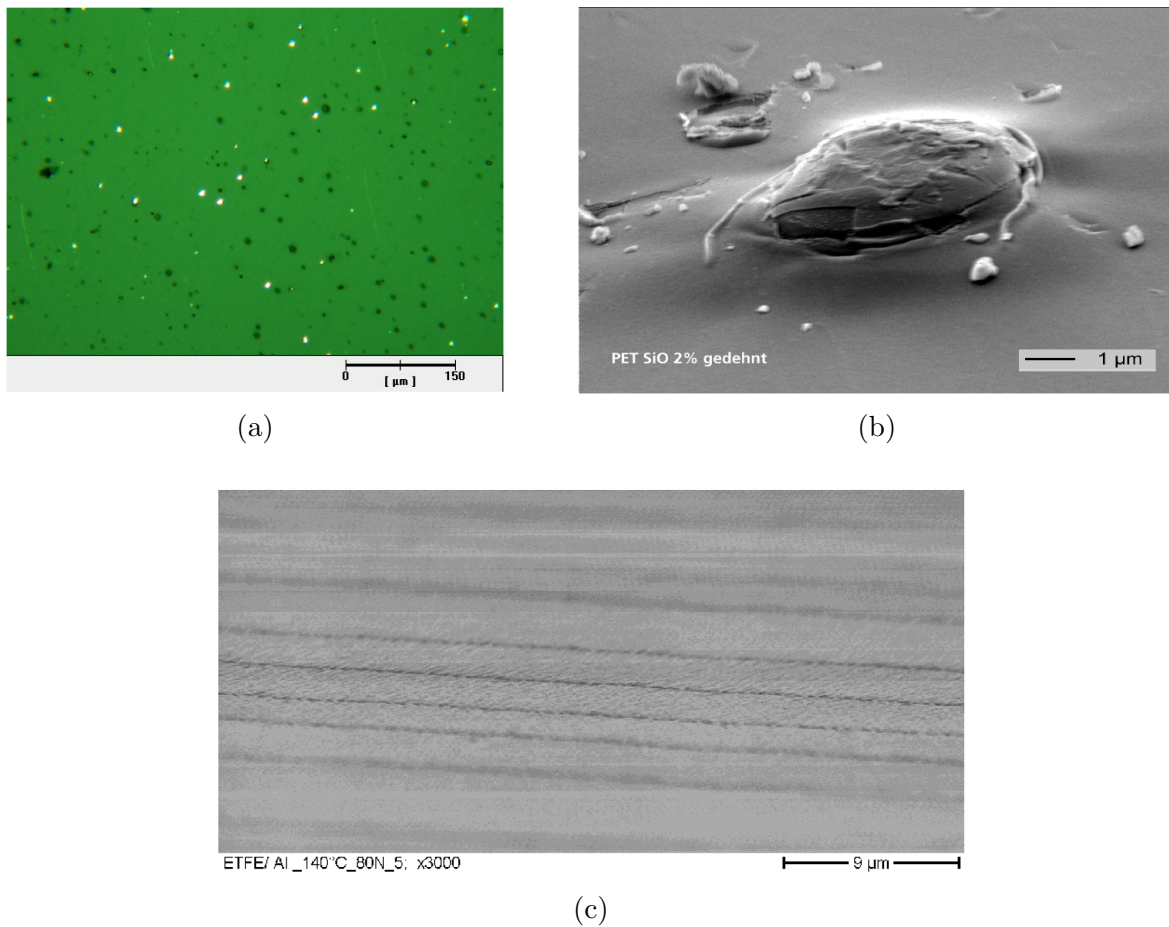


Abbildung 2.4: Defekte und Risse in anorganischen Schichten: (a) BOPP / Al, Partikel auf BOPP (dunkle Bereiche) und Defekte in Al (helle Bereiche), Lichtmikroskopie bei Rückseitenbeleuchtung, entnommen aus [182]; (b) PET / SiO_x, Antiblockpartikel auf PET und Defekt in SiO_x am Rand des Partikels, Rasterelektronenmikroskopie, entnommen aus [183]; (c) ETFE / Al, unter Zugbelastung der Folie bei einer Temperatur von 140 °C haben sich in Al parallele Risse senkrecht zur Zugrichtung gebildet, Rasterelektronenmikroskopie [184]

rierschicht abgeschiedenen Calciumschicht erfolgt über den Defekten schneller als über den defektfreien Bereichen der Barrierschicht.

Im Gegensatz zur Schichtdickenabhängigkeit (2.39), die für Substrate mit einer Polymerschicht gilt, nimmt die Durchlässigkeit eines anorganisch beschichteten Substrats mit steigender Dicke der anorganischen Schicht zunächst ab. Daran schließt sich ein Dickenbereich an, in dem die Durchlässigkeit nahezu konstant ist, bis sie schließlich wegen der Bildung von Rissen in der Schicht wieder ansteigt (Abbildung 2.5) [5, 72, 127]. Ein derartiges Verhalten wurde bei thermisch aufgedampften Aluminiumschichten [78], aufgedampften oder reaktiv gesputterten Oxidschichten [73, 81, 84, 86, 185] sowie PECVD-Schichten [80, 83] nachgewiesen. Dieses Ergebnis bestätigt die Existenz von Defekten in anorganischen Schichten: Mit zunehmender Schichtdicke verschwinden die Defekte nicht vollständig und sie stellen dann die dominierenden Permeationswege in anorganischen Schichten dar [5].

Die Permeationsmechanismen in anorganischen Schichten unterscheiden sich somit grundsätzlich von denen in Polymerschichten. Während Polymerschichten als quasihomogen betrachtet werden können und die Permeation in ihnen durch das Lösungs-Diffusions-Modell beschrieben wird, sind anorganische Schichten inhomogen und die Permeationswege sind an Defekten lokalisiert.

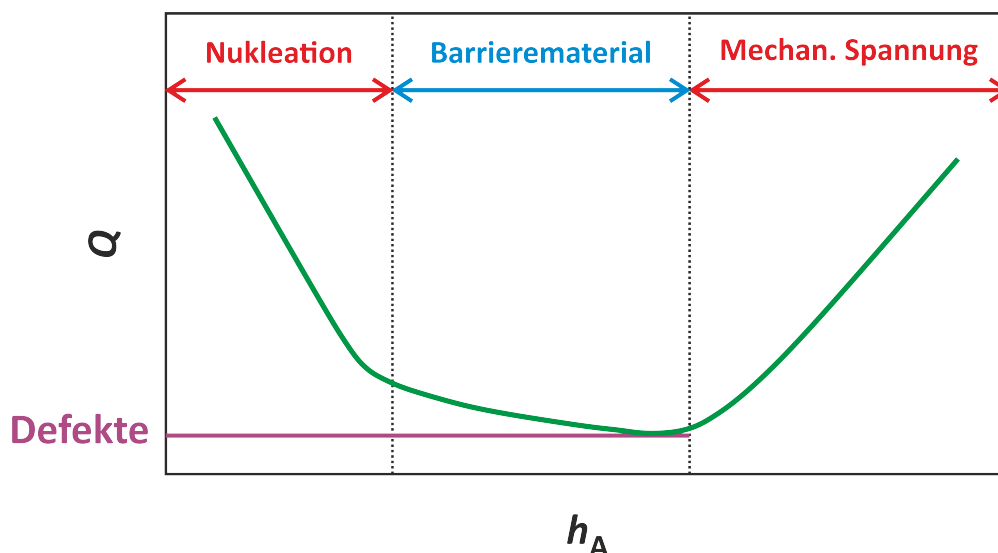


Abbildung 2.5: Durchlässigkeit anorganisch beschichteter Polymersubstrate in Abhängigkeit der Schichtdicke. Darstellung der Bereiche, in denen die Permeation durch die zunehmende Nukleation des anorganischen Materials, durch Defekte in der Schicht (Barrierematerial) bzw. durch Rissbildung aufgrund mechanischer Spannungen dominiert wird. In Anlehnung an [80]

Zu den Ursachen von Defekten in anorganischen Schichten zählen Partikel auf der Substratoberfläche sowie die Oberflächenrauheit des Substrats [5, 56, 73, 74, 75, 78, 81, 97]. Größere Partikel werden durch die anorganische Schicht nur unzureichend abgedeckt, wodurch sich Schichtdefekte am Rand des Partikels ausbilden können [5, 56, 76]. Defekte in der Schicht können aber auch dadurch entstehen, dass sich das durch die Schicht teilweise abgedeckte Partikel aufgrund zu geringer Adhäsion vom Substrat löst [56]; mechanische Spannungen am Rand des Partikels können ebenfalls zur Defektbildung in der Schicht führen (Abbildung 2.4b). Diskutiert wird zudem eine vergrößerte effektive Permeationsfläche in der Umgebung von Defekten, die sich aufgrund einer zu geringen Adhäsion der anorganischen Schicht auf dem Substrat ergeben kann [58, 76].

Zur Permeation in anorganischen Schichten tragen auch Risse bei, die durch mechanische Spannungen in den Schichten hervorgerufen werden und bevorzugt von Schichtdefekten ausgehen [56, 73, 85, 127, 186, 187]. Schichtspannungen können sich während des Schichtwachstums oder aufgrund unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten des Schichtmaterials und des Polymer substrats während der Abkühlung der abgeschiedenen Schicht bilden [56, 127]. Mit steigender Schichtdicke nehmen innere Schichtspannungen zu. Dies führt bei ausreichend hoher Schichtdicke zu einer verstärkten Rissbildung und somit zu einer erhöhten Durchlässigkeit (Abbildung 2.5) [73, 127, 185].

Mechanische Spannungen in anorganischen Schichten können sich aber auch als Folge mechanischer Belastungen der beschichteten Folie ergeben. So überträgt sich die Dehnung der Folie unter Zugbelastung auf die Schicht. Sobald die Dehnung der Schicht einen kritischen Wert (*Crack Onset Strain*) überschreitet, beginnen sich in der Schicht Risse senkrecht zur Zugrichtung zu bilden (Abbildungen 2.4c und 2.6a), die eine deutlich vergrößerte Durchlässigkeit zur Folge haben [19, 56, 73, 78, 85, 127, 187]. Druckbelastung kann

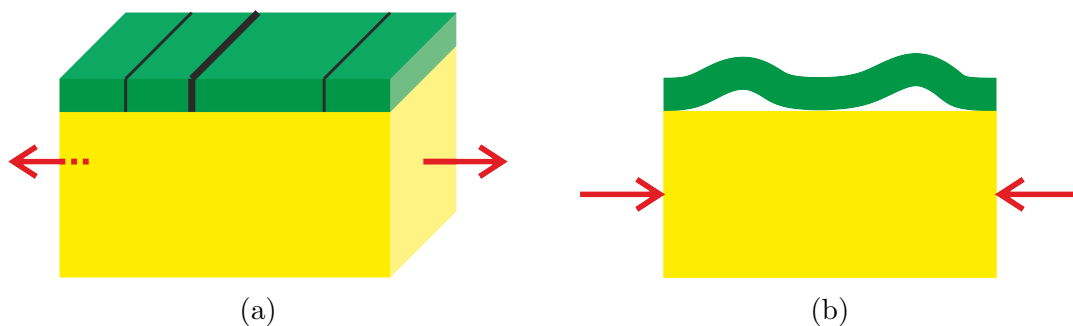


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der (a) Rissbildung in anorganischen Schichten (grün) und (b) deren Delamination vom Polymer substrat (gelb) unter mechanischer Zug- bzw. Druckbelastung. In Anlehnung an [56, 187]

bei unzureichender Adhäsion hingegen zur Delamination der Schicht vom Substrat führen [56, 127, 187] (Abbildung 2.6b).

Mechanische Belastungen von Barrierefolien spielen insbesondere bei deren Verarbeitung in Rolle-zu-Rolle-Prozessen eine Rolle [127]. So treten beispielsweise beim Auftrag von Ormocer-Schichten Temperaturen von über 100 °C in Kombination mit der Bahnzugspannung auf. Diese Prozessbedingungen wirken sich besonders negativ bei Fluorpolymerfolien wie Ethylen-Tetrafluorethylen-Copolymer (ETFE) aus, die aufgrund ihrer hohen Stabilität gegen Ultraviolett-Strahlung und Witterungseinflüssen Vorteile gegenüber Polyesterfolien für die Verkapselung organischer Solarzellen bieten. Aufgrund der bei hohen Temperaturen niedrigen Elastizitätsmoduln werden Fluorpolymerfolien ohne Gegenmaßnahmen durch die Bahnzugspannung so weit gedehnt, dass sich Risse in darauf abgeschiedenen Sputterschichten bilden, die dadurch ihre Barrierewirkung verlieren [188, 189].

2.5.3 Struktur und Morphologie anorganischer Schichten

Die Morphologie einer im PVD-Prozess abgeschiedenen anorganischen Schicht sowie die Gestalt ihrer Strukturdefekte lassen sich durch die Mechanismen des Schichtwachstums erklären; die Details sind in der Literatur dargestellt [56, 190]. Großen Einfluss auf das Schichtwachstum hat dabei die Oberflächenmorphologie des Substrats. Die aus der Gasphase adsorbierten Atome des Beschichtungsmaterials werden bevorzugt an energetisch günstige Positionen der Oberfläche wie Unebenheiten oder Partikel oder an bereits gebildete Cluster adsorbierter Atome angelagert [56, 190]. Durch die Adsorption weiterer Atome bildet sich schließlich eine im Wesentlichen zusammenhängende Schicht aus, deren Durchlässigkeit für Substanzen dabei deutlich abnimmt [5, 56, 78, 190].

Die bevorzugte Anlagerung von Atomen an Strukturen oder Partikel auf der Substratoberfläche führt häufig zur Bildung von Schichtdefekten. So kann die Schicht an den Rändern derartiger Strukturen eine verringerte Dichte und somit eine höhere Durchlässigkeit besitzen (Abbildung 2.7) [56, 74]. Strukturen und Partikel schatten zudem Teile der Substratoberfläche gegenüber den neu abgeschiedenen Atomen ab und führen dadurch in dickeren Schichten zu Unterschieden in der Wachstumsgeschwindigkeit [56, 58, 73, 75, 81]. Als Folge bildet sich so eine poröse Schicht mit kolumnarer oder gefaseter Struktur aus, die ebenfalls die Permeation von Substanzen ermöglicht [56, 73, 81]. In polykristallinen Schichten werden zudem Korngrenzen zwischen benachbarten Kristalliten für die Permeation verantwortlich gemacht [56].

Morphologie und Strukturdefekte hängen auch von der Energie der adsorbierten Atome ab [56, 190]. Bei einer im Vergleich zur Schmelztemperatur des Beschichtungsmaterials nied-

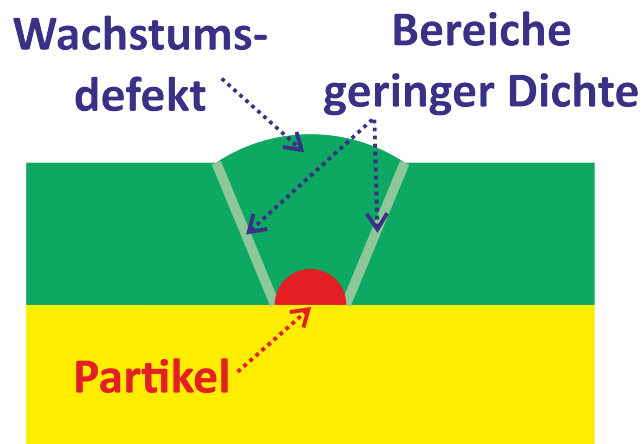


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung von Wachstumsdefekten und Bereichen geringer Dichte anorganischer Schichten (grün), die durch Partikel oder die Oberflächenrauheit des Polymersubstrats (gelb) verursacht werden. In Anlehnung an [56, 191, 192]

rigen Substrattemperatur sind die adsorbierten Atome auf der Substratoberfläche relativ unbeweglich. Eine höhere Substrattemperatur fördert hingegen das Wachstum einer dichteren Schicht. Im Extremfall kann sich so eine polykristalline Schicht ausbilden [56, 73, 190]. Die hohe Energie der in Sputterprozessen auf dem Substrat auftreffenden Atome führt zur teilweisen Abtragung gewachsener Säulen und somit zu einer dichteren, defektärmeren Schichtstruktur, als sie sich in Bedampfungsprozessen ergibt [5, 56, 73, 84].

Thermisch aufgedampfte Aluminiumschichten besitzen eine polykristalline Struktur [77, 78]. Eine höhere Porosität erhält man bei Oxidschichten wegen der deutlich höheren Schmelztemperaturen von Oxiden [73]. So besitzen aufgedampfte SiO_x -Schichten eine kolumnare, amorphe Struktur [86]. Die Strukturen reaktiv gesputterter Oxidschichten auf Polyethylenterephthalat (PET) mit Schichtdicken im Bereich von 200 nm bis 350 nm wurden von *Fahlteich* [73] untersucht: Dabei wurden in Al_2O_3 (Abbildung 2.8a) und Zn_2SnO_4 dichte amor-

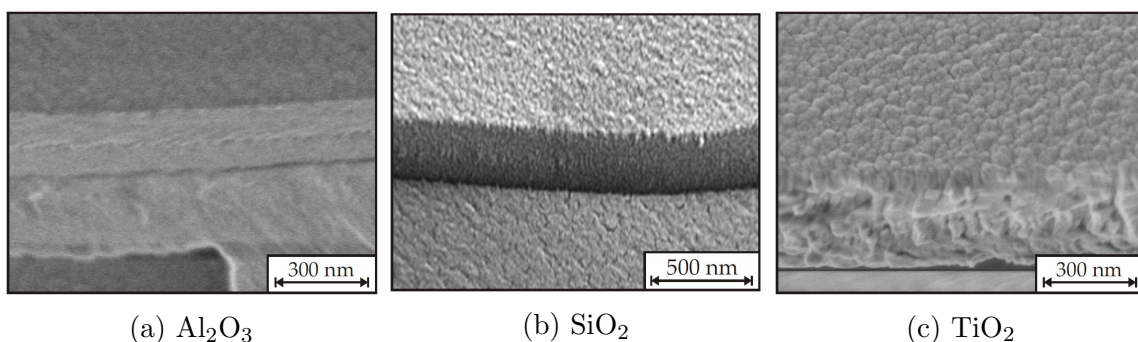


Abbildung 2.8: Strukturen reaktiv gesputterter Oxidschichten auf PET. Mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [73]

phe Strukturen, in SiO_2 (Abbildung 2.8b) und TiO_2 (Abbildung 2.8c) kolumnare, amorphe Strukturen und in ZnO eine kolumnare, polykristalline Struktur nachgewiesen.

PECVD-Schichten decken Oberflächenstrukturen des Substrats in der Regel besser ab als Aufdampfschichten und besitzen eine dichtere Struktur als diese [83, 180]. Konforme Schichten, welche die Oberflächenstrukturen nahezu vollständig abdecken und deshalb nur sehr wenige Defekte besitzen, können in ALD-Prozessen abgeschieden werden [56, 179].

2.5.4 Transportmechanismen in anorganischen Schichten

Welche Strukturdefekte tatsächlich zum Transport von Substanzen in den anorganischen Schichten beitragen, wird durch die Defektgrößen und durch physikalische und chemische Eigenschaften der betrachteten Substanz bestimmt. Stark vereinfacht können zumindest die größeren Defekte als Poren betrachtet werden, welche die Schicht von der einen bis zur gegenüberliegenden Oberfläche durchqueren¹⁶ [63].

Aufgrund der Knudsenzahl [45], die durch das Verhältnis zwischen der mittleren freien Weglänge Λ der gasförmigen Substanz innerhalb der Pore und dem Porendurchmesser d gegeben ist, lassen sich Transportvorgänge in Poren folgendermaßen klassifizieren [45, 138]:

- Laminare Strömung für $\Lambda/d \ll 1$;
- Knudsenströmung für $\Lambda/d \approx 1$;
- Molekularströmung für $\Lambda/d \gg 1$.

Legt man die mittlere freie Weglänge von ca. 70 nm [45] in Luft bei Normbedingungen zugrunde, so sollte der Transport in Defekten, deren Durchmesser oberhalb 100 nm liegt,

¹⁶Dabei wird angenommen, dass die entsprechenden Transportmechanismen auch innerhalb von Rissen auftreten.

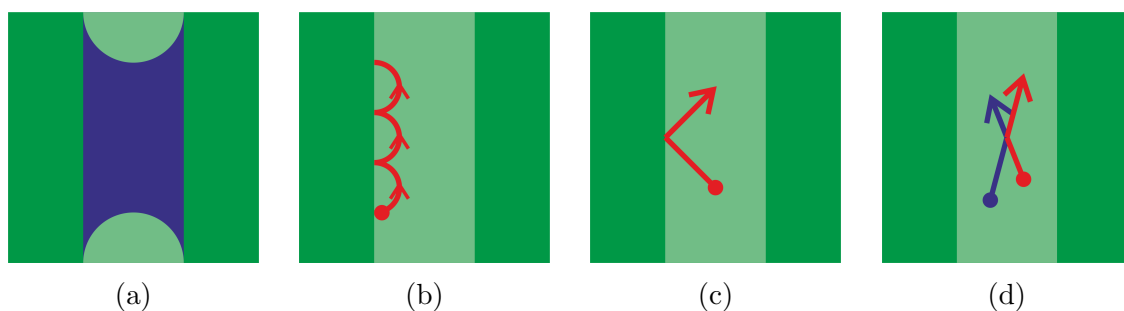


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Transportmechanismen in Defekten anorganischer Schichten: (a) Kapillarkondensation; (b) Grenzflächendiffusion; (c) Molekularströmung; (d) Freie Diffusion. In Anlehnung an [76]

durch laminare Strömung erfolgen. Eine Voraussetzung für die Ausbildung einer laminaren Strömung ist jedoch eine Defektlänge bzw. eine Schichtdicke, die groß gegenüber dem Defektdurchmesser ist [138]. In anorganischen Barrierschichten mit einer typischen Dicke von maximal 200 nm ist diese Bedingung jedoch nicht erfüllt. Der in diesen Defekten dominierende Mechanismus ist stattdessen die freie Diffusion (Abbildung 2.9d), die durch Stöße zwischen den Molekülen der permeierenden Substanz dominiert wird [45, 56, 78, 81, 178]. Der Diffusionskoeffizient ist deshalb durch (2.17) gegeben und somit proportional zur mittleren freien Weglänge [45].

Wird der Defektdurchmesser nun schrittweise verkleinert, so erreicht man für Werte in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge zunächst den Übergangsbereich der Knudsenströmung und anschließend den Bereich der Molekularströmung (Abbildung 2.9c) [45, 78, 81, 193]. Die Bewegung der Gasmoleküle wird dann durch Stöße mit der inneren Defektoberfläche beeinflusst, während Stöße zwischen Molekülen praktisch nicht mehr auftreten [45, 138]. Die Molekularströmung lässt sich durch einen Diffusionskoeffizienten $D = \frac{1}{3}d\langle v \rangle$ charakterisieren, der proportional zum Porendurchmesser d und zur mittleren Geschwindigkeit $\langle v \rangle$ der Moleküle ist [138].

In Defekten mit einem Durchmesser unterhalb 5 nm ist schließlich ein signifikanter Anteil der Gasmoleküle aufgrund attraktiver Wechselwirkungen an der inneren Defektoberfläche adsorbiert. Der Transport der adsorbierten Moleküle erfolgt durch Grenzflächendiffusion (Abbildung 2.9b) [78, 81, 89, 193, 194]. Da die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen und den Atomen des Schichtmaterials hierbei als Widerstand wirkt, ist die Grenzflächendifusion ein thermisch aktivierter Vorgang. Für den Diffusionskoeffizienten gilt somit ein Arrhenius-Gesetz $D = D_\infty \exp(-E_D/(R_g T))$, wobei die (molare) Aktivierungsenergie E_D kleiner als die zur Desorption erforderliche Energie ist [130].

Für Wasserdampf und allgemeiner für Substanzen, deren kritische Temperatur oberhalb der Raumtemperatur liegt und die zudem mit der Oberfläche einen Kontaktwinkel von kleiner als 90° bilden, ist in Defekten mit einem Durchmesser d unterhalb von etwa 5 nm ein weiterer Transportmechanismus möglich. Da die durch Adsorption von Wassermolekülen an der inneren Defektoberfläche gebildete Schicht eine konkave Oberfläche besitzt, ist der Dampfdruck p nach der Kelvingleichung [130, 195]

$$p = p_{\text{sat}} \exp\left(-\frac{4 \cos \varphi \sigma V_m}{d R_g T}\right) \quad (2.40)$$

kleiner als der Sättigungsdampfdruck p_{sat} von Wasser. Dabei bezeichnen σ die Oberflächenspannung und V_m das Molvolumen von flüssigem Wasser und φ dessen Kontaktwinkel an der

inneren Defektoberfläche. Bei einer Temperatur von 20 °C und einer relativen Feuchte von 50 % ist die Kondensation von Wasserdampf beispielsweise in SiO_x-Aufdampfschichten ($\varphi = 63^\circ$ [196]) innerhalb von Defekten mit einem Durchmesser $d < 2$ nm möglich. Der Transport der Wassermoleküle erfolgt dann durch Selbstdiffusion in der durch Kapillarkondensation gebildeten flüssigen Phase (Abbildung 2.9a) [5, 76, 78].

Neben den Transportvorgängen in Defekten ist die Permeation von Substanzen auch durch Lösung der Atome oder Moleküle und thermisch aktivierte Sprünge innerhalb des Netzwerks oder Festkörpergitters der anorganischen Schicht denkbar. Entsprechend der Situation in makroskopischen Festkörpern ist dieser Transportmechanismus für die meisten Substanzen jedoch vernachlässigbar [63, 75, 78, 81, 86, 173]. Eine Ausnahme ist Helium, dessen Atome wegen ihres kleinen Radius durch das anorganische Netzwerk von SiO_x-Schichten diffundieren können [86], wie dies bereits für Silicat-Gläser diskutiert wurde.

Permeation im anorganischen Netzwerk oder Festkörpergitter der Schicht ist insbesondere dann möglich, wenn chemische Wechselwirkungen zwischen der permeierenden Substanz und dem anorganischen Material auftreten. So spielen bei der Permeation von H₂ durch Palladium- und Nickelschichten die Dissoziation der Moleküle und die Diffusion der dabei gebildeten Wasserstoffatome innerhalb des Festkörpergitters eine Rolle [173]. Entsprechend der Situation in Silicatgläsern [161, 162] werden bei Oxidschichten wie SiO_x und AlO_x chemische Wechselwirkungen mit permeierendem Wasserdampf diskutiert [82, 84]. Durch Sekundärionen-Massenspektrometrie konnten *Henry et al.* [84] zeigen, dass zur Permeation von Wasserdampf durch AlO_x-Schichten die Dissoziation von Wassermolekülen an der Oxid-Oberfläche und die Diffusion der dabei gebildeten H₂-Moleküle oder Protonen beitragen [125].

Aufgrund der von der Defektgröße abhängigen Transportmechanismen ist es sinnvoll, zwei Typen von Defekten in anorganischen Schichten zu unterscheiden (Abbildung 2.10) [5, 63, 86]:

- Quasihomogen verteilte Nanodefekte, innerhalb derer das Schichtmaterial dem Transport der permeierenden Substanz einen Widerstand entgegensetzt;
- Lokalisierte Makrodefekte, innerhalb derer der Widerstand vernachlässigbar ist.

Die beiden Defekttypen unterscheiden sich sowohl in der Defekthäufigkeit als auch in den Einflussgrößen auf die Permeationsrate erheblich voneinander.

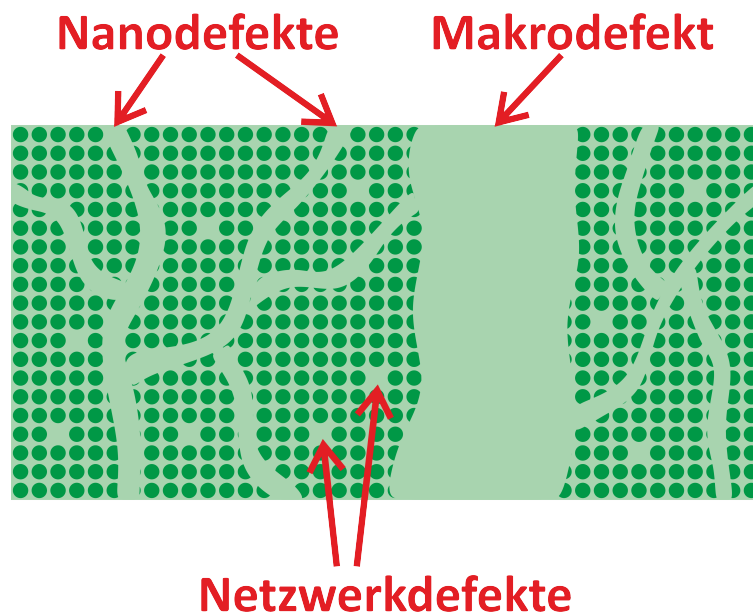


Abbildung 2.10: Lokalisierte Makrodefekte ohne Diffusionswiderstand, quasihomogen verteilte Nanodefekte und Netzwerkdefekte mit Diffusionswiderstand in anorganischen Schichten. In Anlehnung an [63]

Makrodefekte mit einem Durchmesser von einem Nanometer bis in den Mikrometerbereich¹⁷ liegen in der anorganischen Schicht in der Regel mit einer geringen Konzentration vor und befinden sich somit an lokalisierten Positionen [5, 63]; sie verlaufen relativ geradlinig zwischen den beiden Schichtoberflächen [63].

Zu den Makrodefekten zählen typischerweise Defekte, die durch Strukturen oder Partikel auf der Substratoberfläche gebildet werden, sowie die größeren Risse [5, 56, 72, 73, 78, 81].

Der Transport in Makrodefekten erfolgt durch freie Diffusion, Knudsenströmung oder Molekularströmung [5, 58, 78, 81, 86]. In Makrodefekten können sich die Moleküle der permeierenden Substanz somit, abgesehen von Stößen mit anderen Molekülen oder mit der inneren Defektoberfläche, frei bewegen.

Experimentell wurde gezeigt, dass die Aktivierungsenergien für die Permeation durch das unbeschichtete und durch das anorganisch beschichtete Polymersubstrat übereinstimmen und der Barriereverbesserungsfaktor unabhängig von der permeierenden Substanz ist, falls der Transport in der anorganischen Schicht nur in Makrodefekten möglich ist [5, 78, 82, 86]. Energetisch wird die Permeation durch das beschichtete Polymersubstrat somit durch die Diffusion im Polymer kontrolliert [82, 193].

¹⁷In der vorliegenden Arbeit umfasst der Begriff Makrodefekt somit in etwa die mesoporösen (2 bis 50 nm) sowie makroporösen (größer als 50 nm) Strukturen nach der Definition der International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) [157].

Die Barrierewirkung einer anorganischen Schicht, in der die Makrodefekte die dominierenden Permeationswege sind, besteht deshalb ausschließlich in einer geometrischen Limitierung des Permeationsvorgangs. Die Permeation durch die Schicht ist dabei auf die Fläche dieser Defekte beschränkt [57, 63, 85, 86]. Unter dieser Voraussetzung wird die Permeationsrate durch das beschichtete Substrat nicht von der Dicke der anorganischen Schicht beeinflusst [5, 193], solange Defektanzahl und Defektgrößen dabei als konstant betrachtet werden können.

Nanodefekte mit einem Durchmesser im Subnanometerbereich bis zu etwa einem Nanometer¹⁸ können in der anorganischen Schicht hingegen mit einer so großen Häufigkeit auftreten, dass ihre Verteilung in der Schicht als quasihomogen betrachtet werden kann [5, 63]. Im Gegensatz zu Makrodefekten bilden Nanodefekte ein Netzwerk aus gewundenen Diffusionswegen [63].

Zu den Nanodefekten zählen Morphologie-Defekte wie kolumnare Strukturen, Korngrenzen und Hohlräume im anorganischen Netzwerk [5, 19, 56, 63, 73, 75, 78, 81, 86, 193]. Im Netzwerk von SiO_x -Schichten tragen insbesondere die unzureichend vernetzten Ringe aus Si- und O-Atomen zur Permeation bei [56, 81].

Die dominierenden Transportmechanismen in Nanodefekten sind die Oberflächendiffusion und Kapillarkondensation sowie, mit Einschränkungen, der Transport innerhalb des anorganischen Netzwerks oder des Festkörpergitters [5, 63, 78, 81, 86, 89, 193]. Die permeierenden Moleküle sind dabei durch intermolekulare oder chemische Wechselwirkungen relativ stark an der inneren Defektoberfläche oder an Zwischengitterplätzen gebunden oder sie bilden eine kondensierte Phase innerhalb des Defekts. Die Bewegung der Moleküle ist deshalb nur dann möglich, wenn ihre Energie so hoch ist, dass sie die durch die Wechselwirkungen erzeugte Potentialbarriere überwinden können [63, 76, 86].

Aufgrund des Permeationswiderstandes innerhalb von Nanodefekten nimmt die Durchlässigkeit des anorganisch beschichteten Polymer substrats mit steigender Schichtdicke ab, falls die Permeation durch die Nanodefekte dominiert wird [5]. Eine weitere Folge des Permeationswiderstandes ist ein Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien für die Permeation durch das unbeschichtete und das beschichtete Polymer substrat [5, 78, 82, 84, 86, 89]. Der Vergleich von Aktivierungsenergien ermöglicht deshalb Aussagen darüber, ob Nanodefekte signifikant zur Permeation durch die anorganische Schicht beitragen.

Da die Wechselwirkungen mit dem Schichtmaterial und somit der Permeationswiderstand innerhalb von Nanodefekten entscheidend von der Molekülstruktur der permeierenden Substanz abhängen, kann dieselbe Barrierschicht für unterschiedliche Substanzen zu deutlich

¹⁸Der Begriff Nanodefekt entspricht somit in etwa den mikroporösen (kleiner als 2 nm) Strukturen nach der Definition der IUPAC [157].

voneinander abweichenden Barriereverbesserungsfaktoren führen [5, 78, 193]. Insbesondere wird angenommen, dass kleinere Strukturdefekte sowie Korngrenzen die Kapillarkondensation von Wasserdampf und die Selbstdiffusion der Wassermoleküle in der gebildeten flüssigen Phase ermöglichen, während diese Defekte für Gase wie Sauerstoff praktisch unzugänglich sind [5, 78, 84, 86, 89].

Aufgrund gemessener Aktivierungsenergien schlagen *Roberts et al.* [86] ein Modell vor (Abbildung 2.10), nach dem zur Permeation durch aufgedampfte SiO_x -Schichten drei unterschiedliche Mechanismen beitragen: Permeation ohne Widerstand durch Makrodefekte mit einem Durchmesser von mehr als 1 nm sowie Permeation mit Widerstand durch Nanodefekte mit einem Durchmesser von 0.3 bis 1 nm und innerhalb des anorganischen Netzwerks, in dem sich Hohlräume mit einem Durchmesser von 0.2 bis 0.3 nm befinden. Reine Molekularströmung liegt aber nur in Makrodefekten mit einem Durchmesser von mindestens 5 nm vor [84]. Die Permeation von Sauerstoff ist dabei nur in den Makrodefekten möglich, während die Permeation von Wasserdampf und Helium durch die Nanodefekte bzw. das anorganische Netzwerk dominiert wird [86].

Ähnliche Ergebnisse erhalten *Hanika* [78] und *Kessler* [81] für die Permeation durch aufgedampfte Aluminium- bzw. SiO_x -Schichten sowie *Tropsha* und *Harvey* [82] für CVD- SiO_x -Schichten. Die Sauerstoffpermeation ist hier ebenfalls nur innerhalb von Makrodefekten möglich, während die Permeation von Wasserdampf durch die chemische Wechselwirkung mit dem Schichtmaterial beeinflusst wird und somit auch in Nanodefekten stattfindet. Aufgrund ihrer großen Anzahl können Nanodefekte erheblich zur Permeation von Wasserdampf durch aufgedampfte anorganische Schichten beitragen oder sie sogar dominieren [5, 63, 78]. Die Schichten verbessern die Barrierewirkung des Polymersubstrats gegenüber Wasserdampf deshalb um deutlich niedrigere Faktoren als gegenüber Sauerstoff.

Reaktiv gesputterte Oxidschichten ermöglichen die Sauerstoff-Permeation ebenfalls nur innerhalb von Makrodefekten. Im Gegensatz zu Aufdampfschichten werden Nanodefekte als zusätzliche Permeationswege jedoch nur bei bestimmten gesputterten Oxiden wie SiO_2 und TiO_2 in Betracht gezogen [73]. Dagegen ist die Permeation von Wasserdampf durch Al_2O_3 , ZnO und Zn_2SnO_4 lokalisiert und somit im Wesentlichen auf Makrodefekte beschränkt, wie durch Rasterkraftmikroskopie bzw. den Calciumtest gezeigt wurde [73, 84]. Sputterschichten verbessern die Barrierewirkung von Polymersubstraten gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf deshalb um vergleichbare Faktoren [5].

2.6 Mehrschichtstrukturen

Defekte sind für die Permeation von Substanzen durch anorganisch beschichtete Polymersubstrate verantwortlich und begrenzen somit deren Barrierewirkung. Für die Verkapselung von VIPs und flexiblen elektronischen Bauelementen ist der mit einer einfachen Kombination aus polymerem Substrat und anorganischer Schicht erzielte Permeationswiderstand deshalb nicht ausreichend. Durch den zusätzlichen Auftrag einer polymeren Schicht auf der Oberfläche der anorganischen Schicht lässt sich die Permeationsrate jedoch signifikant verringern. Die besten Barrierewirkungen werden mit Strukturen erzielt, die mehrere anorganische und polymere Schichten in alternierender Reihenfolge enthalten [61, 62, 108].

2.6.1 Kombinierte anorganische und polymere Schichten

Wird auf ein Polymersubstrat P_1 zunächst eine Polymerschicht P_2 mit einer ausreichenden Dicke und anschließend eine anorganische Schicht A aufgetragen, so wird die Durchlässigkeit der sich dabei ergebenden Struktur P_1P_2A im Wesentlichen nur durch die Schichten P_2 und A bestimmt, aber nicht durch das Polymersubstrat P_1 [5, 78, 197]. Nun wird angenommen, dass die Permeation in A durch Makrodefekte dominiert wird und deren Anzahl und Größe unabhängig davon ist, ob die Schicht auf P_2 oder direkt auf dem Substrat P_1 abgeschieden wird. Dann besteht zwischen den Durchlässigkeiten Q_{P_1A} und $Q_{P_1P_2A}$ der Strukturen P_1A bzw. P_1P_2A und den Permeationskoeffizienten P_1 und P_2 der polymeren Materialien die Beziehung [5, 78]

$$\frac{Q_{P_1A}}{Q_{P_1P_2A}} = \frac{P_1}{P_2}. \quad (2.41)$$

Somit kann die Struktur P_1P_2A auch dann eine im Vergleich zu P_1A signifikant größere Barrierewirkung besitzen, wenn die Schicht P_2 wesentlich dünner als P_1 ist.

In der Regel werden sich jedoch die Oberflächenmorphologien von Polymerschicht und Polymersubstrat voneinander unterscheiden. So lassen sich Strukturen und Partikel auf der Oberfläche von Polymersubstraten durch den Auftrag einer Polymerschicht kompensieren [56, 60, 63, 64, 74]. Die so planarisierte Oberfläche bietet eine besser geeignete Grundlage für die Abscheidung anorganischer Schichten mit einer geringeren Anzahl an Makrodefekten und somit einer gegenüber einer direkt auf dem Substrat aufgetragenen anorganischen Schicht verbesserten Barrierewirkung [19, 60, 61, 63, 64, 87, 185].

Einen Beitrag zur Barrierewirkung liefern Polymerschichten aber auch, wenn sie auf der Oberfläche einer anorganischen Schicht A aufgetragen werden. Dadurch wird die Durchlässigkeit der Struktur P_1A theoretisch um einen Faktor

$$\frac{Q_{P_1A}}{Q_{P_1AP_2}} = 1 + \frac{P_1}{P_2} \quad (2.42)$$

verringert, wobei P_1 und P_2 die Permeationskoeffizienten des Polymersubstrats bzw. der Polymerschicht bezeichnen [5, 78]. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Permeation in A durch die Makrodefekte dominiert wird und die Dicken des Substrats und der Polymerschicht ausreichend groß sind.

Eine Polymerschicht auf einer anorganischen Schicht verbessert deren Barrierewirkung jedoch in einigen Fällen um einen deutlich größeren Faktor als $1 + P_1/P_2$. So werden die OTR- und WVTR-Werte eines mit SiO_x oder AlO_x beschichteten Polymersubstrats durch den Auftrag einer Polymerschicht um bis zu einer Größenordnung verringert [60, 87, 93, 185, 198].

Erklärt wird dieser zusätzliche Beitrag zur Barrierewirkung durch das Eindringen der Monomere bzw. des noch flüssigen Beschichtungsmaterials in die Makrodefekte und einen Teil der Nanodefekte der anorganischen Schicht, die jeweils im Hinblick auf den Permeationswiderstand die Schwachstellen der Barrierestruktur darstellen. Nach der Vernetzung des Beschichtungsmaterials sind die Defekte mit einem Material mit relativ niedrigem Permeationskoeffizienten gefüllt, wodurch deren Durchlässigkeit erheblich verringert wird [56, 60, 63, 64, 72, 95, 98]. Gemessene Aktivierungsenergien deuten darauf hin, dass durch den Polymerauftrag die Anzahl der Nanodefekte verringert wird [93]. Eine Verstärkung dieses Effekts ist durch im Polymer dispergierte Nanopartikel möglich, die dessen Permeationskoeffizienten nach (2.46) und (2.49) deutlich verringern. Es wird zudem vermutet, dass die Nanopartikel im Idealfall die Defekte der anorganischen Schicht verschließen oder permeierende Moleküle binden können [56, 120]. Experimentelle Ergebnisse lassen zudem vermuten, dass die Defekte anorganischer Schichten auch durch darauf aufgetragene ALD-Schichten gefüllt werden [122].

Eine weitere Erklärung für die verringerte Durchlässigkeit bezieht sich auf die chemische Wechselwirkung des polymeren Beschichtungsmaterials mit der darunter liegenden anorganischen Schicht, die zur Bildung einer Grenzschicht mit einer verbesserten Barrierewirkung führen soll [58, 60, 92]. So können während der Vernetzung von Hybridpolymeren auf Oxidschichten die an die beiden Materialien gebundenen OH-Gruppen miteinander reagieren. Die dadurch zwischen den Schichten gebildeten kovalenten Bindungen, wie beispielsweise -Si-O-Si-, sollen in der Nähe der Oxidschicht zu einer erhöhten Netzwerkdichte und dadurch

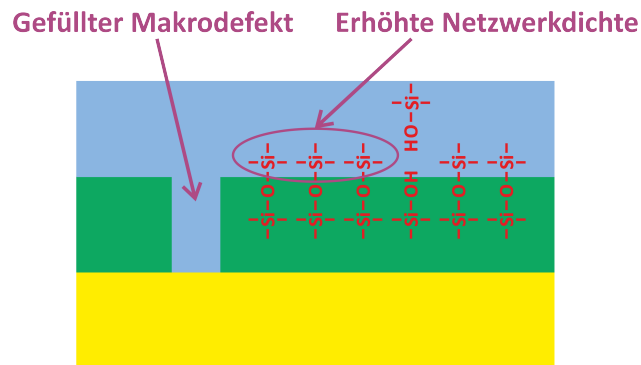


Abbildung 2.11: Synergieeffekt zwischen einer anorganischen Schicht (am Beispiel SiO_x , grün) auf einem Polymersubstrat (gelb) und einer Hybridpolymerschicht (blau): Defektfüllung und Bildung kovalenter Bindungen, die zu einer erhöhten Netzwerkdichte im Hybridpolymer führen. In Anlehnung an [60]

zu einem niedrigeren Permeationskoeffizienten der Hybridpolymerschicht führen (Synergieeffekt zwischen Oxidschicht und Hybridpolymer, Abbildung 2.11) [60, 199].

2.6.2 Strukturen alternierender Barrierschichten

Der naheliegende Ansatz zur Verringerung der Durchlässigkeit einer anorganischen Schicht besteht in der Vergrößerung ihrer Dicke. Wie bereits diskutiert wurde, werden Schichtdefekte jedoch durch Oberflächenstrukturen oder schneller wachsende Bereiche gegenüber neu abgeschiedenen Atomen abgeschattet, die deshalb die Schichtdefekte nicht kompensieren können. Um die Barrierewirkung weiter verbessern zu können, ist es deshalb notwendig, das Defektwachstum zu unterbrechen. Dies gelingt durch den Auftrag einer Polymerschicht auf der Oberfläche der anorganischen Schicht, die dadurch deren Rauheit deutlich verringert [63, 64].

Wird nun auf der Polymerschicht eine weitere anorganische Schicht abgeschieden, so wird darin die Abbildung von Makrodefekten aus der direkt auf dem Polymersubstrat abgeschiedenen anorganischen Schicht aufgrund der Planarisierungswirkung der Polymerschicht verhindert (Abbildung 2.12). Die Positionen der Defekte in den beiden anorganischen Schichten sind somit statistisch unabhängig voneinander. In der Regel werden deshalb zwei benachbarte Makrodefekte jeweils einer der beiden Schichten nicht direkt übereinander liegen, sondern gegenseitig versetzt sein (Abbildung 2.13) [5, 19, 63, 64, 72, 74, 102].

Die Polymerschicht stellt eine Verbindung zwischen den Makrodefekten der beiden anorganischen Schichten her, wodurch die Permeation von Molekülen durch die Barrierestruktur ermöglicht wird. Der Permeationsweg zwischen den beiden anorganischen Schichten durch benachbarte Makrodefekte ist jedoch aufgrund deren gegenseitiger Versetzung gegenüber dem Weg durch zwei direkt übereinander liegende Makrodefekte deutlich verlängert

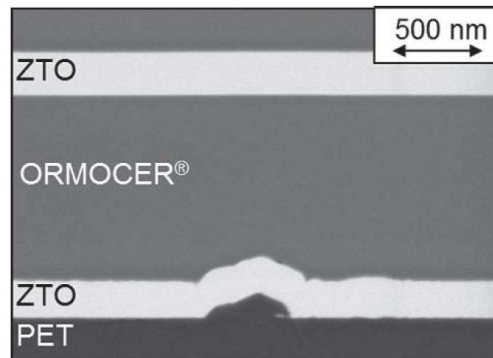


Abbildung 2.12: Mehrschichtstruktur: Polymersubstrat / anorganische Schicht / (Hybrid-) Polymerschicht / anorganische Schicht. Planarisierung der unteren anorganischen Schicht und Unterbrechung des Defektwachstums. Mit freundlicher Genehmigung entnommen aus [74]

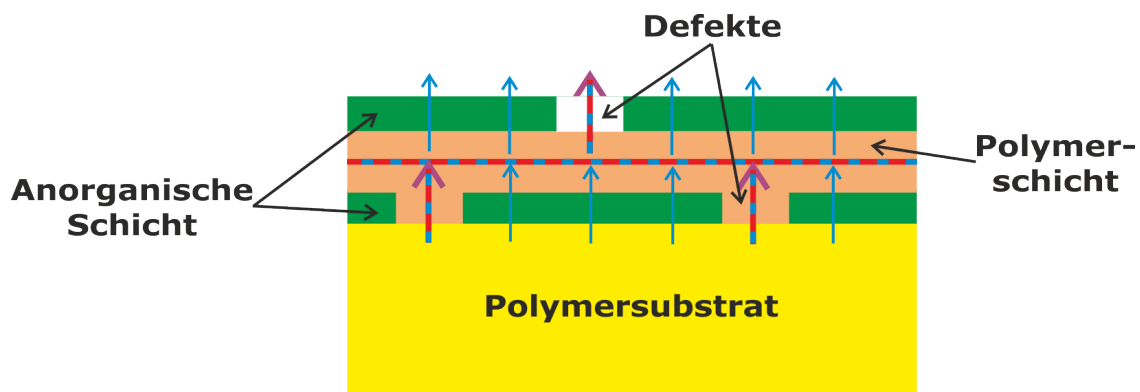


Abbildung 2.13: *Tortuous-Path-Effekt* in der Struktur Polymersubstrat - anorganische Schicht - Polymerschicht - anorganische Schicht: Permeationswege für Sauerstoff durch lokalisierte Makrodefekte (rot) und für Wasserdampf durch lokalisierte Makrodefekte sowie quasihomogen verteilte Nanodefekte (blau)

(*Tortuous-Path-Effekt*). Dies führt zu einer signifikant verringerten Durchlässigkeit der Mehrschichtstruktur [5, 19, 61, 63, 64, 72, 78, 82, 97, 102], falls die Permeation durch Makrodefekte dominiert wird. Indem weitere polymere und anorganische Schichten in alternierender Reihenfolge auf der Oberfläche der Barrierestruktur abgeschieden werden, wird der Permeationsweg weiter verlängert und somit die Barrierewirkung der Struktur verbessert [5, 19, 63, 64].

Umgesetzt wurde das Konzept der alternierenden Schichten in der *Barix*-Struktur von *Vitex Systems*. Diese besteht aus gesputterten AlO_x - und Polyacrylat-Schichten, deren Monomere durch Flash-Verdampfung abgeschieden und anschließend vernetzt werden [36, 61, 72, 91]. In den Barrierefolien nach dem Prinzip von Fraunhofer POLO sind aufgedampfte SiO_x -Schichten oder gesputterte Zn_2SnO_4 -Schichten jeweils durch Ormocerschichten voneinander getrennt (Abbildung 2.12) [74, 87, 97]. Weitere Ansätze bestehen in der Kombination von

Zn₂SnO₄- und SiO_xC_yH_z-Schichten [74] oder in der Abscheidung alternierender Metalloxid- und Hybridpolymerschichten in ALD- und MLD-Prozessen [101, 200]. Die Zwischenschichten in der Barrierestruktur von Tera-Barrier Films enthalten zudem reaktive Nanopartikel, die ebenfalls zur Barrierewirkung beitragen [120].

Eine Alternative zu diesen Ansätzen bietet die gegenseitige Laminierung von zwei oder mehreren Folien, die jeweils anorganische Barrierschichten oder Stapel alternierender Schichten enthalten [88, 103, 104]. Nachgeahmt wird das Konzept alternierender Schichten auch durch PECVD-Gradientenschichten, über deren Dicke die Schichtzusammensetzung mehrfach kontinuierlich zwischen anorganischem SiO_xN_y und polymerähnlichem SiO_xC_y variiert [62, 201]. Abschließend seien in PECVD-Prozessen hergestellte Strukturen alternierender SiO_x- und SiN_x-Schichten genannt, deren Barrierewirkung ebenfalls durch die Entkopplung von Defekten erklärt wird [106, 121, 124]. Ausführliche Übersichten zu Mehrschicht-Barrierestrukturen sind in Tabelle 1.1, S. 15 sowie in der Literatur [16, 53, 61, 72, 74] zu finden.

Auf dem Tortuous-Path-Effekt basieren weitere Erklärungen für die hervorragende Barrierewirkung von Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten. Einerseits führt eine Verringerung der Dicke der Polymerschichten zu einer Abnahme der Querschnittsfläche, die für die Permeation in der Polymerschicht parallel zu deren Oberfläche zur Verfügung steht [63, 64, 78, 102]. Die dadurch mögliche Verbesserung der Barrierewirkung wird jedoch durch die Mindestdicke der Polymerschichten begrenzt, die zu einer Planarisierung der Oberflächenrauheit der darunter liegenden anorganischen Schichten erforderlich ist.

Andererseits wurde von *Graff et al.* [64] gezeigt, dass der Tortuous-Path-Effekt zu einer Verlängerung der Verzögerungszeit der Permeation sowie desjenigen Zeitraums führt, in dem die Permeation erkennbar instationär verläuft und die Permeationsrate deshalb deutlich unterhalb des stationären Wertes liegt.

Eine Verlängerung dieses Zeitraums in Strukturen alternierender Schichten ist aber auch dann möglich, wenn die Schichten sehr unterschiedliche Löslichkeitskoeffizienten für die permeierende Substanz besitzen [64, 68, 69, 70]. Da diese Wirkung nicht auf dem Tortuous-Path-Effekt beruht, kann sie insbesondere dann eine Rolle spielen, wenn Nanodefekte zur Permeation beitragen. Ihre Relevanz für die Permeation von Wasserdampf durch Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten wird durch experimentelle Untersuchungen bestätigt, in denen die Ansammlung von Wasser in Polymerschichten [66, 67] oder an den Grenzflächen zwischen anorganischen und polymeren Schichten [65] nachgewiesen wird (*Internal-Desiccant-Effekt*). Auch die signifikant längere Verzögerungszeit, die eine Verbund-

folie PE / EVOH / PE mit den Schichtdicken $42\ \mu\text{m}$ / $6\ \mu\text{m}$ / $42\ \mu\text{m}$ trotz der geringeren Barrierewirkung im Vergleich zu einer PET-Folie der Dicke $175\ \mu\text{m}$ besitzt [29], lässt sich so erklären.

Neben ihrem direkten Einfluss auf die Barrierewirkung verbessern die Polymerschichten zudem das mechanische Verhalten der anorganischen Schichten und somit der Barrierestruktur. Einerseits schützen die Polymerschichten die Oberfläche der jeweils darunter liegenden anorganischen Schicht vor mechanischem Abrieb [19, 63, 64]. Andererseits verringern sie mechanische Spannungen im Schichtsystem und können deshalb die Rissbildung in anorganischen Schichten verhindern oder zumindest abschwächen [19, 202].

Eine verbesserte Barrierewirkung wurde auch in Strukturen nachgewiesen, welche, in Abwesenheit anorganischer Schichten, aus einer großen Anzahl polymerer Schichten aufgebaut sind. So führte die Coextrusion und anschließende Verstreckung von Folien mit alternierenden PP- und PEO- oder PET- und P(VDF-TFE)-Schichten innerhalb der nanoskaligen Schichten zu einer Kristallorientierung, die für eine deutlich verringerte Durchlässigkeit verantwortlich gemacht wurde [115, 116]. Im Gegensatz dazu wurde an einem Verbund aufeinanderliegender PET-Folien eine Barriereverbesserung gegenüber Sauerstoff nachgewiesen [114], die sich nicht durch veränderte Materialeigenschaften erklären lässt. Die gegenüber einer einzelnen PET-Folie gleicher Gesamtdicke verlängerte Verzögerungszeit ergibt sich stattdessen durch die Wirkung der Räume zwischen den einzelnen Folien. Da die Zwischenräume dabei die Rolle von Schichten mit hohem Löslichkeitskoeffizienten gegenüber Sauerstoff annehmen, lässt sich der Verbund mit einer Struktur alternierender Schichten vergleichen.

2.7 Modelle für die Permeation durch Barrierschichten und Mehrschichtstrukturen

Während molekulardynamische Simulationen auf Systemgrößen im Nanometerbereich beschränkt sind, eignen sich Kontinuumsmodelle zur mathematischen Beschreibung der Permeation von Substanzen durch Barrierschichten und Mehrschichtstrukturen. Durch die analytische oder numerische Lösung der sich dabei ergebenden partiellen Differentialgleichungen lassen sich die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung und die Stoffflüsse berechnen.

Polymerschichten werden im Kontinuumsmodell als quasihomogene Materialien beschrieben. Anorganische Schichten werden entweder ebenfalls als quasihomogen betrachtet und durch effektive Transportkoeffizienten charakterisiert oder mit ihrer Defektstruktur geometrisch modelliert.

2.7.1 Vom molekularen Modell zum Kontinuumsmodell

In den vorhergehenden Abschnitten wurde diskutiert, wie der Transport von Molekülen innerhalb polymerer und anorganischer Materialien durch ihre Wechselwirkungen mit den Polymerketten bzw. mit der inneren Defektoberfläche beeinflusst wird. Es erscheint nun naheliegend, Sorptions- und Diffusionsprozesse auf atomarer Ebene zu simulieren, um so Aussagen über Transportmechanismen und Permeationsraten ableiten zu können.

Diesen Ansatz verfolgt die Molekulardynamik, in der die Newton'schen Bewegungsgleichungen

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{x}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i = -\text{grad}_{\mathbf{x}_i} U(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \quad (2.43)$$

eines Systems von Atomen numerisch gelöst und dadurch deren Trajektorien berechnet werden [203, 204]. Die auf ein Atom der Masse m_i wirkende Kraft \mathbf{F}_i ergibt sich dabei als der bzgl. der Position \mathbf{x}_i gebildete Gradient eines Potentials U , das von den zeitlich veränderlichen Positionen aller N Atome abhängt.

Strukturelle und thermodynamische Größen des Systems sowie Transportkoeffizienten können anschließend durch Mittelwertbildung über die so berechneten Trajektorien bestimmt werden [130, 133]. So ergibt sich der Diffusionskoeffizient D aus der asymptotisch für $t \rightarrow \infty$ in drei Dimensionen gültigen linearen Beziehung

$$\langle (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0))^2 \rangle = 6Dt \quad (2.44)$$

zwischen der Zeit t und dem über alle Trajektorien gebildeten mittleren Verschiebungsquadrat $\langle (\mathbf{x}(t) - \mathbf{x}(0))^2 \rangle$ [174, 203, 204].

Auf Basis der Molekulardynamik lassen sich auf heutigen Rechnern Systeme mit einigen Millionen bis zu einigen Milliarden Atomen über Zeiträume bis zu 100 ns simulieren [148, 205, 206]. Die typischen Systemlängen erstrecken sich somit von wenigen Nanometern bis zu etwa 100 nm. Maximal wurden bisher (Stand 2016) Systeme mit über vier Billionen Atomen in molekulardynamischen Simulationen untersucht [207].

Anwenden lassen sich molekulardynamische Simulationen somit auf Nanostrukturen wie Nanoschichten, Defekte und Nanopartikel, sowie auf Materialien, deren Struktur durch einen Bereich mit einer Länge im Nanometerbereich hinreichend gut repräsentiert wird [204]. Umfangreiche molekulardynamische Untersuchungen existieren deshalb zur Diffusion von Substanzen in amorphen Polymeren [148, 174].

Besonders wichtig im Hinblick auf die Permeation durch anorganische Schichten ist die Diffusion von Gas- und Wassermolekülen innerhalb der Defekte von nanoskaligen Schichten. Auf atomarer Ebene untersucht wurden Diffusionsprozesse beispielsweise in Defekten

in amorphem SiO_2 [208, 209], nanoporösem Kohlenstoff [210] und Graphen [211], sowie in Kohlenstoff-Nanoröhren [212] und im Netzwerk der Hohlräume von Zeolithen [204]. Dabei wurden Phänomene wie die Bildung einer flüssigen Phase innerhalb von Defekten sowie die Adsorption und Diffusion von Molekülen an der inneren Defektoberfläche untersucht. Von Bedeutung in diesem Zusammenhang ist auch die Simulation der Adhäsion und Strukturbildung auf der Oberfläche von Festkörpern [213, 214], insbesondere der Adsorption von Wassermolekülen an der Oberfläche [204, 215].

Nur eingeschränkt geeignet ist die klassische Molekulardynamik jedoch zur Beschreibung der Diffusion in Materialien, in denen chemische Wechselwirkungen zwischen den diffundierenden Molekülen und den Atomen des Materials von Bedeutung sind, wie dies für Wasser in Oxidschichten vermutet wird. Um die Bildung und das Aufbrechen chemischer Bindungen simulieren zu können, müssen auch die Freiheitsgrade der Elektronen in Atomen und Molekülen berücksichtigt werden. Hierzu werden quantenmechanische Methoden wie die Dichtefunktionaltheorie genutzt [130, 204]. So konnte durch deren Anwendung gezeigt werden, dass bei der Diffusion von Wasser in amorphem SiO_2 die Dissoziation der Wassermoleküle und die Bildung von Silanolgruppen von Bedeutung ist [161].

Für Strukturen, die aus anorganischen und polymeren Schichten aufgebaut sind, ist die Molekulardynamik jedoch nicht geeignet. Beispielsweise liegen die Diffusionskoeffizienten für Wasserdampf in AlO_x -Schichten im Bereich von $10^{-17} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [64] und sind somit um mehrere Größenordnungen kleiner als die untere Grenze von etwa $10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [174], bis zu der die Bewegung von Atomen in Molekulardynamik-Simulationen ausgewertet werden kann. Erschwerend kommt hinzu, dass die Dicke von Mehrschichtstrukturen im Mikrometerbereich und somit oberhalb der in der Molekulardynamik typischerweise betrachteten Längenskala von maximal 100 nm liegt.

Im Vergleich zur klassischen Molekulardynamik größere Längen- und Zeitskalen, die im Bereich von einigen Mikrometern bzw. Mikrosekunden liegen, können mit Coarse-Grain- oder Monte-Carlo-Methoden simuliert werden. Coarse-Grain-Methoden basieren auf der Zusammenfassung mehrerer Atome zu größeren Einheiten, wodurch die Anzahl der Freiheitsgrade des Systems und somit der Rechenaufwand deutlich verringert werden [205, 206, 216].

Während die Molekulardynamik eine deterministische Methode ist, erzeugen Monte-Carlo-Simulationen eine statistische Folge von Mikrozuständen, die den Phasenraum des betrachteten Systems hinreichend gut abbildet [203, 204]. Zur Untersuchung von Systemen im Nichtgleichgewicht eignen sich dynamische Monte-Carlo-Methoden, in denen die Wahrscheinlichkeiten für die Übergänge zwischen unterschiedlichen Mikrozuständen betrachtet werden [204, 217, 218]. So können Transportkoeffizienten aus der zeitlichen Entwicklung ei-

nes Systems berechnet werden, die sich durch Kollisionen zwischen zufällig ausgewählten Teilchenpaaren ergibt.

Transportprozesse in teilkristallinen Polymeren werden bevorzugt durch Zweiphasen-Monte-Carlo-Methoden simuliert, da Kristallitgrößen von bis zu mehreren Mikrometern sowie die geringen Beweglichkeiten von Atomen innerhalb von Kristalliten die Anwendung molekuldynamischer Methoden deutlich erschweren [148, 174]. Monte-Carlo-Methoden werden auch zur Simulation von Diffusionsprozessen [219, 220, 221] und Kondensationsphänomenen [222] in Poren sowie von Transportvorgängen in Mehrschichtstrukturen [67] eingesetzt.

Erwähnt sei auch die Anwendung der Molekuldynamik sowie der Monte-Carlo-Methode auf die Bildung von Schichten und Kristallen aus der Gasphase oder der flüssigen Phase [223, 224]. Durch derartige Simulationen lassen sich deren Struktur sowie die Größe darin gebildeter Defekte in Abhängigkeit von Prozessparametern theoretisch untersuchen.

Im Gegensatz zu molekularen Modellen, in denen die Bewegungen einzelner Atome und Moleküle betrachtet werden, beschreiben Kontinuumsmodelle Transportprozesse als zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilungen kontinuierlich verteilter Substanzen [205, 217]. Konzentrationsverteilungen bzw. deren zeitliche Entwicklung lassen sich dabei in der Regel durch die analytische oder numerische Lösung der entsprechenden partiellen Differentialgleichung berechnen.

Für die Permeation durch Mehrschichtstrukturen sind wie für viele andere Probleme der Materialphysik, z.B. die Ausbreitung von Rissen in Materialien unter mechanischer Belastung, unterschiedliche Längen- und Zeitskalen von Bedeutung. Zu deren Lösung wurde in den letzten Jahren eine Reihe von Multiskalen-Modellen entwickelt [206, 217]. Mit Erfolg wurden derartige Modelle auf den Transport in Poren und Porenetzwerken angewendet [210, 225].

In der vorliegenden Arbeit werden Barrierschichten und Mehrschichtstrukturen durch ein Kontinuumsmodell beschrieben, in dem der Einfluss von nanoskaligen Strukturen in effektiven Transportkoeffizienten berücksichtigt wird.

2.7.2 Heterogene und quasihomogene Schichten und Strukturen

Für die Permeation durch homogene Materialien wird in dieser Arbeit die Gültigkeit des Lösungs-Diffusions-Modells angenommen. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Permeationskinetik diffusionskontrolliert ist und sich die gelöste Substanz somit zu jedem Zeitpunkt und an jedem Ort im lokalen Gleichgewicht mit einer hypothetischen Gasphase befindet. Dann können Sorptionsprozesse durch die (Gleichgewichts-)Sorptionsisotherme charakteri-

siert werden [141]. Die Diffusion der Substanz in homogenen Materialien wird durch eine partielle Differentialgleichung in der Form (2.27) - (2.30) beschrieben.

Mehrschichtstrukturen bestehen jedoch aus Schichten unterschiedlicher Materialien und sind somit heterogen. Aber auch eine einzelne Schicht besitzt auf mikroskopischer Ebene keine homogene Struktur: Teilkristalline Polymere bestehen aus Kristalliten in einer amorphen Matrix, anorganische Schichten enthalten Defekte oder sind aus Kristalliten aufgebaut.

Grundsätzlich können heterogene Schichten und Strukturen in Kontinuumsmodellen entweder als Mehrphasensysteme oder als quasihomogene Materialien betrachtet werden. Im ersten Fall werden alle Phasen geometrisch modelliert und die entsprechenden Diffusionsgleichungen gelten jeweils nur innerhalb der (homogenen) Phasen. Grenzflächenbedingungen sind dann notwendig zur Kopplung der in benachbarten Phasen gültigen Lösungen der Gleichungen [63, 69, 141, 226, 227]. Auf diese Weise sind beispielsweise die einzelnen Schichten von Mehrschichtstrukturen miteinander gekoppelt.

Im zweiten Fall wird vorausgesetzt, dass die Schichtmorphologie durch einen Ausschnitt, der klein gegenüber der Ausdehnung der Schicht ist, hinreichend gut repräsentiert wird. Auf der Längenskala des gesamten Modellsystems besitzt die Schicht dann eine quasihomogene Struktur, in der Transportprozesse wie Sorption und Diffusion durch effektive Transportkoeffizienten charakterisiert werden [5, 63, 64, 172]. Die Diffusionsgleichung gilt dann in der gesamten Schicht.

2.7.3 Effektive Transportkoeffizienten

Besonders wichtig für die Permeation durch Barrierestrukturen ist die Situation, in der ein quasihomogenes, poröses Material aus einer durchlässigen sowie einer undurchlässigen oder zumindest deutlich weniger durchlässigen Phase besteht (Zweiphasenmodell). Häufig tritt dabei einer der folgenden beiden Grenzfälle auf:

- Die durchlässige Phase enthält die undurchlässige Phase in Form von Einschlüssen, z.B. Partikeln, die dem Transport einer Substanz einen Widerstand entgegensetzen [63, 141, 228].
- Die undurchlässige Phase enthält die durchlässige Phase in Form einzelner Poren oder eines Porennetzwerks, die den Transport der Substanz durch das poröse Material ermöglichen [63, 228, 229].

Die Porosität ϵ des aus den beiden Phasen bestehenden Materials wird definiert als das Verhältnis zwischen dem Volumen V_{Def} der durchlässigen Phase und dem betrachteten Gesamtvolumen V des Materials [230, 231]:

$$\epsilon = \frac{V_{\text{Def}}}{V}. \quad (2.45)$$

Der effektive Löslichkeitskoeffizient S_{eff} einer Substanz im porösen Material ist im Zweiphasenmodell gegeben durch [132, 137]

$$S_{\text{eff}} = S\epsilon. \quad (2.46)$$

Er ist somit kleiner als der Löslichkeitskoeffizient S der durchlässigen Phase.

Der effektive Diffusionskoeffizient des porösen Materials ist ebenfalls kleiner als der Diffusionskoeffizient der durchlässigen Phase. Einerseits ist die Diffusion im Wesentlichen auf die durchlässige Phase begrenzt, andererseits liegt innerhalb der durchlässigen Phase ein vergrößerter Diffusionswiderstand vor. Dieser ergibt sich durch Wechselwirkungen der diffundierenden Moleküle mit der Porenwand sowie durch die innerhalb gewundener Poren oder aufgrund undurchlässiger Einschlüsse verlängerten Diffusionswege [63, 229, 230]. Die Porenstruktur des Materials hat somit Einfluss auf den Diffusionskoeffizienten und wird dazu neben der Porosität durch zwei weitere Parameter charakterisiert: die Tortuosität und die Konstriktivität.

In einem einfachen Modell für ein poröses Material wird ein Festkörper der Länge l betrachtet, dessen durchlässige Phase aus gewundenen zylindrischen Poren mit Diffusionskoeffizient D und einer über die Porenlänge s_{Def} konstanten Querschnittsfläche besteht [231, 232]. Die Tortuosität des Materials wird dann definiert als [63, 230]:

$$\tau = \frac{s_{\text{Def}}}{l}. \quad (2.47)$$

Mit der Porosität $\epsilon = V_{\text{Def}}/V$ ergibt sich daraus für den effektiven Diffusionskoeffizienten des porösen Materials [231, 232]:

$$D_{\text{eff}} = D \frac{V_{\text{Def}}}{V} \left(\frac{l}{s_{\text{Def}}} \right)^2 = D \frac{\epsilon}{\tau^2}. \quad (2.48)$$

Die Konstriktivität δ schließlich berücksichtigt den Einfluss der Porenwand, wenn der Porendurchmesser unterhalb 1 nm liegt und somit vergleichbar mit dem Moleküldurchmesser

ist, sowie die Variation der Porenquerschnittsfläche über die Porenlänge [63, 229, 233]. Für den effektiven Diffusionskoeffizienten lässt dann folgender Ansatz wählen [229, 230]:

$$D_{\text{eff}} = D \frac{\epsilon \delta}{\tau^2}. \quad (2.49)$$

Für einfache poröse Strukturen lassen sich die Tortuosität und der effektive Diffusionskoeffizient durch geometrische Überlegungen abschätzen [51, 230, 234]. Für komplexere Strukturen ist die numerische Lösung der Diffusionsgleichung im Zweiphasenmodell notwendig [141, 235, 236].

Porenetzwerke lassen sich in Analogie zu elektrischen Netzwerken betrachten [210, 228]. Die Forderung nach der Stoffmengenerhaltung an den Knoten des Netzwerks führt auf ein Gleichungssystem, durch dessen Lösung sich der Fluss durch das poröse Material und somit dessen effektiver Diffusionskoeffizient ergeben.

Allgemeiner lassen sich effektive Transportkoeffizienten für quasihomogene Materialien durch Effektive-Medium-Theorien wie die Maxwell-Garnett-Theorie berechnen [63, 141, 228]. Dazu werden Lösungen der Diffusionsgleichung einerseits in Abhängigkeit der Koeffizienten des Zweiphasensystems, andererseits in Abhängigkeit der effektiven Koeffizienten angesetzt. Die effektiven Koeffizienten ergeben sich dann durch Gleichsetzen der beiden Lösungen.

2.7.4 Modelle polymerer und anorganischer Schichten

Amorphe und teilkristalline polymere Schichten und Substrate können als quasihomogene Materialien betrachtet werden, da Strukturen wie Kristallite im Polymer statistisch verteilt sind und deren Durchmesser in der Regel klein gegenüber den Abmessungen der Schicht sind [5, 148].

In Polymeren lässt sich die Permeation durch das Lösungs-Diffusions-Modell beschreiben und die Permeationskinetik ist diffusionskontrolliert [5, 132, 174]. Von den Wechselwirkungen zwischen permeierender Substanz und Polymer hängt es ab, welchen Verlauf die Sorptionsisotherme zeigt, ob Fick'sche oder Nicht-Fick'sche Diffusion vorliegt und der Diffusionskoeffizient konzentrationsabhängig ist oder nicht.

Die Diffusion in amorphen Polymeren kann als isotrop betrachtet werden [148]. Diese Annahme wird auch in teilkristallinen Polymeren mit statistisch verteilten Kristalliten näherungsweise gültig sein, während in orientierten Kunststofffolien anisotrope Diffusion vorliegt [141].

Transportprozesse in anorganischen Schichten auf Polymersubstraten werden in der Literatur überwiegend durch folgende Modelle beschrieben [58]:

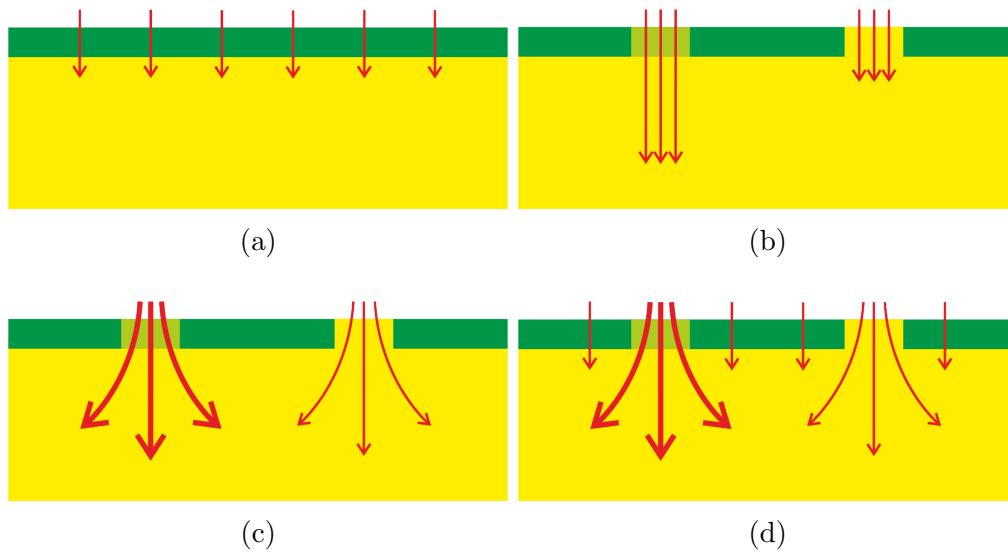


Abbildung 2.14: Modelle für die Permeation durch anorganisch beschichtete (grün) Polymersubstrate (gelb): (a) Ideales-Laminat-Modell; (b) Bedeckungsmodell; (c) Geometrisches-Defekt-Modell; (d) Geometrisches-Defekt-Modell mit durchlässiger anorganischer Matrix. Die Defekte in der anorganischen Schicht sind leer (hellgrün) oder mit dem Polymer gefüllt (gelb). In Anlehnung an [63, 58]

- Ideales-Laminat-Modell (Abbildung 2.14a);
- Bedeckungsmodell (Abbildung 2.14b);
- Pinhole-Modell bzw. Geometrisches-Defekt-Modell (Abbildung 2.14c);
- Pinhole-Modell bzw. Geometrisches-Defekt-Modell mit durchlässiger anorganischer Matrix (Abbildung 2.14d).

Welches Modell für eine bestimmte Kombination aus permeierender Substanz und Schichtmaterial angemessen ist, hängt von der Häufigkeit, Struktur und Größe derjenigen Schichtdefekte ab, die für die Substanz zugänglich sind.

Im Idealen-Laminat-Modell [58, 63, 64, 82, 84, 237] wird die anorganische Schicht als quasihomogen betrachtet. Diese Idealisierung ist dann möglich, wenn der Transport der permeierenden Substanz im Wesentlichen in Nanodefekten erfolgt, die in der Schicht in großer Anzahl statistisch verteilt sind [5, 84, 172]. Sorption und Diffusion in der Schicht werden dann durch effektive Löslichkeits- bzw. Diffusionskoeffizienten charakterisiert. Der makroskopische Transport erfolgt im Idealen-Laminat-Modell senkrecht zur Schichtoberfläche; es liegt somit ein effektiv eindimensionales Diffusionsproblem vor.

Zusätzlich wird im Idealen-Laminat-Modell vorausgesetzt, dass für die Permeation durch die anorganische Schicht das Lösungs-Diffusions-Modell gilt, das auf anorganische Materiali-

en grundsätzlich anwendbar ist [160]. Dagegen ist die Annahme einer diffusionskontrollierten Permeationskinetik nicht notwendigerweise erfüllt [173]. Dieser Fall kann dann auftreten, wenn der Sorptionsvorgang mit einer chemischen Reaktion der Substanz an der Schichtoberfläche verbunden ist [160]. Ein Beispiel hierfür ist die Dissoziation von Wassermolekülen an der Oberfläche von Oxiden [82, 84].

Häufig werden die Sorption und Diffusion von Substanzen in der anorganischen Schicht im Idealen-Laminat-Modell durch das Henry'sche und das Fick'sche Gesetz beschrieben [63, 64, 82]. Wie weit diese Annahmen zulässig sind, hängt entscheidend von den Transportmechanismen innerhalb der Nanodefekte ab. Erfolgt der Transport von Wasserdampf in den Nanodefekten durch Kapillarkondensation und Selbstdiffusion in der dabei gebildeten flüssigen Phase, kann vermutlich Fick'sche Diffusion angenommen werden. Der effektive Diffusionskoeffizient ergibt sich dann aus dem Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser und der Porosität der anorganischen Schicht [5]. Dominiert jedoch Oberflächendiffusion innerhalb der Nanodefekte oder ist die Sorption der Substanz im Schichtmaterial mit einer chemischen Reaktion verbunden, so ist die Gültigkeit des Henry'schen und des Fick'schen Gesetzes mit konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizienten sehr unwahrscheinlich [58, 82, 147, 160, 173].

Im Bedeckungsmodell [58, 63, 237] werden die Defekte in der anorganischen Schicht explizit betrachtet und durch deren gesamten Flächenanteil charakterisiert. Das Modell eignet sich deshalb für den Transport durch lokalisierte Makrodefekte sowie durch quasihomogen verteilte Nanodefekte. Vorausgesetzt wird im Bedeckungsmodell, dass die Diffusion senkrecht zur Schichtoberfläche stattfindet; es liegt somit ein eindimensionales Diffusionsproblem vor. Für den Transport durch Makrodefekte ist diese Vereinfachung jedoch nur dann realistisch, wenn die Dicke der Polymerschicht klein gegen den Defektdurchmesser ist oder wenn der Flächenanteil der Defekte sehr groß ist [57, 58].

Im einfachsten Fall wird das anorganische Material außerhalb der Defekte im Bedeckungsmodell als undurchlässig betrachtet [58]; der Diffusionswiderstand innerhalb der Defekte wird zudem gegenüber dem Diffusionswiderstand der angrenzenden Polymerschicht vernachlässigt, was für Makrodefekte in der Regel eine gute Näherung ist [57, 193]. Die Wirkung der anorganischen Schicht besteht dann ausschließlich darin, dass sie die Permeation durch die angrenzende Polymerschicht auf die Bereiche beschränkt, die direkt unterhalb der Defekte liegen.

Allgemeiner beschreiben *Affinito* und *Hilliard* [63] Barrierestrukturen durch ein Bedeckungsmodell, in welchem die anorganische Schicht aus folgenden drei Bereichen besteht, innerhalb derer der Transport der Substanz senkrecht zur Schichtoberfläche angenommen wird: 1) Anorganisches Netzwerk; 2) Nanodefekte; 3) Makrodefekte. Der Gesamtfluss durch

die Struktur ergibt sich dabei als Summe der Flüsse, welche die einzelnen Bereiche der anorganischen Schicht sowie die angrenzende Polymerschicht durchdringen und sich jeweils im Idealen-Laminat-Modell berechnen lassen. Die drei Bereiche werden durch ihre Flächenanteile sowie durch effektive Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten charakterisiert. Betrachtet werden sowohl leere Makro- und Nanodefekte als auch solche, die mit einem Polymer gefüllt sind [63, 237].

Im Pinhole-Modell ist die Permeation durch die anorganische Schicht im einfachsten Fall auf geometrisch charakterisierte Defekte beschränkt, während das anorganische Material außerhalb der Defekte undurchlässig ist [5, 57, 58, 63, 112, 197, 238]. Das Modell eignet sich somit zur Beschreibung von Makrodefekten. Im Gegensatz zum Bedeckungsmodell kann die diffundierende Substanz, ausgehend von einem Defekt der anorganischen Schicht, jedoch in diejenigen Bereiche der angrenzenden Polymerschicht eindringen, die sich unterhalb des undurchlässigen anorganischen Materials befinden. Die Permeation in der Struktur wird deshalb in drei Dimensionen betrachtet. Das Modell lässt sich nicht nur auf Pinholes anwenden, die näherungsweise kreisförmig sind, sondern beispielsweise auch auf Risse mit großem Aspektverhältnis [78, 85, 126]. Das Modell wird in dieser Arbeit deshalb allgemeiner als Geometrisches-Defekt-Modell bezeichnet.

Wie im Bedeckungsmodell lassen sich auch im Geometrischen-Defekt-Modell einerseits leere Defekte mit vernachlässigbarem Diffusionswiderstand, andererseits mit einem Polymer gefüllte Defekte betrachten. Im zweiten Fall werden die Defekte als gerade Zylinder oder Prismen modelliert, welche die anorganische Schicht senkrecht zur Schichtoberfläche durchlaufen. Für Makrodefekte in anorganischen Schichten ist der geradlinige Verlauf näherungsweise gegeben [63].

Besitzt eine anorganische Schicht sowohl Nanodefekte als auch Makrodefekte, so eignet sich zu ihrer Beschreibung das Geometrische-Defekt-Modell mit durchlässiger Matrix. Die Makrodefekte werden dabei geometrisch modelliert. Dagegen wird der als anorganische Matrix bezeichnete Bereich außerhalb der Makrodefekte, in dem sich zahlreiche Nanodefekte befinden, als quasihomogen betrachtet und durch effektive Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten charakterisiert [5, 85, 86].

Im Geometrischen-Defekt-Modell mit durchlässiger anorganischer Matrix ist auch die Richtungsabhängigkeit der Diffusion in der anorganischen Matrix von Bedeutung. Grundsätzlich bilden die Nanodefekte ein Netzwerk aus gewundenen Diffusionswegen [63]. Näherungsweise isotrope Diffusionseigenschaften sind beispielsweise dann zu erwarten, wenn die Schicht eine polykristalline Struktur besitzt und die Korngrenzen die dominierenden Diffusionswe-

ge darstellen [147]. Im Gegensatz dazu wird der Transport in kolumnaren Strukturen sehr anisotrop sein.

Graff et al. [64] kombinieren die unterschiedlichen Modelle, indem sie einerseits den Abstand zwischen benachbarten Makrodefekten berücksichtigen, andererseits der anorganischen Schicht einen effektiven Diffusionskoeffizienten zuordnen; dieser ergibt sich aus den Diffusionskoeffizienten der anorganischen Matrix und des Polymers innerhalb der Makrodefekte sowie den entsprechenden Flächenanteilen.

2.7.5 Anfangs-, Rand- und Grenzflächenbedingungen

In der vorliegenden Arbeit werden an den Randflächen einer im Kontinuumsmodell dargestellten Schicht oder Mehrschichtstruktur der Dicke h die zeitunabhängigen Partialdrücke $p_0 > 0$ bzw. $p_h = 0$ einer gasförmigen Substanz vorgegeben. Die Differenz zwischen den Partialdrücken führt zur Permeation der Substanz durch die Schicht bzw. Struktur von der Randfläche $x = 0$ zur Randfläche $x = h$ [5, 58, 128, 129]. Im instationären Fall wird die Konzentration der Substanz in der Schicht oder Struktur zur Zeit $t = 0$ gleich Null gesetzt.

Für homogene Schichten werden somit folgende Dirichlet'schen Randbedingungen bzw. Anfangsbedingungen definiert [69, 141, 154]:

$$c(t, 0, y, z) = S(0, y, z) p_0 > 0 \quad \text{für } t \geq 0; x = 0; \quad (2.50)$$

$$c(t, h, y, z) = S(h, y, z) p_h = 0 \quad \text{für } t \geq 0; x = h; \quad (2.51)$$

$$c(0, x, y, z) = 0 \quad \text{für } t = 0; 0 < x < h. \quad (2.52)$$

Dabei bezeichnet $S(x, y, z)$ den Löslichkeitskoeffizienten des Materials an der betrachteten Position. Allgemeinere Anfangs- und Randbedingungen werden in der Literatur untersucht [141, 149, 151, 154].

Besitzt eine Struktur im Geometrischen-Defekt-Modell jedoch eine anorganische Schicht mit undurchlässiger anorganischer Matrix an der Randfläche $x = 0$, so liegt innerhalb der Defekte eine Dirichlet'sche Randbedingung und außerhalb der Defekte eine Neumann'sche Randbedingung vor, insgesamt somit eine gemischte Randbedingung [57, 85, 126]:

$$c(t, 0, y, z) = S(0, y, z) p_0 \quad \text{innerhalb der Defekte;} \quad (2.53)$$

$$\frac{\partial c}{\partial x}(t, 0, y, z) = 0 \quad \text{außerhalb der Defekte.} \quad (2.54)$$

Analog dazu gilt die gemischte Randbedingung für die anorganische Schicht an der Randfläche $x = h$, wobei $p_0 > 0$ durch $p_h = 0$ ersetzt wird.

Mehrschichtstrukturen stellen in der Regel Mehrphasensysteme dar. An der Grenzfläche zwischen zwei Phasen werden deshalb geeignete Grenzflächenbedingungen definiert. In der folgenden Überlegung werden die Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten der beiden Phasen mit D_1 und D_2 bzw. S_1 und S_2 bezeichnet.

In diffusionskontrollierten Permeationsvorgängen läuft der Stoffaustausch durch Sorption an der Grenzfläche so schnell gegenüber der Diffusion innerhalb der Schichten ab, dass dort zu jedem Zeitpunkt ein lokales Gleichgewicht vorliegt und die chemischen Potentiale bzw. Partialdrücke der beiden Phasen deshalb übereinstimmen [226]. Aus dem Verteilungsgesetz (2.8) ergibt sich dann folgende Beziehung zwischen den Konzentrationen c_1 und c_2 in den beiden Phasen an der Grenzfläche im Punkt \boldsymbol{x} (Abbildung 2.15):

$$\frac{c_2(t, \boldsymbol{x})}{c_1(t, \boldsymbol{x})} = \frac{S_2(p(t, \boldsymbol{x}))}{S_1(p(t, \boldsymbol{x}))}. \quad (2.55)$$

In Anlehnung an [153] wird der Gesamtfluss J durch die Oberfläche (orientiert durch das äußere Einheitsnormalenfeld) eines Quaders Ω betrachtet, dessen Mittelpunkt \boldsymbol{x} auf der Phasengrenzfläche liegt und dessen Grundflächen parallel zu dieser sind. Der Gesamtfluss ergibt sich als Summe der Flüsse J_1 und J_2 durch die Grundflächen sowie des Flusses J_S durch

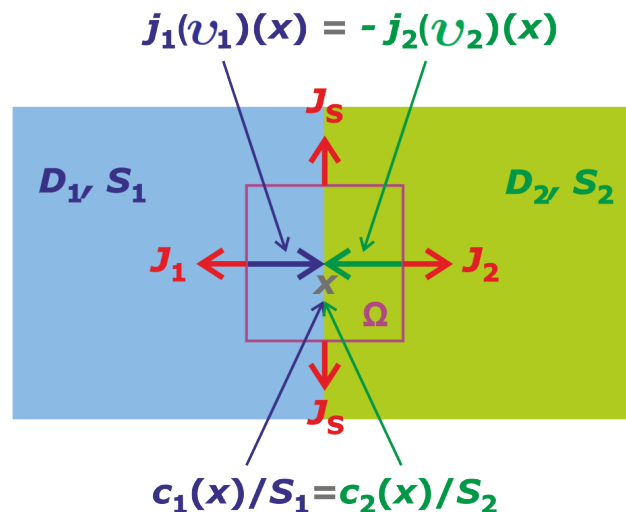


Abbildung 2.15: Grenzflächenbedingungen an Phasengrenzflächen: Im Punkt \boldsymbol{x} der Grenzfläche stimmen die Verhältnisse c/S sowie die Normalkomponenten der Flussdichte (bezeichnet mit $j(v)$) in beiden Phasen überein. Die zweite Bedingung ergibt sich aus der Stoffmengenbilanz für einen Quader Ω mit beliebig klein gewählten Seitenflächen.

die vier Seitenflächen des Quaders (Abbildung 2.15). Aufgrund der Stoffmengenerhaltung (2.11) gilt dann:

$$J_1 + J_2 + J_S = J = -\frac{d}{dt} \int_{\Omega} c \, dV. \quad (2.56)$$

Nun kann die Seitenlänge s beliebig verkleinert werden, so dass der Fluss J_S sowie die im Quader eingeschlossene Stoffmenge $\int_{\Omega} c \, dV$ gegen Null konvergieren.

Zwischen den Normalkomponenten¹⁹ der Flussdichten j_1 und j_2 in den beiden Phasen an der Grenzfläche im Punkt \boldsymbol{x} ergibt sich daraus die Beziehung

$$j_{1,v_1}(t, \boldsymbol{x}) = -j_{2,v_2}(t, \boldsymbol{x}) \quad (2.57)$$

Die Gleichungen (2.55) und (2.57) stellen die Bedingungen dar, durch welche die Lösungen der Diffusionsgleichung an der Grenzfläche der beiden Phasen miteinander gekoppelt sind [63, 69, 141, 226, 227].

Falls in beiden Phasen das Henry'sche und das Fick'sche Gesetz gelten, erhält man folgende einfachere Darstellung der Grenzflächenbedingungen

$$\frac{c_2(t, \boldsymbol{x})}{c_1(t, \boldsymbol{x})} = \frac{S_2}{S_1}; \quad (2.58)$$

$$D_1 \frac{\partial c_1}{\partial v_1}(t, \boldsymbol{x}) = -D_2 \frac{\partial c_2}{\partial v_2}(t, \boldsymbol{x}), \quad (2.59)$$

wobei die Ableitungen in Richtung der entsprechenden äußeren Einheitsnormalen \boldsymbol{v}_1 bzw. \boldsymbol{v}_2 gebildet werden.

Ein wichtiger Sonderfall ergibt sich, wenn eine der beiden Phasen für die Substanz undurchlässig ist. In der durchlässigen Phase gilt dann an der Grenzfläche die Neumann'sche Randbedingung

$$j_{1,v_1}(t, \boldsymbol{x}) = 0 \quad (2.60)$$

bzw. bei Gültigkeit des Fick'schen Gesetzes

$$\frac{\partial c_1}{\partial v_1}(t, \boldsymbol{x}) = 0. \quad (2.61)$$

¹⁹Die Normalkomponente bezieht sich jeweils auf die Orientierung der äußeren Einheitsnormalen \boldsymbol{v}_1 bzw. \boldsymbol{v}_2 des von der entsprechenden Phase eingenommenen Gebietes.

2.7.6 Stationäre und instationäre Permeation, Verzögerungszeit und Halbwertszeit

Durch die analytische oder numerische Lösung der stationären Diffusionsgleichung mit den betrachteten Randbedingungen ergibt sich die stationäre Konzentrationsverteilung $c_s(x, y, z)$ der Substanz in der Schicht oder Struktur. Mit dem ersten Fick'schen Gesetz bzw. mit (2.24) lässt sich daraus der stationäre Fluss J_s berechnen, der innerhalb eines beschränkten Bereichs durch eine der Randflächen hindurchtritt.

Sind die Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten aller Materialien innerhalb der Barrierestruktur konzentrationsunabhängig, so folgt aus dem ersten Fick'schen Gesetz, dass der stationäre Fluss proportional zur Partialdruckdifferenz $p_0 - p_h$ ist. In Analogie zum Ohm'schen Gesetz der Elektrizitätslehre kann $(p_0 - p_h) / J_s$ als Permeationswiderstand des betrachteten Bereichs der Barrierestruktur interpretiert werden.

Besitzt die Barrierestruktur parallel zur Schichtoberfläche eine kontinuierliche Translationssymmetrie und ist sie somit bezüglich dieser Richtungen homogen oder zumindest auf einer Längenskala l quasihomogen (Abbildung 2.16), so lässt sich auf der Randfläche eine mittlere stationäre Flussdichte durch

$$j_s = \frac{J_s}{l^2} \quad (2.62)$$

definieren. Dabei bezeichnet J_s den stationären Fluss durch einen quadratischen Bereich der Randfläche mit Seitenlänge l . Der flächenbezogene Permeationswiderstand ρ und die Durchlässigkeit Q der Struktur sind dann gegeben durch

$$\rho = \frac{p_0 - p_h}{j_s}, \quad Q = \frac{1}{\rho} = \frac{j_s}{p_0 - p_h}. \quad (2.63)$$

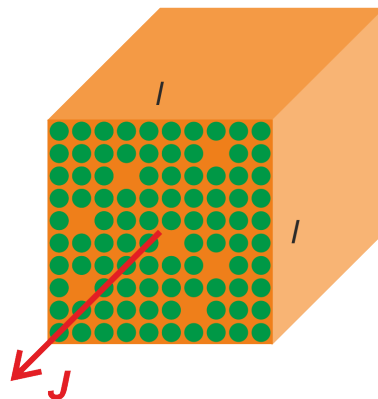


Abbildung 2.16: Fluss J durch einen quadratischen Bereich der Seitenlänge l innerhalb einer quasihomogenen Schicht

Entsprechend ergeben sich die zeitabhängige Konzentrationsverteilung $c(t, x, y, z)$ (Abbildung 2.17), die zeitabhängige Flussdichte $j(t)$ (grüne Kurve in Abbildung 2.18) bzw. der zeitabhängige Fluss $J(t)$ aus der Lösung der instationären Diffusionsgleichung und den definierten Anfangs- und Randbedingungen. Durch Integration des Flusses erhält man die Substanzmenge

$$\nu(t) = \int_0^t J(\tilde{t}) \, d\tilde{t} \quad (2.64)$$

bzw. die auf die Fläche normierte Substanzmenge $n(t)$ (rote Kurve in Abbildung 2.18), die im Zeitintervall $[0, t]$ innerhalb des betrachteten Bereichs durch die Struktur permeiert.

Nach hinreichend langer Zeit nähert sich der instationäre Permeationsvorgang dem stationären Zustand [5, 141, 154]. Es gilt deshalb $c_s(x, y, z) = \lim_{t \rightarrow \infty} c(t, x, y, z)$ sowie $j_s = \lim_{t \rightarrow \infty} j(t)$ bzw. $J_s = \lim_{t \rightarrow \infty} J(t)$. Die Annäherung an den stationären Zustand lässt sich durch charakteristische Zeiten wie die Verzögerungszeit und die Halbwertszeit beschreiben, die im Folgenden definiert werden.

Der zeitabhängige Fluss $J_h(t)$ in einem beschränkten Bereich der Randfläche $x = h$ mit Randpartialdruck $p_h = 0$, durch den die Substanz die Schicht oder Struktur verlässt, konvergiert für $t \rightarrow \infty$ gegen den stationären Wert $J_{h,s}$. Dadurch nähert sich die durch

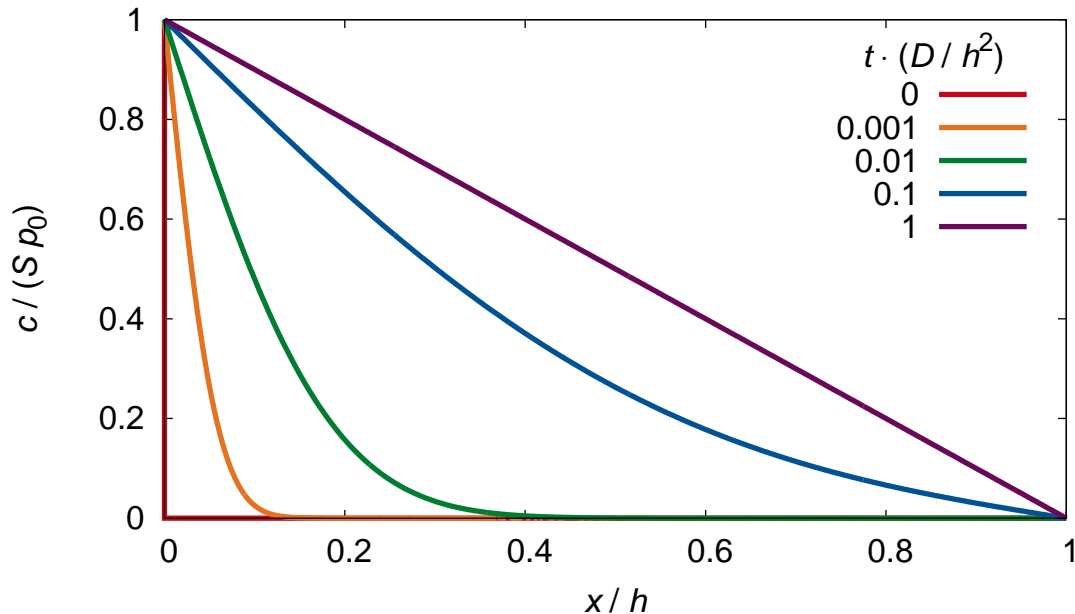


Abbildung 2.17: Zeitabhängige Konzentrationsverteilung innerhalb einer homogenen Schicht der Dicke h mit Diffusionskoeffizient D und Löslichkeitskoeffizient S für die Randpartialdrücke $p_0 > 0$ und $p_h = 0$: normierte Konzentration $c/(Sp_0)$ in Abhängigkeit von tD/h^2 und x/h

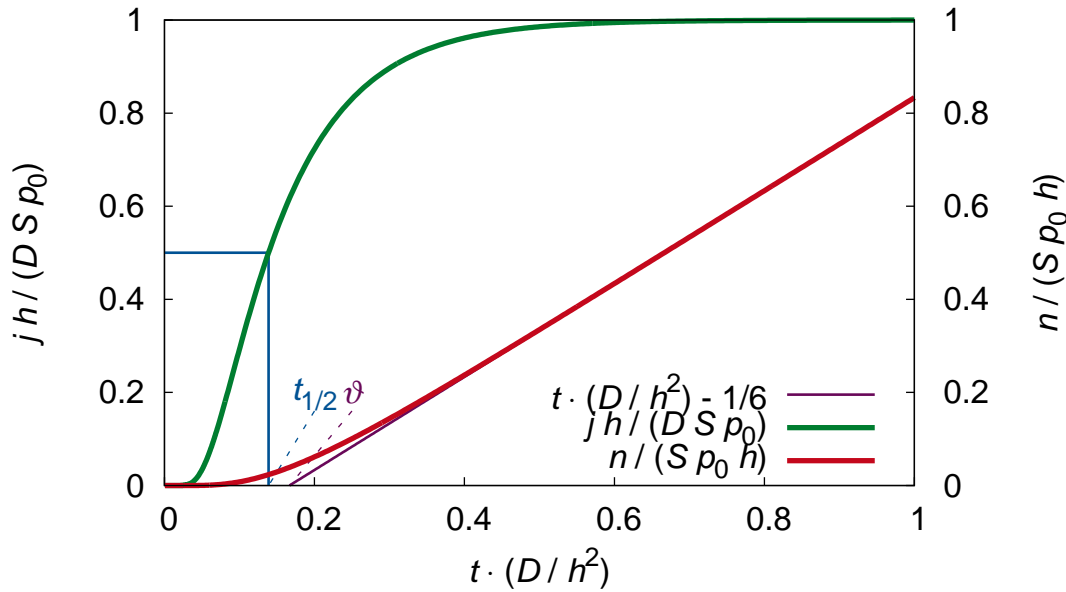


Abbildung 2.18: Normierte Flussdichte $j h / (D S p_0)$ und auf die Fläche normierte, permeierte Stoffmenge $n / (S p_0 h)$ in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D / h^2$ an der Randfläche $x = h$ der homogenen Schicht der Dicke h mit Diffusionskoeffizient D und Löslichkeitskoeffizient S für die Randpartialdrücke $p_0 > 0$ und $p_h = 0$. Dargestellt sind auch die Verzögerungszeit ϑ und die Halbwertszeit $t_{1/2}$.

diesen Bereich permeierte Stoffmenge einer Asymptoten $\nu_h(t) \sim J_{h,s} \cdot (t - \vartheta)$ für $t \rightarrow \infty$. Die Verzögerungszeit ϑ (Abbildung 2.18) ist somit durch folgende Bedingung [69, 141, 151, 154]

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\nu_h(t)}{J_{h,s} \cdot (t - \vartheta)} = 1 \tag{2.65}$$

definiert und entspricht dem Schnittpunkt der Asymptoten mit der Zeitachse.

Während die Verzögerungszeit in Beziehung zum asymptotischen Verhalten der Permeation steht, ist die Halbwertszeit $t_{1/2}$ (Abbildung 2.18) ein Maß für die zum Erreichen des stationären Zustands notwendige Zeit. Sie ist definiert als diejenige Zeit, nach welcher der Fluss J_h die Hälfte des stationären Wertes $J_{h,s}$ erreicht [239, 240]:

$$J_h(t_{1/2}) = \frac{1}{2} J_{h,s}. \tag{2.66}$$

Weitere charakteristische Zeiten für die Diffusion werden von *Siegel* [241] und *Hickson* [242] definiert und miteinander verglichen. So lässt sich auch die durch einen Bereich der Randfläche $x = 0$ mit Randpartialdruck $p_0 > 0$ in die Schicht oder Struktur eingedrungene Substanzmenge betrachten. In Analogie zur Verzögerungszeit lässt sich so ein weiterer

charakteristischer Zeitpunkt als Schnittpunkt der Asymptote an die entsprechende Kurve mit der Zeitachse definieren [241]. Abschließend sei die durch denjenigen Zeitpunkt definierte charakteristische Zeit genannt, bei dem die mittlere Konzentration innerhalb der Schicht oder Struktur mit einem vorgegebenen Bruchteil der mittleren Konzentration im stationären Zustand übereinstimmt [242]. In der vorliegenden Arbeit werden jedoch ausschließlich die Verzögerungszeit und die Halbwertszeit betrachtet.

2.8 Literaturübersicht zum Idealen-Laminat-Modell

Im Idealen-Laminat-Modell wird die Permeation durch eine Barrierestruktur betrachtet, die aus homogenen Schichten der Anzahl N aufgebaut ist (Abbildung 2.19). Schichtdicken, Diffusionskoeffizienten und Löslichkeitskoeffizienten der einzelnen Schichten $i \in \{1, \dots, N\}$ seien gegeben durch h_i , D_i und S_i .

Die Barrierestruktur sei in y - und z -Richtung unendlich ausgedehnt. Wegen der kontinuierlichen Translationssymmetrie bezüglich dieser Richtungen ist das betrachtete System effektiv eindimensional.

Unter der Voraussetzung, dass die Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten unabhängig von der Konzentration der permeierenden Substanz sind, wird die Diffusion in der Schicht i durch die eindimensionale stationäre Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = 0 \quad (2.67)$$

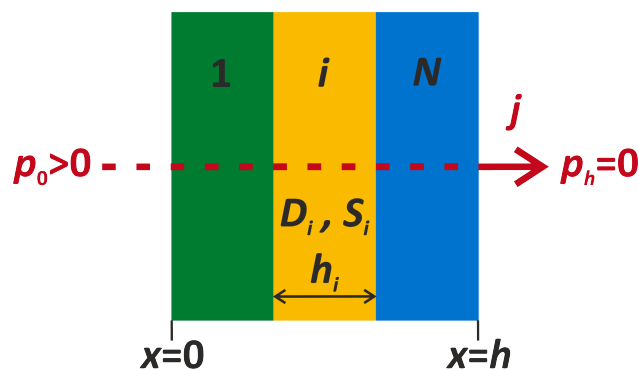


Abbildung 2.19: Schematische Darstellung einer Mehrschichtstruktur im Idealen-Laminat-Modell. Schichtanzahl: N ; Gesamtdicke h ; Schicht i : Schichtdicke h_i , Diffusionskoeffizient D_i , Löslichkeitskoeffizient S_i ; Randpartialdrücke p_0 und p_h ; Flussdichte j

bzw. die instationäre Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} - D_i \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} = 0 \quad (2.68)$$

beschrieben, wobei c_i die zeit- und ortsabhängige Konzentration in der Schicht i ist.

Die Dirichlet'schen Randbedingungen $c_1(t, 0) = S_1 p_0 > 0$ und $c_N(t, h) = S_N p_h = 0$ an den Randflächen $x = 0$ bzw. $x = h = \sum_{i=1}^N h_i$ sowie die Anfangsbedingung $c_i(0, x) = 0$ für $0 < x < h$ und $i \in \{1, \dots, N\}$ ergeben sich aus (2.50) - (2.52).

An der Grenzfläche $x = h_1 + \dots + h_i$ zwischen den Schichten i und $i + 1$ folgen aus (2.58) und (2.59) die Stetigkeit des Gleichgewichtspartialdrucks

$$\frac{c_i(t, h_1 + \dots + h_i)}{S_i} = \frac{c_{i+1}(t, h_1 + \dots + h_i)}{S_{i+1}} \quad (2.69)$$

und die Stetigkeit der Flussdichte

$$D_i \frac{\partial c_i}{\partial x}(t, h_1 + \dots + h_i) = D_{i+1} \frac{\partial c_{i+1}}{\partial x}(t, h_1 + \dots + h_i). \quad (2.70)$$

Im stationären Fall ergeben sich die flächenbezogenen Permeationswiderstände

$$\rho = \frac{h}{DS} \quad (2.71)$$

für eine einzelne Schicht und

$$\rho_{\text{ges}} = \sum_{i=1}^N \frac{h_i}{D_i S_i} \quad (2.72)$$

für eine Struktur aus N Schichten mit konzentrationsunabhängigen Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten [5, 132, 141]. Die Struktur kann deshalb als Serienschaltung der durch die einzelnen Schichten hervorgerufenen Permeationswiderstände betrachtet werden. Insbesondere ist der Permeationswiderstand der Mehrschichtstruktur unabhängig von der Reihenfolge der Schichten.

Aus der umfangreichen Literatur zur stationären und instationären Permeation im Idealen-Laminat-Modell werden theoretische Ergebnisse ausgewählt, die für Barrierschichten und Mehrschichtstrukturen relevant sind. Aufgrund der einfachen geometrischen Beschreibung der Strukturen im Idealen-Laminat-Modell können die entsprechenden Diffusionsgleichungen für konzentrationsunabhängige Materialparameter in wichtigen Fällen analytisch gelöst werden. Häufig lässt sich zumindest das asymptotische Verhalten des Permeationsvorgangs exakt berechnen. Nach einem Überblick über ausgewählte numerische Ergebnisse für die

instationäre Diffusionsgleichung und Reaktions-Diffusionsgleichung wird kurz auf den Fall konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten eingegangen.

2.8.1 Analytische Lösung der instationären Diffusionsgleichung

Die instationäre Diffusionsgleichung im Idealen-Laminat-Modell lässt sich durch die von *Fourier* entwickelte Methode der Trennung der Variablen oder durch die Laplace-Transformation lösen.

Für die zeitabhängige Konzentrationsverteilung in einer einzelnen Schicht mit Diffusionskoeffizient D , die sich von $x = 0$ bis $x = h$ erstreckt, erhält man so (Abbildung 2.17, S. 77) [141, 149, 151, 154]

$$c(t, x) = c_0 \left(1 - \frac{x}{h} - \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n} \sin \frac{n\pi x}{h} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{h^2} \right) \right). \quad (2.73)$$

Daraus ergibt sich an der Randfläche $x = h$ die Flussdichte (grüne Kurve in Abbildung 2.18, S. 78)

$$j(t, h) = -D \frac{\partial c}{\partial x}(t, h) = \frac{D c_0}{h} \left(1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{h^2} \right) \right), \quad (2.74)$$

wobei der erste Faktor auf der rechten Seite der Gleichung die stationäre Flussdichte $j_s = D c_0 / h$ darstellt.

Durch Integration über die Zeit ergibt sich die im Zeitintervall $[0, t]$ durch $x = h$ permeierte, auf die Fläche bezogene Stoffmenge [141] (rote Kurve in Abbildung 2.18, S. 78)

$$n(t) = \int_0^t j(\tilde{t}) \, d\tilde{t} = j_s \left(t - \frac{h^2}{6D} - \frac{2h^2}{\pi^2 D} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp \left(-\frac{n^2 \pi^2 D t}{h^2} \right) \right). \quad (2.75)$$

Dieser Ausdruck stimmt für $t \rightarrow \infty$ asymptotisch überein mit

$$n(t) \stackrel{t \rightarrow \infty}{\sim} j_s \left(t - \frac{h^2}{6D} \right). \quad (2.76)$$

Durch Vergleich mit (2.65) erhält man

$$\vartheta = \frac{h^2}{6D}. \quad (2.77)$$

für die Verzögerungszeit einer einzelnen Schicht, die unabhängig vom Löslichkeitskoeffizienten der Schicht ist [5, 141, 154].

Zur Interpretation von Simulationsergebnissen ist zudem die Diffusion in einem halbunendlichen Medium mit Diffusionskoeffizient D von Bedeutung, das sich über den gesamten Bereich $x > 0$ erstreckt. Für die Randbedingung $c(t, 0) = c_0 > 0$ bei $x = 0$ und die Anfangsbedingung $c(0, x) = 0$ für $x > 0$ erhält man die zeitabhängige Konzentrationsverteilung [141]

$$c(t, x) = c_0 \left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{x/(2\sqrt{Dt})} \exp(-s^2) ds \right). \quad (2.78)$$

Daraus ergibt sich die zeitabhängige Flussdichte am Rand $x = 0$:

$$j(t, 0) = c_0 \sqrt{\frac{D}{\pi t}}. \quad (2.79)$$

In ähnlicher Weise lässt sich die instationäre Diffusionsgleichung bzw. die mathematisch dazu äquivalente Wärmeleitungsgleichung auch für Mehrschichtstrukturen durch Trennung der Variablen oder die Laplace-Transformation lösen. Verglichen mit der Einschichtstruktur ergeben sich jedoch aufgrund der zu berücksichtigenden Grenzflächenbedingungen deutlich komplexere Ausdrücke für die Lösung. Dazu wird auf die Literatur verwiesen [151, 227, 240, 243, 244, 245, 246, 247]. Einen Überblick über analytische Lösungsverfahren der instationären Diffusionsgleichung in Mehrschichtstrukturen geben [242, 244, 245]. Die Existenz und Eindeutigkeit der Lösung wurde für relativ allgemeine Bedingungen von *Wirth* und *Rodin* [244] bewiesen.

Aufgrund der Komplexität der exakten Lösungen für Mehrschichtstrukturen wurde entschieden, die zeitabhängige Permeation in dieser Arbeit numerisch zu untersuchen und die analytische Diskussion auf deren asymptotisches Verhalten zu beschränken.

2.8.2 Asymptotisches Verhalten der instationären Permeation

Auch ohne Kenntnis der analytischen Lösung der instationären Diffusionsgleichung lässt sich das asymptotische Verhalten der Flussdichte an der Randfläche $x = h$ der Mehrschichtstruktur im Idealen-Laminat-Modell berechnen; dazu sind in der Literatur unterschiedliche Methoden beschrieben.

Durch Laplace-Transformation wurde von *Jaeger* [248] die Verzögerungszeit für die Wärmeleitung in Mehrschichtstrukturen berechnet, an deren Grenzflächen stetige Temperaturen vorausgesetzt wurden. Von *Barrie et al.* [226] wurde die Methode auf Diffusionsprobleme in Strukturen aus zwei und drei Schichten übertragen, wobei Unstetigkeiten der Konzentration an Grenzflächen zugelassen wurden.

Eine besonders übersichtliche Lösung des Problems nutzt die Analogie zur Theorie elektrischer Netzwerke aus [151, 241]. Dazu werden Transmissionsmatrizen definiert, welche die Laplace-transformierten zeitabhängigen Konzentrationen und Flussdichten an den beiden Randflächen einer Schicht zueinander in Beziehung setzen. Durch Multiplikation der Transmissionsmatrizen der einzelnen Schichten erhält man die entsprechende Matrix für die Mehrschichtstruktur. Daraus lassen sich die (stationäre) Durchlässigkeit, Verzögerungszeit und weitere charakteristische Zeiten der Mehrschichtstruktur in Abhängigkeit der entsprechenden Größen der einzelnen Schichten bestimmen [241].

Von *Frisch* [249] wurde eine Methode zur Berechnung der Verzögerungszeit für eine einzelne Schicht mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten entwickelt. Im Folgenden wird diese Methode für den Fall eines konstanten Diffusionskoeffizienten dargestellt [141].

Die zweimalige Integration der instationären Diffusionsgleichung (2.68) über x ergibt

$$\int_0^h \int_x^h \frac{\partial c}{\partial t}(t, \tilde{x}) d\tilde{x} dx + j(t, h) h - Dc_0 = 0 \quad (2.80)$$

unter Berücksichtigung des ersten Fick'schen Gesetzes und der Dirichlet'schen Randbedingungen bei $c(t, x = 0) = c_0 > 0$ und $c(t, x = h) = 0$.

Durch Integration über t erhält man unter Vertauschung der Integrationsreihenfolge und Berücksichtigung der Anfangsbedingung $c(t = 0, x) = 0$ die pro Fläche permeierte Stoffmenge

$$n(t) = \frac{1}{h} \left(Dc_0 t - \int_0^h \int_x^h c(t, \tilde{x}) d\tilde{x} dx \right). \quad (2.81)$$

Für $t \rightarrow \infty$ ist dies asymptotisch gleich dem Ausdruck

$$n(t) \stackrel{t \rightarrow \infty}{\sim} j_s \left(t - \frac{1}{Dc_0} \int_0^h \int_x^h c_s(\tilde{x}) d\tilde{x} dx \right) = j_s \left(t - \frac{h^2}{6D} \right), \quad (2.82)$$

wobei die stationäre Flussdichte j_s und die stationäre Konzentrationsverteilung $c_s(x) = c_0(1 - x/h)$ eingesetzt wurden.

Durch Vergleich mit (2.65) erhält man die Beziehung $\vartheta = h^2/(6D)$ für die Verzögerungszeit einer einzelnen Schicht, die bereits durch die analytische Lösung der Diffusionsgleichung bestimmt wurde.

Von *Ash et al.* [69, 70] wurde die von *Frisch* entwickelte Methode erweitert und auf Mehrschichtstrukturen angewendet. Für eine Struktur, die aus N homogenen Schichten besteht, wurde deren Verzögerungszeit in Abhängigkeit der Schichtdicken h_i , Diffusionskoeffizienten

D_i und Löslichkeitskoeffizienten S_i mit $i \in \{1, \dots, N\}$ bestimmt [70]. Wie in Anhang A, S. XXIX f. gezeigt wird, ist das dort dargestellte Ergebnis äquivalent zu

$$\vartheta = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{h_i^3}{6D_i^2 S_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{h_i^2 h_j}{2D_i D_j S_j} + \frac{h_i h_j^2}{2D_i D_j S_i} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \sum_{k=j+1}^N \frac{h_i h_j h_k S_j}{D_i D_k S_i S_k}}{\sum_{i=1}^N \frac{h_i}{D_i S_i}}. \quad (2.83)$$

Für ausgewählte Schichtanzahlen wurde die Verzögerungszeit mit der auf der Analogie zu elektrischen Netzwerken basierenden Methode [151, 241] in einer (2.83) entsprechenden Darstellung bestimmt [104].

Jede Schicht sowie jedes Paar von Schichten erscheint in (2.83) genau einmal unter den entsprechenden Summenzeichen, jedes Tripel von Schichten genau einmal ohne Berücksichtigung der Schichtreihenfolge. Deshalb ist die Verzögerungszeit invariant unter einer Umkehrung der Schichtreihenfolge [69, 70]. Entsprechend der Diskussion von Siegel [241] gilt eine entsprechende Aussage allgemein für effektiv eindimensionale Strukturen, in denen der Stofftransport passiv verläuft und dessen treibende Kraft somit, unabhängig von der betrachteten Richtung, der Konzentrationsgradient ist.

Unter einer allgemeinen Permutation der Schichten kann sich die Verzögerungszeit jedoch ändern, da $\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \sum_{k=j+1}^N \frac{h_i h_j h_k S_j}{D_i D_k S_i S_k}$ im Zähler von der Reihenfolge der Schichten abhängt. Dies lässt sich am Beispiel einer Struktur aus drei Schichten erkennen, für die diese Summe gleich $\frac{h_1 h_2 h_3 S_2}{D_1 D_3 S_1 S_3}$ ist und offensichtlich von der Schichtreihenfolge abhängt [226].

Für spezielle Mehrschichtstrukturen wurde die Verzögerungszeit auf Grundlage der gefundenen Beziehung von Ash *et al.* [70] diskutiert. Dabei wurde untersucht, wie die Verzögerungszeit einer Struktur $L_1 L_2 L_3$ mit $D_1 = D_3$ und $S_1 = S_3$ bei konstanten Werten $h_1 + h_3$ und h_2 vom Verhältnis h_1/h_3 und somit von der Position der Schicht L_2 abhängt. Unter der Voraussetzung, dass $D_1 S_1^2$ kleiner bzw. größer als $D_2 S_2^2$ ist, besitzt die Verzögerungszeit ein Maximum bzw. ein Minimum für $h_1 = h_3$ und somit in dem Fall, in dem sich L_2 genau in der Mitte der Struktur befindet [70]. Für $D_1 S_1^2 = D_2 S_2^2$ ist die Verzögerungszeit hingegen unabhängig von der Position von L_2 . Zudem wurde untersucht, wie die Verzögerungszeit für $h_1 = h_3$ im Fall konstanter Gesamtdicke vom Verhältnis h_2/h_1 beeinflusst wird. In Abhängigkeit der Verhältnisse D_2/D_1 und S_2/S_1 wurden dabei Maxima und/oder Minima gefunden. Insbesondere ergibt sich für $D_1 S_1 \ll D_2 S_2$ ein Maximum, dessen Ausprägung als Funktion von S_2/S_1 stark zunimmt.

Untersucht wurden von Ash *et al.* [69] auch Strukturen $L_1 L_2 \dots L_1 L_2$ alternierender Schichten, wobei Schichtdicke, Diffusionskoeffizient und Löslichkeitskoeffizient jeder Schicht L_1 durch h_1 , D_1 und S_1 gegeben sind. Analog gilt dies für die Schichten L_2 . Die Verzögerungs-

zeit ϑ_N der Struktur mit N Schichtpaaren L_1L_2 lässt sich dann durch die Verzögerungszeiten ϑ_1 für ein Schichtpaar sowie ϑ_∞ für den Grenzfall unendlich vieler Schichtpaare darstellen:

$$\vartheta_N = \frac{\vartheta_1}{N^2} + \vartheta_\infty \left(1 - \frac{1}{N^2}\right). \quad (2.84)$$

Weiter wurde gezeigt, dass sich die Verzögerungszeit der Struktur $L_1L_2 \dots L_1L_2$ als Funktion von nur vier Parametern ausdrücken lässt: N ; $h_1^2/D_1 + h_2^2/D_2$; $h_1^2D_2/(h_2^2D_1)$; $\sqrt{D_1}S_1/(\sqrt{D_2}S_2)$. Schließlich wurde der Einfluss des Verhältnisses h_1/h_2 auf die Verzögerungszeit diskutiert. Genau dann besitzt die Verzögerungszeit der Struktur mit $N \rightarrow \infty$ als Funktion von h_1/h_2 ein Maximum, wenn sowohl $S_1 < S_2$ als auch $D_1S_1/h_1^2 < D_2S_2/h_2^2$ erfüllt sind oder wenn in beiden Ungleichungen das Größer-Zeichen gilt. Durch Variation des Verhältnisses S_1/S_2 lässt sich die Verzögerungszeit im Maximum im Vergleich zu einer Struktur, die aus nur einem der beiden Materialien besteht, deutlich vergrößern.

Strukturen $L_2L_1L_2 \dots L_1L_2$ alternierender Schichten wurden auch von *Graff et al.* [64] im Idealen-Laminat-Modell beschrieben, wobei die Schichtdicke von L_2 durch eine effektive Dicke ersetzt wurde. Dabei wurde gezeigt, dass der Permeationswiderstand der Struktur durch die Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten der L_1 -Schichten dominiert wird, wenn diese deutlich kleiner als die entsprechenden Werte der L_2 -Schichten sind. Die Verzögerungszeit der Struktur lässt sich jedoch auch unter diesen Voraussetzungen durch Verringerung des Diffusionskoeffizienten von L_2 oder weitere Vergrößerung des Löslichkeitskoeffizienten dieser Schicht signifikant verlängern. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von *Ash et al.* [69, 70] führen so deutlich unterschiedliche Löslichkeitskoeffizienten der beiden Materialien zu langen Verzögerungszeiten.

2.8.3 Numerische Lösung der instationären Diffusionsgleichung

Die numerische Simulation von instationären Diffusions-, Sorptions- oder Reaktionsprozessen in homogenen Materialien ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten. Als Beispiel sei die numerische Berechnung der seitlichen Permeation von Wasserdampf durch die Klebstoffschicht ins Innere von verkapselten elektronischen Bauelementen genannt [250]. In Abhängigkeit der geometrischen Abmessungen und der Materialparameter wird die Kinetik des Prozesses durch unterschiedliche Teilprozesse dominiert.

Die instationäre Permeation durch Polymersubstrate mit einer darauf aufgetragenen SiO_x - bzw. Metallschicht wurde von *Hedenqvist* und *Johansson* [251] bzw. von *Schultheiß* [252] im Idealen-Laminat-Modell beschrieben und mit der Finite-Differenzen-Methode nu-

merisch berechnet. Entsprechende Simulationen wurden von Nagai [253] für SiO_x -Schichten durchgeführt, die mit Polymerschichten kombiniert wurden.

Von Hickson *et al.* [227, 254] wurde schließlich die Diffusion in Strukturen alternierender Schichten analytisch und numerisch berechnet. Aus den Ergebnissen wurden charakteristische Zeiten abgeleitet, die hinsichtlich ihrer Relevanz für den Diffusionsvorgang sowie ihres Verhaltens unter einer Umkehrung der Schichtreihenfolge diskutiert wurden.

2.8.4 Analytische und numerische Lösung von Reaktions-Diffusionsgleichungen

Die instationäre Permeation durch Strukturen, in deren Schichten ein Teil der permeierenden Substanz durch eine chemische Reaktion erster Ordnung irreversibel gebunden wird, wurde von Hickson [242] und Carranza *et al.* [255] theoretisch untersucht.

Von Hickson [242] wurde dabei vorausgesetzt, dass die Kapazität der reaktiven Schichten zur Bindung der Substanz unbegrenzt ist und sich die gesamte Struktur durch eine effektive Reaktionskonstante charakterisieren lässt. Unter diesen Annahmen wurden analytische Ausdrücke für die Lösung der entsprechenden Reaktions-Diffusionsgleichungen sowie für unterschiedliche charakteristische Zeiten hergeleitet, die jeweils mit numerischen Lösungen verglichen wurden.

Von Carranza *et al.* [255] wurden dagegen Strukturen betrachtet, die abwechselnd aus nicht-reaktiven A und reaktiven Schichten P mit einer begrenzten Kapazität aufgebaut sind. Durch numerische Lösung der Reaktions-Diffusionsgleichungen wurden die Einflüsse der Schichtanzahl sowie der Schichtparameter auf die stationäre Permeationsrate und die Verzögerungszeit untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass der Anstieg der Permeationsrate auf den stationären Wert in zwei Schritten erfolgt, zwischen denen sie nahezu konstant ist.

Während des ersten Schrittes lässt sich dabei annehmen, dass die Kapazität der reaktiven Schichten unbegrenzt ist. Der daran anschließende Zeitraum konstanter Permeationsrate kennzeichnet den Zustand stationärer Permeation unter dieser Annahme. Für die Struktur APA hat diese Permeationsrate im Vergleich zu den Strukturen AP und PA mit den entsprechenden Gesamtdicken der einzelnen Materialien einen deutlich niedrigeren Wert. Unter der Voraussetzung, dass die Reaktionsrate hoch gegenüber der Diffusionsrate innerhalb der reaktiven Schichten ist, wurde für diese Permeationsrate zudem eine analytische Näherungslösung angegeben.

Der zweite Schritt schließlich entspricht der zeitlichen Abnahme der Konzentration der reaktiven Zentren innerhalb der Schichten aufgrund der Bindung der permeierenden Substanz.

2.8.5 Permeation durch Materialien mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten

Abschließend wird kurz der Einfluss konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten auf die Permeation durch Schichten und Mehrschichtstrukturen diskutiert. Konzentrationsabhängige Diffusionskoeffizienten können einerseits in polymeren, andererseits in anorganischen Materialien auftreten und deshalb für Barrierestrukturen von Bedeutung sein.

Dazu wird zunächst die stationäre Diffusion durch eine Schicht mit Dicke h und konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten $D(c)$ betrachtet, an deren Randflächen die Konzentrationen $c_0 > 0$ und $c_h = 0$ vorgegeben werden. Für die Flussdichte gilt dann

$$j = -D(c) \frac{\partial c}{\partial x}; \quad (2.85)$$

durch Integration ergibt sich daraus [256]

$$j = \frac{1}{h} \int_0^{c_0} D(c) \, dc. \quad (2.86)$$

Enthält eine Mehrschichtstruktur nun eine oder mehrere Schichten mit konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten, so kann die Durchlässigkeit der Struktur von der Reihenfolge der Schichten abhängen [256]. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu Strukturen, die nur aus Schichten mit konzentrationsunabhängigen Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten aufgebaut sind. Die Durchlässigkeit dieser Strukturen ist unabhängig von der Schichtreihenfolge.

Als Beispiel werde eine Schicht L_1 mit einem Diffusionskoeffizienten, der streng monoton mit der Konzentration ansteigt, sowie eine Schicht L_2 mit einem konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten betrachtet. Beide Schichten sollen gleiche Dicke und gleichen Löslichkeitskoeffizienten besitzen. Dann ergibt sich für diejenige Anordnung der beiden Schichten die größere Durchlässigkeit, bei der an der Randfläche der Schicht L_1 die höhere Randkonzentration definiert ist [256].

Ergebnisse wurden auch zur instationären Diffusion erzielt, die in Materialien mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten $D(c)$ durch folgende Form der Diffusionsgleichung beschrieben wird:

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left(D(c) \frac{\partial c}{\partial x} \right) = 0. \quad (2.87)$$

Von *Frisch* [249] wurde die Methode zur Berechnung von Verzögerungszeiten in homogenen Materialien für den Fall konzentrationsabhängiger Diffusionskoeffizienten entwickelt. Auf dieser Grundlage wurde der Fall diskutiert, in dem der Diffusionskoeffizient durch $D(c) =$

$D_0 + D_1c$ gegeben ist; dies entspricht einer Reihenentwicklung von $D(c)$ bis zum linearen Glied.

2.9 Literaturübersicht zum Geometrischen-Defekt-Modell

Im Geometrischen-Defekt-Modell werden Barrierestrukturen betrachtet, die aus homogenen Polymerschichten P und anorganischen Schichten A mit geometrisch modellierten Defekten aufgebaut sind. Im Gegensatz zum Idealen-Laminat-Modell besitzen die Strukturen im Geometrischen-Defekt-Modell in der Regel keine kontinuierliche Translationssymmetrie parallel zur Schichtoberfläche. Der Permeationsvorgang wird deshalb innerhalb einer Phase durch die stationäre Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} = 0 \quad (2.88)$$

bzw. die instationäre Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} - D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) = 0 \quad (2.89)$$

in drei Dimensionen beschrieben, wobei die Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten als konzentrationsunabhängig vorausgesetzt werden. Konzentrationsabhängige Materialparameter spielen in der Literatur zum Geometrischen-Defekt-Modell bislang keine Rolle.

An einer Randfläche $x = 0$ oder $x = h$ der Struktur werden Dirichlet'sche Randbedingungen (2.50) bzw. (2.51) vorgegeben, wenn daran eine Polymerschicht oder anorganische Schicht mit durchlässiger anorganischer Matrix grenzt. Besitzt die Randschicht jedoch eine undurchlässige anorganische Matrix, wird innerhalb der Defekte eine Dirichlet'sche Randbedingung, außerhalb der Defekte eine Neumann'sche Randbedingung definiert (Abbildung 2.20a und 2.20b). An der Randfläche $x = 0$ sind die Bedingungen dabei durch (2.53) bzw. (2.54) gegeben, an der Randfläche $x = h$ erhält man die dazu analogen Bedingungen, indem $p_0 > 0$ durch $p_h = 0$ ersetzt wird. Die Anfangskonzentration der permeierenden Substanz innerhalb durchlässiger Phasen wird gleich Null gesetzt.

Die Bedingungen an der Grenzfläche zwischen zwei durchlässigen Phasen ergeben sich aus (2.58) und (2.59).

Ausführlich beschrieben wird in der Literatur die Permeation durch die Strukturen AP und APA (Abbildung 2.20a und 2.20b). Allgemeinere Mehrschichtstrukturen lassen sich als

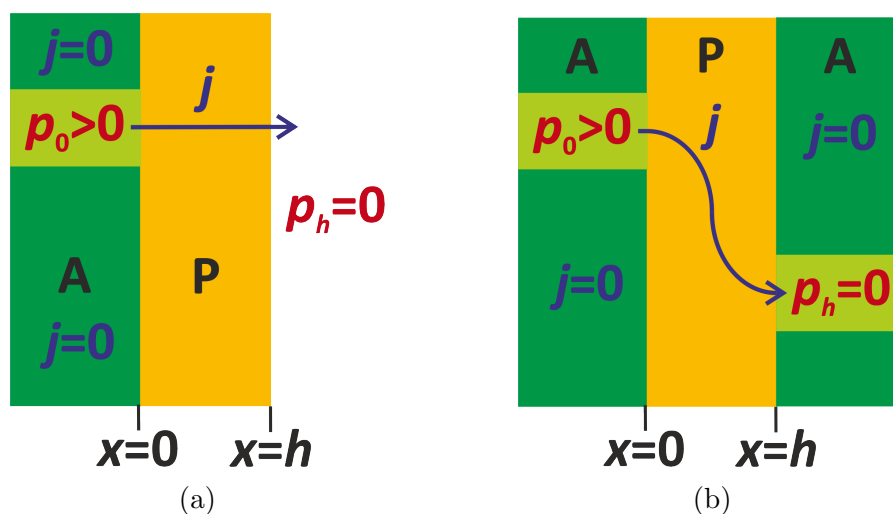


Abbildung 2.20: Schematische Darstellung der Strukturen AP (a) und APA (b) im Geometrischen-Defekt-Modell. Innerhalb der Defekte der Schicht A sowie an der freien Oberfläche von P wird der Randpartialdruck p_0 bzw. p_h vorgegeben, an der Grenzfläche zur undurchlässigen Matrix von A ist die Normalkomponente der Flussdichte gleich Null.

Serienschaltung dieser Grundstrukturen auffassen [257]. Dabei wird in der Regel vorausgesetzt, dass die Defekte der anorganischen Schicht nicht gefüllt sind und sie im Modell der Permeation somit keinen Widerstand entgegensetzen.

Häufig wird zusätzlich vorausgesetzt, dass die anorganische Matrix undurchlässig ist und die Wirkung der anorganischen Schicht somit darin besteht, den Stoffaustausch der Polymerschicht mit der Umgebung auf ihre Defekte zu beschränken. Unter dieser Voraussetzung wird die anorganische Schicht nicht als raumfüllendes Medium, sondern als Grenzfläche der Polymerschicht modelliert. Die Diffusionsgleichung wird dann nur innerhalb der Polymerschicht unter der durch die anorganische Schicht gegebenen gemischten Randbedingung (2.53) und (2.54) gelöst.

Enthält die Barrierestruktur nur ein einziges durchlässiges Material P, während die anorganischen Schichten undurchlässige Matrices besitzen, und sind der Diffusionskoeffizient D_P und der Löslichkeitskoeffizient S_P von P konzentrationsunabhängig, so ist der stationäre Fluss J durch einen betrachteten Bereich einer Randfläche proportional zu den beiden Koeffizienten sowie zur Partialdruckdifferenz p_0 . Der auf p_0 normierte Fluss ist somit ein Produkt aus Materialparametern und dem durch folgende Gleichung definierten Geometriefaktor g , der nur von geometrischen Parametern des betrachteten Bereichs der Barrierestruktur abhängt [5, 85, 86, 126, 258]:

$$\frac{|J|}{p_0} = gD_P S_P. \quad (2.90)$$

Im Gegensatz dazu ist der Permeationswiderstand der Struktur im Idealen-Laminat-Modell nach (2.72) gleich der Summe der Widerstände der einzelnen Schichten.

Die gemischten Randbedingungen, d.h. die kombinierten Dirichlet'schen und Neumann'schen Randbedingungen, führen nun dazu, dass die exakte analytische Lösung der Differentialgleichungen nur in Spezialfällen oder unter geeigneten Vereinfachungen möglich ist [151]. In der Regel ist man deshalb auf Näherungen oder numerische Methoden wie die Finite-Volumen-Methode oder die Methode der finiten Elemente angewiesen [203, 259, 260, 261, 262].

Aufgrund der wissenschaftlichen und technologischen Bedeutung des Stofftransports durch Defekte werden die beschriebenen Probleme sowie deren Lösungen in der Literatur ausführlich diskutiert. Dies gilt auch für die mathematisch äquivalenten Probleme der Wärmeleitung in Materialien mit den entsprechenden Randbedingungen bzw. des elektrischen Feldes in Umgebung einer geladenen Metalloberfläche. Die Lösungen derartiger Probleme lassen sich deshalb häufig auf Permeationsvorgänge übertragen.

Die analytische oder numerische Lösung der Diffusionsgleichung wird vereinfacht, wenn die Barrierestruktur Symmetrien aufweist. Im Idealfall lässt sich die Struktur dann durch Wahl eines geeigneten Koordinatensystems als effektiv zweidimensional betrachten. Am besten untersucht sind deshalb Strukturen mit einzelnen oder periodisch verteilten kreisförmigen oder rechteckigen Defekten. Kreisförmige Defekte können als Modell der von näherungsweise kugelförmigen Partikeln in anorganischen Schichten hervorgerufenen Defekte betrachtet werden. Durch rechteckige Defekte mit großem Aspektverhältnis lassen sich Risse in der anorganischen Schicht modellieren.

Im Folgenden wird ein Überblick über die in der Literatur beschriebenen Ergebnisse zur stationären und instationären Permeation im Geometrischen-Defekt-Modell gegeben.

2.9.1 Stationäre Permeation durch kombinierte anorganische und polymere Schichten: Analytische Ergebnisse

Analytische Lösungen sind bekannt für die Permeation durch kreisförmige oder rechteckige Defekte sowie durch Risse in einer anorganischen Schicht auf einem Polymersubstrat.

Die Permeation durch einen einzelnen kreisförmigen Defekt wurde von *Prins* und *Hermans* [57] sowie von *Rossi* und *Nulman* [126] betrachtet. Die Lösungen gelten auch für mehrere Defekte gleicher Größe, falls diese einen ausreichenden gegenseitigen Abstand besitzen. Von *Mercea et al.* [193] wurde die Lösung auf Defekte mit einer vorgegebenen Größenverteilung übertragen.

Da die Struktur mit einem einzelnen kreisförmigen Defekt zylindersymmetrisch bezüglich der Defektachse (x -Achse) ist, ist es sinnvoll, die stationäre Diffusionsgleichung in Zylinderkoordinaten anzusetzen,

$$\frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = 0, \quad (2.91)$$

wobei die Radialkoordinate mit r bezeichnet und die Ableitung nach der Winkelkoordinate gleich Null gesetzt wird. Der Defektmittelpunkt besitzt dann die Koordinaten $x = 0$ und $r = 0$.

Gelöst wird die Diffusionsgleichung durch die Funktion

$$c(r, x) = \int_0^\infty \frac{\sinh((h_P - x)\xi) J_0(r\xi) f(R\xi)}{\xi \cosh(h_P\xi)} d\xi, \quad (2.92)$$

wobei J_0 die Besselfunktion erster Gattung der Ordnung Null, h_P die Polymerdicke und R den Defektradius bezeichnen [126]. Die unbekannte Funktion f ist dabei so zu bestimmen, dass die Randbedingungen erfüllt werden. Dies führt auf eine Integralgleichung, die analytisch nicht exakt lösbar ist.

Exakte Lösungen existieren jedoch für Grenzfälle des Verhältnisses zwischen h_P und R . Für $h_P \ll R$ verlaufen die Flusslinien im Polymer nahezu parallel zur x -Achse. Die Permeation findet somit effektiv in einer Dimension statt und es ergibt sich unterhalb des Defekts die entsprechende Konzentrationsverteilung [126]

$$c(r, x) = S_P p_0 \left(1 - \frac{x}{h_P}\right). \quad (2.93)$$

Für den Geometriefaktor erhält man daraus [57, 126]

$$g = \frac{\pi R^2}{h_P}. \quad (2.94)$$

Der Grenzfall $h_P \gg R$ entspricht der Situation, in der die Substanz durch einen kreisförmigen Defekt einer Ebene in den dadurch begrenzten Halbraum eindringt. Hierfür ergeben sich die Konzentrationsverteilung [126, 141, 151]

$$\begin{aligned} c(r, x) &= \frac{2S_P p_0}{\pi} \int_0^\infty \frac{e^{-x\xi} J_0(r\xi) \sin(R\xi)}{\xi} d\xi \\ &= \frac{2S_P p_0}{\pi} \arcsin \frac{2R}{\sqrt{(r-R)^2 + x^2} + \sqrt{(r+R)^2 + x^2}}, \end{aligned} \quad (2.95)$$

und der Geometriefaktor [126, 151]

$$g = 4R. \quad (2.96)$$

Die Situation ist äquivalent zu dem von *Weber* [263] gelösten Problem des elektrischen Potentials, das durch eine elektrisch geladene und leitfähige Kreisscheibe hervorgerufen wird.

Für kreisförmige Defekte mit $h_P/R > 0.3$ und ausreichend große gegenseitige Abstände wurde von *Prins* und *Hermans* [57] eine Näherungslösung

$$g \approx \frac{\pi R^2}{h_P} \left(1 + 1.18 \frac{h_P}{R} \right) \quad (2.97)$$

bestimmt. Dazu wurde die Dirichlet'sche Randbedingung $c(r, 0) = S_P p_0$ innerhalb des Defekts durch die schwächere Bedingung, dass die über die Defektfläche gemittelte Konzentration gleich $S_P p_0$ ist, ersetzt. Die Näherung zeigt, dass der Geometriefaktor im Geometrischen-Defekt-Modell größer als der Wert $g = \pi R^2/h_P$ ist, der sich im Bedeckungsmodell ergibt. Zudem beschreibt sie den Übergang zwischen den beiden Grenzfällen und zwischen den entsprechenden Abhängigkeiten des Geometriefaktors von h_P und R . Im Grenzfall $h_P \gg R$ ergibt sich mit $g = 3\pi^2 R/8 \approx 3.7R$ jedoch ein vom exakten Ergebnis (2.96) geringfügig abweichender Wert.

Eine genauere Näherungslösung wird von *Yovanovich* [264] angegeben, indem die Dirichlet'sche Randbedingung innerhalb des Defekts durch eine Neumann'sche Randbedingung ersetzt wird. Dort wird eine Flussdichteverteilung vorgegeben, die in etwa derjenigen Verteilung entspricht, die sich für die ursprüngliche Dirichlet'sche Randbedingung ergibt. Eine Übersicht über weitere Näherungen ist ebenfalls in [264] zu finden.

Yanaka et al. [85] betrachten die Permeation durch rechteckige, zueinander parallele Defekte, die in der anorganischen Schicht periodisch verteilt sind. Für die Konzentrationsverteilung innerhalb des Polymersubstrats wird eine Näherungslösung in Form einer Reihenentwicklung angegeben, wobei innerhalb der Defekte ebenfalls eine Neumann'sche Randbedingung anstelle der Dirichlet'schen Randbedingung betrachtet wird. Statt der ortsunabhängigen Konzentration wird dort eine ortsunabhängige Flussdichte vorgegeben.

Ist die Polymerdicke h_P klein gegen die Länge l und die Breite w des rechteckigen Defekts, so ist die Permeation in der Polymerschicht auf den Bereich unterhalb der Defekte beschränkt und verläuft dort senkrecht zur Schichtoberfläche, entsprechend der Situation bei kreisförmigen Defekten. Der Geometriefaktor ist dann gegeben durch

$$g = \frac{lw}{h_P}, \quad (2.98)$$

Im Grenzfall $l \gg w$ besitzt die Struktur eine kontinuierliche Translationssymmetrie in Richtung der Defektlänge und lässt sich deshalb als effektiv zweidimensional in einer dazu senkrechten Ebene betrachten. Ist dann $h_P \gg w$ und besitzen die Defekte ausreichend große gegenseitige Abstände, erhält man durch Anwendung der Methode der Bildladung [144, 153] die Näherungslösung [85, 197]

$$g \approx \pi l \left(\ln \frac{8eh_P}{\pi w} \right)^{-1}, \quad (2.99)$$

wobei e die Euler'sche Zahl bezeichnet.

Sowohl bei kreisförmigen Defekten als auch bei Rissen mit $l \gg w$ unterscheiden sich die beiden Grenzfälle somit deutlich voneinander bzgl. des Einflusses der Polymerdicke h_P und des Defektradius R bzw. der Rissbreite w : Für $h_P \ll R$ bzw. $h_P \ll w$ sind g und somit der Fluss durch den Defekt proportional zur Defektfläche, d.h. proportional zu R^2 bzw. lw , und umgekehrt proportional zu h_P . Für $h_P \gg R$ bzw. $h_P \gg w$ sind g bzw. der Fluss proportional zu R bzw. zu l und in erster Ordnung unabhängig von h_P und w [5, 57, 85, 126].

Durch ein Skalierungsargument wurden diese Abhängigkeiten des Geometriefaktors von *Rossi* und *Nulman* [126] auf Defekte beliebiger Form übertragen, falls diese durch eine typische Länge s charakterisiert werden können. Für $h_P \ll s$ gilt dann $g \propto s^2 h_P^{-1}$; für $h_P \gg s$ ist $g \propto s^1 h_P^0$.

Für die Permeation durch eine anorganische Schicht auf einem Polymersubstrat wurde von *Czeremuszkina et al.* [186, 238] ein Modell vorgeschlagen, in dem der Fluss durch einen Defekt mit Flächeninhalt A und Umfang s als Summe von zwei idealisierten Anteilen dargestellt wird. Ein Anteil beschreibt die Diffusion in der Polymerschicht der Dicke h_P unterhalb des Defekts senkrecht zur Schichtoberfläche. Der zweite Anteil stellt die Diffusion parallel zur Schichtoberfläche unterhalb der undurchlässigen anorganischen Matrix dar, die von der Mantelfläche des Zylinders oder Prismas über der Defektfläche ausgeht. Für den Geometriefaktor des Defekts ergibt sich $g = A/h_P + s$. Das Modell verdeutlicht somit den Übergang zwischen den Beziehungen zwischen Polymerdicke und Geometriefaktor in den beiden Grenzfällen $h_P \rightarrow 0$ und $h_P \rightarrow \infty$. Insbesondere zeigt das Modell, dass der Geometriefaktor für $h_P \rightarrow \infty$ nicht proportional zur Defektfläche, sondern zum Defektumfang ist [78]; dies erklärt die für diesen Grenzfall gültigen Proportionalitäten $g \propto R$ für kreisförmige Defekte mit Radius R und $g \propto s = 2(l + w) \approx 2l$ für rechteckige Defekte mit Länge l , Breite w und $l \gg w$.

Die dem Grenzfall $h_P \rightarrow \infty$ entsprechenden Abhängigkeiten lassen sich auch unter der vereinfachenden Annahme verstehen, dass sich die durch den Defekt ins Polymer mit Diffusionskoeffizient D_P eindringende Substanz dort in radialer Richtung ausbreitet [75, 151]. Wird die innerhalb eines kreisförmigen Defekts mit Radius R definierte Randkonzentration c_0 somit stattdessen auf einer Kugel mit Radius R um den Defektmittelpunkt vorgegeben

und die Konzentration im Unendlichen gleich Null gesetzt, so erhält man für den in den Halbraum abgegebenen Fluss J [141]

$$J = 2\pi c_0 D_P R. \quad (2.100)$$

Für einen Riss der Länge l und der Breite w mit $l \gg w$ werden entsprechend zylindrische Flächen konstanter Konzentration gewählt, deren Achse mit der Mittellinie des Risses zusammenfällt. Werden auf den Flächen mit den Radien $w/2$ und h_P die Konzentrationen c_0 bzw. Null vorgegeben, so erhält man für den Fluss in den Halbraum [141]

$$J = \pi c_0 D_P l \left(\ln \frac{2h_P}{w} \right)^{-1}. \quad (2.101)$$

Diese Betrachtung führt somit zur gleichen Proportionalität zwischen dem Fluss und den geometrischen Abmessungen, wie sie für den Defekt oder Riss im Grenzfall $h_P \rightarrow \infty$ durch (2.96) bzw. (2.99) gegeben ist. Die Vorfaktoren für die isotrope Diffusion unterscheiden sich jedoch von denen für die Permeation durch Defekte, da konstante Konzentrationen jeweils auf unterschiedlichen Flächen vorgegeben werden.

Der Vergleich zwischen (2.96) und (2.99) bzw. zwischen den Beziehungen für die isotrope Diffusion lässt einen wesentlichen Unterschied zwischen dem dreidimensionalen Diffusionsverhalten in Umgebung eines kreisförmigen Defekts und dem durch einen unendlich langen Riss repräsentierten zweidimensionalen Analogon erkennen. Im Grenzfall $h_P \rightarrow \infty$ konvergiert der Fluss durch den kreisförmigen Defekt gegen einen positiven Wert, der auf die Risslänge normierte Fluss durch den Riss jedoch gegen Null.

Die Potentialströmung bzw. Diffusion durch Defekte einer Membran in den angrenzenden Halbraum wurde von *Rayleigh* [265] und *Fabrikant* [266, 267] theoretisch untersucht. Die Situation ist äquivalent zur Permeation durch die Struktur AP im Grenzfall $h_P \rightarrow \infty$. Aus der Diskussion der Energie des Fluids schließt *Rayleigh* [265, 267], dass der Gesamtfluss durch die Membran durch die Vergrößerung bestehender Defekte oder das Hinzufügen weiterer Defekte vergrößert wird. Im zweiten Fall nimmt dabei der Fluss durch jeden der bestehenden Defekte ab, d.h. der Gesamtfluss ist kleiner als die Summe der Flüsse, die sich für die einzelnen Defekte jeweils in Abwesenheit der anderen Defekte ergeben. Nur wenn die Defekte ausreichend große gegenseitige Abstände besitzen, können sie als voneinander unabhängig betrachtet werden, d.h. der Gesamtfluss stimmt dann in etwa mit der Summe der Einzelflüsse überein [265].

Die Wechselwirkung zwischen den Defekten einer Membran wurde von *Fabrikant* [266, 267] analytisch berechnet. Dazu wurde die Flussdichte innerhalb der einzelnen Defekte

zunächst durch ein System von Integralgleichungen dargestellt. Durch eine geeignete Mittelwertbildung wurde für den Geometriefaktor g eines kreisförmigen Defekts in Anwesenheit eines zweiten Defekts daraus die Näherungslösung [266]

$$g \approx \frac{4R}{1 + \frac{2}{\pi} \arcsin \frac{R}{a}} \quad (2.102)$$

gewonnen. Dabei besitzen beide Defekte jeweils den Radius R und den gegenseitigen Abstand a . Verglichen mit dem Geometriefaktor $g_0 = 4R$, der sich nach (2.96) in Abwesenheit des zweiten Defekts ergibt, ist der Geometriefaktor g durch die Wechselwirkung zwischen den Defekten verringert. Mit steigendem Abstand nimmt g zu und konvergiert für $a \rightarrow \infty$ gegen $g_0 = 4R$, d.h. die Defekte können dann als voneinander unabhängig betrachtet werden. Betrachtet wurden auch die Wechselwirkung zwischen mehreren kreisförmigen oder elliptischen Defekten [266, 267] sowie die Diffusion durch Defekte, die mit dem Material des Halbraums gefüllt sind [172]. Dabei wurde gezeigt, dass der Fluss durch die gefüllten Defekte mit steigender Membrandicke abnimmt.

2.9.2 Stationäre Permeation durch kombinierte anorganische und polymere Schichten: Numerische Ergebnisse

Durch numerische Berechnungen wurde zunächst die Permeation durch kreisförmige Defekte [75, 81, 126, 247, 268] untersucht, da die Struktur aufgrund der Zylindersymmetrie effektiv zweidimensional ist. Mit der Verfügbarkeit schnellerer Rechner wurde es schließlich möglich, Strukturen in drei Dimensionen zu berechnen, und somit Defekte beliebiger Form [78, 85, 126, 197, 247], in erster Linie rechteckige Defekte, sowie Risse [85, 269] zu betrachten. In dreidimensionalen Strukturen lässt sich zudem die gegenseitige Beeinflussung der Permeation durch mehrere Defekte untersuchen. In der Regel werden dabei periodisch verteilte Defekte betrachtet, da die Diffusionsgleichung aufgrund der sich dabei ergebenden Symmetrie nur in einem relativ kleinen Bereich der Struktur gelöst werden muss.

Die numerischen Simulationen bestätigen das analytisch gewonnene Ergebnis, dass man für die Struktur AP im Geometrischen-Defekt-Modell einen größeren Fluss durch einen Defekt erhält als im Bedeckungsmodell [78, 197]. Ausgehend vom Defekt der anorganischen Schicht, dringt die permeierende Substanz in Bereiche des Polymersubstrats ein, die sich unterhalb der undurchlässigen anorganischen Matrix befinden [78, 197, 268]. Der Konzentrationsgradient innerhalb des Polymersubstrats ist dabei in der Nähe des Defekts besonders hoch und nimmt mit steigendem Abstand vom Defekt relativ schnell ab [5, 75, 78, 85, 268].

Die Barrierewirkung der Struktur wird deshalb durch die Schicht A sowie den Bereich der Schicht P bestimmt, der sich in Nähe eines Defekts befindet.

Mit steigender Polymerdicke h_P nimmt der Fluss durch den Defekt ab: Solange h_P klein gegen den Defektdurchmesser d bzw. die Rissbreite w ist, ist der Fluss dabei nahezu umgekehrt proportional zu h_P . Wird h_P weiter vergrößert, wird die Abnahme des Flusses schwächer [5, 75, 78, 268]. Oberhalb einer kritischen Polymerdicke, die in etwa gleich $2d$ bis $2.5d$ ist [5, 78], ist der Fluss praktisch unabhängig von h_P .

Befinden sich in der anorganischen Schicht der Struktur AP mehrere Defekte, so wird der Fluss durch einen Defekt durch benachbarte Defekte beeinflusst. *Affinito* und *Hilliard* [63] interpretieren die Wechselwirkung zwischen den Defekten als gegenseitige Polarisierung. Wenn der Abstand zwischen den Defekten unterhalb eines kritischen Abstands liegt, ist der Fluss durch den Defekt signifikant kleiner als er in Abwesenheit der anderen Defekte ist [5, 126, 197, 238, 247], wie dies für den Grenzfall $h_P \rightarrow \infty$ bereits in [265, 266, 267] diskutiert wurde. Für größere Abstände können benachbarte Defekte als unabhängig voneinander betrachtet werden. Der kritische Defektabstand nimmt mit steigendem Defektdurchmesser und steigender Polymerdicke h_P zu [5, 78]. Für $h_P \rightarrow \infty$ nähert sich die Durchlässigkeit der Struktur derjenigen des unbeschichteten Polymer substrats [5, 78, 126, 197].

Auf der Grundlage von Simulationsergebnissen wurde von *Müller* und *Weisser* [270] sowie von *Hanika* [78] die Permeationsrate in Abhängigkeit der Polymerdicke h_P sowie der Seitenlänge s und des Abstands a zwischen periodisch verteilten quadratischen Defekten angegeben. Daraus ergibt sich für den Geometriefaktor g eines Defekts die folgende empirische Beziehung

$$g = \frac{s^2/h_P}{1 - \exp(-0.507 s/h_P) + 0.01 s^2/a^2}. \quad (2.103)$$

Die Beziehung gibt für $s \ll a$ die Tatsache richtig wieder, dass der Geometriefaktor größer als der entsprechende Wert s^2/h_P im Bedeckungsmodell ist. Sie zeigt auch, dass das Verhältnis zwischen den Geometriefaktoren im Geometrischen-Defekt-Modell und im Bedeckungsmodell mit Zunahme von s/h_P bzw. s/a abnimmt.

Die Permeation durch die Struktur PA im Geometrischen-Defekt-Modell mit durchlässiger anorganischer Matrix wurde von *Yanaka et al.* [85, 86] sowie von *Zajec* [247] durch numerische Simulationen untersucht. Trotz der Wechselwirkung zwischen den Anteilen der Substanz, die durch kreisförmige Defekte bzw. durch die anorganische Matrix permeieren, ergibt sich der Gesamtfluss näherungsweise als Summe der beiden Anteile [247].

Die Durchlässigkeit Q der Struktur mit rechteckigen Defekten oder Rissen und durchlässiger anorganischer Matrix kann näherungsweise in der Form [85]

$$Q \approx Q_{\text{Riss}} + \left(1 - 1.75 \frac{g}{A} (h_A + h_P)\right) Q_{\text{Mat}} \quad (2.104)$$

dargestellt werden, falls der gesamte Geometriefaktor g aller Defekte innerhalb der Fläche A oder Q_{Mat} ausreichend klein ist. Eine ähnliche Näherung wird in [86] angegeben, in welcher der Faktor 1.75 durch 1 ersetzt wurde. Dabei bezeichnen $Q_{\text{Riss}} = (g/A) P_P$ und $Q_{\text{Mat}} = (h_A/P_A + h_P/P_P)^{-1}$ die Durchlässigkeiten, die sich bei alleiniger Permeation durch die Defekte bzw. durch die anorganische Matrix ergeben, h_A und h_P die beiden Schichtdicken sowie P_A und P_P die Permeationskoeffizienten der Matrix von A bzw. der Schicht P. Enthält die Fläche mit Inhalt A Risse mit dem gesamten Flächeninhalt A_{Riss} , so gilt $g > A_{\text{Riss}}/h_P$ nach (2.99). Einsetzen in (2.104) ergibt dann $Q < Q_{\text{Riss}} + (1 - A_{\text{Riss}}/A) Q_{\text{Mat}}$. Der Gesamtfluss ist somit kleiner als die Summe der Flüsse durch Defekt und Matrix.

Die für die Struktur PA mit undurchlässiger anorganischer Matrix gewonnenen Erkenntnisse lassen sich auf Strukturen mit zwei Polymeren P_1 und P_2 übertragen. So zeigen Simulationen der Struktur P_1P_2A , dass deren Durchlässigkeit nahezu unabhängig vom Permeationskoeffizienten P_1 ist, falls P_2 kleiner als P_1 ist und die Dicke von P_2 oberhalb der kritischen Dicke liegt [5, 78, 197, 268]. Die Barrierewirkung wird durch das Material dominiert, das sich in der Nähe der Defekte der anorganischen Schicht befindet. Das Verhältnis zwischen den Durchlässigkeiten von P_1A und P_1P_2A ist nach (2.41) gleich P_1/P_2 , falls die Schicht A in beiden Strukturen die gleichen Defektgrößen und Defektabstände besitzt [5, 78].

Ebenfalls betrachtet wurde die Struktur P_1AP_2 [5, 78, 197, 270]. Hier befinden sich beide Polymerschichten in Kontakt mit der gleichen anorganischen Schicht A, für die eine undurchlässige Matrix vorausgesetzt wird. Liegen die Dicken beider Polymere oberhalb der kritischen Dicke, so ist das Verhältnis zwischen den Durchlässigkeiten von P_1A und P_1AP_2 nach (2.42) durch $Q_{P_1A}/Q_{P_1AP_2} = 1 + P_1/P_2$ gegeben [5, 78, 197].

2.9.3 Stationäre Permeation durch Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten

Die experimentell häufig gefundene hervorragende Barrierewirkung von Strukturen APA...PA alternierender anorganischer und polymerer Schichten wird gewöhnlich durch den *Tortuous-Path-Effekt* erklärt, der die Verlängerung der Diffusionswege aufgrund der gegenseitigen Versetzung der Defekte der anorganischen Schichten beschreibt.

Die numerische Lösung der Diffusionsgleichung für die Struktur APA mit versetzten Defekten in zwei oder drei Dimensionen wird in [78, 99, 112, 258, 271] diskutiert. Dabei zeigt sich, dass der Einfluss geometrischer Parameter auf die Durchlässigkeit der Struktur signifikant vom Verhältnis zwischen der Polymerdicke h_P und dem Durchmesser oder der Seitenlänge, hier jeweils mit s bezeichnet, der kreisförmigen bzw. quadratischen Defekte abhängt. Wenn die Polymerdicke oberhalb der kritischen Dicke liegt, speziell für $h_P \gg s$, ist der Fluss durch einen Defekt nahezu unabhängig von der Polymerdicke [78, 99, 112]. Wird die Polymerdicke jedoch unter die kritische Dicke verringert, nimmt der Fluss signifikant ab [78, 99, 112, 271]. Für $h_P \ll s$ ist er proportional zur Polymerdicke.

Im Grenzfall $h_P \ll s$ ist die Komponente der Flussdichte senkrecht zur Schichtoberfläche in der gesamten Polymerschicht, abgesehen von der unmittelbaren Umgebung der Defekte, vernachlässigbar klein. Die Diffusion in der Schicht lässt sich dann als effektiv zweidimensional betrachten [64, 258]. In Analogie zu den Problemen der Wärmeleitung zwischen zwei Zylindern mit parallelen Achsen [151, 272] bzw. des elektrischen Potentials zwischen zwei Zylindern mit entgegengesetzten elektrischen Ladungen [150, 258] wurde von *Czeremuszkina et al.* [102]²⁰ der Fluss zwischen zwei kreisförmigen Defekten der anorganischen Schichten der Struktur APA im Grenzfall $h_P \ll R$ angegeben. Daraus ergibt sich der einem Defekt entsprechende Geometriefaktor in Abhängigkeit der Polymerdicke h_P , des Defektradius R und des Abstands a zwischen den Defekten [102]:

$$g = \pi h_P \left(\operatorname{arcosh} \frac{a}{2R} \right)^{-1}. \quad (2.105)$$

Gilt zudem $a \gg R$, so ergibt sich die stationäre Konzentrationsverteilung innerhalb der dünnen Schicht in Analogie zum elektrischen Feld zwischen zwei entgegengesetzt geladenen, zueinander parallelen Drähten [153] aus der Überlagerung der Konzentrationsverteilungen, die durch jeweils einen der beiden kreisförmigen Defekte in Abwesenheit des anderen Defekts hervorgerufen werden. Unter der Voraussetzung $a \gg R$ wird die Konzentrationsverteilung in der Umgebung eines Defekts durch den zweiten Defekt praktisch nicht beeinflusst. Somit ist die Flussdichte dort nahezu radial gerichtet und es gilt deshalb näherungsweise

$$g \approx \pi h_P \left(\ln \frac{a}{R} \right)^{-1}. \quad (2.106)$$

Der Vergleich mit (2.99) bzw. (2.101) zeigt, dass das Permeationsverhalten der effektiv zweidimensionalen Strukturen AP mit zueinander parallelen Rissen und APA mit kreisförmigen Defekten im Grenzfall $h_P \ll R$ weitgehend übereinstimmt. Die einander entsprechenden

²⁰In [102] ist die Gleichung jedoch fehlerhaft gedruckt.

geometrischen Parameter sind Schichtdicke von P und Defektabstand bzw. Rissbreite und Defektradius bzw. Risslänge und Schichtdicke von P.

Thorsell [258] beschreibt die Struktur APA als Serienwiderstand von drei Bereichen der Polymerschicht. Der Fluss durch die beiden zylindrischen Bereiche um je einen kreisförmigen Defekt wird dabei numerisch berechnet, der Fluss innerhalb des von den Defekten weiter entfernten Teils der Polymerschicht, in dem die Diffusion nahezu zweidimensional verläuft, ergibt sich mit (2.106). Sind die Defekte in den anorganischen Schichten der Struktur APA auf gegeneinander versetzten quadratischen Gittern verteilt, so teilt sich die durch einen Defekt der ersten anorganischen Schicht in die Polymerschicht eindringende Stoffmenge auf die vier benachbarten Defekte der zweiten anorganischen Schicht auf [258]. Unter dieser Voraussetzung wird das Modell von *Thorsell* [258] auch auf Strukturen angewendet, deren anorganische Schichten statistisch verteilte Defekte enthalten.

Aus den Ergebnissen numerischer Simulationen schließt *Hanika* [78], dass die Diffusion in der Struktur APA im Fall dünner Polymerschichten im Wesentlichen auf einen zylindrischen Bereich zwischen den Defekten der anorganischen Schichten beschränkt ist und dort nahezu eindimensional verläuft.

Auf einer ähnlichen Annahme basiert das von *Graff et al.* [64] entwickelte eindimensionale Modell für die Permeation durch die Struktur PAP...AP alternierender Schichten: Ausgehend vom Idealen-Laminat-Modell lassen sich die Defekte geometrisch beschreiben, indem die Polymerdicke durch den Defektabstand bzw. durch die Diffusionsweglänge innerhalb der Polymerschicht ersetzt wird. Der Defektdurchmesser tritt im Modell jedoch nicht explizit auf. Stattdessen wird der anorganischen Schicht ein effektiver Diffusionskoeffizient D zugeordnet, der sich aus dem Flächenanteil A_{Def}/A der Defekte und dem Diffusionskoeffizienten D_A der anorganischen Matrix ergibt. Insbesondere werden so auch anorganische Schichten modelliert, deren Defekte mit einem Polymer mit Diffusionskoeffizient D_P gefüllt sind, indem $D = D_P (A_{\text{Def}}/A) + D_A (1 - A_{\text{Def}}/A)$ gesetzt wird.

Der Permeationswiderstand der Struktur PAP...AP ist näherungsweise proportional zur Anzahl der APA-Teilstrukturen [64, 112, 257, 271]. Die Struktur lässt sich somit als Serienwiderstand dieser Teilstrukturen auffassen.

Vielversprechend erscheint die Lösung stationärer Permeationsprobleme in effektiv zweidimensionalen Strukturen durch Anwendung der Methode der konformen Abbildung. Hierzu zählen die Strukturen AP und APA mit anorganischen Schichten, die zueinander parallele Risse unendlicher Länge enthalten. Dabei ergeben sich ebene Gebiete, deren Rand aus vier Teilkurven besteht, wobei auf der ersten und dritten Teilkurve (Inneres des Risses bzw. unbeschichtete Seite von P) jeweils eine Dirichlet'sche Randbedingung vorgegeben wird und die

Normalableitung der Konzentration auf der zweiten und vierten Teilkurve (undurchlässige Matrix von A bzw. Symmetriegerade) gleich Null sein soll. Von *Whiteman* und *Papamichael* [273] wurde die konforme Abbildung eines solchen Gebiets auf ein Rechteck untersucht, auf dem die stationäre Diffusionsgleichung mit den entsprechenden Randbedingungen elementar gelöst werden kann. Obwohl die konforme Abbildung für das betrachtete Gebiet nach dem Riemann'schen Abbildungssatz [274] existiert, muss sie bereits für geometrisch relativ einfache Gebiete numerisch bestimmt werden [236]. Es wurde deshalb entschieden, diesen Ansatz in der vorliegenden Arbeit nicht weiter zu verfolgen.

2.9.4 Instationäre Permeation im Geometrischen-Defekt-Modell

Systematisch untersucht wurde das zur Diffusion äquivalente Problem der instationären Wärmeleitung in einem Halbraum, an dessen Rand eine konstante Temperatur innerhalb einer Kreisfläche vorgegeben wird [275, 276, 277]. Aus der numerischen Lösung ergibt sich die zeitliche Abnahme des für die Kreisfläche berechneten Wärmeflusses und dessen Annäherung an den stationären Grenzwert.

Die instationäre Permeation durch die Struktur AP mit Defekten in einer undurchlässigen anorganischen Matrix wurde von *Schultheiß* [252] und *Zajec* [247] numerisch berechnet. Die Ergebnisse zeigen, dass der normierte zeitabhängige Fluss $J(tD_P/h_P^2) / (J(t \rightarrow \infty))$ durch einen kreisförmigen Defekt für $h_P/d \rightarrow \infty$ gegen eine Grenzkurve konvergiert, die dem Fluss in den Halbraum entspricht [247]. Dabei bezeichnen d den Defektdurchmesser, h_P die Dicke der Polymerschicht und D_P ihren Diffusionskoeffizienten. Das Verhältnis zwischen den Verzögerungszeiten ϑ_1 im Geometrischen-Defekt-Modell und ϑ_2 im Bedeckungsmodell steigt mit h_P/d und im Grenzfall $h_P/d \rightarrow \infty$ konvergiert ϑ_1/ϑ_2 gegen ≈ 3 .

Mit der Monte-Carlo-Methode wurde die instationäre Permeation durch die Strukturen PAP und PAPAP von *Pätzold* [67] simuliert, wobei der Transport durch die Schichten A nur innerhalb von Defekten möglich ist; dabei wurden jeweils die zeitabhängigen Konzentrationsprofile innerhalb der Strukturen berechnet. Es wurde gezeigt, dass der zeitliche Anstieg der Konzentration innerhalb von P-Schichten, die zwischen A-Schichten eingeschlossen sind, sehr langsam erfolgt und die Annäherung der Permeationsrate an den stationären Wert für derartige Strukturen zeitlich deutlich verzögert ist.

Schließlich wurde die instationäre Permeation durch die Struktur PAP...AP im eindimensionalen Modell von *Graff et al.* [64] theoretisch untersucht. Dabei wurde gezeigt, dass die mit (2.83) berechnete Verzögerungszeit nahezu quadratisch mit der Anzahl der APA-Teilstrukturen wächst.

3 Methoden

Partielle Differentialgleichungen wie die stationäre und die instationäre Diffusionsgleichung lassen sich nur in Spezialfällen analytisch lösen. Für komplexe Geometrien sind in der Regel numerische Methoden notwendig.

Die Finite-Differenzen-Methode beruht auf der Approximation der in der Differentialgleichung auftretenden Ableitungen durch Differenzenquotienten, während die Finite-Volumen-Methode von Erhaltungssätzen ausgeht und diese in diskretisierter Form darstellt. Besonders flexibel und leistungsfähig ist die Methode der Finiten Elemente, die für die numerischen Berechnungen in der vorliegenden Arbeit angewendet wird. Zur Verifikation der dabei erzielten Ergebnisse wird die Finite-Volumen-Methode genutzt. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über diese Methoden gegeben; Details sind in der Literatur zu finden [203, 259, 260, 261, 262].

Die Methoden werden am Beispiel der dreidimensionalen stationären und instationären Diffusionsgleichung in der Form

$$- \operatorname{div} (D \operatorname{grad} c) = f; \tag{3.1}$$

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \operatorname{div} (D \operatorname{grad} c) = f \tag{3.2}$$

auf einem Gebiet Ω dargestellt, wobei der Diffusionskoeffizient D eine Funktion des Ortes ist. Das Gebiet bestehe aus einer oder mehreren Phasen, innerhalb derer der Diffusionskoeffizient jeweils ortsunabhängig ist. Die Gleichungen enthalten zudem einen zeit- und ortsabhängigen Quellterm f , der einer Reaktion nullter Ordnung entspricht¹. Der Fall reiner Diffusion ergibt sich für $f = 0$.

Der Rand Γ des Gebiets Ω werde in zwei Anteile zerlegt: $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$. Auf Γ_1 sei die Konzentration vorgegeben (Dirichlet'sche Randbedingung), auf Γ_2 sei die Normalkomponente der Flussdichte gleich Null (Neumann'sche Randbedingung).

¹Dadurch lässt sich beispielsweise ein Material modellieren, in welchem ein Teil der im Überschuss vorliegenden, permeierenden Substanz durch eine katalytische Reaktion gebunden wird [130].

3.1 Finite-Volumen-Methode

Die genannten numerischen Verfahren basieren auf einer Diskretisierung des Berechnungsgebiets sowie des betrachteten Zeitintervalls. Bei der Finite-Volumen-Methode [203, 260, 262] wird das Gebiet dabei in Kontrollvolumina so geringer Größe zerlegt, dass Konzentrationen sowie ortsabhängige Parameter innerhalb der einzelnen Volumina angenähert werden können durch die entsprechenden Werte in ihren Mittelpunkten. Die Kontrollvolumina seien im Folgenden so angeordnet, dass sie in ihrem Inneren keine Phasengrenze enthalten.

Für quaderförmige Kontrollvolumina Q mit den Seitenlängen Δx , Δy und Δz lässt sich die Gleichung (2.11) für die Stoffmengenerhaltung² näherungsweise darstellen in der Form [203, 260, 262]

$$\frac{\partial c}{\partial t} \Delta x \Delta y \Delta z + (j_1 + j_2) \Delta y \Delta z + (j_3 + j_4) \Delta x \Delta z + (j_5 + j_6) \Delta x \Delta y = f \Delta x \Delta y \Delta z. \quad (3.3)$$

Dabei bezeichnen j_1, \dots, j_6 die Mittelwerte der Normalkomponenten (bzgl. der äußeren Einheitsnormalenvektoren) der Flussdichte an den in Abbildung 3.1a dargestellten Randflächen von Q .

²Die Differentialgleichungen (3.1) und (3.2) ergeben sich aus der differentiellen Form (2.14) der Stoffmengenerhaltung unter Berücksichtigung des Quellterms in Kombination mit dem Fick'schen Gesetz.

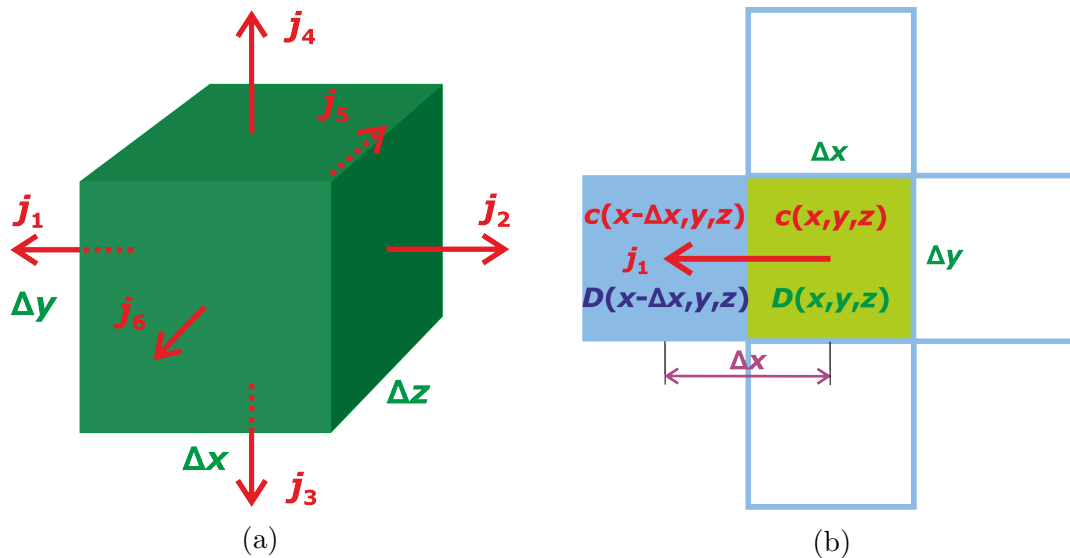


Abbildung 3.1: Finite-Volumen-Methode: (a) Stoffmengenbilanz für ein Kontrollvolumen, Berücksichtigung der Normalkomponenten j_1, \dots, j_6 der Flussdichte an dessen Randflächen. (b) Näherungsweise Berechnung von j_1, \dots, j_6 durch Fick'sches Gesetz

Die Flussdichte an der Grenzfläche zwischen zwei Kontrollvolumina lässt sich näherungsweise durch das Fick'sche Gesetz berechnen, wobei die Ortsableitung durch den Differenzenquotienten zwischen den Konzentrationen in deren Mittelpunkten approximiert wird. Für ein Kontrollvolumen mit Mittelpunkt (x, y, z) ergibt sich dabei (Abbildung 3.1b)

$$j_1 \approx \frac{2(c(x, y, z) - c(x - \Delta x, y, z))}{\Delta x \left(\frac{1}{D(x, y, z)} + \frac{1}{D(x - \Delta x, y, z)} \right)}; \quad (3.4)$$

Entsprechendes gilt für j_2, \dots, j_6 .

Einsetzen in (3.3) ergibt im stationären bzw. instationären Fall [203, 259, 260, 262]

$$\begin{aligned} & (\alpha_{1;x,y,z} + \dots + \alpha_{6;x,y,z}) c(x, y, z) - \alpha_{1;x,y,z} c(x - \Delta x, y, z) - \dots \\ & - \alpha_{6;x,y,z} c(x, y, z + \Delta z) = f(x, y, z); \end{aligned} \quad (3.5)$$

$$\begin{aligned} & \frac{\partial c(t, x, y, z)}{\partial t} + (\alpha_{1;x,y,z} + \dots + \alpha_{6;x,y,z}) c(t, x, y, z) - \alpha_{1;x,y,z} c(t, x - \Delta x, y, z) - \dots \\ & - \alpha_{6;x,y,z} c(t, x, y, z + \Delta z) = f(t, x, y, z), \end{aligned} \quad (3.6)$$

wobei die Koeffizienten $\alpha_{i;x,y,z}$ von den Diffusionskoeffizienten und den Seitenlängen der Kontrollvolumina abhängen.

Entsprechende Gleichungen erhält man für jedes Kontrollvolumen, das sich nicht in direktem Kontakt mit der Umgebung des Berechnungsgebiets Ω befindet. Liegen Randflächen des Kontrollvolumens auf dem Rand Γ_2 von Ω , so werden die entsprechenden Normalkomponenten der Flussdichte in den Gleichungen entsprechend der dort definierten Randbedingung gleich Null gesetzt. Besitzt ein Kontrollvolumen dagegen einen Teil von Γ_1 als Randfläche, so werden die Gleichungen durch die Bedingung $c(t, x, y, z) = c_0$ ersetzt, wobei c_0 die dort vorgegebene Randkonzentration bezeichnet.

Zusammen mit den Gleichungen, die den Randbedingungen entsprechen, bilden die Gleichungen (3.5) im stationären Fall ein lineares Gleichungssystem für die unbekannt Konzentrationen $c(x, y, z)$ innerhalb der einzelnen Kontrollvolumina, die Gleichungen (3.6) im instationären Fall entsprechend ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen.

Zur Zeitintegration des Differentialgleichungssystems stehen Verfahren zur Verfügung, die die Zeitableitung ebenfalls durch einen Differenzenquotienten ersetzen und die Konzentrationen in den restlichen Summanden durch ein über zwei aufeinander folgende Zeitpunk-

te gebildetes gewichtetes Mittel darstellen. Besonders genaue Ergebnisse liefert dabei das Crank-Nicolson-Verfahren [203, 259, 260, 262]

$$\begin{aligned} & \frac{c(t + \Delta t, x, y, z) - c(t, x, y, z)}{\Delta t} + \frac{\alpha_{1;x,y,z}}{2} \left(c(t, x, y, z) + c(t + \Delta t, x, y, z) \right. \\ & \left. - c(t, x - \Delta x, y, z) - c(t + \Delta t, x - \Delta x, y, z) \right) + \dots + \frac{\alpha_{6;x,y,z}}{2} (\dots) = \\ & = \frac{1}{2} (f(t, x, y, z) + f(t + \Delta t, x, y, z)). \end{aligned} \quad (3.7)$$

Durch Lösung des so erhaltenen linearen Gleichungssystems lassen sich aus den Konzentrationen zum Zeitpunkt t jeweils die entsprechenden Werte für $t + \Delta t$ berechnen.

Insgesamt führt die Diskretisierung der stationären bzw. instationären partiellen Differentialgleichung somit auf lineare Gleichungssysteme. Um ausreichend kleine Diskretisierungsfehler zu erhalten, wird das Berechnungsgebiet in der Regel in eine große Anzahl an Kontrollvolumina zerlegt. Entsprechend ergeben sich häufig Systeme mit mehreren Millionen Unbekannten. Da sich jedes Kontrollvolumen aber im Kontakt mit höchstens sechs Nachbarvolumina befindet, ist die Koeffizientenmatrix des Systems dünnbesetzt, d.h. der überwiegende Anteil der Einträge ist gleich Null.

Derartige lineare Gleichungssysteme lassen sich mit iterativen Methoden effizient lösen [203, 260]. Ausgehend von einer Anfangsschätzung der Lösung $u_1^{(0)}, \dots, u_N^{(0)}$ werden iterativ verbesserte Lösungen $u_1^{(k)}, \dots, u_N^{(k)}$ des Systems $\sum_{j=1}^N a_{ij}u_j = b_i$ mit $i \in \{1, \dots, N\}$ bestimmt, bis die Änderung der Lösungen zwischen zwei aufeinanderfolgenden Schritten unter einer vorgegebenen Grenze liegt. Das Gauß-Seidel-Verfahren [203, 260] berechnet $u_i^{(k+1)}$ aus bereits bestimmten Näherungswerten gemäß³

$$u_i^{(k+1)} = \frac{1}{a_{ii}} \left(- \sum_{j=1}^{i-1} a_{ij}u_j^{(k+1)} - \sum_{j=i+1}^N a_{ij}u_j^{(k)} + b_i \right). \quad (3.8)$$

Einsetzen in das Gleichungssystem bestätigt, dass dieses durch den Fixpunkt der Iteration gelöst wird.

Eine wesentlich schnellere Konvergenz lässt sich durch die sukzessive Überrelaxation erzielen [203, 260]. Eine Übersicht zu Verfahren zur Zeitintegration sowie zur Lösung der resultierenden linearen Gleichungssysteme ist in der Literatur zu finden [203, 259, 260].

³Die sich bei der Diskretisierung ergebenden Hauptdiagonalelemente a_{ii} sind ungleich Null.

3.2 Methode der finiten Elemente

Die Methode der finiten Elemente basiert auf dem Begriff der schwachen Lösung von Differentialgleichungen. Dazu wird die stationäre Diffusionsgleichung (3.1) zunächst mit einer Testfunktion φ multipliziert und über das Berechnungsgebiet Ω integriert. Mit partieller Integration ergibt sich [144, 259, 260, 261]

$$\int_{\Omega} D \operatorname{grad} c \operatorname{grad} \varphi \, dV - \int_{\Gamma} D \varphi \operatorname{grad} c \cdot \boldsymbol{\nu} \, dA = \int_{\Omega} f \varphi \, dV. \quad (3.9)$$

Da die Funktion c auf Γ_1 durch die Dirichlet'sche Randbedingung festgelegt ist, kann man dort $\varphi = 0$ fordern. Nutzt man zudem die Randbedingung auf Γ_2 aus, nach der dort die Normalkomponente der Flussdichte und somit die Normalableitung der Konzentration verschwindet, erhält man schließlich

$$\int_{\Omega} D \operatorname{grad} c \operatorname{grad} \varphi \, dV = \int_{\Omega} f \varphi \, dV. \quad (3.10)$$

Unter einer schwachen Lösung von (3.1) versteht man eine Funktion c , die die Gleichung (3.10) für alle Funktionen φ aus einem geeigneten Funktionenraum (Sobolevraum) erfüllt [144, 259, 260]. Die Neumann'sche Randbedingung auf Γ_2 , die man in diesem Zusammenhang als natürliche Randbedingung bezeichnet, ist in (3.10) nach Konstruktion bereits enthalten [261]. Die Dirichlet'sche Randbedingung auf Γ_1 wird als wesentliche Randbedingung explizit vorgegeben und schränkt die Freiheitsgrade für c ein.

Während eine klassische Lösung die Gleichung (3.1) an jedem Punkt des Berechnungsgebiets erfüllt, gilt bei einer schwachen Lösung die Gleichung nur für gewichtete Mittelwerte. Im Gegensatz zur Differentialgleichung (3.1) treten in (3.10) nur Ableitungen erster Ordnung auf. Im Vergleich dazu stellt die schwache Form (3.10) deshalb geringere Anforderungen an die Regularität der Lösung c und der in der Gleichung auftretenden Funktion $D(x, y, z)$ [144, 259, 260, 261]. Insbesondere ist es ausreichend, wenn der ortsabhängige Diffusionskoeffizient integrierbar ist, wie dies für das aus einzelnen Phasen aufgebaute Gebiet Ω erfüllt ist.

Für die instationäre Diffusionsgleichung (3.2) erhält man entsprechend die schwache Form [144, 259]

$$\int_{\Omega} \frac{\partial c}{\partial t} \varphi \, dV + \int_{\Omega} D \operatorname{grad} c \operatorname{grad} \varphi \, dV = \int_{\Omega} f \varphi \, dV. \quad (3.11)$$

Die Methode der finiten Elemente bestimmt nun eine Näherungslösung \tilde{c} von (3.1) bzw. (3.2) in einem endlichdimensionalen Teilraum W des genannten Funktionenraums [203, 259, 260,

261]. Im Folgenden wird dazu die Galerkin-Approximation für den Spezialfall betrachtet, in dem auf Γ_1 die Randbedingung $c = 0$ vorgegeben ist. Der allgemeine Fall ist in [261] beschrieben.

Die Näherungslösung \tilde{c} lässt sich dann als Linearkombination $\tilde{c} = \sum_{i=1}^N \beta_i \varphi_i$ der Basisfunktionen $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ von W mit $\beta_1, \dots, \beta_N \in \mathbb{R}$ darstellen. Für die Galerkin-Approximation wird nun gefordert, dass die schwache Form (3.10) bzw. (3.11) für alle Testfunktionen $\varphi \in W$ oder, äquivalent dazu, für die Basisfunktionen $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ erfüllt ist [203, 259, 260, 261].

Im stationären Fall führt dies auf das lineare Gleichungssystem

$$\sum_{j=1}^N \beta_j \int_{\Omega} D \operatorname{grad} \varphi_j \operatorname{grad} \varphi_i \, dV = \int_{\Omega} f \varphi_i \, dV; \quad i \in \{1, \dots, N\} \quad (3.12)$$

zur Bestimmung der unbekanntenen Koeffizienten β_1, \dots, β_N . Im instationären Fall ergibt sich ein System gewöhnlicher Differentialgleichungen

$$\sum_{j=1}^N \frac{\partial \beta_j}{\partial t} \int_{\Omega} \varphi_j \varphi_i \, dV + \sum_{j=1}^N \beta_j \int_{\Omega} D \operatorname{grad} \varphi_j \operatorname{grad} \varphi_i \, dV = \int_{\Omega} f \varphi_i \, dV; \quad i \in \{1, \dots, N\} \quad (3.13)$$

für die zeitabhängigen Koeffizientenfunktionen β_1, \dots, β_N . Zeitlich integrieren lässt sich das System z.B. durch das bereits genannte Crank-Nicolson-Verfahren.

Um die Basisfunktionen $\varphi_1, \dots, \varphi_N$ festlegen zu können, wird das Berechnungsgebiet Ω in polyedrische Teilgebiete wie Tetraeder oder Prismen zerlegt. Am Beispiel der Strukturen AP und APA sind die von *COMSOL Multiphysics* dafür erzeugten Tetraedergitter in Abbildung 3.2 dargestellt.

Als Basisfunktionen für das so definierte Gitter werden im einfachsten Fall stückweise definierte Polynome gewählt, die jeweils nur in wenigen Teilgebieten ungleich Null sind [203, 259, 260, 261]. Dadurch verschwindet die überwiegende Anzahl der Integrale in den Gleichungssystemen und es ergeben sich lineare Gleichungssysteme mit dünnbesetzten Koeffizientenmatrizen, die durch angepasste direkte oder iterative Verfahren effizient gelöst werden können.

3.3 Übersicht über die genutzte Software

Für die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen numerischen Simulationen wird das von *COMSOL AB* entwickelte Softwarepaket *COMSOL Multiphysics* Version 4.4 [71] genutzt, das auf der Methode der finiten Elemente basiert. Dazu wird die Schnittstelle *General Form*

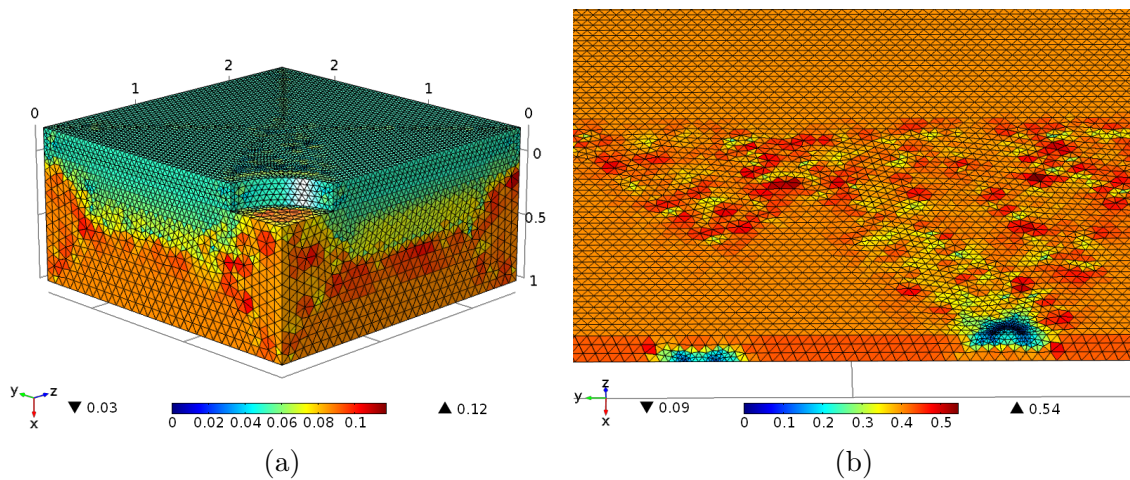


Abbildung 3.2: Von *COMSOL Multiphysics* erzeugte Tetraedergitter für die Strukturen AP (a) und APA (b) mit durchlässiger bzw. undurchlässiger Matrix A und leeren Defekten. In Abbildung (b) sind die Schichten A als Randbedingungen an der Ober- bzw. Unterseite des abgebildeten Ausschnitts der Schicht P definiert; der obere Teil der Abbildung zeigt die Oberseite der Schicht P, der untere Teil den Schnitt durch die Schicht P. Die Größe der Teilgebiete wird durch die normierte Länge ihrer längsten Kante charakterisiert und durch unterschiedliche Farben gemäß der Farbskala dargestellt. Als Bezugsgröße wurde der Defektdurchmesser gewählt.

PDE gewählt, die die Beschreibung von Transportvorgängen durch relativ allgemeine Erhaltungsgleichungen und Randbedingungen ermöglicht. Detaillierte Beschreibungen und Literaturhinweise zu den implementierten Algorithmen zur Gittererzeugung, Integration der Differentialgleichungen oder Lösung der resultierenden linearen Gleichungssysteme sind im Handbuch des Softwarepakets zu finden [278].

Durchgeführt werden die numerischen Simulationen unter dem Betriebssystem *Windows 7 Professional* auf einer Workstation *Dell Precision T7600*, die mit einem Arbeitsspeicher von 64 GB und zwei Prozessoren *Intel Xeon E5-2687W* mit jeweils acht Kernen und einer Taktfrequenz von 3.1 GHz ausgestattet ist.

Zur Auswertung und grafischen Darstellung der numerischen Ergebnisse werden *GNU Octave* und *Gnuplot* genutzt. Analytische Berechnungen werden durch das Computeralgebrasystem *Maxima* unterstützt.

4 Modellierung

In der vorliegenden Arbeit wird die stationäre und instationäre Permeation einer Substanz durch Strukturen betrachtet, die aus Schichten unterschiedlicher Materialien aufgebaut sind. Beispiele derartiger Strukturen sind in Tabelle 1.1, 15 zusammengefasst. Um eine einheitliche und systematische Diskussion zu ermöglichen, wird die große Anzahl möglicher Strukturtypen auf wenige Modellstrukturen abgebildet. Die Permeation durch die Modellstrukturen wird einerseits im Idealen-Laminat-Modell, andererseits im Geometrischen-Defekt-Modell theoretisch untersucht.

Bis auf wenige Ausnahmen bestehen die Modellstrukturen aus zwei unterschiedlichen Schichttypen A und P. In der Regel bezeichnet dabei A eine anorganische Schicht und P ein Polymersubstrat oder eine Polymerschicht. Im Idealen-Laminat-Modell können A und P jedoch auch als unterschiedliche Polymere interpretiert werden.

Zunächst werden die in der Arbeit betrachteten Modellstrukturen sowie deren Geometrie und die Modellierung des Stofftransports beschrieben. Anschließend werden zwei Konzepte diskutiert, welche die analytische Diskussion und die numerische Lösung der sich dabei ergebenden Diffusionsgleichungen, in Kombination mit den Anfangs-, Rand- und Grenzflächenbedingungen, sowie die Interpretation der Ergebnisse erheblich vereinfachen: Symmetrie und Normierung. Schließlich wird die Verifikation der numerischen Ergebnisse diskutiert.

4.1 Modelle für Mehrschichtstrukturen

Die Strukturen AP und PA stellen jeweils ein Modell für ein Polymersubstrat mit einer anorganischen PVD- oder CVD-Schicht dar (Strukturtyp 1 in Tabelle 1.1). Sie unterscheiden sich voneinander durch die Orientierung des Stoffflusses und somit durch die gewählten Randbedingungen. Im Fall stationärer Permeation lassen sich aber auch Strukturen mit einer zusätzlichen Polymerschicht (Strukturtyp 2) durch die beiden Modellstrukturen abbilden, falls der Permeationskoeffizient der Polymerschicht klein gegenüber demjenigen des Polymersubstrats ist. Denn numerische Simulationen zeigen, dass die Barrierewirkung des

Polymersubstrats in diesem Fall vernachlässigbar ist [78, 279]. Allgemein lässt sich der Strukturtyp 2 im stationären Fall als Serienschaltung der genannten Modellstrukturen betrachten [78, 280].

Die Struktur APA kann als zweiseitig anorganisch beschichtetes Polymersubstrat (Strukturtyp 3) oder als Verbund $\text{Pol}_1 / \text{Pol}_2 / \text{Pol}_1$ polymerer Schichten (Strukturtyp 9) interpretiert werden. Sie lässt sie sich aber auch als Modell der Strukturen $\text{PF} / \text{An} / \text{Pol} / \text{An}$ (Strukturtyp 4) oder $\text{PF} / \text{An} / \text{K} / \text{An} / \text{PF}$ (Strukturtyp 5) betrachten. Entsprechend der Diskussion des Strukturtyps 2 ist diese Vereinfachung im Fall stationärer Permeation möglich, wenn die Barrierewirkung der Polymersubstrate gegenüber derjenigen der Polymerschichten vernachlässigbar ist. Wie in der vorliegenden Arbeit diskutiert wird, wird die instationäre Permeation durch Mehrschichtstrukturen unter geeigneten Voraussetzungen durch die anorganischen Schichten und die dazwischen liegenden Polymerschichten dominiert. Die Vernachlässigung des Polymersubstrats scheint deshalb auch hier möglich zu sein. Die Anwendung des Modells auf Strukturen, in denen sich mehrere Polymerschichten zwischen den beiden anorganischen Schichten befinden (Strukturtyp 6-8), stellt jedoch nur eine Näherung dar.

Durch die Modellstruktur A_1PA_2 lassen sich Schichtstapel $\text{An}_1 / \text{Pol} / \text{An}_2$ (Strukturtyp 10) beschreiben, falls die anorganischen Schichten aus unterschiedlichen Materialien bestehen oder eine unterschiedliche Schichtdicke besitzen.

Strukturen alternierender Schichten werden in unterschiedlichen Varianten $\text{APAP} \dots \text{AP}$; $\text{PAP} \dots \text{AP}$; $\text{APA} \dots \text{PA}$ modelliert. Bei einer großen Anzahl an Schichten ist der Unterschied zwischen den einzelnen Varianten vernachlässigbar. Eine typische Anwendung des Modells ist somit durch den Strukturtyp 11 gegeben, falls die Barrierewirkung des Polymersubstrats vernachlässigt werden kann. Besonders gut geeignet ist das Modell deshalb für Strukturen alternierender Schichten, die in der Dünnschichtverkapselung direkt auf dem zu schützenden Bauelement aufgetragen werden. Eine weitere Anwendung besteht in Strukturen polymerer Schichten (Strukturtyp 17 und 18). Dagegen wird die Permeation durch die Strukturtypen 12-15 durch eine größere Anzahl von Materialien bestimmt. Eine Anwendung des betrachteten Modells diskreter Schichten auf Gradientenschichten (Strukturtyp 16), innerhalb derer sich die Schichtzusammensetzung kontinuierlich ändert, stellt ebenfalls eine grobe Näherung dar.

Die Modellstruktur AP_RA beschreibt zwei anorganische oder polymere Schichten, zwischen denen sich ein Polymer befindet, welches die permeierende Substanz chemisch bindet. Typische Anwendungen sind somit durch die Strukturtypen 19-22 gegeben. Beschreiben lässt sich mit dem Modell aber auch Strukturtyp 23, da in der Arbeit gezeigt wird, dass die Wir-

kung einer reaktiven Schicht zwischen zwei Barrierschichten besonders hoch ist und die zweite reaktive Schicht deshalb vermutlich von geringerer Bedeutung ist.

Die Strukturtypen 24-26 enthalten zwei anorganische Schichten im gegenseitigen Kontakt. Falls für die Permeation durch die Schichten das Ideale-Laminat-Modell anwendbar ist, lassen sich die beiden Schichten als A und P interpretieren und die Strukturtypen 24 und 25 deshalb näherungsweise durch die Modellstrukturen AP bzw. (P) APAP . . . AP (A) beschreiben.

4.2 Defektstrukturen

Die Anwendbarkeit des Idealen-Laminat-Modells oder des Geometrischen-Defekt-Modells auf eine reale Barrierestruktur hängt entscheidend von der Morphologie der Materialien und den Diffusionswegen der permeierenden Substanz ab. Wie bereits diskutiert wurde, gilt in polymeren Materialien das Lösungs-Diffusions-Modell, weshalb die Schichten P der Modellstruktur in beiden Modellen als homogen definiert werden.

Die Permeation durch anorganische PVD- und CVD-Schichten wird hingegen durch Defekte dominiert. Dabei ist Permeation von Sauerstoff nur innerhalb der lokalisierten Makrodefekte möglich. Abgesehen von Sputterschichten ist dagegen für Wasserdampf auch die Permeation durch die quasihomogen verteilten Nanodefekte von Bedeutung. Indem die Nanodefekte zur anorganischen Matrix zusammengefasst werden, ergibt sich für die Schicht A so das Geometrische-Defekt-Modell oder das Bedeckungsmodell, jeweils mit undurchlässiger bzw. durchlässiger anorganischer Matrix (Defektstruktur II und IV in Tabelle 1.2, S. 19). Ist die Permeation durch die Makrodefekte gegenüber den Nanodefekten vernachlässigbar, so lässt sich die anorganische Schicht vereinfacht als homogene anorganische Matrix ohne Makrodefekte betrachten. Die Struktur lässt sich dann im Idealen-Laminat-Modell beschreiben (Defektstruktur I). Dieses Modell eignet sich auch zur Beschreibung von Strukturen, die nur aus polymeren Schichten bestehen (Strukturtyp 9, 17 und 18 in Tabelle 1.1).

Im Bedeckungsmodell und Geometrischen-Defekt-Modell wird die Schicht A neben der Schichtdicke auch durch die Abmessungen und Abstände ihrer Defekte charakterisiert. Die Defekte werden als Prismen oder Zylinder modelliert, welche die Schicht A senkrecht zu deren Oberfläche durchqueren. In der Arbeit werden dabei gerade Kreiszyylinder betrachtet (Defektstruktur IIa, Abbildung 6.1a, S. 185 und 6.16, S. 208), in ausgewählten Fällen auch Defekte mit quadratischer Grundfläche (Defektstruktur IIb). Zudem werden auch rechteckige Defekte mit großem Aspektverhältnis modelliert, die als Risse unendlicher Länge interpretiert werden (Defektstruktur IIc, Abbildung 6.6a, S. 193). Im Bedeckungsmodell und Geometrischen-Defekt-Modell wird zudem zwischen leeren Defekten (Defektstruktur II und

IV) sowie solchen Defekten unterschieden, die beim Auftrag der Polymerschicht auf der anorganischen Schicht mit dem Polymer vollständig gefüllt werden (Defektstruktur III und V, Abbildung 6.1d, S. 185).

4.3 Modellierung des Stofftransports

Durchlässige Phasen der Modellstrukturen sind im Idealen-Laminat-Modell die Schichten A und P; im Geometrischen-Defekt-Modell gilt dies für die Schichten P, in ausgewählten Fällen auch für die mit dem Material P gefüllten Defekte der Schichten A oder deren anorganische Matrizes. Diese Phasen werden durch ihr Verhalten gegenüber der Sorption und Diffusion permeierender Substanzen charakterisiert. Die Anwendbarkeit der Modelle hängt somit von den betrachteten Sorptions- und Diffusionsmechanismen ab. In der vorliegenden Arbeit wird für die Sorption innerhalb der Phasen stets die Gültigkeit des Henry'schen Gesetzes (2.5) vorausgesetzt; die Diffusion wird durch das Fick'sche Gesetz (2.23) beschrieben. Zudem wird vorausgesetzt, dass Löslichkeits- und Diffusionskoeffizient innerhalb einer Phase unabhängig von Zeit, Ort und Konzentration der permeierenden Substanz sind. Wie bereits diskutiert wurde, sind diese Annahmen für polymere und anorganische Materialien jedoch nicht immer erfüllt.

Aufgrund dieser Annahmen können die durchlässigen Phasen als homogen betrachtet werden. Im Geometrischen-Defekt-Modell wird zudem vorausgesetzt, dass die Phasen isotrop sind und die Diffusionskoeffizienten somit Skalare sind; im Idealen-Laminat-Modell und Bedeckungsmodell findet die Diffusion hingegen ausschließlich senkrecht zur Schichtoberfläche statt.

An den Randflächen $x = 0$ und $x = h$ der betrachteten Struktur werden die Randpartialdrücke $p_0 > 0$ bzw. $p_h = 0$ vorgegeben. Im Fall instationärer Permeation wird der Anfangspartialdruck innerhalb aller Schichten der Struktur gleich Null gesetzt. Die Gleichungen für die stationäre und instationäre Diffusion innerhalb einer Phase sowie die Formulierung der Anfangs-, Rand- und Grenzflächenbedingungen für das Ideale-Laminat-Modell sind in der Einleitung zu Abschnitt 2.8, S. 79 f. beschrieben. Die Gleichungen lassen sich auch auf das Bedeckungsmodell anwenden, wobei die Diffusion hier auf den Bereich unterhalb der Defekte der Schicht A beschränkt ist. Für das Geometrische-Defekt-Modell sind die Gleichungen und die entsprechenden Bedingungen in Abschnitt 2.9, S. 88 f. angegeben.

Ist die Matrix der Schicht A undurchlässig und sind ihre Defekte leer, so besteht die Wirkung der Schicht ausschließlich darin, dass sie den Stoffaustausch der daran angrenzenden Schicht P mit der Umgebung auf die Fläche der Defekte begrenzt. In diesem Fall kann die

Schicht A im Geometrischen-Defekt-Modell in Form einer Randbedingung für die Schicht P definiert werden [57, 78, 85, 112, 126, 197, 268]: An der Randfläche $x = 0$ erhält man dadurch die Bedingungen (2.53) und (2.54), die Bedingungen an der Randfläche $x = h$ sind dazu analog.

In den anderen Fällen besitzt die Schicht A hingegen mindestens eine durchlässige Phase, die dazu geometrisch modelliert wird. An der Mantelfläche der Defekte werden dann im Fall durchlässiger Matrix und leerer Defekte die Dirichlet'schen Randbedingungen $c = Sp_0 > 0$ bzw. $c = Sp_h = 0$ vorgegeben. Im Fall durchlässiger Matrix und gefüllter Defekte gelten dort hingegen die Grenzflächenbedingungen (2.58) und (2.59), im Fall undurchlässiger Matrix und gefüllter Defekte gilt die Neumann'sche Randbedingung $\frac{\partial c}{\partial \nu} = 0$, wobei ν das äußere Einheitsnormalenfeld der Mantelflächen bezeichnet.

Aufgrund von (2.58) ist die Konzentration an der Grenzfläche zwischen zwei Phasen mit unterschiedlichen Löslichkeitskoeffizienten unstetig. Wie sich ebenfalls aus dieser Bedingung ergibt, ist der Partialdruck, welcher der Konzentration nach dem Henry'schen Gesetz im lokalen Gleichgewicht entspricht, dort stetig. Tatsächlich hängt der Partialdruck wegen (2.2) auf dem gesamten Modellsystem stetig von Ort und Zeit ab.

Für die numerische Lösung der Differentialgleichungen ist es von Vorteil, wenn die dabei bestimmte Funktion stetig ist. Deshalb werden die stationäre und instationäre Diffusionsgleichung (2.88) bzw. (2.89) so umgeformt, dass in den sich dabei ergebenden Gleichungen der stetige Partialdruck p anstatt der Konzentration c als die gesuchte Variable auftritt [142, 270]. Da der Löslichkeitskoeffizient $S = c/p$ innerhalb einer Phase als unabhängig von Ort und Konzentration vorausgesetzt wird, ergibt sich für die stationäre bzw. instationäre Permeation

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = 0; \quad (4.1)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} - D \left(\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} \right) = 0. \quad (4.2)$$

Entsprechend ergeben sich die Anfangsbedingung $p(0, x, y, z) = 0$, die Dirichlet'schen Randbedingungen $p(t, 0, y, z) = p_0 > 0$ bzw. $p(t, h, y, z) = p_h = 0$, die Neumann'sche Randbedingung $\frac{\partial p}{\partial \nu} = 0$ und die Grenzflächenbedingungen $p_1 = p_2$ und $D_1 S_1 \frac{\partial p_1}{\partial \nu_1} = -D_2 S_2 \frac{\partial p_2}{\partial \nu_2}$ zwischen zwei Phasen mit den Indizes 1 und 2.

4.4 Symmetrie

Die betrachteten Barrierestrukturen besitzen häufig Symmetrien, die es ermöglichen, die Anzahl der unabhängigen Variablen zu verringern oder die Struktur auf einen repräsentativen Ausschnitt zu beschränken. In beiden Fällen lässt sich so die Rechenzeit erheblich verringern.

Im Idealen-Laminat-Modell besitzt die Barrierestruktur eine kontinuierliche Translationssymmetrie bezüglich der Richtungen parallel zur Schichtoberfläche. Die entsprechenden Richtungsableitungen der Konzentration verschwinden in diesem Fall und es ergibt sich die Diffusionsgleichung (2.67) bzw. (2.68) in einer Dimension. Im Modellsystem ist die Diffusion dann senkrecht zur Schichtoberfläche gerichtet.

Wird eine Barrierestruktur im Geometrischen-Defekt-Modell betrachtet, so hängt deren Symmetrie von den modellierten Defekten ab. So ist die Struktur AP mit einem kreisförmigen Defekt in der Schicht A zylindersymmetrisch bezüglich der Defektachse [57, 126, 268]. In der entsprechenden Diffusionsgleichung treten nur die Ortskoordinaten bezüglich radialer und axialer Richtung auf. Im Hinblick auf die Verallgemeinerung der Ergebnisse auf Strukturen mit mehreren Defekten wurde in der Arbeit auf die Verwendung von Zylinderkoordinaten verzichtet.

Für eine Struktur mit einer kontinuierlichen Translationssymmetrie bezüglich einer Richtung ergibt sich ein zweidimensionales Diffusionsproblem in der dazu senkrechten Ebene. Eine derartige Symmetrie besitzen eine Schicht A mit zueinander parallelen Rissen und die daraus aufgebaute Struktur AP bezüglich der Rissrichtung [85, 126, 197] (Abbildung 6.6a, S. 193). Sie liegt außerdem in der Struktur APA in einer Richtung senkrecht zur Schichtober-

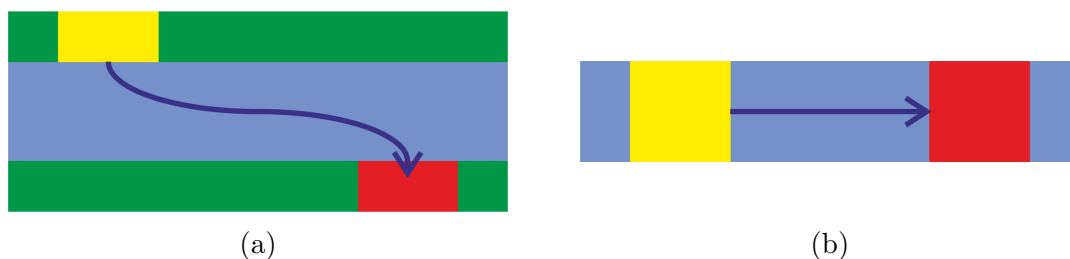


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Permeation durch die Struktur APA mit leeren Defekten in einer undurchlässigen Matrix. (a) Schnitt durch die dreidimensionale Struktur; (b) Schnitt durch die effektiv zweidimensionale Struktur mit horizontaler Permeation im Grenzfalle niedriger Schichtdicke von P. Die Schichten A sind in grün, die Schicht P in blau und die Randkonzentrationen in den Defekten der beiden Schichten A in gelb bzw. rot dargestellt.

fläche vor, wenn die Dicke der Schicht P klein gegen den Defektdurchmesser ist [64, 102, 258] (Abbildung 4.1).

Während die Schichten im Modellsystem parallel zu ihrer Oberfläche theoretisch unendlich weit ausgedehnt sind, ist die numerische Simulation nur auf einem beschränkten Gebiet möglich. Deshalb werden Randflächen senkrecht zur Schichtoberfläche definiert, und auf diesen Randflächen wird eine Neumann'sche Randbedingung vorgegeben, wobei die Normalkomponente der Flussdichte dort gleich Null gesetzt wird (Abbildung 4.2) [78, 197, 268]. Das in der Simulation betrachtete System stellt dann eine gute Näherung für das unendlich ausgedehnte Modellsystem dar, wenn in diesem Modellsystem die Normalkomponente der Flussdichte an der Position der neu definierten Randflächen vernachlässigbar klein ist. Für Barrierestrukturen mit einer begrenzten Anzahl von Defekten wird dies dadurch erreicht, dass die Systemgrenzen in einem ausreichend großen Abstand von den Defekten definiert werden [78, 85, 126, 197, 268].

Vereinfacht wird die Situation, wenn die Barrierestruktur einschließlich der vorgegebenen Randbedingungen Symmetrieebenen besitzt, die senkrecht zu den Schichtoberflächen sind: Die Konzentrationsverteilung innerhalb der Barrierestruktur ist dann ebenfalls symmetrisch zu diesen Ebenen. Im Folgenden wird dazu eine Symmetrieebene betrachtet, die durch die Gleichung $y = 0$ beschrieben wird. In der gesamten Barrierestruktur gilt dann $c(t, x, y, z) = c(t, x, -y, z)$ und auf der Symmetrieebene ergibt sich die Beziehung

$$\frac{\partial c}{\partial y} = \lim_{y \rightarrow 0} \frac{c(t, x, y, z) - c(t, x, 0, z)}{y} = \lim_{y \rightarrow 0} \frac{c(t, x, -y, z) - c(t, x, 0, z)}{y} = -\frac{\partial c}{\partial y}. \quad (4.3)$$

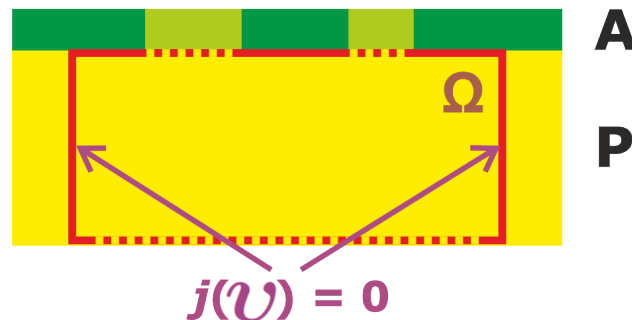


Abbildung 4.2: Approximation der unendlich ausgedehnten Struktur AP durch einen beschränkten Ausschnitt Ω , außerhalb dessen die Schicht A keine Defekte besitzt. An den dabei entstehenden Seitenflächen wird die Normalkomponente j_v der Flussdichte gleich Null gesetzt.

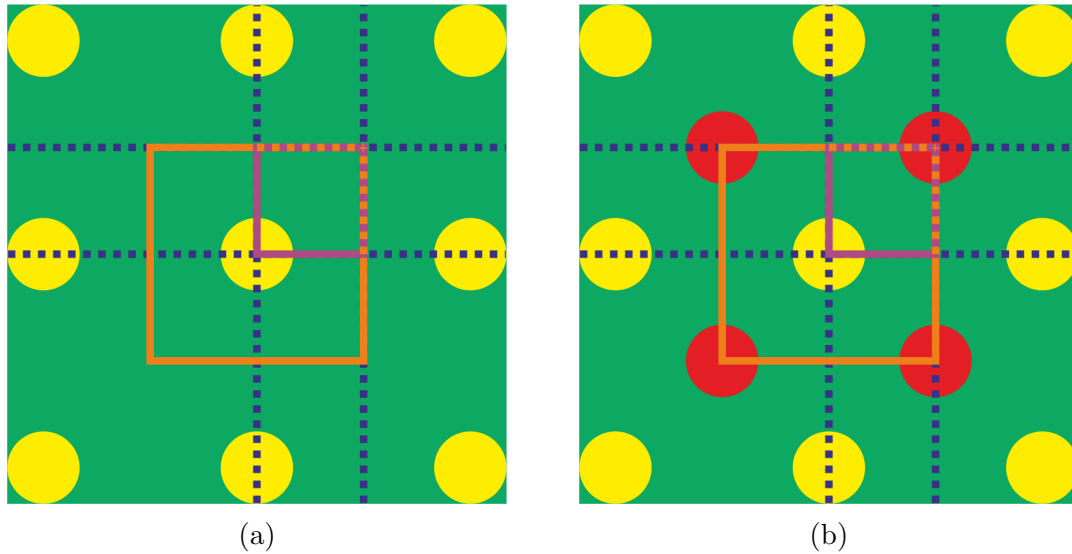


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung der Strukturen AP (a) und APA (b) mit Defekten, die auf quadratischen Gittern verteilt sind. In (b) sind die Defekte der beiden Schichten A entsprechend Abbildung 4.1a gegeneinander versetzt und in gelb bzw. rot dargestellt. Die blauen Linien kennzeichnen Symmetrieebenen der Struktur; das violette und das orange Quadrat entsprechen Bereichen der Struktur, die bezüglich des Stoffaustausches in sich abgeschlossen sind und die den darin enthaltenen Vierteldefekten bzw. Defekten zugeordnet werden.

Daraus folgt schließlich $\frac{\partial c}{\partial y} = 0$. Nach dem Fick'schen Gesetz verschwinden somit die Normalkomponente der stationären und instationären Flussdichte auf der Symmetrieebene sowie der Fluss durch die Symmetrieebene.

Derartige Symmetrieebenen treten in den Strukturen AP und APA auf, wenn die kreisförmigen Defekte der Schichten A jeweils ein zweidimensionales Gitter bilden (Abbildung 4.3). Durch die Symmetrieebenen werden die gezeigten Strukturen deshalb in voneinander isolierte Bereiche unterteilt, die bezüglich des Stoffaustausches in sich abgeschlossen sind; innerhalb dieser Bereiche wird der Stofftransport in dieser Arbeit numerisch berechnet [78, 126, 197, 271]. Insbesondere wird so jedem Vierteldefekt sowie jedem gesamten Defekt einer A-Schicht ein Volumen innerhalb der P-Schicht zugeordnet, auf das der Stoffaustausch zwischen dem Vierteldefekt bzw. dem Defekt und der P-Schicht beschränkt ist. Der Teil der A-Schicht, der sich direkt über diesem Volumen befindet, wird als die dem Vierteldefekt bzw. dem Defekt zugeordnete Fläche bezeichnet.

Im Idealen-Laminat-Modell ist die stationäre Flussdichte wegen (2.72) bis auf das Vorzeichen invariant unter der Umkehrung der Schichtreihenfolge, falls die Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten aller Materialien unabhängig von der Konzentration sind. Äquivalent zur Umkehrung der Schichtreihenfolge ist dabei die Vertauschung der beiden Randwerte $p_0 > 0$

und $p_h = 0$. Unter der genannten Voraussetzung gilt eine entsprechende Invarianz auch für Strukturen mit einer einzigen durchlässigen Phase im Geometrischen-Defekt-Modell, wie im Folgenden gezeigt wird.

Bezeichnet $p(x, y, z)$ die stationäre Partialdruckverteilung innerhalb der Struktur für die ursprünglichen Randbedingungen (Abbildung 4.4a), so lässt sich dadurch $\tilde{p}(x, y, z) = -p(x, y, z) + p_0$ definieren. Wegen $\Delta_{\mathbf{x}}\tilde{p} = -\Delta_{\mathbf{x}}p = 0$ erfüllt \tilde{p} ebenfalls die stationäre Diffusionsgleichung innerhalb der Struktur. Durch Einsetzen der Randwerte in \tilde{p} erkennt man, dass die stationäre Partialdruckverteilung \tilde{p} den neuen Randbedingungen (Abbildung 4.4b) entspricht. Zwischen den stationären Flussdichten \mathbf{j} und $\tilde{\mathbf{j}}$, die den ursprünglichen bzw. neuen Randbedingungen entsprechen, besteht dann die Beziehung

$$\mathbf{j} = -DS \operatorname{grad} p = DS \operatorname{grad} \tilde{p} = -\tilde{\mathbf{j}}. \quad (4.4)$$

Die stationären Flüsse durch einen Bereich der Randfläche stimmen somit für beide Randbedingungen betragsmäßig überein.

Die Struktur APA ist im Geometrischen-Defekt-Modell symmetrisch bezüglich der in Abbildung 4.5 gezeigten Ebene $x = 0$, wenn die Defekte der beiden Schichten A gegeneinander nicht versetzt sind. Eine entsprechende Aussage gilt auch für den Fall versetzter Defekte unter der Voraussetzung, dass die Dicke der Schicht P klein gegenüber dem Defektdurchmesser ist und sich die Struktur deshalb als effektiv zweidimensional betrachten lässt (Abbildung 4.1b). Jedoch gilt die Symmetrie in beiden Fällen nicht für die Randpartialdrücke, die auf der einen Seite der Ebene gleich $p_0 > 0$, auf der anderen Seite gleich $p_h = 0$ sind. Die für konzentrationsunabhängige Materialparameter bestimmte stationäre Partialdruckverteilung

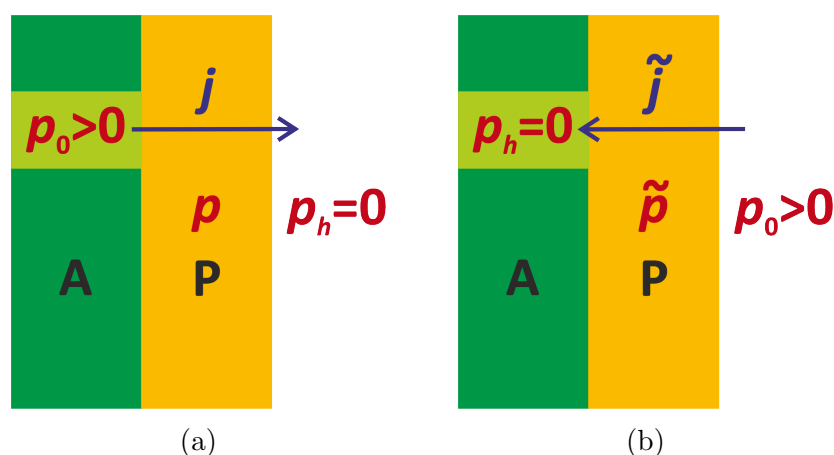


Abbildung 4.4: Invarianz der stationären Flussdichte unter der Vertauschung der Randwerte: (a) Struktur vor Vertauschung; (b) Struktur nach Vertauschung

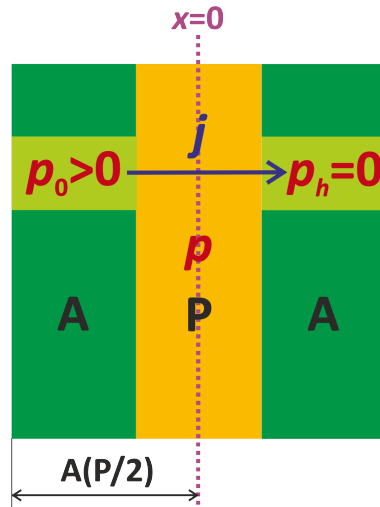


Abbildung 4.5: Symmetrische Struktur im Geometrischen-Defekt-Modell

$p(x, y, z)$ wird nun auf die Partialdruckverteilung $\tilde{p}(x, y, z) = -p(x, y, z) + p_0$ abgebildet, die für die miteinander vertauschten Randwerte, d.h. für die an der Symmetrieebene gespiegelte Struktur gilt. Daraus folgt $\tilde{p}(x, y, z) = p(-x, y, z)$ und somit $p(x, y, z) + p(-x, y, z) = p_0$. Für Punkte auf der Symmetrieebene gilt deshalb $p(0, y, z) = p_0/2$. Die Durchlässigkeit der Struktur APA ist somit gegeben durch $Q_{APA} = j_{\text{mit}}/p_0 = (Q_{A(P/2)}p_0/2)/p_0 = Q_{A(P/2)}/2$, wobei j_{mit} die über eine Randfläche gemittelte Flussdichte bezeichnet. Im stationären Fall kann APA unter der betrachteten Voraussetzung somit als Serienschaltung der beiden Teilstrukturen A (P/2) aufgefasst werden, die symmetrisch bezüglich der Ebene $x = 0$ liegen; dabei bezeichnet P/2 eine Schicht P halber Dicke.

4.5 Normierung

In der vorliegenden Arbeit wird die Permeation durch Barrierestrukturen in Abhängigkeit von geometrischen Parametern und Materialparametern untersucht. Vereinfachen lassen sich die Beziehungen zwischen der Permeationsrate und den Parametern durch Skalierungsargumente, die den gemeinsamen Einfluss einander entsprechender Größen erkennen lassen, wenn diese in einem konstanten Verhältnis zueinander stehen. Durch Normierung auf Referenzgrößen lassen sich so einerseits die Anzahl unabhängiger Parameter und somit die Anzahl notwendiger numerischer Simulationen verringern. Andererseits sind dadurch die dabei berechneten Flüsse geeignet normiert. In den Simulationsergebnissen sind die durch die Skalierungsargumente bestimmten Abhängigkeiten deshalb bereits berücksichtigt.

Dazu wird die Permeation durch eine Barrierestruktur im Idealen-Laminat-Modell oder Geometrischen-Defekt-Modell betrachtet, die aus einer beliebigen Anzahl von Phasen i besteht und durch deren Löslichkeitskoeffizienten S_i und Diffusionskoeffizienten D_i sowie durch charakteristische Längen wie Schichtdicken h_i , Defektdurchmesser d und Defektabstand a charakterisiert wird (Abbildung 2.19, S. 79, 2.20a und 2.20b, S. 89). Die stationären und instationären Konzentrationsverteilungen seien durch $c_s(x, y, z)$ bzw. $c(t, x, y, z)$ gegeben.

Zunächst lässt sich durch Einsetzen in die Diffusionsgleichung sowie in die Gleichungen für die Anfangs-, Rand- und Grenzflächenbedingungen erkennen, dass die stationäre und instationäre Konzentration proportional zur Differenz $p_0 - p_h$ zwischen den Partialdrücken $p_0 > 0$ und $p_h = 0$ sind, die an den Randflächen $x = 0$ und $x = h$ vorgegeben werden. Entsprechendes gilt auch für die Flussdichten und Flüsse. Die genannten Größen lassen sich somit auf die Partialdruckdifferenz normieren. Entscheidend hierfür ist, dass die Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten aller Phasen unabhängig von der Konzentration der permeierenden Substanz sind.

Als Referenzgrößen werden nun der Löslichkeitskoeffizient S_k und der Diffusionskoeffizient D_k einer beliebigen Phase k sowie eine charakteristische Länge l ausgewählt, worauf die Materialparameter bzw. die charakteristischen Längen normiert werden: $\tilde{S}_i = S_i/S_k$; $\tilde{D}_i = D_i/D_k$; $\tilde{h}_i = h_i/l$; $\tilde{d} = d/l$; $\tilde{a} = a/l$.

Außerdem werden dimensionslose Ortskoordinaten $\tilde{\mathbf{x}}$ und Zeitkoordinaten \tilde{t} [112, 141, 144, 197, 242] sowie dimensionslose Konzentrationen definiert:

$$\tilde{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{x}}{l}, \quad \tilde{t} = \frac{tD_k}{l^2} \quad (4.5)$$

$$\tilde{c}_s(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \tilde{c}_s(x/l, y/l, z/l) = \frac{c_s(x, y, z)}{S_k p_0}; \quad (4.6)$$

$$\tilde{c}(\tilde{t}, \tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \tilde{c}(tD_k/l^2, x/l, y/l, z/l) = \frac{c(t, x, y, z)}{S_k p_0}. \quad (4.7)$$

Mit der Kettenregel der Differentialrechnung folgt nun $\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} D_k S_k p_0 / l^2$ sowie $\frac{\partial c}{\partial x} = \frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{x}} S_k p_0 / l$ und $\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{x}^2} S_k p_0 / l^2$. Analog gilt dies für die partiellen Ableitungen nach y und z sowie für die stationäre Konzentrationsverteilung.

Einsetzen in (2.88) bzw. (2.89) zeigt, dass \tilde{c}_s und \tilde{c} die Lösungen der stationären und instationären Diffusionsgleichung innerhalb einer Phase i bezüglich der dimensionslosen Koordinaten darstellen:

$$\frac{\partial^2 \tilde{c}_s}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{c}_s}{\partial \tilde{y}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{c}_s}{\partial \tilde{z}^2} = 0; \quad (4.8)$$

$$\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{t}} - \tilde{D}_i \left(\frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{x}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{y}^2} + \frac{\partial^2 \tilde{c}}{\partial \tilde{z}^2} \right) = 0. \quad (4.9)$$

Dabei gelten die Anfangsbedingung $\tilde{c}(0, x, y, z) = 0$, die Dirichlet'schen Randbedingungen $\tilde{c}(t, 0, y, z) = \tilde{S}(0, y, z) > 0$ bzw. $\tilde{c}(t, h, y, z) = 0$, die Neumann'sche Randbedingung $\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \tilde{v}} = 0$ und die Grenzflächenbedingungen $\tilde{c}_i/\tilde{S}_i = \tilde{c}_j/\tilde{S}_j$ und $\tilde{D}_i \frac{\partial \tilde{c}_i}{\partial \tilde{v}_i} = -\tilde{D}_j \frac{\partial \tilde{c}_j}{\partial \tilde{v}_j}$ zwischen zwei benachbarten Phasen i und j .

Durch die numerische Lösung der stationären oder instationären Diffusionsgleichung in dimensionslosen Koordinaten unter den genannten Bedingungen lässt sich die Konzentrationsverteilung $\tilde{c}_s(\tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ bzw. $\tilde{c}(\tilde{t}, \tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z})$ bestimmen. Mit (4.6) und (4.7) erhält man daraus die gesuchten Konzentrationsverteilungen $c_s(x, y, z)$ und $c(t, x, y, z)$ in den ursprünglichen Koordinaten.

Während c_s und c von den Löslichkeitskoeffizienten S_i und Diffusionskoeffizienten aller Phasen i sowie den charakteristischen Längen h_i, d, a, \dots, l abhängen, sind \tilde{c}_s und \tilde{c} durch $S_2/S_k, S_3/S_k, \dots, D_2/D_k, D_3/D_k, \dots, h_i/l, d/l, a/l, \dots$, und somit durch drei Parameter weniger bestimmt. Entsprechendes gilt für die Flussdichte sowie für den stationären und instationären Fluss durch einen Bereich der Randfläche der Struktur.

Zwischen den Flussdichten $\mathbf{j} = -D_i \text{grad}_{\mathbf{x}} c$ und $\tilde{\mathbf{j}} = -\tilde{D}_i \text{grad}_{\tilde{\mathbf{x}}} \tilde{c}$ bezüglich der ursprünglichen bzw. der dimensionslosen Koordinaten ergibt sich die Beziehung

$$\tilde{\mathbf{j}}(\tilde{t}, \tilde{x}, \tilde{y}, \tilde{z}) = \tilde{\mathbf{j}}(tD_k/l^2, x/l, y/l, z/l) = \frac{l}{D_k S_k p_0} \mathbf{j}(t, x, y, z); \quad (4.10)$$

entsprechend gilt dies für die stationäre Flussdichte.

Um eine Beziehung zwischen den stationären Flüssen J_s und \tilde{J}_s durch einen Bereich Γ der Randfläche der Struktur in den ursprünglichen Koordinaten bzw. den entsprechenden Bereich $\tilde{\Gamma}$ in den dimensionslosen Koordinaten herzuleiten, werden deren Parametrisierungen $f: \Omega \rightarrow \Gamma$ und $\tilde{f}: \tilde{\Omega} \rightarrow \tilde{\Gamma}$ betrachtet. Dabei bezeichnet Ω einen ebenen Parameterbereich und

es gilt $\tilde{f}(\mathbf{x}) = f(\mathbf{x})/l$. Mit der Definition des Flusses (2.10) und der Formel zur Berechnung von Oberflächenintegralen bezüglich Parameterdarstellungen von Flächen [143] ergibt sich

$$\begin{aligned}
\tilde{J}_s &= \int_{\tilde{\Gamma}} \tilde{\mathbf{j}} \cdot \tilde{\mathbf{v}} \, d\tilde{A} \\
&= \int_{\Omega} \tilde{\mathbf{j}}(\tilde{f}(\xi)) \cdot \tilde{\mathbf{v}} \sqrt{\det(\tilde{f}'(\xi)^\top \cdot \tilde{f}'(\xi))} \, d\xi \\
&= \int_{\Omega} \frac{l}{D_k S_k p_0} \mathbf{j}(f(\xi)) \cdot \mathbf{v} \sqrt{\det((f'(\xi)/l)^\top \cdot (f'(\xi)/l))} \, d\xi \\
&= \frac{1}{l D_k S_k p_0} \int_{\Gamma} \mathbf{j} \cdot \mathbf{v} \, dA = \frac{J_s}{l D_k S_k p_0}.
\end{aligned} \tag{4.11}$$

Für den instationären Fluss gilt entsprechend

$$\tilde{J}(\tilde{t}) = \tilde{J}(t D_k / l^2) = \frac{J(t)}{l D_k S_k p_0}. \tag{4.12}$$

Die dargestellten Ergebnisse lassen sich auch hinsichtlich der Änderung der Permeationsrate unter einer Skalierung der Barrierestruktur interpretieren. Wird die Barrierestruktur mit einem Faktor λ zentrisch gestreckt und werden die Löslichkeitskoeffizienten und Diffusionskoeffizienten aller Phasen mit dem Faktor λ_S bzw. dem Faktor λ_D multipliziert, so wird der Fluss durch einen Defekt mit $\lambda \lambda_D \lambda_S$ multipliziert. Im instationären Fall wird zudem die Zeit mit dem Faktor λ^2 / λ_D skaliert.

Im Geometrischen-Defekt-Modell werden häufig Strukturen betrachtet, die neben der undurchlässigen Phase nur eine Phase enthalten, die für die permeierende Substanz durchlässig ist. Diese Phase werde durch den Löslichkeitskoeffizienten S und den Diffusionskoeffizienten D charakterisiert. Aus der allgemeinen Überlegung folgt dann, dass \tilde{J}_s und $\tilde{J}(\tilde{t})$ unabhängig von Materialparametern der Struktur sind. Insbesondere lässt sich der stationäre Fluss dann gemäß (2.90) darstellen als $|J_s| = g D S p_0$, wodurch der nur von den geometrischen Parametern abhängige Geometriefaktor g [258] für den betrachteten Randbereich der Barrierestruktur definiert wird. In der Regel wird der Geometriefaktor entweder für einen einzelnen Defekt oder für ein beschränktes Gebiet der Randfläche definiert, das eine beliebige Anzahl von Defekten enthalten kann. Der Geometriefaktor ist dabei stets positiv; dagegen ist der Fluss aus der Struktur in die Umgebung positiv, während der Fluss aus der Umgebung in die Struktur negativ ist.

4.6 Verifikation der numerischen Ergebnisse

In der vorliegenden Arbeit wird die stationäre und instationäre Diffusionsgleichung mit der Methode der finiten Elemente auf einem diskretisierten Berechnungsgebiet und Zeitintervall numerisch gelöst. Eine Zerlegung des Berechnungsgebiets mit einem daran angepassten Gitter hoher Auflösung ist erforderlich, damit sowohl der dabei auftretende Diskretisierungsfehler als auch die Rechenzeit jeweils unterhalb einer akzeptablen Grenze liegen. Von Bedeutung ist auch die Wahl geeigneter Verfahren für die Zeitintegration sowie für die Lösung der resultierenden linearen Gleichungssysteme. Es hat sich gezeigt, dass die von *COMSOL Multiphysics* vorgeschlagenen Lösungsverfahren zu akzeptablen Ergebnissen führen.

Die im Idealen-Laminat-Modell betrachteten effektiv eindimensionalen Mehrschichtstrukturen wurden dazu in Intervalle zerlegt, für die innerhalb der Schichten A eine konstante Länge gewählt wurde. Innerhalb der Schichten P steigt deren Länge hingegen in einer geometrischen Folge an, ausgehend von der Grenzfläche mit der Schicht A. Dadurch konnte in jeder Schicht auch für große Verhältnisse zwischen den Schichtdicken von P und A eine relativ hohe Anzahl von mindestens 1000 Intervallen definiert werden.

Zur Verifikation der numerischen Ergebnisse wurden auf Grundlage der für die Randfläche mit Partialdruck $p_h = 0$ berechneten zeitabhängigen Flussdichte $j_h(t)$ der stationäre Wert j_s sowie die Verzögerungszeit ϑ abgeschätzt. Der Vergleich mit den durch (2.72) bzw. (2.83) berechneten Ergebnissen ergab eine sehr gute Übereinstimmung unter der Voraussetzung, dass die Toleranz für den Löser ausreichend niedrig gewählt wurde. Daraus lässt sich insgesamt folgern, dass die für die betrachteten Strukturen definierten Gitter ausreichend fein sind.

Für die im Geometrischen-Defekt-Modell betrachteten zweidimensionalen und dreidimensionalen Strukturen wurden die von *COMSOL Multiphysics* erzeugten Dreiecks- bzw. Tetraedergitter genutzt. Abbildung 3.2, S. 107 zeigt die für die Strukturen AP und APA erzeugten Tetraedergitter. Wie zu erkennen ist, sind die Teilgebiete in der Nähe von Defekten und Grenzflächen, d.h. in den Bereichen, in denen große Konzentrationsgradienten zu erwarten sind, besonders klein; mit wachsendem Abstand von diesen Bereichen nimmt ihre Größe zu.

Die einzelnen Simulationen wurden jeweils für unterschiedlich feine Gitter durchgeführt. Im stationären Fall wurde das Gitter so weit verfeinert, bis die relative Änderung der berechneten Flüsse zwischen zwei Schritten unterhalb 1% lag. Nur in wenigen Fällen wurden Abweichungen von einigen Prozent zugelassen. Im instationären Fall wurde ein Gitter ak-

zeptiert, wenn die Änderung des zeitabhängigen Flusses $J_h(t)$ bei einer weiteren Gitterverfeinerung im unteren Prozentbereich liegt.

Problematisch ist die Erzeugung des Tetraedergitters innerhalb von Strukturen mit einem großen Aspektverhältnis, da sich dabei eine relativ niedrige Auflösung in Richtung der kürzeren Seite ergibt. In den Grenzfällen $h_P \ll d$ und $h_P \gg d$ lässt sich die stationäre Diffusionsgleichung für die Strukturen AP und APA jedoch analytisch lösen. Wie die Abbildungen 6.3, S. 188 und 6.17, S. 210 zeigen, stimmen die mit dem Tetraedergitter berechneten Werte gut mit den analytischen Ergebnissen (2.94), (2.96) und (2.105) überein. Es wird nun angenommen, dass das gewählte Gitter für beliebige Verhältnisse von h_P/d akzeptable Ergebnisse liefert. Insbesondere ist es für Strukturen mit großen Aspektverhältnissen nicht notwendig, ein durch einen Sweep erzeugtes Prismengitter zu wählen, wie dies für derartige Strukturen häufig von Vorteil gegenüber Tetraedergittern ist [278, 281].

Auch für die Struktur AP mit gefüllten Defekten oder durchlässiger Matrix A lässt sich die stationäre Diffusionsgleichung in geeigneten Grenzfällen analytisch lösen. Die Abbildungen 6.9 (S. 197), 6.12 (S. 201) und 6.15 (S. 206) zeigen, dass auch hierfür eine gute Übereinstimmung zwischen numerischen und analytischen Ergebnissen besteht.

Zur Verifikation der für das Geometrische-Defekt-Modell erzielten Ergebnisse wurde vom Autor der vorliegenden Arbeit ein Simulationsprogramm auf Basis der Finite-Volumen-Methode entwickelt. Das Programm ist geeignet zur dreidimensionalen Modellierung von Mehrschichtstrukturen, deren Schichten homogen sind oder quadratische Defekte enthalten, und wurde in der Programmiersprache C implementiert.

Das Berechnungsgebiet wird dazu in quaderförmige Kontrollvolumina zerlegt, für die jeweils eine Gleichung in der Form (3.5) oder (3.6) angesetzt bzw. die entsprechende Randbedingung berücksichtigt wird. Innerhalb der Defekte wird die Größe der Kontrollvolumina durch eine Konstante definiert, außerhalb der Defekte steigt die Größe quadratisch an. Zeitlich integriert wird die instationäre Diffusionsgleichung mit dem Crank-Nicolson-Verfahren (3.7). Die resultierenden linearen Gleichungssysteme werden mit dem Gauß-Seidel-Verfahren (3.8) oder durch sukzessive Überrelaxation gelöst. Im Gegensatz zur stationären Permeation ist das entwickelte Programm jedoch nicht zur Simulation der instationären Permeation durch Strukturen mit Defekten geeignet; vermutlich ist die Geschwindigkeit der genutzten Algorithmen dafür nicht ausreichend.

Abbildung 4.6 zeigt die auf Grundlage der Finite-Volumen-Methode berechneten stationären Partialdruckverteilungen für die Strukturen P_1AP_2 mit gefüllten Defekten und P_1AP_2A mit gefüllten bzw. leeren Defekten. Dabei unterscheiden sich die Schichten P_1 und P_2 hinsichtlich des Permeationskoeffizienten sowie der Schichtdicke. Zu erkennen sind der

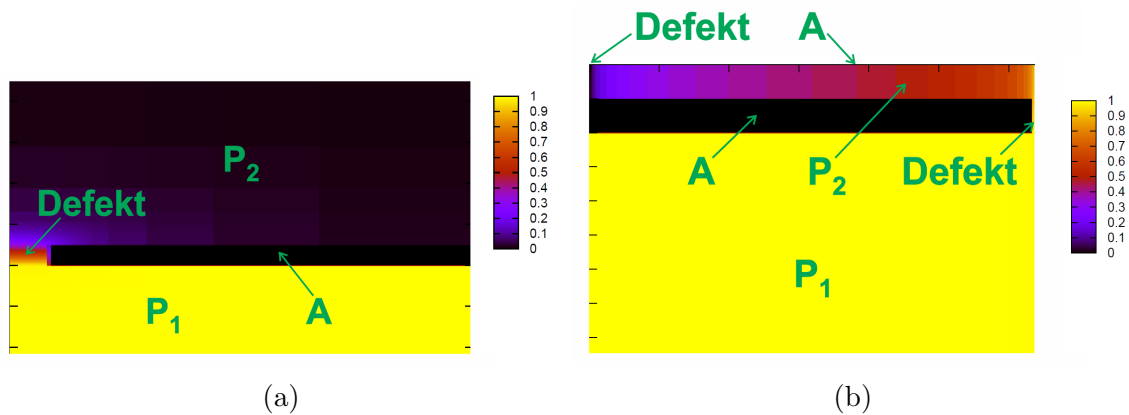


Abbildung 4.6: Stationäre Verteilung des normierten Partialdrucks p/p_0 gemäß der Farbskala innerhalb der Strukturen P_1AP_2 mit gefüllten Defekten (a) und $P_1A(gefüllte Defekte)P_2A$ (leere Defekte) (b), berechnet mit der Finite-Volumen-Methode. Die obere Schicht A in (b) ist als Randbedingung an der Oberseite der Struktur definiert und besitzt deshalb keine räumliche Ausdehnung, wie in Abschnitt 4.3, S. 112 erklärt wurde.

relativ hohe Partialdruckgradient in der Umgebung und im Inneren der Defekte (Abbildung 4.6a) bzw. der parallel zur den Schichtoberflächen gerichtete Partialdruckgradient innerhalb der ausreichend dünnen Zwischenschicht P_2 (Abbildung 4.6b). Dies ist in Übereinstimmung mit den im weiteren Verlauf der Arbeit beschriebenen, mit der Methode der finiten Elemente erzielten Ergebnissen. Die auf der Finite-Volumen-Methode basierenden Simulationen bestätigen zudem die Betrachtung der Struktur AP als Serienwiderstand (6.5) im Fall gefüllter Defekte bzw. als Parallelwiderstand (6.7) im Fall einer durchlässigen Matrix A.

5 Ergebnisse und Diskussion: Instationäre Permeation im Idealen-Laminat-Modell

Auf der Grundlage theoretischer Modelle wird die zeitabhängige Permeation durch Mehrschichtstrukturen untersucht, um daraus Aussagen über den Einfluss der Schichtdicken, Materialparameter und der Schichtreihenfolge auf die Barrierewirkung ableiten zu können. Dazu werden die Strukturen zunächst im Idealen-Laminat-Modell betrachtet (Defektstruktur I in Tabelle 1.2, S. 19). Es wird somit vorausgesetzt, dass die modellierten Schichten homogen sind und der Transport in ihnen durch effektive Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten beschrieben wird. Das Modell eignet sich deshalb für Strukturen, die entweder nur aus polymeren Schichten bestehen oder die zusätzlich dazu derartige anorganische Schichten enthalten, in denen die Permeation durch Nanodefekte dominiert wird. In letzteren Fall werden die Nanodefekte dabei zu einer anorganischen Matrix zusammengefasst.

Es wird vorausgesetzt, dass sich Sorption und Diffusion in allen Schichten durch das Henry'sche und das Fick'sche Gesetz mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten beschreiben lassen.

Das Problem der stationären Permeation ist unter diesen Bedingungen vollständig gelöst: Die Struktur lässt sich nach (2.72) als Serienschaltung der Permeationswiderstände der einzelnen Schichten betrachten.

Im Folgenden wird die instationäre Permeation durch Mehrschichtstrukturen im Idealen-Laminat-Modell systematisch untersucht. Einerseits wird dazu die Verzögerungszeit der Permeation durch die Strukturen analytisch diskutiert. Andererseits wird der zeitabhängige Fluss durch die Randflächen der Strukturen durch die Simulation der instationären Permeation mit der Methode der finiten Elemente numerisch berechnet. Aus den numerischen Ergebnissen lassen sich Verzögerungszeiten und Halbwertszeiten ableiten, die mit den Ergebnissen der analytischen Diskussion verglichen werden.

Den Schwerpunkt der Untersuchung bilden Strukturen, die aus zwei unterschiedlichen Materialien A und P aufgebaut sind. Von besonderem Interesse sind dabei die Grundstrukturen AP und APA. Unter geeigneten Voraussetzungen kann der instationäre Permeationsvorgang in der Struktur APA als quasistationär betrachtet werden; der zeitliche Verlauf von Konzentrationen und Stoffflüssen sowie der Einfluss von geometrischen und Materialparametern lässt sich dadurch näherungsweise analytisch berechnen. Die dabei erzielten Ergebnisse werden anschließend auf Strukturen alternierender Schichten APA . . . PA übertragen.

Untersucht werden zudem das Verhalten des zeitabhängigen Flusses und der Verzögerungszeit unter einer Permutation der Schichten oder einer Umverteilung der Schichtmaterialien von Mehrschichtstrukturen sowie die instationäre Permeation durch Strukturen mit reaktiven Schichtmaterialien. Im Hinblick auf die Herstellung von Mehrschichtstrukturen ist ein detailliertes Verständnis des Einflusses der Anzahl und der Reihenfolge der Schichten auf die Verzögerungszeit von großer Bedeutung: Im Idealfall lassen sich so der Aufbau der Strukturen und deren Prozessierbarkeit bei gleichbleibender Barrierewirkung deutlich vereinfachen.

5.1 Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen

5.1.1 Mehrschichtstrukturen: Zwei Schichttypen

Die Verzögerungszeit der Permeation durch Mehrschichtstrukturen $L_1L_2 \dots L_N$ im Idealen-Laminat-Modell (Abbildung 2.19, S. 79) wurde von *Ash et al.* [70] durch (2.83) in Abhängigkeit der Schichtdicken h_i , Löslichkeitskoeffizienten S_i und Diffusionskoeffizienten D_i der Schichten L_i angegeben.

Die Beziehung wird nun auf den Fall spezialisiert, in dem die Struktur $L_1L_2 \dots L_N$ aus nur zwei Schichttypen A und P aufgebaut ist, die darin jeweils mit der Anzahl N_A bzw. N_P auftreten; dabei gilt $N = N_A + N_P$. Die beiden Schichttypen werden durch die Schichtdicken h_A und h_P , die Löslichkeitskoeffizienten S_A und S_P und die Diffusionskoeffizienten D_A und D_P charakterisiert.

Die den Schichten mit den Indizes $i, j, k = 1, \dots, N$ entsprechenden Parameter auf der rechten Seite von (2.83) sollen nun durch die Parameter für die Schichttypen A und P ersetzt werden. Für $X, Y, Z \in \{A, P\}$ werden dazu die Anzahlen N_{XYZ} definiert, mit denen die Tripel XYZ nicht notwendig nebeneinander liegender Schichten in dieser Reihenfolge in $L_1L_2 \dots L_N$ auftreten. Beispielsweise bezeichnet N_{APA} die Anzahl der Möglichkeiten, ein Tripel APA aus der Struktur $L_1L_2 \dots L_N$ so auszuwählen, dass $L_i = A$; $L_j = P$ und $L_k = A$ mit $i < j < k$ gilt.

Mit kombinatorischen Überlegungen lassen sich die Summen in (2.83) unter dieser Voraussetzung vereinfachen. Dazu werden die Anzahlen, mit denen die einzelnen Paare und Tripel von Schichttypen wie AP oder AAP in den Summen auftreten, durch N_A , N_P , N_{APA} und N_{PAP} ausgedrückt. Dabei ergibt sich zunächst

$$\sum_{i=1}^N \frac{h_i}{D_i S_i} = \frac{N_A h_A}{D_A S_A} + \frac{N_P h_P}{D_P S_P}; \quad (5.1)$$

$$\sum_{i=1}^N \frac{h_i^3}{6D_i^2 S_i} = \frac{N_A h_A^3}{6D_A^2 S_A} + \frac{N_P h_P^3}{6D_P^2 S_P}; \quad (5.2)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{h_i^2 h_j}{2D_i D_j S_j} + \frac{h_i h_j^2}{2D_i D_j S_i} \right) = \\ = \frac{N_A (N_A - 1) h_A^3}{2D_A^2 S_A} + \frac{N_P (N_P - 1) h_P^3}{2D_P^2 S_P} + \frac{N_A N_P h_A h_P}{2D_A D_P} \left(\frac{h_A}{S_P} + \frac{h_P}{S_A} \right); \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \sum_{k=j+1}^N \frac{h_i h_j h_k S_j}{D_i D_k S_i S_k} = \\ = \frac{N_A! h_A^3}{6(N_A - 3)! D_A^2 S_A} + \frac{N_P! h_P^3}{6(N_P - 3)! D_P^2 S_P} + (N_{AAP} + N_{PAA}) \frac{h_A^2 h_P}{D_A D_P S_P} + \\ + (N_{APP} + N_{PPA}) \frac{h_A h_P^2}{D_A D_P S_A} + N_{APA} \frac{h_A^2 h_P S_P}{D_A^2 S_A^2} + N_{PAP} \frac{h_A h_P^2 S_A}{D_P^2 S_P^2}. \end{aligned} \quad (5.4)$$

In der letzten Gleichung kann $N_{AAP} + N_{PAA}$ durch N_A , N_P und N_{APA} ausgedrückt werden: Die durch $N_{AAP} + N_{APA} + N_{PAA}$ gegebene Anzahl der Möglichkeiten, zwei Schichten A und eine Schicht P aus der Struktur $L_1 L_2 \dots L_N$ ohne Berücksichtigung ihrer Reihenfolge auszuwählen, ist gleich $N_A (N_A - 1) N_P / 2$. Daraus ergibt sich $N_{AAP} + N_{PAA} = N_A (N_A - 1) N_P / 2 - N_{APA}$. Eine analoge Aussage gilt für $N_{APP} + N_{PPA}$. Einsetzen der Ausdrücke in (2.83) ergibt

$$\begin{aligned} \vartheta = \frac{1}{\frac{N_A h_A}{D_A S_A} + \frac{N_P h_P}{D_P S_P}} \left(\frac{N_A^3 h_A^3}{6D_A^2 S_A} + \frac{N_P^3 h_P^3}{6D_P^2 S_P} + \frac{N_A N_P h_A h_P}{2D_A D_P} \left(\frac{N_A h_A}{S_P} + \frac{h_P h_P}{S_A} \right) \right. \\ \left. + \frac{N_{APA} h_A^2 h_P}{D_A} \left(\frac{S_P}{D_A S_A^2} - \frac{1}{D_P S_P} \right) + \frac{N_{PAP} h_A h_P^2}{D_P} \left(\frac{S_A}{D_P S_P^2} - \frac{1}{D_A S_A} \right) \right). \end{aligned} \quad (5.5)$$

Zur Vereinfachung dieses Ausdrucks werden die Schichtdicken und Materialparameter auf die entsprechenden Parameter des Schichttyps A normiert: $\tilde{h} = h_P / h_A$; $\tilde{S} = S_P / S_A$; $\tilde{D} = D_P / D_A$. Indem h_P , S_P und D_P durch die entsprechenden Parameter des Schichttyps A und die normierten Parameter ersetzt werden, erhält man

$$\vartheta = \frac{h_A^2 \left(\frac{N_A^3 \tilde{D} \tilde{S}}{6} + \frac{N_P^3 \tilde{h}^3}{6 \tilde{D}} + \frac{N_A^2 N_P \tilde{h}}{2} + \frac{N_A N_P^2 \tilde{h}^2 \tilde{S}}{2} + \tilde{h} \left(\tilde{D} \tilde{S}^2 - 1 \right) \left(N_{\text{APA}} - N_{\text{PAP}} \frac{\tilde{h}}{\tilde{D} \tilde{S}} \right) \right)}{D_A \left(N_A \tilde{D} \tilde{S} + N_P \tilde{h} \right)}. \quad (5.6)$$

Dies zeigt, dass die Verzögerungszeit der Struktur proportional zu h_A^2/D_A und unabhängig von S_A ist, wenn die normierten Schichtparameter \tilde{h} , \tilde{S} und \tilde{D} konstant gehalten werden. Das gleiche Verhalten ergibt sich aus (2.77) für die Verzögerungszeit einer einzelnen Schicht A. Für allgemeinere Strukturen folgt diese Aussage auch aus der Beziehung (4.10), nach welcher der Übergang zu normierten Parametern einer Skalierung der Zeit mit dem Faktor D_A/h_A^2 entspricht.

Die normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A/h_A^2$ der Struktur hängt somit nur von den normierten Schichtparametern \tilde{h} , \tilde{S} und \tilde{D} sowie von N_A , N_P , N_{APA} und N_{PAP} ab. Bei fest gewählten Schichtanzahlen N_A und N_P wird deshalb die Schichtreihenfolge im Hinblick auf die Verzögerungszeit durch N_{APA} und N_{PAP} vollständig charakterisiert. Die Anzahl der Einflussparameter wurde somit im Vergleich zur allgemeingültigen Beziehung (2.83), die von *Ash et al.* [70] abgeleitet wurde, deutlich verringert.

Der Einfluss der normierten Schichtparameter sowie der Reihenfolge der Schichten auf die Verzögerungszeit wird in den folgenden Abschnitten diskutiert. Zunächst wird (5.6) für vier spezielle Typen von Mehrschichtstrukturen ausgewertet, indem die entsprechenden Anzahlen N_{APA} und N_{PAP} mit elementarer Kombinatorik berechnet werden. Zu den betrachteten Strukturen zählen einerseits Strukturen alternierender Schichten, die zum Aufbau von Hochbarrierefolien bevorzugt eingesetzt werden. Andererseits werden zum Vergleich Strukturen betrachtet, die theoretisch naheliegend sind.

Die Struktur AA...APP...P (Abbildung 5.1a), die aus A- und P-Schichten der Anzahl N_A bzw. N_P besteht, enthält keine geordneten Tripel APA oder PAP nicht notwendig nebeneinander liegender Schichten. Es gilt somit $N_{\text{APA}} = 0$ und $N_{\text{PAP}} = 0$. Die Struktur PP...PAA...A wird im Folgenden nicht speziell betrachtet, da die Verzögerungszeit invariant unter der Umkehrung der Schichtreihenfolge ist.

Die Anzahl der Schichttripel APA in der Struktur AA...APP...PAA...A (Abbildung 5.1b) ist gegeben durch $N_{\text{APA}} = N_A^2 N_P / 4$, wenn N_A gerade ist und sich auf beiden Seiten von PP...P jeweils A-Schichten der Anzahl $N_A/2$ befinden. Ist N_A ungerade, und ist die Anzahl der A-Schichten auf beiden Seiten gegeben durch $(N_A + 1)/2$ bzw. $(N_A - 1)/2$, so ist $N_{\text{APA}} = (N_A^2 - 1) N_P / 4$. Die Anzahl der PAP-Tripel ist jeweils gleich $N_{\text{PAP}} = 0$. Entsprechend erhält man N_{APA} und N_{PAP} für PP...PAA...APP...P (Abbildung 5.1c).

Für die Struktur APAP ... AP (Abbildung 5.1d) oder PAPA ... PA alternierender Schichten mit $N_A = N_P$ ergibt sich

$$N_{APA} = N_{PAP} = N_A (N_A^2 - 1) / 6, \quad (5.7)$$

wie in Anhang B, S. XXXI ff. gezeigt wird.

Für die normierten Verzögerungszeiten der Strukturen erhält man daraus

$$\begin{aligned} & \vartheta_{AA\dots APP\dots P} D_A/h_A^2 = \\ & = \left(N_A \tilde{D}\tilde{S} + N_P \tilde{h} \right)^{-1} \left(\frac{N_A^3 \tilde{D}\tilde{S}}{6} + \frac{N_P^3 \tilde{h}^3}{6\tilde{D}} + \frac{N_A^2 N_P \tilde{h}}{2} + \frac{N_A N_P^2 \tilde{h}^2 \tilde{S}}{2} \right); \end{aligned} \quad (5.8)$$

$$\begin{aligned} & \vartheta_{AA\dots APP\dots PAA\dots A} D_A/h_A^2 = \\ & = \begin{cases} \left(N_A \tilde{D}\tilde{S} + N_P \tilde{h} \right)^{-1} \left(\frac{N_A^3 \tilde{D}\tilde{S}}{6} + \frac{N_P^3 \tilde{h}^3}{6\tilde{D}} + \frac{N_A^2 N_P \tilde{h} (\tilde{D}\tilde{S}^2 + 1)}{4} + \frac{N_A N_P^2 \tilde{h}^2 \tilde{S}}{2} \right) & \text{für gerades } N_A \\ \left(N_A \tilde{D}\tilde{S} + N_P \tilde{h} \right)^{-1} \left(\frac{N_A^3 \tilde{D}\tilde{S}}{6} + \frac{N_P^3 \tilde{h}^3}{6\tilde{D}} + \frac{N_A^2 N_P \tilde{h} (\tilde{D}\tilde{S}^2 + 1)}{4} + \frac{N_A N_P^2 \tilde{h}^2 \tilde{S}}{2} + \right. \\ \left. + \frac{N_P \tilde{h} (1 - \tilde{D}\tilde{S}^2)}{4} \right) & \text{für ungerades } N_A; \end{cases} \end{aligned} \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} & \vartheta_{PP\dots PAA\dots APP\dots P} D_A/h_A^2 = \\ & = \begin{cases} \left(N_A \tilde{D}\tilde{S} + N_P \tilde{h} \right)^{-1} \left(\frac{N_A^3 \tilde{D}\tilde{S}}{6} + \frac{N_P^3 \tilde{h}^3}{6\tilde{D}} + \frac{N_A^2 N_P \tilde{h}}{2} + \frac{N_A N_P^2 \tilde{h}^2 (\tilde{D}\tilde{S}^2 + 1)}{4\tilde{D}\tilde{S}} \right) & \text{für gerades } N_P \\ \left(N_A \tilde{D}\tilde{S} + N_P \tilde{h} \right)^{-1} \left(\frac{N_A^3 \tilde{D}\tilde{S}}{6} + \frac{N_P^3 \tilde{h}^3}{6\tilde{D}} + \frac{N_A^2 N_P \tilde{h}}{2} + \frac{N_A N_P^2 \tilde{h}^2 (\tilde{D}\tilde{S}^2 + 1)}{4\tilde{D}\tilde{S}} + \right. \\ \left. + \frac{N_A \tilde{h}^2 (\tilde{D}\tilde{S}^2 - 1)}{4\tilde{D}\tilde{S}} \right) & \text{für ungerades } N_P; \end{cases} \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} & \vartheta_{APAP\dots AP} D_A/h_A^2 = \\ & = \left(\tilde{D}\tilde{S} + \tilde{h} \right)^{-1} \left(N_A^2 \left(\frac{\tilde{D}\tilde{S}}{6} + \frac{\tilde{h}^3}{6\tilde{D}} + \frac{\tilde{h}}{2} + \frac{\tilde{h}^2 \tilde{S}}{2} \right) + \frac{N_A^2 - 1}{6} \tilde{h} (\tilde{D}\tilde{S}^2 - 1) \left(1 - \frac{\tilde{h}}{\tilde{D}\tilde{S}} \right) \right) \\ & \text{für } N_A = N_P. \end{aligned} \quad (5.11)$$

Die so hergeleitete Beziehung für die Verzögerungszeit der Struktur APAP...AP alternierender Schichten ist zu derjenigen äquivalent, die von *Ash et al.* [69] angegeben wurde.

Unter der Voraussetzung $N_A = N_P \gg 1$ lassen sich die Ausdrücke aufgrund der Näherung $N_A^2 - 1 \approx N_A^2$ vereinfachen. Für die betrachteten Strukturen sind dann N_{APA} und N_{PAP} jeweils proportional zu N_A^3 und die Verzögerungszeiten somit proportional zu $(N_A h_A)^2 / D_A$. Dies ist in Übereinstimmung mit dem Ergebnis von *Graff et al.* [64], nach dem die Verzögerungszeit der Struktur PAP...AP alternierender Schichten schneller als linear mit der Anzahl der AP-Paare ansteigt. Durch Vergrößerung der Anzahl alternierender Schichten lassen sich somit theoretisch beliebig lange Verzögerungszeiten erzielen.

5.1.2 Einfluss der normierten Schichtparameter

Untersucht wird nun der Einfluss der normierten Parameter \tilde{h} , \tilde{D} und \tilde{S} auf die normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A / h_A^2$ von Strukturen im Idealen-Laminat-Modell, die aus zwei unterschiedlichen Materialien bestehen. Aufgrund der komplexen Beziehung (5.6) wird der Schwerpunkt der Diskussion einerseits auf die Grundstrukturen AP und APA gelegt. Für allgemeine Mehrschichtstrukturen wird andererseits das Verhalten der Verzögerungszeit in den Grenzfällen \tilde{h} oder \tilde{D} oder $\tilde{S} \ll 1$ oder $\gg 1$ diskutiert.

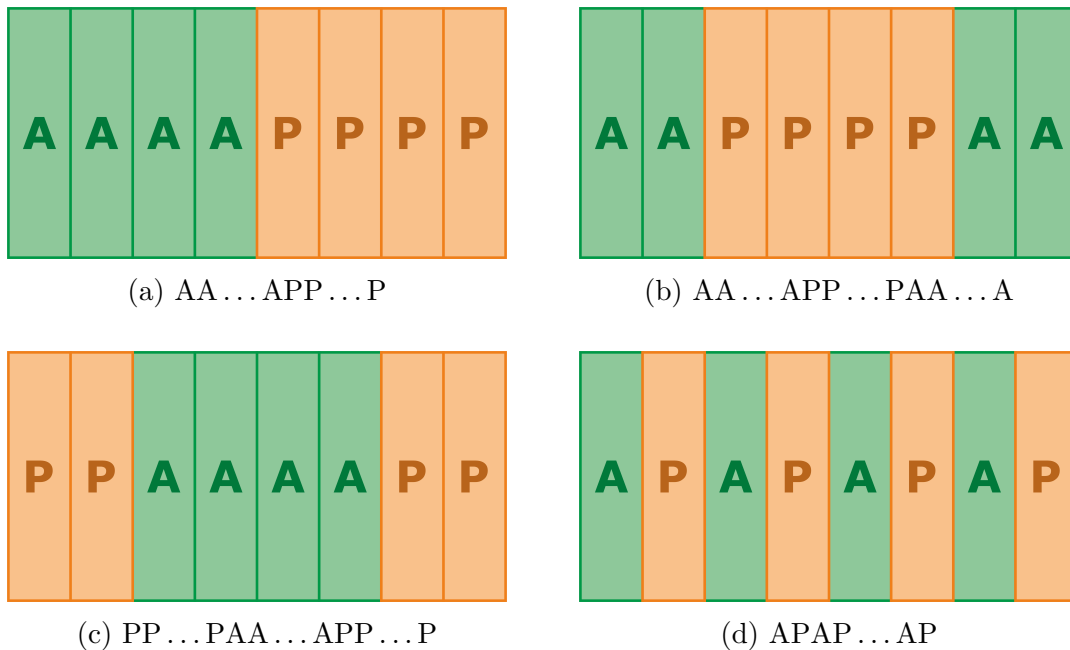


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung spezieller Mehrschichtstrukturen, die aus den Schichttypen A und P aufgebaut sind, am Beispiel $N_A = N_P = 4$

Das Verhalten der normierten Verzögerungszeit in Abhängigkeit der normierten Parameter wird mit dem Verhalten des normierten Permeationswiderstandes $\rho D_A S_A / h_A$ verglichen. Für eine Struktur, die aus N_A Schichten A und N_P Schichten P besteht, ist

$$\rho = N_A h_A / (D_A S_A) + N_P h_P / (D_P S_P) \quad (5.12)$$

nach (2.72) und somit

$$\rho D_A S_A / h_A = N_A + N_P \tilde{h} / (\tilde{D} \tilde{S}). \quad (5.13)$$

Der Permeationswiderstand wird deshalb in den Grenzfällen $h_P \ll h_A$; $D_P \gg D_A$; $S_P \gg S_A$ durch die Schichten A, in den umgekehrten Grenzfällen durch die Schichten P dominiert.

In den Abbildungen 5.2a und 5.2b sind die normierte Verzögerungszeit (durchgezogene Kurve) und der normierte Permeationswiderstand (gepunktete Kurve) der Strukturen AP bzw. APA in Abhängigkeit der normierten Schichtdicke $\tilde{h} = h_P / h_A$ aufgetragen. Die Ergebnisse sind für vier Kombinationen der Parameter $\tilde{D} = D_P / D_A$ und $\tilde{S} = S_P / S_A$ dargestellt.

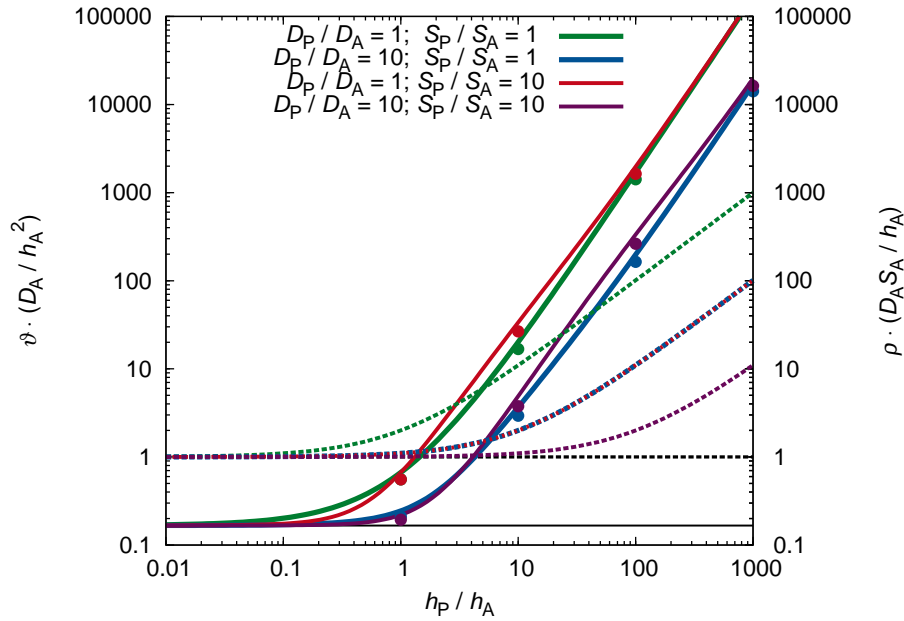
In den Diagrammen für AP und APA ist der streng monotone Anstieg der normierten Verzögerungszeit mit zunehmender normierter Schichtdicke \tilde{h} zu erkennen. Bestätigen lässt sich dies durch Diskussion der Ableitung: Für Strukturen, die aus zwei Materialien aufgebaut sind, ist diese gegeben durch

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta}{\partial \tilde{h}} = & \frac{h_A^2}{D_A (N_A \tilde{D} \tilde{S} + N_P \tilde{h})^2} \left(N_P \left(\frac{N_A^3 \tilde{D} \tilde{S}}{3} + \frac{N_P^3 \tilde{h}^3}{3 \tilde{D}} + N_A^2 N_P \tilde{h} \tilde{D} \tilde{S}^2 + N_A N_P^2 \tilde{h}^2 \tilde{S} \right) \right. \\ & \left. + \left(N_A N_{\text{APA}} \tilde{D} \tilde{S} - N_{\text{PAP}} \tilde{h} \left(2N_A + \frac{N_P \tilde{h}}{\tilde{D} \tilde{S}} \right) \right) (\tilde{D} \tilde{S}^2 - 1) \right). \end{aligned} \quad (5.14)$$

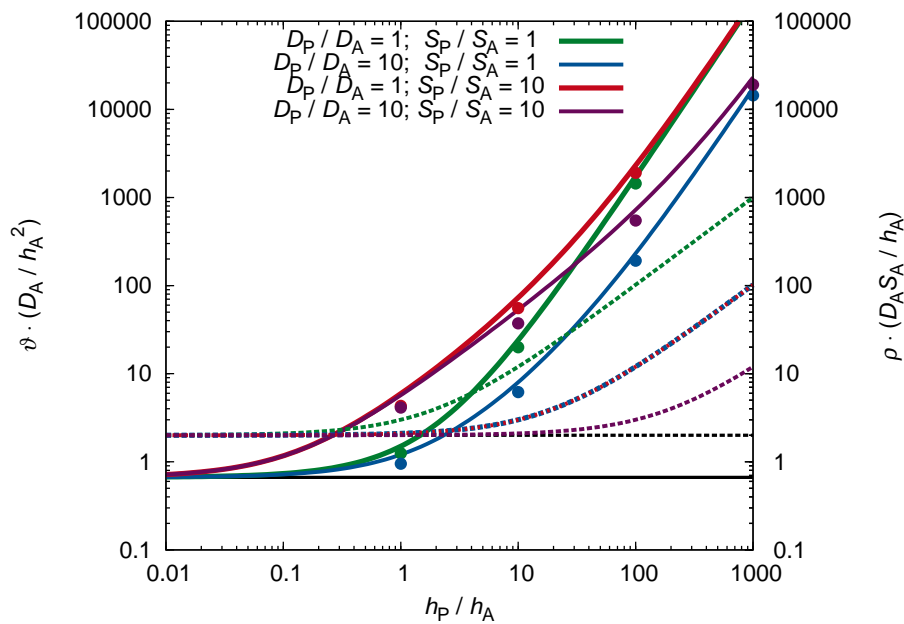
Für Strukturen mit $N_{\text{APA}} = N_{\text{PAP}} = 0$, wie dies für AP gilt, ist die Ableitung stets größer als Null und $\vartheta D_A / h_A^2$ steigt somit streng monoton mit \tilde{h} . Dieses Ergebnis erhält man aber auch für die Struktur APA, wie man durch Einsetzen von $N_A = 2$; $N_P = 1$; $N_{\text{APA}} = 1$ und $N_{\text{PAP}} = 0$ erkennt¹.

Im Gegensatz zur einzelnen Schicht der Dicke h , deren Verzögerungszeit nach (2.77) proportional zu h^2 ist, hängt der Verlauf von $\vartheta D_A / h_A^2$ als Funktion von \tilde{h} für Mehrschichtstrukturen deshalb von N_{APA} und N_{PAP} , und somit von der Schichtreihenfolge, sowie von den Parametern \tilde{D} und \tilde{S} ab.

¹Für welche Strukturen tatsächlich ein negatives Vorzeichen der Ableitung auftreten kann, wurde in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.



(a) AP



(b) APA

Abbildung 5.2: Normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A / h_A^2$ (durchgezogene Kurve) und normierter Permeationswiderstand $\rho D_A S_A / h_A$ (gepunktete Kurve) von AP und APA in Abhängigkeit von h_P / h_A . Die eingezeichneten Punkte entsprechen den für ausgewählte Parameter numerisch berechneten Halbwertszeiten (Beschreibung in Abschnitt 5.2.1, S. 152 f. und 5.2.2, S. 158 ff.). Die Kurven für den Permeationwiderstand zu $D_P / D_A = 10; S_P / S_A = 1$ und $D_P / D_A = 1; S_P / S_A = 10$ liegen aufeinander.

Überschaubar ist der Einfluss von \tilde{h} auf die Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen in den Grenzfällen; durch Diskussion von (5.6) ergibt sich:

$$\vartheta \approx \frac{(N_A h_A)^2}{6D_A} \text{ für } h_P \ll h_A; \quad (5.15)$$

$$\vartheta \approx \frac{(N_P h_P)^2}{6D_P} \text{ für } h_P \gg h_A. \quad (5.16)$$

Im ersten Fall ist $\vartheta D_A/h_A^2$ somit unabhängig von h_P/h_A , im zweiten Fall proportional zu $(h_P/h_A)^2$.

Ähnlich wie der Permeationswiderstand wird deshalb auch die Verzögerungszeit in den Grenzfällen $h_P \ll h_A$ und $h_P \gg h_A$ durch die A- bzw. P-Schicht(en) dominiert. Die Struktur kann dann als Serienschaltung von N_A Schichten A bzw. N_P Schichten P oder auch als eine einzelne A-Schicht der Länge $N_A h_A$ bzw. eine einzelne P-Schicht der Länge $N_P h_P$ betrachtet werden. Die Verzögerungszeit in den Grenzfällen ergibt sich somit direkt aus (2.77).

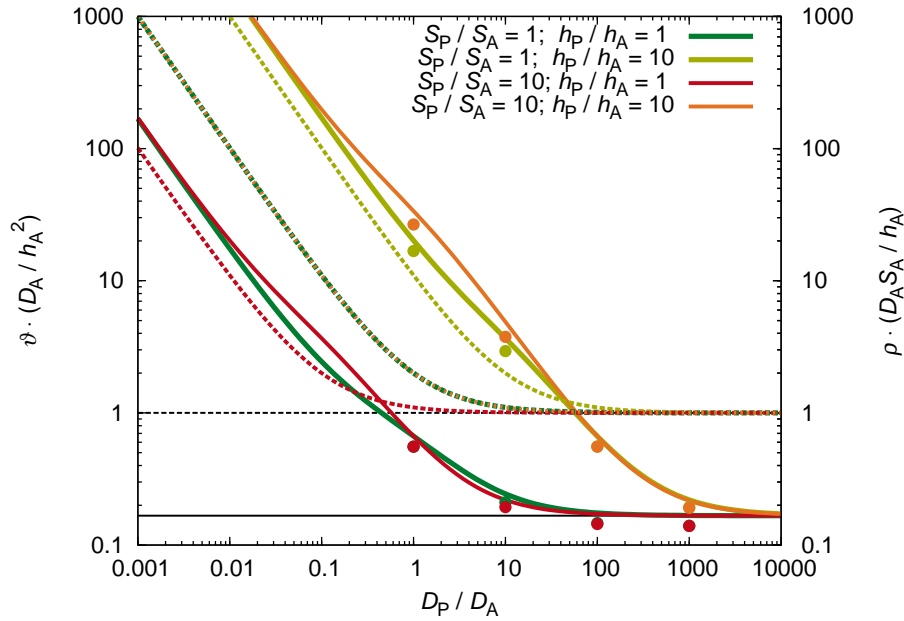
Da sich die Mehrschichtstruktur in den beiden Grenzfällen wie eine Struktur verhält, die aus einem einzigen Material besteht, ist ihre Verzögerungszeit dann wie für eine Einzelschicht unabhängig von den Löslichkeitskoeffizienten. Die unterschiedlichen S_P/S_A -Verhältnissen entsprechenden Kurven, die $\vartheta D_A/h_A^2$ als Funktion von \tilde{h} zeigen, liegen deshalb in den Grenzfällen aufeinander.

Entsprechend dazu lässt sich der Einfluss des normierten Diffusionskoeffizienten $\tilde{D} = D_P/D_A$ auf die Verzögerungszeit diskutieren. In den Abbildungen 5.3a und 5.3b sind die Ergebnisse für die Strukturen AP und APA dargestellt.

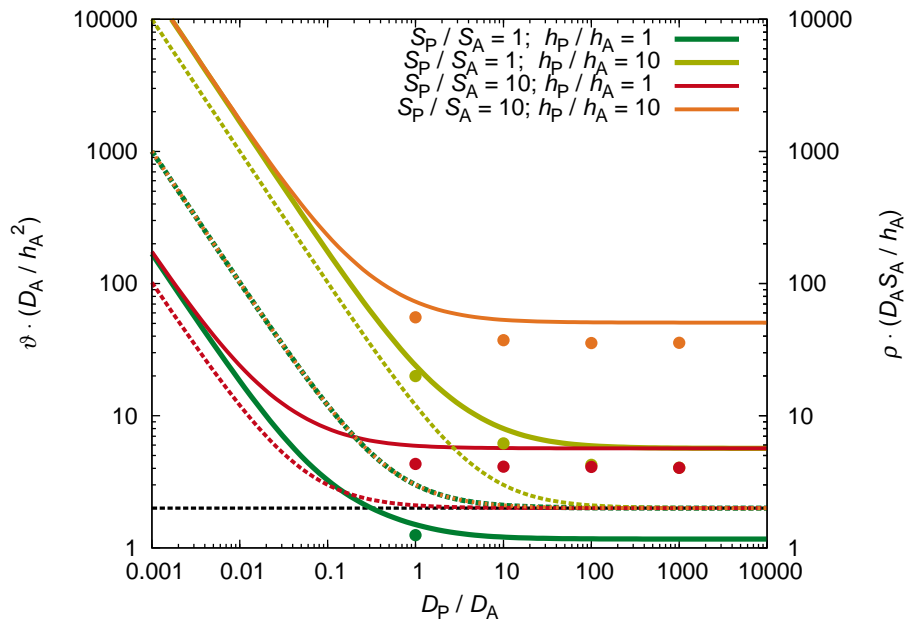
Die Ableitung

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta}{\partial \tilde{D}} = & \frac{h_A^2 \tilde{h}}{D_A (N_A \tilde{D} \tilde{S} + N_P \tilde{h})^2} \left(- \left(\frac{N_A^3 N_P \tilde{S}}{3} + \frac{N_A^2 N_P^2 \tilde{h} \tilde{S}^2}{2} + \frac{N_A N_P^3 \tilde{h}^2 \tilde{S}}{3 \tilde{D}} + \frac{N_P^4 \tilde{h}^3}{6 \tilde{D}^2} \right) \right. \\ & \left. + N_{APA} \tilde{S} (N_A + N_P \tilde{h} \tilde{S}) + N_{PAP} \tilde{h} \left(N_A \left(\tilde{S}^2 - \frac{2}{\tilde{D}} \right) - \frac{N_P \tilde{h}^2}{\tilde{D}^2 \tilde{S}} \right) \right) \end{aligned} \quad (5.17)$$

ist für Strukturen mit $N_{APA} = N_{PAP} = 0$, wie dies für AP gilt, sowie für die Struktur APA stets kleiner als Null und die normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A/h_A^2$ ist hierfür somit eine streng monoton fallende Funktion von \tilde{D} . Für die Struktur PAP...AP alternierender Schichten wurde ein entsprechendes Ergebnis von *Graff et al.* [64] gefunden.



(a) AP



(b) APA

Abbildung 5.3: Normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A / h_A^2$ (durchgezogene Kurve) und normierter Permeationswiderstand $\rho D_A S_A / h_A$ (gepunktete Kurve) von AP und APA in Abhängigkeit von D_P / D_A . Die eingezeichneten Punkte entsprechen den für ausgewählte Parameter numerisch berechneten Halbwertszeiten (Beschreibung in Abschnitt 5.2.1, S. 152 f. und 5.2.2, S. 158 ff.). Die Kurven für den Permeationwiderstand zu $S_P / S_A = 1; h_P / h_A = 1$ und $S_P / S_A = 10; h_P / h_A = 10$ liegen aufeinander.

In den Grenzfällen $D_P \ll D_A$ und $D_P \gg D_A$ erhält man für die Verzögerungszeit einer beliebigen Struktur:

$$\vartheta \approx \frac{(N_P h_P)^2}{6D_P} + \frac{N_{\text{PAP}} h_A h_P S_A}{N_P D_P S_P} \quad \text{für } D_P \ll D_A; \quad (5.18)$$

$$\vartheta \approx \frac{(N_A h_A)^2}{6D_A} + \frac{N_{\text{APA}} h_A h_P S_P}{N_A D_A S_A} \quad \text{für } D_P \gg D_A. \quad (5.19)$$

In beiden Grenzfällen hängt die Verzögerungszeit von N_{PAP} bzw. N_{APA} und somit von der Reihenfolge der Schichten ab. Nur für $N_{\text{PAP}} = 0$ bzw. $N_{\text{APA}} = 0$ ergibt sich für die Verzögerungszeit der Ausdruck $(N_P h_P)^2 / (6D_P)$ oder $(N_A h_A)^2 / (6D_A)$ der nur aus P- bzw. A-Schichten bestehenden Struktur; andernfalls ist die Verzögerungszeit größer als dieser Wert.

Tendenziell zeigt die normierte Verzögerungszeit der Strukturen AP und APA in Abhängigkeit von h_P/h_A bzw. von D_P/D_A den gleichen Verlauf wie der normierte Permeationswiderstand. Im Gegensatz dazu steht die Abhängigkeit der beiden Größen vom normierten Löslichkeitskoeffizienten $\tilde{S} = S_P/S_A$, die in Abbildung 5.4a für die Struktur AP und in Abbildung 5.4b für APA dargestellt ist.

Während der normierte Widerstand mit steigendem S_P/S_A vom Wert Unendlich bis zu einem endlichen Grenzwert abnimmt, ergibt sich für die normierte Verzögerungszeit der Struktur AP sowohl für $S_P/S_A \rightarrow 0$ als auch für $S_P/S_A \rightarrow \infty$ jeweils ein endlicher Grenzwert. Für die normierte Verzögerungszeit der Struktur APA ergibt sich hingegen für $S_P/S_A \rightarrow \infty$ ein unendlicher Grenzwert.

Allgemein ergibt sich für die Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen folgende asymptotische Abhängigkeit von S_P/S_A :

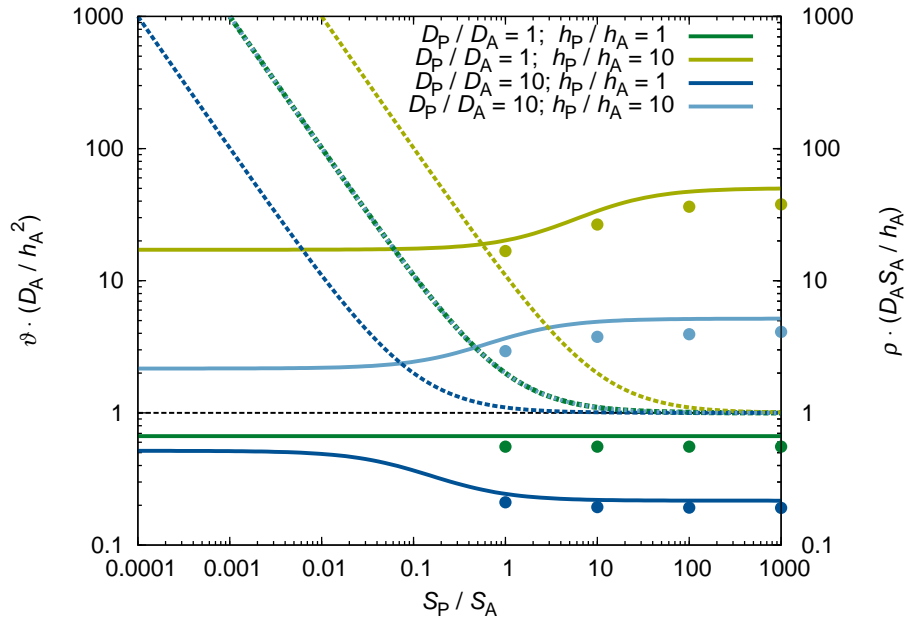
$$\vartheta \approx \frac{(N_P h_P)^2}{6D_P} + \frac{h_A^2}{D_A} \left(\frac{N_A^2}{2} - \frac{N_{\text{APA}}}{N_P} \right) \quad \text{für } S_P \ll S_A; N_{\text{PAP}} = 0; \quad (5.20)$$

$$\vartheta \approx \frac{N_{\text{PAP}} h_P h_A S_A}{N_P D_P S_P} \quad \text{für } S_P \ll S_A; N_{\text{PAP}} \geq 1; \quad (5.21)$$

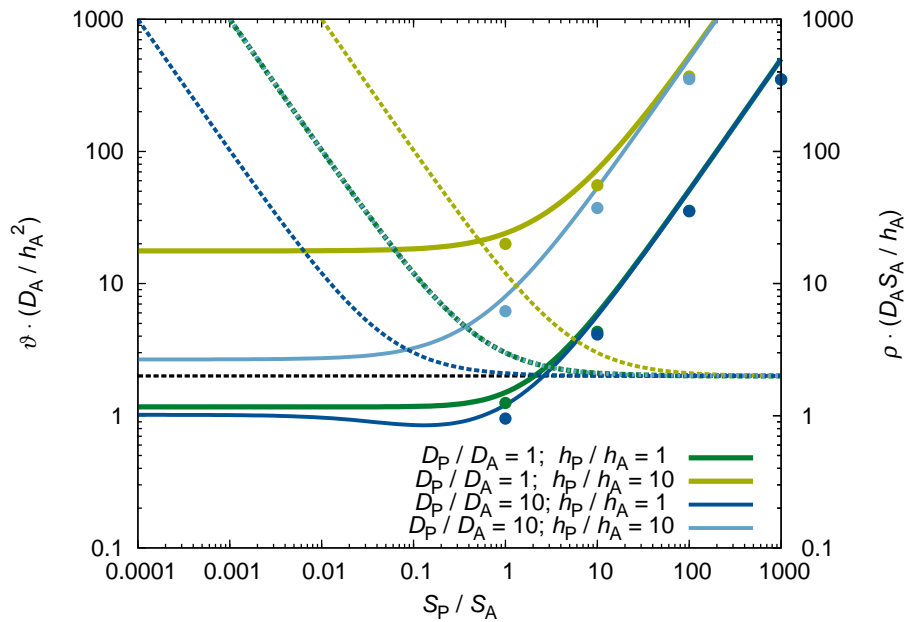
$$\vartheta \approx \frac{(N_A h_A)^2}{6D_A} + \frac{h_P^2}{D_P} \left(\frac{N_P^2}{2} - \frac{N_{\text{PAP}}}{N_A} \right) \quad \text{für } S_P \gg S_A; N_{\text{APA}} = 0; \quad (5.22)$$

$$\vartheta \approx \frac{N_{\text{APA}} h_A h_P S_P}{N_A D_A S_A} \quad \text{für } S_P \gg S_A; N_{\text{APA}} \geq 1. \quad (5.23)$$

Dies zeigt, dass die normierte Verzögerungszeit für $S_P/S_A \rightarrow \infty$ genau dann gegen Unendlich geht, wenn $N_{\text{APA}} \geq 1$ ist. Unter dieser Voraussetzung lässt sich die Verzögerungszeit durch Vergrößerung des Verhältnisses S_P/S_A somit signifikant verlängern. Aus der theoretischen



(a) AP



(b) APA

Abbildung 5.4: Normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A / h_A^2$ (durchgezogene Kurve) und normierter Permeationswiderstand $\rho D_A S_A / h_A$ (gepunktete Kurve) von AP und APA in Abhängigkeit von S_P / S_A . Die eingezeichneten Punkte entsprechen den numerisch berechneten Halbwertszeiten (Beschreibung in Abschnitt 5.2.1, S. 152 f. und 5.2.2, S. 158 ff.). Die Kurven für den Permeationswiderstand zu $D_P / D_A = 1; h_P / h_A = 1$ und $D_P / D_A = 10; h_P / h_A = 10$ liegen aufeinander.

Überlegung folgt nun, dass sich der zeitliche Anstieg der Permeationsrate in Strukturen alternierender Schichten durch den Einsatz polymerer Zwischenschichten mit einem im Vergleich zu den anorganischen Schichten deutlich höheren Löslichkeitskoeffizienten gegenüber der permeierenden Substanz verzögern lässt.

Durch die dargestellten Abhängigkeiten werden die von *Ash et al.* [70] für die Struktur APA und von *Graff et al.* [64] für die Struktur PAP...AP alternierender Schichten gefundenen, entsprechenden Ergebnisse auf beliebige Strukturen mit $N_{\text{APA}} \geq 1$ verallgemeinert.

Der Verlauf der normierten Verzögerungszeit als Funktion von $S_{\text{P}}/S_{\text{A}}$ ergibt sich aus der Ableitung

$$\begin{aligned} \frac{\partial \vartheta}{\partial \tilde{S}} = \frac{h_{\text{A}}^2 \tilde{h}}{D_{\text{A}} (N_{\text{A}} \tilde{D} \tilde{S} + N_{\text{P}} \tilde{h})^2} & \left(\frac{N_{\text{A}} N_{\text{P}} (N_{\text{P}}^2 \tilde{h}^2 - N_{\text{A}}^2 \tilde{D})}{3} + N_{\text{APA}} \tilde{D} (N_{\text{A}} (\tilde{D} \tilde{S}^2 + 1) + 2 N_{\text{P}} \tilde{h} \tilde{S}) \right. \\ & \left. - N_{\text{PAP}} \tilde{h} \left(\frac{2 N_{\text{A}}}{\tilde{S}} + N_{\text{P}} \tilde{h} \left(\frac{1}{\tilde{D} \tilde{S}^2} + 1 \right) \right) \right). \end{aligned} \quad (5.24)$$

Für die Struktur AP besitzt die Ableitung positives oder negatives Vorzeichen, wenn $\tilde{h}^2 > \tilde{D}$ bzw. $\tilde{h}^2 < \tilde{D}$ ist, in Übereinstimmung mit den in Abbildung 5.4a dargestellten Kurven. Für die Struktur APA besitzt die Ableitung für $\tilde{h}^2 > \tilde{D}$ ebenfalls positives Vorzeichen, während sie für $\tilde{h}^2 < \tilde{D}$ das Vorzeichen wechselt und die Kurve deshalb ein Minimum besitzt.

Die Diskussion zeigt, dass der Verlauf der normierten Verzögerungszeit in Abhängigkeit von $S_{\text{P}}/S_{\text{A}}$ entscheidend von N_{APA} und N_{PAP} und somit von der Reihenfolge der Schichten abhängt.

Im Hinblick auf eine gute Barrierewirkung werden Strukturen bevorzugt, für die sich, neben einer niedrigen stationären Durchlässigkeit, eine möglichst lange Verzögerungszeit ergibt. Die Diskussion zeigt nun, dass die Verzögerungszeit durch Vergrößerung der Schichtanzahlen oder Schichtdicken oder durch Verringerung der Diffusionskoeffizienten der Materialien theoretisch beliebig verlängert werden kann. Falls die Materialien vergleichbare Löslichkeitskoeffizienten besitzen, erfordert dies jedoch Strukturen, die große Materialmengen oder optimierte Materialien mit einer hohen intrinsischen Barrierewirkung enthalten. Ein sinnvollerer Ansatz ist deshalb die Kombination von Materialien mit sehr unterschiedlichen Löslichkeitskoeffizienten. Befindet sich das Polymer zwischen anorganischen Schichten, die im Vergleich dazu einen deutlich niedrigeren Löslichkeitskoeffizienten besitzen, so lassen sich ebenfalls lange Verzögerungszeiten erzielen, die sich durch Vergrößerung der Schichtdicken weiter verlängern lassen.

Umsetzen lässt sich dieses Konzept in der Modellstruktur APA, welche den Strukturtypen 3-9 der Tabelle 1.1, S. 15 entspricht, sowie in Strukturen alternierender Schichten (Strukturtyp 11-18).

5.1.3 Einfluss der Reihenfolge der Schichten

Bei konstant gehaltenen Schichtanzahlen N_A und N_P wird der Einfluss der Schichtreihenfolge auf die Verzögerungszeit durch N_{APA} und N_{PAP} und somit durch den letzten Summanden im Zähler auf der rechten Seite von (5.6) bestimmt.

Für $(D_P/D_A)(S_P/S_A)^2 = 1$ verschwindet der letzte Summand und die Verzögerungszeit ist dann unabhängig von N_{APA} und N_{PAP} . Im Fall $(D_P/D_A)(S_P/S_A)^2 > 1$ liefert hingegen jedes APA-Tripel der Struktur einen positiven additiven Beitrag $h_A^2 \tilde{h} (\tilde{D}\tilde{S}^2 - 1) \cdot \left(D_A (N_A \tilde{D}\tilde{S} + N_P \tilde{h}) \right)^{-1}$ zur Verzögerungszeit. Für $(D_P/D_A)(S_P/S_A)^2 < 1$ ist der Beitrag negativ. Entsprechende, mit dem Faktor $-\tilde{h} (\tilde{D}\tilde{S})^{-1}$ multiplizierte, additive Beiträge liefert jedes PAP-Tripel.

Für die in 5.1.1, S. 128 f. definierten und in den Abbildungen 5.1a-5.1d, S. 130 dargestellten Strukturen mit $N_A = N_P \gg 1$ ist die auf $(N_A h_A)^2 / D_A$ normierte Verzögerungszeit in Abbildung 5.5 als Funktion von S_P/S_A für zwei Verhältnisse D_P/D_A dargestellt. Zu erkennen ist der qualitativ unterschiedliche Verlauf der den einzelnen Strukturen entsprechenden Kurven.

Entsprechend der Diskussion im vorhergehenden Abschnitt konvergiert die normierte Verzögerungszeit der Strukturen AA...APP...PAA...A (rote Kurven in Abbildung 5.5) und APAP...AP (grüne Kurven), für die jeweils $N_{APA} \geq 1$ ist, im Grenzfall $S_P/S_A \rightarrow \infty$ gegen Unendlich, während sich für die beiden anderen gezeigten Strukturen endliche Grenzwerte ergeben. Wegen $N_{PAP} \geq 1$ besitzt die Verzögerungszeit der Struktur APAP...AP alternierender Schichten (grüne Kurven) auch für $S_P/S_A \rightarrow 0$ einen unendlichen Grenzwert und die Verzögerungszeit wird für $(D_P/D_A)(S_P/S_A)^2 = 1$ minimal, wie die Diskussion von (5.11) zeigt. Im Vergleich zu Strukturen, die aus nur einem Material bestehen, ergibt sich somit ein signifikanter Anstieg der Verzögerungszeit alternierender Schichten für große Werte von $|\tilde{D}\tilde{S}^2 - 1|$, wie bereits von *Ash et al.* [69] gezeigt wurde. Die Bedingung für das Minimum der Verzögerungszeit alternierender Schichten stimmt mit der Bedingung überein, für die die Verzögerungszeit unabhängig von der Schichtreihenfolge ist. Deshalb schneiden sich im Minimum die den unterschiedlichen Strukturen, aber dem gleichen Verhältnis D_P/D_A , entsprechenden Kurven.

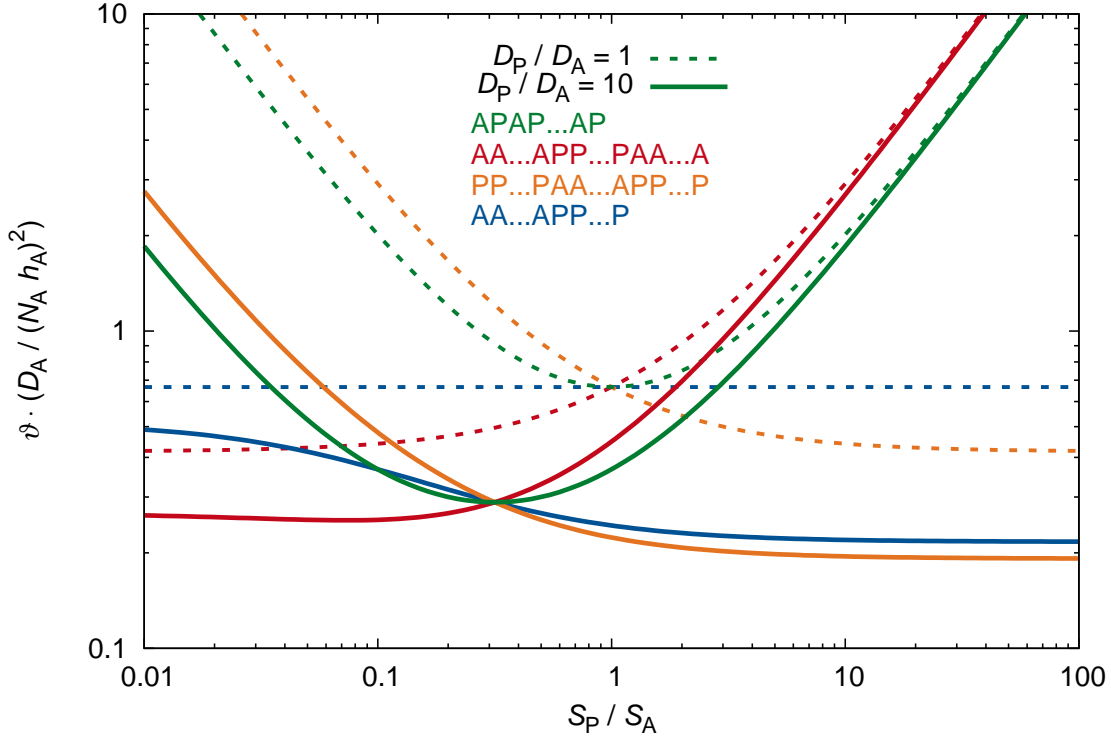


Abbildung 5.5: Normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A / (N_A h_A)^2$ unterschiedlicher Strukturen (dargestellt durch unterschiedliche Farben) mit $N_A = N_P \gg 1$ in Abhängigkeit von S_P / S_A für $D_P / D_A = 1$ (gestrichelte Kurven) bzw. $D_P / D_A = 10$ (durchgezogene Kurven), jeweils für $h_P / h_A = 1$.

Die Differenz zwischen den Verzögerungszeiten der Struktur APAP...AP alternierender Schichten (grüne Kurven in Abbildung 5.5) und der Struktur AA...APP...P (blaue Kurven) ist für $N_A = N_P$ nach (5.8) und (5.11) gegeben durch

$$\Delta\vartheta = \frac{(N_A^2 - 1) h_A^2 \tilde{h} (\tilde{D}\tilde{S}^2 - 1) \left(1 - \frac{\tilde{h}}{\tilde{D}\tilde{S}}\right)}{6D_A (\tilde{D}\tilde{S} + \tilde{h})}. \quad (5.25)$$

Dieser Ausdruck wird gleich Null unter der Bedingung $(D_P / D_A) (S_P / S_A)^2 = 1$, die dem gemeinsamen Schnittpunkt der Kurven der unterschiedlichen Strukturen entspricht, sowie für $(D_P / D_A) (S_P / S_A) = h_P / h_A$. Im letzteren Fall kompensieren sich die positiven oder negativen Beiträge der APA-Tripel und die negativen bzw. positiven Beiträge der PAP-Tripel zur Verzögerungszeit der Struktur alternierender Schichten. Diese Situation entspricht dem in Abbildung 5.5 für $D_P / D_A = 10$ erkennbaren, zweiten Schnittpunkt zwischen den Kurven der beiden Strukturen. Wenn \tilde{S} zwischen den beiden Schnittpunkten liegt, be-

sitzt AA...APP...P (blaue Kurven) eine geringfügig längere Verzögerungszeit, andernfalls überwiegt die Verzögerungszeit der Struktur APAP...AP (grüne Kurven). Die Bedeutung der Ausdrücke $(D_P/D_A)(S_P/S_A)^2$ und $(D_P/D_A)(S_P/S_A)/(h_P/h_A)$ für die Verzögerungszeiten der Struktur APA und der Struktur alternierender Schichten wurde bereits von Ash *et al.* [69, 70] erkannt.

Der Übergang von der effektiv aus zwei Schichten bestehenden Struktur AA...APP...P (blaue Kurven in Abbildung 5.5) zur Struktur APAP...AP alternierender Schichten (grüne Kurven) lässt sich durch Aufteilung der Materialien der Teilstrukturen AA...A und PP...P auf eine zunehmende Anzahl von Schichtpaaren AP realisieren. Dabei steigt die Schichtanzahl $N_A = N_P$ an, während die Gesamtdicken $H_A = N_A h_A$ und $H_P = N_P h_P$ aller A- bzw. P-Schichten konstant gehalten werden. Die Differenz $\Delta\vartheta$ zwischen den Verzögerungszeiten der beiden Strukturen ist dann proportional zu $(N_A^2 - 1)h_A^2\tilde{h} = (N_A^2 - 1)(H_A/N_A)^2 H_P/H_A$ und somit, in Übereinstimmung mit (2.84), proportional zu $1 - 1/N_A^2$. Der Faktor $1 - 1/N_A^2$ konvergiert jedoch schnell gegen 1; bereits bei einer geringen Anzahl von Schichtpaaren wird nahezu die gleiche Verzögerungszeit erreicht wie im Grenzfall $N_A \rightarrow \infty$, der in Abbildung 5.5 dargestellt ist.

Die in Abbildung 5.5 dargestellten Kurven lassen vermuten, dass die Verzögerungszeiten von AA...APP...P und APAP...AP (blaue bzw. grüne Kurven in Abbildung 5.5) stets zwischen denjenigen der Strukturen AA...APP...PAA...A und PP...PAA...APP...P (rote bzw. orange Kurven) liegen, welche die gleichen Parameter \tilde{h} , \tilde{D} und \tilde{S} besitzen. Tatsächlich stellen die beiden letzteren Strukturen die obere und untere Grenze für die Verzögerungszeiten beliebiger Strukturen mit diesen Parametern dar, wie im folgenden Satz behauptet wird.

Satz 3. *Die Parameter N_A , N_P , h_A , D_A , \tilde{h} , \tilde{D} und \tilde{S} für Strukturen im Idealen-Laminat-Modell, die aus zwei Schichttypen A und P aufgebaut sind, seien fest gewählt. Dann besteht zwischen der Verzögerungszeit ϑ einer durch diese Parameter charakterisierten Struktur mit beliebiger Schichtreihenfolge und den Verzögerungszeiten $\vartheta_{AA...APP...PAA...A}$ und $\vartheta_{PP...PAA...APP...P}$ der entsprechenden Strukturen² AA...APP...PAA...A bzw. PP...PAA...APP...P die Beziehung*

$$\vartheta_{PP...PAA...APP...P} \leq \vartheta \leq \vartheta_{AA...APP...PAA...A} \quad \text{für } \tilde{D}\tilde{S}^2 > 1; \quad (5.26)$$

$$\vartheta_{AA...APP...PAA...A} \leq \vartheta \leq \vartheta_{PP...PAA...APP...P} \quad \text{für } \tilde{D}\tilde{S}^2 < 1. \quad (5.27)$$

²Wenn N_A gerade ist, ist die Anzahl der A-Schichten auf beiden Seiten des Stapels der P-Schichten in AA...APP...PAA...A jeweils gleich $N_A/2$; für ungerades N_A ist die Anzahl auf der einen Seite gleich $(N_A + 1)/2$, auf der anderen Seite gleich $(N_A - 1)/2$. Für PP...PAA...APP...P gelten analoge Aussagen.

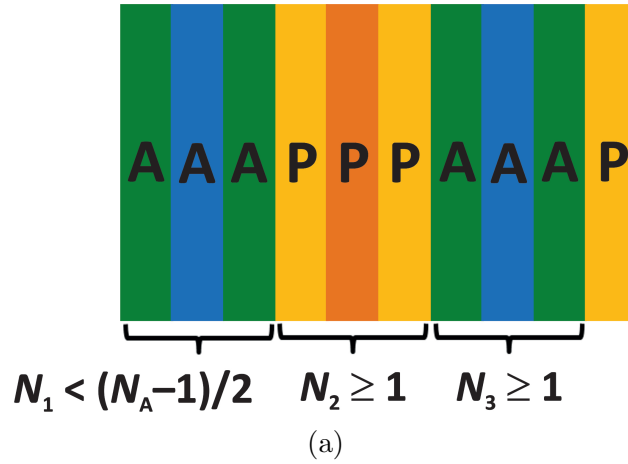


Abbildung 5.6: Zum Beweis von Satz 3: (a) Am dargestellten linken Rand der allgemeinen Struktur $(A \dots A)P(P \dots)A(A \dots)P \dots$ befinden sich $0 \leq N_1 < (N_A - 1)/2$ Schichten A, $N_2 \geq 1$ Schichten P und $N_3 \geq 1$ Schichten A. (b) Auswahl der mit \hat{P} bezeichneten Schicht P und der mit \hat{A} bezeichneten Schicht A. (c) Deren Vertauschung führt zu einer Struktur mit einer größeren Anzahl an APA-Tripeln.

Beweis. Betrachtet werde eine durch die gegebenen Parameter charakterisierte Struktur $L_1 L_2 \dots L_N$ mit $N = N_A + N_P$. Deren Schichtreihenfolge sei beliebig, unterscheide sich aber von der Reihenfolge der Struktur $AA \dots APP \dots PAA \dots A$, für welche die Differenz zwischen den Anzahlen der A-Schichten auf beiden Seiten höchstens 1 beträgt.

Verglichen werden im Folgenden die Verzögerungszeiten ϑ und $\vartheta_{AA \dots APP \dots PAA \dots A}$ der beiden Strukturen. Der Vergleich mit $\vartheta_{PP \dots PAA \dots APP \dots P}$ erfolgt analog dazu.

Zunächst wird gezeigt, dass die Anzahl N_{APA} für $L_1 L_2 \dots L_N$ kleiner als für $AA \dots APP \dots PAA \dots A$ ist.

Die Anzahl N_1 der A-Schichten³ bis zur ersten P-Schicht ist an mindestens einem der beiden Ränder der Struktur $L_1 L_2 \dots L_N$ kleiner als der entsprechende Wert $N_A/2$ für grades

³Dabei kann $N_1 = 0$ gelten, d.h. am Rand der Struktur befinden sich dann eine oder mehrere P-Schichten.

N_A bzw. $(N_A - 1)/2$ für ungerades N_A der Struktur $AA \dots APP \dots PAA \dots A$, da sich beide Strukturen bezüglich der Schichtreihenfolge unterscheiden. Wegen $N_1 \in \mathbb{N}_0$ gilt dann in beiden Fällen $N_1 < (N_A - 1)/2$. Auf die betrachteten A-Schichten folgen zunächst P-Schichten der Anzahl $N_2 \geq 1$ und anschließend A-Schichten der Anzahl N_3 ; wegen $N_1 < (N_A - 1)/2 < N_A$ ist $N_3 \geq 1$ (Abbildung 5.6a).

Durch Vertauschung der letzten Schicht \hat{P} des ersten Stapels von P-Schichten mit der ersten Schicht \hat{A} des zweiten Stapels von A-Schichten (Abbildungen 5.6b und 5.6c) wird aus $L_1 L_2 \dots L_N$ eine neue Struktur erzeugt. Da die Schichten \hat{P} und \hat{A} benachbart sind, werden durch die Vertauschung nur diejenigen APA-Tripel beeinflusst, die beide Schichten enthalten. Dabei verschwinden die Tripel der Form $A\hat{P}\hat{A}$, wobei A eine der N_1 Schichten des ersten A-Stapels ist; neu gebildet werden Tripel der Form $\hat{A}\hat{P}A$, wobei A eine der $N_A - (N_1 + 1)$ Schichten dieses Materials ist, die in der Struktur (nicht notwendigerweise direkt) auf \hat{A} folgen. Durch Vertauschung ändert sich die Anzahl der APA-Tripel somit um $N_{\text{APA}} = N_A - (N_1 + 1) - N_1 > 0$, da $N_1 < (N_A - 1)/2$ gilt.

Es wurde somit gezeigt, dass sich zu jeder von $AA \dots APP \dots PAA \dots A$ verschiedenen Struktur $L_1 L_2 \dots L_N$ eine weitere Struktur konstruieren lässt, die eine größere Anzahl N_{APA} als $L_1 L_2 \dots L_N$ besitzt. Da zu gegebenen Schichtanzahlen N_A und N_P nur endlich viele unterschiedliche Schichtreihenfolgen existieren, muss es jedoch eine Struktur mit maximalem N_{APA} geben; dies ist demnach die Struktur $AA \dots APP \dots PAA \dots A$. Für die Differenz zwischen den Anzahlen der APA-Tripel dieser Struktur und der Struktur $L_1 L_2 \dots L_N$ gilt somit $\Delta N_{\text{APA}} > 0$.

Die entsprechende Differenz zwischen den Anzahlen der PAP-Tripel der beiden Strukturen ist gegeben durch $\Delta N_{\text{PAP}} \leq 0$, da die Struktur $AA \dots APP \dots PAA \dots A$ keine derartigen Tripel enthält.

Für die Differenz zwischen den Verzögerungszeiten der beiden Strukturen erhält man aus (5.6)

$$\vartheta_{AA \dots APP \dots PAA \dots A} - \vartheta = \frac{h_A^2 \tilde{h} (\tilde{D}\tilde{S}^2 - 1) \left(\Delta N_{\text{APA}} - \Delta N_{\text{PAP}} \frac{\tilde{h}}{\tilde{D}\tilde{S}} \right)}{D_A \left(N_A \tilde{D}\tilde{S} + N_P \tilde{h} \right)}. \quad (5.28)$$

Wegen $\Delta N_{\text{APA}} > 0$ und $\Delta N_{\text{PAP}} \leq 0$ hat $\vartheta_{AA \dots APP \dots PAA \dots A} - \vartheta$ das gleiche Vorzeichen wie $\tilde{D}\tilde{S}^2 - 1$, wie behauptet wurde. \square

Für Strukturen, die aus anorganischen Schichten A und Polymerschichten P aufgebaut sind, zeigt Satz 3, dass sich die längste mögliche Verzögerungszeit für die Schichtreihenfolge $AA \dots APP \dots PAA \dots A$ ergibt, da Polymerschichten in der Regel höhere Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten als die anorganischen Schichten besitzen. Da die stationäre

Durchlässigkeit im betrachteten Fall konzentrationsunabhängiger Materialparameter nicht von der Schichtreihenfolge abhängt, sollte die genannte Anordnung bei Betrachtung zeitabhängiger Permeation theoretisch die beste Barrierewirkung besitzen. In der Realität erhält man jedoch für Strukturen mit einer großen Anzahl alternierender Schichten, wofür in Tabelle 1.1 Beispiele zu den Strukturtypen 11-18 genannt sind, häufig bessere Ergebnisse als für die Struktur APA mit entsprechend dickeren anorganischen Schichten. Erklärt wird dieser Widerspruch durch das Defektwachstum und die Rissbildung in anorganischen Schichten großer Dicke und den dadurch hervorgerufenen Verlust ihrer Barrierewirkung [5, 127].

5.1.4 Mehrschichtstrukturen: Zwei Schichtmaterialien

Die Verzögerungszeit wird nun für allgemeinere Mehrschichtstrukturen $L_1L_2\dots L_N$ als in den vorhergehenden Abschnitten diskutiert. Die einzelnen Schichten einer Struktur bestehen weiterhin jeweils aus einem der Materialien A und P, die durch die Löslichkeitskoeffizienten S_A und S_P und die Diffusionskoeffizienten D_A und D_P charakterisiert werden. Jede Schicht A_i und P_i kann nun jedoch eine individuelle Schichtdicke h_{A_i} bzw. h_{P_i} besitzen. Für eine Struktur, die aus A- und P-Schichten mit den Anzahlen N_A bzw. N_P besteht, werden die Gesamtdicken $H_A = \sum_{i=1}^{N_A} h_{A_i}$ und $H_P = \sum_{i=1}^{N_P} h_{P_i}$ der beiden Materialien definiert.

Von Interesse ist hier besonders das Verhalten der Verzögerungszeit der Struktur A_1PA_2 unter einer Umverteilung des Schichtmaterials A, d.h. die Abhängigkeit der Verzögerungszeit von der Schichtdicke h_{A_1} bei konstanter Gesamtdicke $H_A = h_{A_1} + h_{A_2}$ des Materials A.

Abbildung 5.7 zeigt die normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A/H_A^2$ (durchgezogene Kurven) als Funktion der normierten Dicke h_{A_1}/H_A der Schicht A_1 für $h_P/H_A = 1/2$ und unterschiedliche Parameterwerte $\tilde{D} = D_P/D_A$ und $\tilde{S} = S_P/S_A$; die normierte Schichtdicke von A_2 ist entsprechend $h_{A_2}/H_A = 1 - h_{A_1}/H_A$.

Während die stationäre Flussdichte nach (2.72) unabhängig von der Aufteilung des Materials A auf die beiden Schichten ist, gilt dies für die Verzögerungszeit unter den betrachteten Parameterwerten nur für $D_P/D_A = S_P/S_A = 1$; für die weiteren betrachteten Parameterwerte nimmt die Verzögerungszeit hingegen bis $h_{A_1}/H_A = 1/2$ zu und anschließend wieder ab. Der Verlauf der Kurven ist dabei symmetrisch zur Geraden $h_{A_1}/H_A = 1/2$; dies folgt aus der Invarianz der Verzögerungszeit unter der Umkehrung der Schichtreihenfolge.

Für beliebige Parameterwerte ergibt sich das Verhalten aus der Ableitung der normierten Verzögerungszeit nach $\hat{h} = h_{A_1}/H_A$:

$$\frac{\partial (\vartheta D_A/H_A^2)}{\partial \hat{h}} = \frac{(1 - 2\hat{h}) (\tilde{D}\tilde{S}^2 - 1)}{\frac{H_A\tilde{D}\tilde{S}}{h_P} + 1}. \quad (5.29)$$

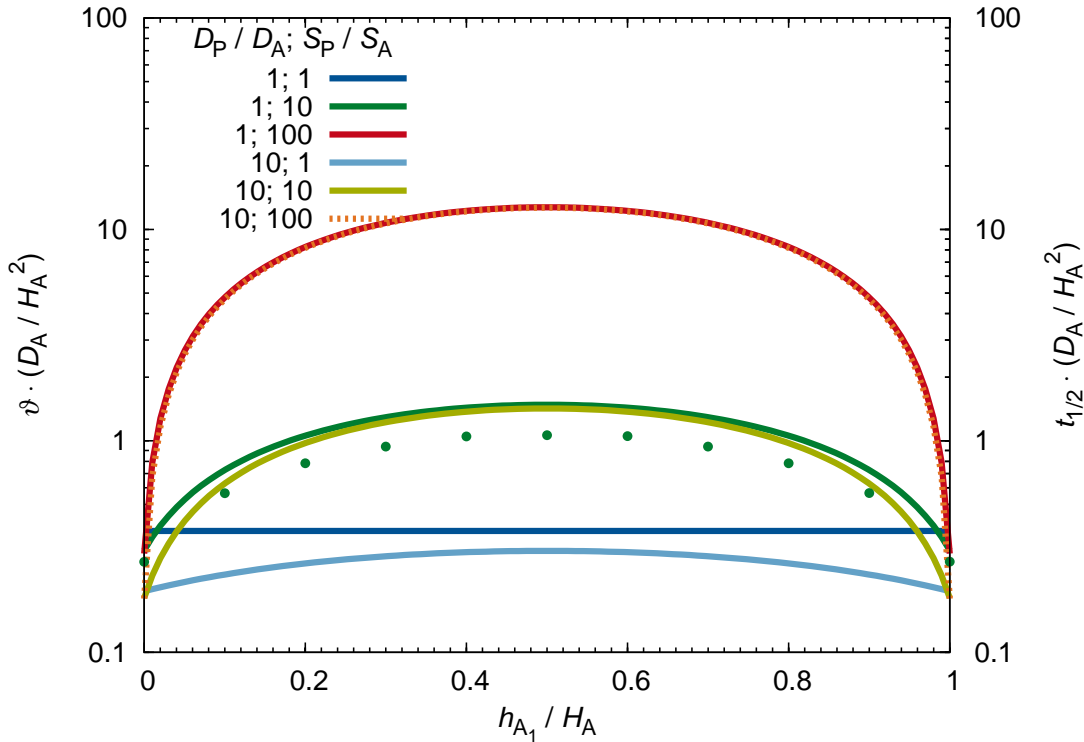


Abbildung 5.7: Normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A / H_A^2$ (durchgezogene Kurve) von A_1PA_2 in Abhängigkeit von h_{A_1}/H_A für konstante Dicke $H_A = h_{A_1} + h_{A_2}$; $h_P/H_A = 1/2$ und unterschiedliche Parameterwerte D_P/D_A und S_P/S_A . Die eingezeichneten Punkte entsprechen den für $D_P/D_A = 1$; $S_P/S_A = 10$ und ausgewählten Werten h_{A_1}/H_A numerisch berechneten, normierten Halbwertszeiten $t_{1/2} D_A / H_A^2$ (Beschreibung in Abschnitt 5.2.3, S. 164). Die roten und orangenen Kurven liegen in der Abbildung nahezu übereinander.

Wie bereits von *Ash et al.* [70] für diese Struktur gezeigt wurde, nimmt die Verzögerungszeit bei $h_{A_1}/H_A = 1/2$ ein Maximum für $\tilde{D}\tilde{S}^2 > 1$ und ein Minimum für $\tilde{D}\tilde{S}^2 < 1$ an.

Entsprechend lässt sich das Verhalten der Struktur $A_1PA_2PA_3$ in Abhängigkeit der Schichtdicke h_{A_2} für $h_{A_1} = h_{A_3}$ und konstante gesamte A-Dicke $H_A = h_{A_1} + h_{A_2} + h_{A_3}$ untersuchen. Wie Abbildung 5.8 zeigt, nimmt die normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A / H_A^2$ für $h_P/H_A = 1/3$ und die betrachteten normierten Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten, abgesehen von $D_P/D_A = S_P/S_A = 1$, als Funktion der normierten Dicke h_{A_2}/H_A ab.

Im Gegensatz dazu ist die Verzögerungszeit der Struktur AP_1AP_2A bei konstanter gesamter Dicke $H_P = h_{P_1} + h_{P_2}$ des Materials P für diese Parameterwerte D_P/D_A und S_P/S_A nahezu unabhängig von h_{P_1}/H_A .

Um die dargestellten Ergebnisse erklären zu können, wird nun vorausgesetzt, dass die betrachteten Strukturen in Teilschichten gleicher Dicke zerlegt werden können, die aus den

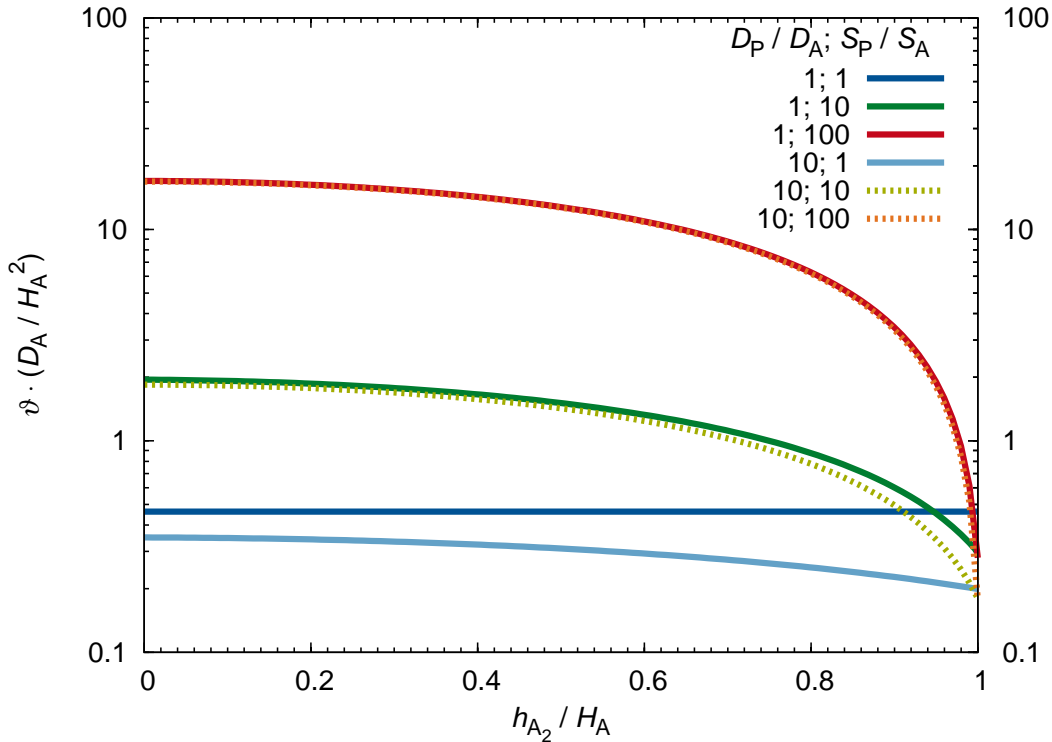


Abbildung 5.8: Normierte Verzögerungszeit $\vartheta D_A / H_A^2$ von $A_1PA_2PA_3$ in Abhängigkeit von h_{A_2}/H_A für konstante Dicke $H_A = h_{A_1} + h_{A_2} + h_{A_3}$ mit $h_{A_1} = h_{A_3}$; $h_P/H_A = 1/3$ und unterschiedliche Parameterwerte D_P/D_A und S_P/S_A

Materialien A oder P bestehen. Eine Umverteilung der Schichtmaterialien entspricht dann einer Permutation der Teilschichten. Für $D_P/D_A (S_P/S_A)^2 > 1$ ergibt jedes Tripel APA von Teilschichten nach (5.6) einen positiven Beitrag zur Verzögerungszeit und jedes Tripel PAP einen negativen Beitrag. Für die betrachteten Parameterwerte mit $\tilde{h} (\tilde{D}\tilde{S})^{-1} \ll 1$ ist der Einfluss der PAP-Tripel jedoch vernachlässigbar. Die dargestellten Ergebnisse folgen dann aus der Beobachtung, wie sich die Anzahl der APA-Tripel von Teilschichten in den betrachteten Strukturen A_1PA_2 ; $A_1PA_2PA_3$ und AP_1AP_2A in Abhängigkeit von h_{A_1}/H_A ; h_{A_2}/H_A bzw. h_{P_1}/H_A ändert.

Der Anstieg der Verzögerungszeit mit zunehmender Anzahl an APA-Tripeln lässt nun vermuten, dass sich durch Umverteilung der Schichtmaterialien dann eine lange Verzögerungszeit erreichen lässt, wenn im Anschluss daran große Mengen des Materials P beidseitig von A-Schichten großer Dicke umgeben sind. Der folgende Satz präzisiert dies und verallgemeinert die Aussage des Satzes 3, S. 140, nach der die Strukturen $AA \dots APP \dots PAA \dots A$ und $PP \dots PAA \dots APP \dots P$ in Abhängigkeit des Vorzeichens von $\tilde{D}\tilde{S}^2 - 1$ die längste oder kürzeste Verzögerungszeit aller derjenigen Strukturen besitzen, die sich daraus durch eine

Permutation der Schichten ergeben können. Dabei wird gezeigt, dass die Verzögerungszeiten der Strukturen APA und PAP die obere und untere Grenze für die Verzögerungszeiten aller derjenigen Strukturen darstellen, die sich aus ihnen durch eine Umverteilung der Schichtmaterialien A und P erzeugen lassen, wobei Anzahl und Reihenfolge der Schichten nicht festgelegt sind.

Satz 4. Die Parameter H_A , H_P , D_A , \tilde{D} und \tilde{S} für Strukturen im Idealen-Laminat-Modell, die aus zwei Materialien A und P aufgebaut sind, seien fest gewählt. Dann besteht zwischen der Verzögerungszeit ϑ einer durch diese Parameter charakterisierten Struktur mit beliebigen Anzahlen N_A und N_P und beliebiger Schichtreihenfolge und den Verzögerungszeiten $\vartheta_{A_1P_1A_2}$ und $\vartheta_{P_1A_1P_2}$ der entsprechenden Strukturen $A_1P_1A_2$ mit $h_{A_1} = h_{A_2} = H_A/2$ und $h_{P_1} = H_P$ bzw. $P_1A_1P_2$ mit $h_{P_1} = h_{P_2} = H_P/2$ und $h_{A_1} = H_A$ die Beziehung

$$\vartheta_{P_1A_1P_2} \leq \vartheta \leq \vartheta_{A_1P_1A_2} \quad \text{für } \tilde{D}\tilde{S}^2 > 1; \quad (5.30)$$

$$\vartheta_{A_1P_1A_2} \leq \vartheta \leq \vartheta_{P_1A_1P_2} \quad \text{für } \tilde{D}\tilde{S}^2 < 1. \quad (5.31)$$

Beweis. Betrachtet werde eine durch die gegebenen Parameter charakterisierte Struktur $L_1L_2 \dots L_N$ (Abbildung 5.9a), deren Schichten L_i jeweils aus einem der Materialien A oder P bestehen. Im Fall $\tilde{D}\tilde{S}^2 > 1$ wird deren Verzögerungszeit ϑ verglichen mit der Verzögerungszeit $\vartheta_{A_1P_1A_2}$ der Struktur $A_1P_1A_2$. Der Vergleich mit $\vartheta_{P_1A_1P_2}$ bzw. die Betrachtung von $\tilde{D}\tilde{S}^2 < 1$ verläuft analog dazu.

Im ersten Schritt wird angenommen, dass die Dicken h_i der Schichten L_i in rationalen Verhältnissen zueinander stehen: $h_i/h_1 \in \mathbb{Q}$ für alle $i \in \{1, \dots, N\}$. Somit existieren $m_i, n_i \in \mathbb{N}$ mit $h_i/h_1 = m_i/n_i$.

Dadurch lässt sich nun eine Schichtdicke $h = h_1 / \left(2 \prod_{j=2}^N n_j\right)$ definieren. Da $N_{T,1} := h_1/h = 2 \prod_{j=2}^N n_j \in \mathbb{N}$ und $N_{T,i} := h_i/h = 2m_i \prod_{j=2, j \neq i}^N n_j \in \mathbb{N}$ für alle $i \in \{2, \dots, N\}$ gilt, wird jede der Schichten L_i mit $i \in \{1, \dots, N\}$ in eine gerade Anzahl $N_{T,i}$ von Teilschichten der Länge h zerlegt (Abbildung 5.9b). Die Struktur $L_1L_2 \dots L_N$ kann somit als eine Folge von Teilschichten gleicher Länge betrachtet werden, die jeweils aus einem Material A oder P bestehen.

Da die Anzahl $N_{T,A}$ aller aus dem Material A bestehenden Teilschichten gerade ist, lassen sich diese so umordnen, dass sich auf beiden Seiten des aus allen P-Teilschichten bestehenden Stapels je $N_{T,A}/2$ Teilschichten A befinden. Durch Vereinigung der nebeneinander liegenden Teilschichten des gleichen Materials erhält man die Struktur $A_1P_1A_2$ mit $h_{A_1} = h_{A_2} = H_A/2$ und $h_{P_1} = H_P$ (Abbildung 5.9c).

Der betrachtete Aufbau der Strukturen $L_1L_2 \dots L_N$ und $A_1P_1A_2$ aus Teilschichten gleicher Länge erfüllt die Voraussetzungen von Satz 3, S. 140. Wegen $\tilde{D}\tilde{S}^2 > 1$ ergibt sich $\vartheta \leq \vartheta_{A_1P_1A_2}$, wie behauptet wurde.

Im zweiten Schritt wird keine Voraussetzung an die Verhältnisse der Schichtdicken h_i von $L_1L_2 \dots L_N$ gestellt. Im Folgenden werden mit h_i die Zahlenwerte der Schichtdicken bezüglich einer gewählten Längeneinheit bezeichnet. Jedem N -Tupel $(h_1, \dots, h_N) \in \mathbb{R}_{>0}^N$ wird nun die Verzögerungszeit $\vartheta(h_1, \dots, h_N)$ der durch diese Schichtdicken charakterisierten Struktur $L_1L_2 \dots L_N(h_1, \dots, h_N)$ zugeordnet.

Da \mathbb{Q}^N eine dichte Teilmenge von \mathbb{R}^N ist [282], existiert zu gegebenem $(h_1, \dots, h_N) \in \mathbb{R}_{>0}^N$ eine Folge $(q_{1,j}, \dots, q_{N,j})_{j \in \mathbb{N}}$ von N -Tupeln positiver rationaler Zahlen, die für $j \rightarrow \infty$ gegen $(h_1/h_1, \dots, h_N/h_1) \in \mathbb{R}_{>0}^N$ konvergiert. Für jedes $j \in \mathbb{N}$ ist $q_{i,j}h_1/(q_{1,j}h_1) = q_{i,j}/q_{1,j} \in \mathbb{Q}$ für alle $i \in \{1, \dots, N\}$ und die durch die Schichtdicken $q_{i,j}h_1$ charakterisierte Struktur $L_1L_2 \dots L_N(q_{1,j}h_1, \dots, q_{N,j}h_1)$ erfüllt somit die Voraussetzung des ersten Schritts. Für jedes $j \in \mathbb{N}$ gilt somit $\vartheta(q_{1,j}h_1, \dots, q_{N,j}h_1) \leq \vartheta_{A_1P_1A_2}$.

Wie sich in (2.83) erkennen lässt, hängt die Verzögerungszeit der Struktur $L_1L_2 \dots L_N(h_1, \dots, h_N)$ für konstantes N stetig von den Schichtdicken h_1, \dots, h_N ab. Daraus folgt schließlich die Behauptung

$$\vartheta(h_1, \dots, h_N) = \vartheta\left(\lim_{j \rightarrow \infty} (q_{1,j}h_1, \dots, q_{N,j}h_1)\right) = \lim_{j \rightarrow \infty} \vartheta(q_{1,j}h_1, \dots, q_{N,j}h_1) \leq \vartheta_{A_1P_1A_2}. \quad (5.32)$$

□

Satz 4 verallgemeinert das in den Abbildungen 5.7 und 5.8 erkennbare Verhalten sowie das Ergebnis von Ash [70], nach dem die Verzögerungszeit der Struktur A_1PA_2 dann ein Extremum annimmt, wenn sich die Schicht P genau in der Mitte der Struktur befindet.

Für Strukturen, die aus Schichten anorganischer und polymerer Materialien gegebener Gesamtdicken aufgebaut sind, ergibt sich nach Satz 4 die längste Verzögerungszeit für den Aufbau APA. Wie bereits in Zusammenhang mit Satz 3 diskutiert wurde, erhält man in der Realität für Strukturen alternierender Schichten (Strukturtypen 11-18 in Tabelle 1.1) dennoch häufig eine bessere Barrierewirkung, da mehrfache polymere Zwischenschichten das Defektwachstum in anorganischen Schichten effektiv unterbrechen und zum Abbau mechanischer Spannungen in den Schichten führen.

Strukturen alternierender Schichten können auch dann eine im Vergleich zur Struktur APA deutlich bessere Barrierewirkung besitzen, wenn Grenzflächeneffekte einen positiven Beitrag zur Barrierewirkung leisten. Beispiele sind die Füllung der Defekte anorganischer Schichten mit dem Material der angrenzenden Polymerschicht oder die Bildung kovalenter

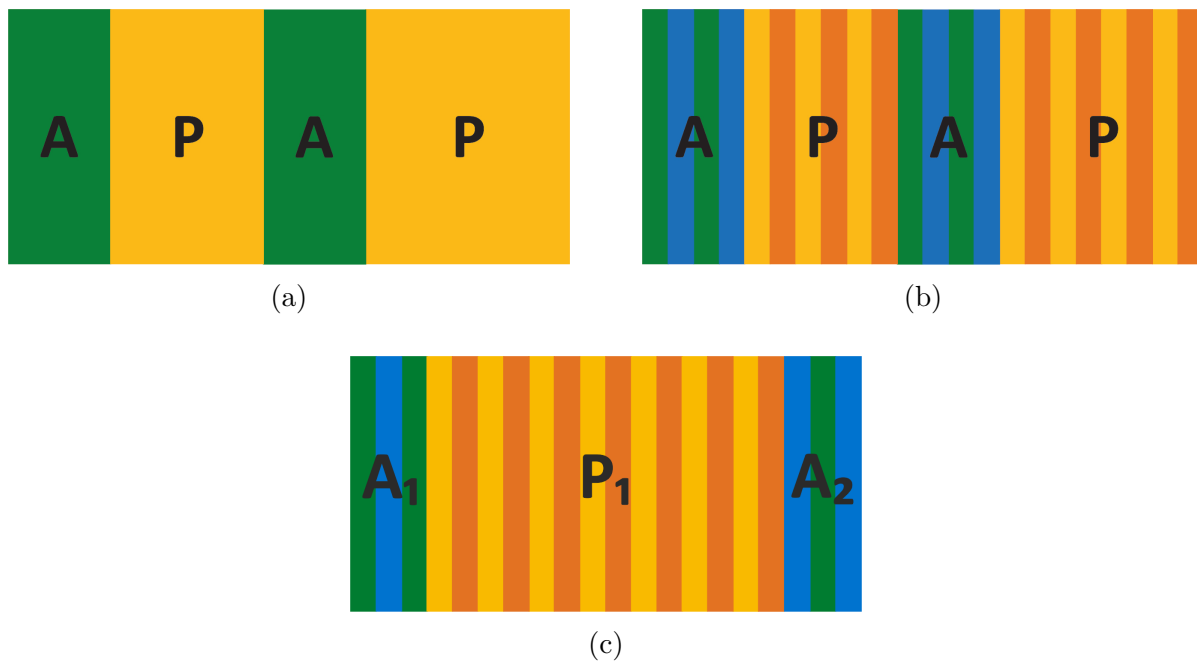


Abbildung 5.9: Zum Beweis von Satz 4: (a) Beispiel einer Struktur, deren einzelne A- und P-Schichten jeweils unterschiedliche Dicke besitzen können. (b) Zerlegung der Schichten in Teilschichten gleicher Dicke. (c) Umsortierung der Teilschichten führt zur Struktur $A_1P_1A_2$.

Bindungen zwischen benachbarten Schichten [56, 60, 63]. In coextrudierten Strukturen alternierender Polymerschichten wird eine hohe Barrierewirkung ebenfalls nur durch eine Vielzahl von Schichten erzielt, da hierfür eine spezielle Kristallorientierung notwendig ist, die sich nur innerhalb nanoskaliger Schichten ergibt [115, 116].

Eine vielversprechende Möglichkeit zur Umsetzung des von Satz 4 nahegelegten Barrierekonzepts bietet die Lamination mehrerer Barrierefolien durch Klebstoffe (Strukturtyp 12-15). Von besonderem Interesse für die Lamination sind dabei Barrierefolien mit alternierenden anorganischen und polymeren Schichten wie PF / An / Pol / An: Die polymeren Zwischenschichten (Pol) gewährleisten niedrige stationäre Durchlässigkeiten der anorganischen Schichten (An) und somit der einzelnen Barrierefolien. Innerhalb von Laminaten der Form PF / An / Pol / An / K / An / Pol / An / PF oder PF / An / Pol / An / K / PF / An / Pol / An (Abbildung 7.1, S. 269) befinden sich dann Klebstoffschichten (K) oder Polymersubstrate (PF), d.h. polymere Materialien mit relativ großen Schichtdicken und hohen Löslichkeitskoeffizienten, zwischen mehreren anorganischen Schichten, die jeweils eine hohe stationäre Barrierewirkung besitzen. Nach (5.23) in Kombination mit Satz 4 führt dies zu einer langen Verzögerungszeit und somit zu einem langsamen zeitlichen Anstieg der Permeationsrate.

5.2 Numerische Ergebnisse

Vorgestellt werden die numerischen Ergebnisse zur instationären Permeation durch Strukturen im Idealen-Laminat-Modell; die Berechnungen wurden mit der Methode der finiten Elemente durchgeführt. Aus den Ergebnissen werden Aussagen zum Einfluss der Schichtparameter und des Aufbaus der Struktur auf die zeitabhängige Flussdichte an deren Randflächen abgeleitet.

Zum Verständnis der Barrierewirkung trägt die Diskussion der zeitlichen Entwicklung der Konzentrationsverteilung innerhalb der Struktur bei. In Abhängigkeit der Schichtparameter ergeben sich für die Permeationskinetik zwei Grenzfälle, in denen diese entweder durch die Diffusion in den anorganischen Schichten oder durch die Sorption in den polymeren Zwischenschichten dominiert wird. Diese Diskussion ermöglicht die Interpretation der in Abschnitt 5.1 vorgestellten Ergebnisse zur Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen.

Der Schwerpunkt der Betrachtung liegt auf den Grundstrukturen AP und APA sowie auf der Struktur APAPA, die neben der Struktur APA das einfachste Beispiel einer Struktur alternierender Schichten darstellt. Zusätzlich wird das Verhalten der instationären Permeation unter einer Umkehrung der Struktur oder einer Umverteilung der Schichtmaterialien diskutiert.

5.2.1 Die Struktur AP

Die einfachsten Barrierestrukturen enthalten eine einzige anorganische Schicht, die sich auf einem Polymersubstrat oder in Kontakt mit einer Polymerschicht befindet (Strukturtyp 1 und 2 in Tabelle 1.1, S. 15). Im Hinblick auf das Verständnis der Barrierewirkung komplexerer Strukturen wird zunächst die entsprechende Modellstruktur AP betrachtet.

Die instationäre Permeation durch AP wurde numerisch simuliert, wobei an der Oberfläche der Schicht A der Partialdruck $p_0 > 0$ und an der Oberfläche der Schicht P der Partialdruck $p_h = 0$ vorgegeben wurden (Abbildung 2.19, S. 79). Die Anfangskonzentration in beiden Schichten der Struktur wurde dabei gleich Null gesetzt. Die Simulationen wurden für unterschiedliche Kombinationen der normierten Schichtparameter h_P/h_A ; D_P/D_A und S_P/S_A durchgeführt. Dabei wurden jeweils die zeitabhängigen Flussdichten j_0 und j_h an den Randflächen $x = 0$ und $x = h = h_A + h_P$ berechnet, durch welche die permeierende Substanz in die Struktur eindringt bzw. diese verlässt.

Am Beispiel der Parameterwerte $h_P/h_A = D_P/D_A = S_P/S_A = 2$ ist in Abbildung 5.10 der Verlauf der normierten Flussdichten $j_0 h_A / (D_A S_A p_0)$ und $j_h h_A / (D_A S_A p_0)$ als Funktion der normierten Zeit $t D_A / h_A^2$ dargestellt (dunkelgrüne und orange Kurven). Der erkennba-

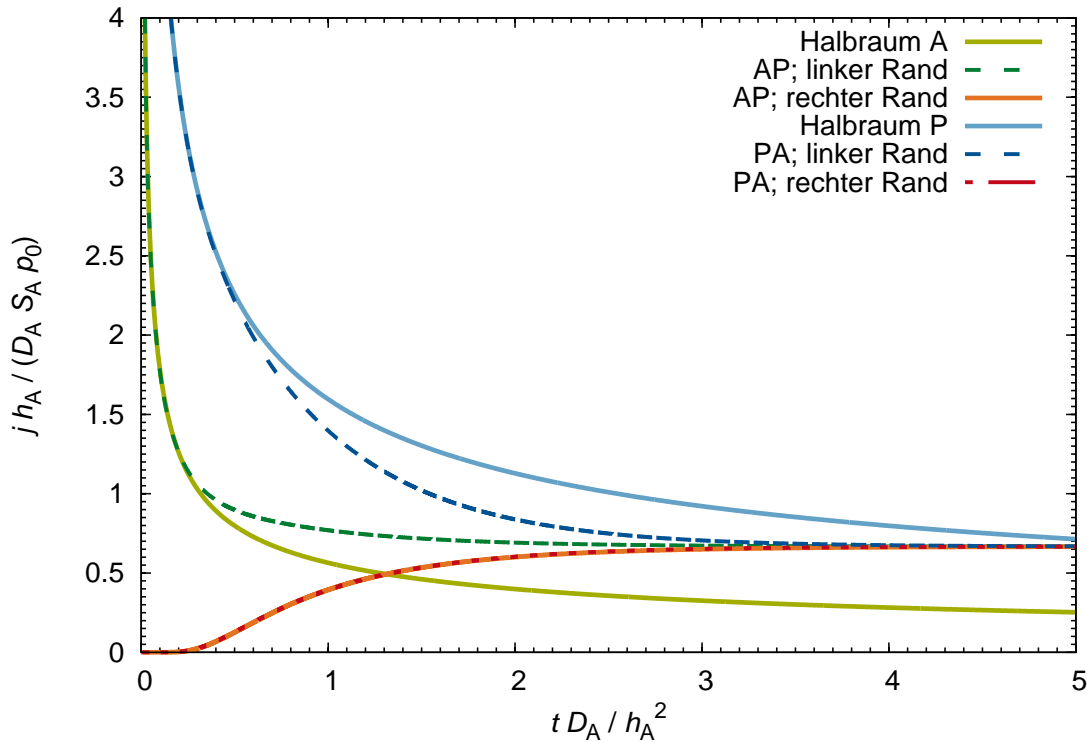


Abbildung 5.10: Normierte Flussdichte $j h_A / (D_A S_A \rho_0)$ in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_A / h_A^2$ an den Randflächen $x = 0$ (linker Rand, j_0) und $x = h$ (rechter Rand, j_h) der Strukturen AP und PA. Zum Vergleich ist die normierte Flussdichte an der Randfläche eines mit dem Material A bzw. P gefüllten Halbraums dargestellt (hellgrüne bzw. hellblaue Kurve), die für $t \rightarrow \infty$ jeweils gegen Null konvergiert. Die Kurven für den rechten Rand der Strukturen AP und PA liegen aufeinander.

re qualitative Verlauf gilt für beliebige Schichten und Mehrschichtstrukturen im Idealen-Laminat-Modell. Für $t \rightarrow \infty$ konvergieren $j_0(t)$ und $j_h(t)$ von oben bzw. von unten gegen den gleichen stationären Wert. Dabei liegt die Kurve $j_0(t)$ stets oberhalb der Kurve $j_h(t)$. Aufgrund der Stoffmengenerhaltung stimmt die Differenz zwischen den bis zum Zeitpunkt t durch die beiden Randflächen permeierten Stoffmengen mit der Gesamtmenge der Substanz überein, die sich zu diesem Zeitpunkt in der Struktur befindet:

$$\int_0^t (j_0(\tilde{t}) - j_h(\tilde{t})) d\tilde{t} = \int_0^h c(t, x) dx. \quad (5.33)$$

Wie in Abbildung 5.10 zu erkennen ist, stimmt die Flussdichte an der Randfläche $x = 0$ (dunkelgrüne Kurve), durch welche die Substanz in die Struktur AP eindringt, bis etwa zur normierten Verzögerungszeit $\vartheta_A D_A / h_A^2 = 1/6$ der Schicht A gut mit derjenigen Flussdichte

überein, die sich nach (2.79) am Rand $x = 0$ eines halb-unendlichen, aus dem Material A bestehenden Mediums ergibt (hellgrüne Kurve); der Randpartialdruck ist dabei ebenfalls $p_0 > 0$, der Anfangspartialdruck im Medium gleich Null. Bis zu diesem Zeitpunkt ist der Einfluss der Schicht P auf die Permeation durch AP deshalb vernachlässigbar.

In Abbildung 5.11 wird der Verlauf der normierten Flussdichte $j_h h_A / (D_A S_A p_0)$ an der Randfläche $x = h$ als Funktion der normierten Zeit für folgende Parameter verglichen: $h_P / h_A = 1$; $D_P / D_A = 1$ oder 10; $S_P / S_A = 1$; 10 oder 100. Für $D_P / D_A = S_P / S_A = 1$ bestehen beide Schichten aus dem Material A; die zeitabhängige Flussdichte der entsprechenden Struktur AA wurde aus der analytischen Lösung für eine einzelne Schicht (2.74) durch eine geeignete Skalierung entsprechend der doppelten Schichtanzahl berechnet.

Die Abbildung zeigt für die betrachteten Parameterwerte, dass die normierte Flussdichte $j_h h_A / (D_A S_A p_0)$ der Struktur AP zu beliebigen Zeitpunkten $t D_A / h_A^2$ mit steigendem Verhältnis D_P / D_A oder S_P / S_A zunimmt, wenn dabei S_P / S_A bzw. D_P / D_A konstant gehalten

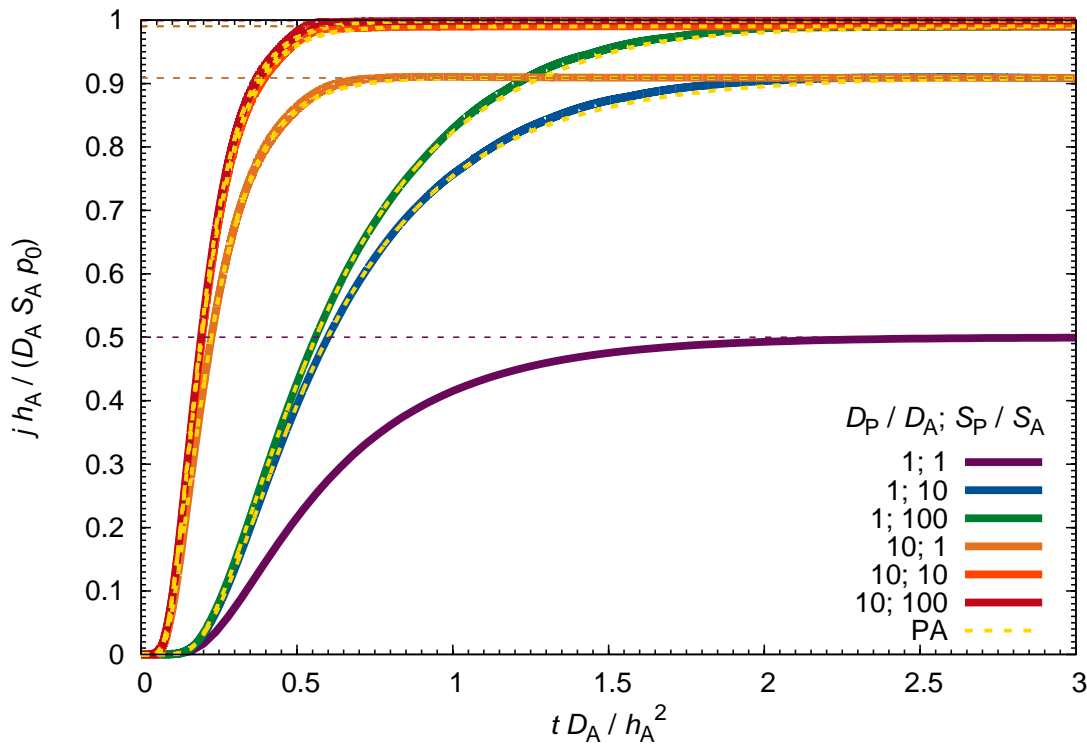


Abbildung 5.11: Normierte Flussdichte $j_h h_A / (D_A S_A p_0)$ in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_A / h_A^2$ an der Randfläche $x = h$ (rechter Rand, j_h) der Strukturen AP (Linienfarbe entsprechend der Parameterkombination) und PA (gelbe gepunktete Kurven) für $h_P / h_A = 1$ und unterschiedliche Werte der Parameter D_P / D_A und S_P / S_A . Die Kurven für AP und PA liegen für die gleichen Parameterkombinationen nahezu übereinander.

ten werden. Für beliebige Parameterwerte ist eine Zunahme der normierten Flussdichte mit D_P/D_A bzw. S_P/S_A zumindest nach hinreichend langer Zeit tD_A/h_A^2 zu erwarten: Mit steigendem D_P/D_A oder S_P/S_A nimmt der normierte Permeationswiderstand nach (5.13) ab und somit nimmt die sich im Grenzfall $t \rightarrow \infty$ ergebende normierte stationäre Flussdichte zu.

Aus den numerisch berechneten zeitabhängigen Flussdichten j_h wurde mit (2.66) die Halbwertszeit der Struktur AP in Abhängigkeit der Schichtparameter bestimmt und in den Abbildungen 5.2a (S. 132), 5.3a (S. 134) und 5.4a (S. 136) durch die eingezeichneten Punkte dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Halbwertszeit stets kleiner als die Verzögerungszeit (durchgezogene Kurven) ist, dass jedoch beide charakteristischen Zeiten in der gleichen Größenordnung liegen und einen vergleichbaren Verlauf als Funktion der normierten Schichtparameter h_P/h_A ; D_P/D_A und S_P/S_A besitzen. Die Diskussion zur Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen in Abschnitt 5.1, S. 126 ff. lässt sich deshalb auf das Verhalten der Halbwertszeit und der zum Übergang in den stationären Zustand notwendigen Zeit übertragen. Insbesondere verallgemeinert die systematische Diskussion des Einflusses der normierten Schichtparameter in Abschnitt 5.1.2, S. 130 ff. das in [240] für spezielle Parameterkombinationen dargestellte Verhalten der Halbwertszeit.

Im weiteren Verlauf der Arbeit werden die genannten Zeiträume häufig für unterschiedliche Parameterkombinationen anhand der grafischen Annäherung der Kurven an die entsprechenden Asymptoten verglichen, obwohl der stationäre Zustand mathematisch erst für $t \rightarrow \infty$ erreicht wird. Strenggenommen wird deshalb unter der zum Übergang in den stationären Zustand notwendigen Zeit derjenige Zeitraum verstanden, nach dem die relative Abweichung der Flussdichte oder des Partialdrucks vom stationären Wert unterhalb eines für die jeweilige Anwendung geeigneten Wertes liegt.

Der in Abbildung 5.11 erkennbare, mit zunehmendem Verhältnis D_P/D_A schnellere zeitliche Anstieg der normierten Flussdichte steht deshalb in Beziehung mit der durch (5.17) beschriebenen Abnahme der normierten Verzögerungszeit der Struktur AP als Funktion von D_P/D_A . Dagegen ist der Einfluss von S_P/S_A auf den zeitlichen Anstieg der Flussdichte bei den betrachteten Parameterkombinationen nicht signifikant. Dies ist in Übereinstimmung mit der in Abbildung 5.4a, S. 136 dargestellten, relativ geringen Zunahme oder Abnahme der normierten Verzögerungszeit als Funktion von S_P/S_A .

In den Abbildungen 5.12a und 5.12b ist der normierte Partialdruck p/p_0 , der im lokalen Gleichgewicht zu den Konzentrationen der permeierenden Substanz innerhalb der einzelnen Schichten der Struktur AP proportional ist, für folgende Parameterkombinationen in

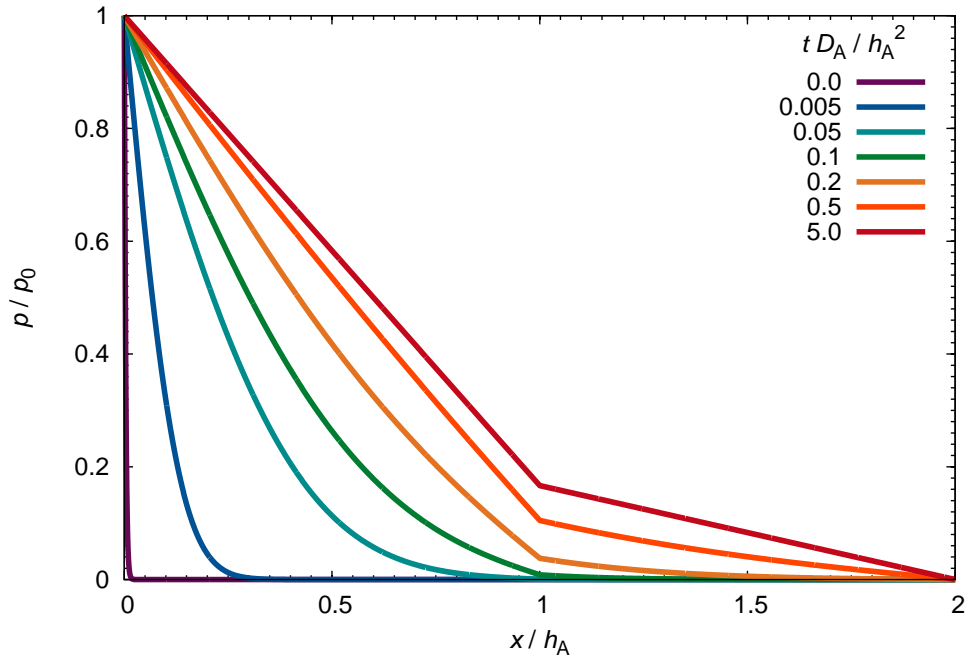
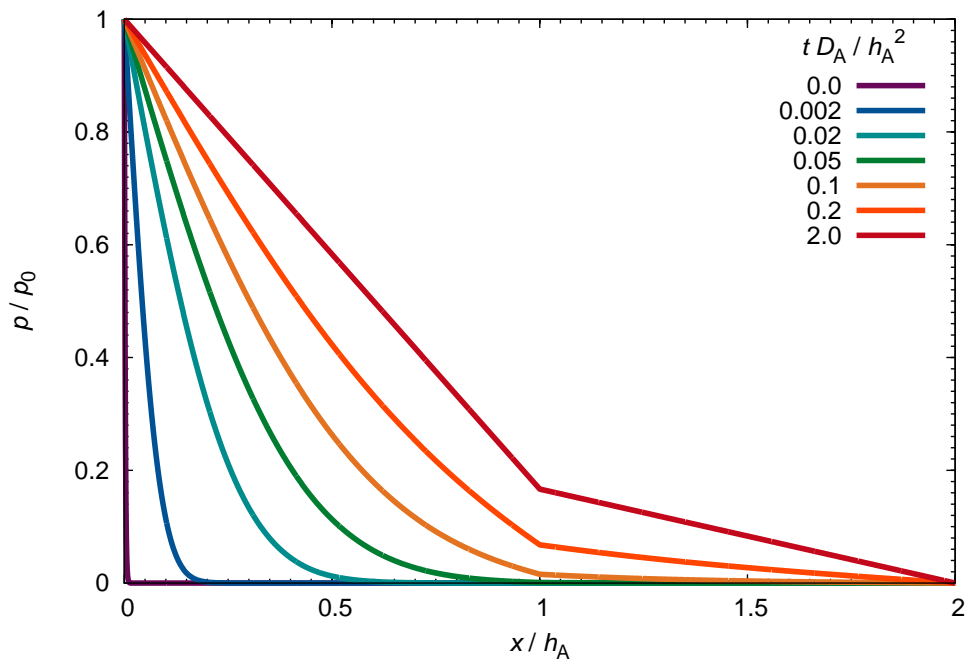
(a) $h_P/h_A = 1$; $D_P/D_A = 1$ und $S_P/S_A = 5$ (b) $h_P/h_A = 1$; $D_P/D_A = 5$ und $S_P/S_A = 1$

Abbildung 5.12: Zeitabhängige Partialdruckverteilung innerhalb der Struktur AP: normierter Partialdruck p/p_0 in Abhängigkeit von tD_A/h_A^2 und x/h_A . Die A-Schicht befindet sich im Intervall $x/h_A \in [0, 1]$, die P-Schicht im Intervall $x/h_A \in [1, 2]$.

Abhängigkeit der normierten Ortskoordinate x/h_A und der normierten Zeit tD_A/h_A^2 dargestellt: $D_P/D_A = 1$; $S_P/S_A = 5$ bzw. $D_P/D_A = 5$; $S_P/S_A = 1$. Dabei gilt jeweils $h_P/h_A = 1$.

Die dargestellte zeitliche Entwicklung der Partialdruckverteilung legt nahe, den Permeationsvorgang durch AP in zwei Zeitabschnitte aufzuteilen. Während des ersten Zeitabschnitts ist der Partialdruck innerhalb der Schicht A in einem Intervall $x/h_A \in [0, a]$ signifikant größer als Null, während seine Abweichung von Null im Intervall $x/h_A \in [a, 1]$ unterhalb eines für die jeweilige Anwendung geeigneten Wertes liegt. In Anlehnung an [283] wird die zeitabhängige Grenze a zwischen den beiden Intervallen in dieser Arbeit als Diffusionsfront bezeichnet. Im ersten Zeitabschnitt bewegt sich die Diffusionsfront, ausgehend von der Randfläche $x = 0$, durch die Schicht A und erreicht die Grenzfläche mit der Schicht P in etwa nach der Zeit $tD_A/h_A^2 = 0.1$, die vergleichbar mit der Verzögerungszeit $\vartheta_A D_A/h_A^2 = 1/6$ der Schicht A ist; während des ersten Zeitabschnitts ist der Partialdruck in der Schicht P sowie an der Grenzfläche vernachlässigbar klein. Dies erklärt die beobachtete gute Übereinstimmung der Flussdichte am Rand $x = 0$ mit der Flussdichte am Rand eines halb-unendlichen Mediums während dieses Zeitabschnitts.

Während des zweiten Zeitabschnitts steigen der Partialdruck an der Grenzfläche und somit das Partialdruckgefälle innerhalb der Schicht P an. Dies führt zu einer zunehmenden Diffusion durch die Schicht P, ausgehend von der Grenzfläche mit der Schicht A, zur Randfläche $x = h$ und somit zu einem zeitlichen Anstieg des Partialdrucks innerhalb der gesamten Schicht. Für $t \rightarrow \infty$ wird schließlich der Zustand stationärer Permeation erreicht, in dem die Partialdruckverteilung in beiden Schichten linear verläuft; an der Grenzfläche zwischen den beiden Schichten besitzt die stationäre Partialdruckverteilung jedoch einen Knick. Da das Verhältnis $P_P/P_A = D_P S_P / (D_A S_A)$ zwischen den Permeationskoeffizienten der Schichten für die in den Abbildungen dargestellten Parameterkombinationen übereinstimmt, erhält man identische stationäre Partialdruckverteilungen. Die instationäre Partialdruckverteilung, die von den Parametern D_P/D_A und S_P/S_A abhängt, ist in beiden Fällen jedoch unterschiedlich.

Auf Grundlage dieser Beschreibung des Permeationsvorgangs lassen sich nun der Einfluss der Schichtparameter auf den zeitlichen Anstieg der Flussdichte sowie das Verhalten der Verzögerungszeit der Struktur AP qualitativ erklären. Besitzen beide Schichten vergleichbare Dicke, so verursacht das im zweiten Zeitabschnitt innerhalb der Schicht P ansteigende Partialdruckgefälle zwischen der Grenzfläche und der Randfläche $x = h$ nach dem ersten Fick'schen Gesetz eine umso schnellere Diffusion durch diese Schicht, je höher deren Diffusionskoeffizient ist. Eine Vergrößerung des Verhältnisses D_P/D_A führt deshalb zu einer schnelleren Annäherung des Partialdrucks an den stationären Wert, wie der gezeigte zeitabhängige Verlauf der Flussdichte sowie der Vergleich zwischen den beiden zeitabhängigen Partialdruck-

verteilungen bestätigen. Entsprechend nimmt die normierte Verzögerungszeit der Struktur mit steigendem D_P/D_A ab.

Verglichen mit D_P/D_A hat das Verhältnis S_P/S_A bei den betrachteten Parameterkombinationen einen deutlich geringeren Einfluss auf das zeitliche Verhalten der Permeation durch die Struktur AP, wie Abbildung 5.11 sowie der Vergleich der für die unterschiedlichen Parameterwerte dargestellten Kurven in Abbildung 5.2a, S. 132 (durchgezogene Kurven) zeigen. So ist die normierte Verzögerungszeit für die dargestellte Struktur AP mit $h_P/h_A = D_P/D_A = 1$ unabhängig von S_P/S_A . Zwar führt ein steigendes Verhältnis S_P/S_A zu einer Zunahme desjenigen Anteils der durch die Schicht A zur Grenzfläche diffundierenden Substanzmenge, welcher sich im Material P löst; die damit verbundene langsamere zeitliche Zunahme des Partialdruckgefälles wird jedoch offensichtlich weitgehend kompensiert durch die mit steigendem S_P/S_A zunehmende Durchlässigkeit der Schicht P.

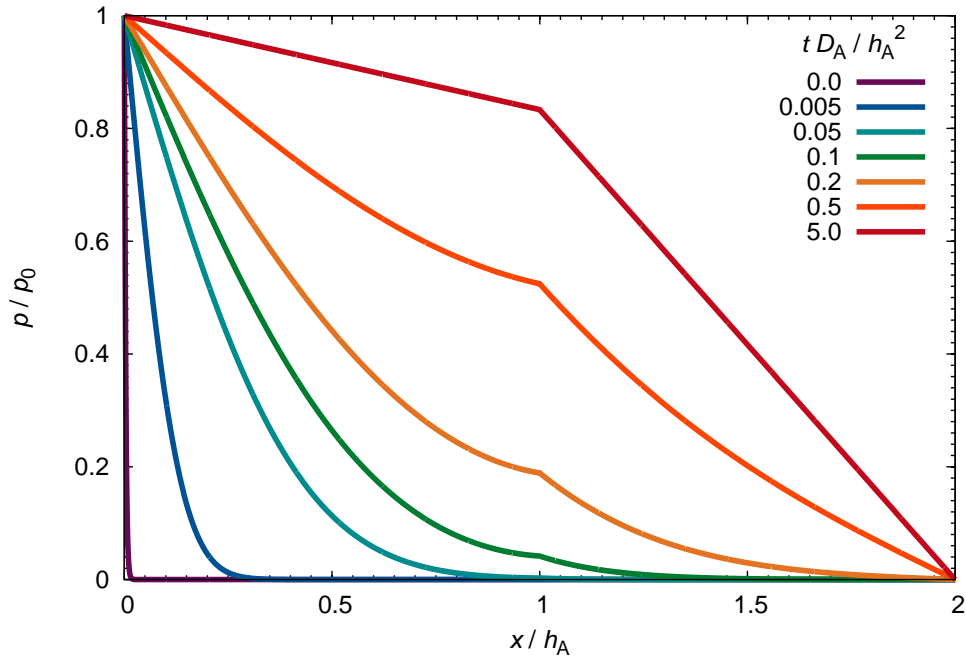
Zum Vergleich mit AP ist in den Abbildungen 5.10 (dunkelblaue und rote Kurven) und 5.11 (gelbe, gepunktete Kurven) auch die zeitabhängige Flussdichte j_0 und j_h der Struktur PA dargestellt, die durch Umkehrung der Schichtreihenfolge aus AP hervorgeht. In beiden Strukturen wurden die gleichen Randpartialdrücke $p_0 > 0$ und $p_h = 0$ vorgegeben.

Abgesehen von numerischen Ungenauigkeiten stimmen die zeitabhängigen Flussdichten an der Randfläche $x = h$ mit Randpartialdruck $p_h = 0$, an der die Substanz an die Umgebung abgegeben wird, für die Strukturen AP und PA mit den gleichen Schichtparametern überein. Die analytische Lösung der instationären Diffusionsgleichung für die aus zwei Schichten bestehende Struktur zeigt, dass die zeitabhängige Flussdichte an dieser Randfläche für beliebige Parameter invariant unter einer Umkehrung der Schichtreihenfolge ist [247].

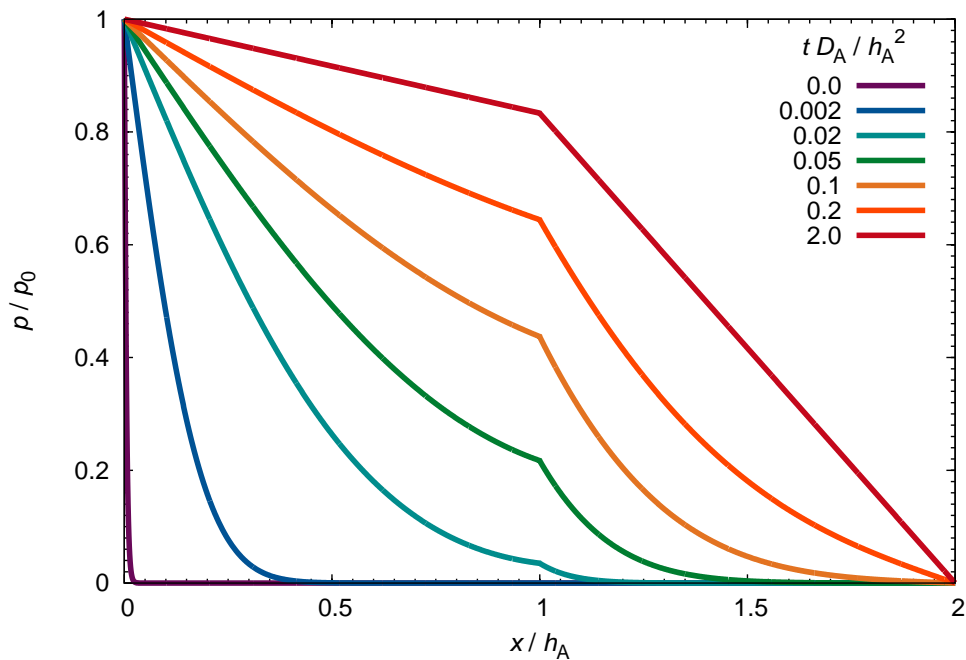
Im Gegensatz dazu unterscheiden sich die zeitabhängigen Flussdichten der Strukturen AP und PA an der Randfläche $x = 0$ voneinander. So zeigt Abbildung 5.10, dass die Flussdichte j_0 der Struktur AP (dunkelgrüne Kurve) mit den Parametern $h_P/h_A = D_P/D_A = S_P/S_A = 2$ stets unterhalb der entsprechenden Flussdichte für PA (dunkelblaue Kurve) liegt und somit schneller als diese auf den stationären Wert fällt.

Eine Erklärung hierfür bietet der Vergleich von j_0 mit der Flussdichte, die sich für die Diffusion im halb-unendlichen Medium ergibt. Nach (2.79) nimmt die Flussdichte am Rand des halb-unendlichen Mediums P (hellblaue Kurve), das sich für ausreichend kleine t mit der Struktur PA vergleichen lässt, langsamer ab als am Rand des Mediums A (hellgrüne Kurve), das der Struktur AP entspricht, da die ins Medium P eindringende Stoffmenge wegen dessen höherem Diffusionskoeffizienten darin schneller weiter transportiert wird.

Die für AP und PA berechneten zeitabhängigen Partialdruckverteilungen 5.12a und 5.13a bzw. 5.12b und 5.13b zeigen, dass der Partialdruck für die betrachteten Parameter zumin-



(a) $h_P/h_A = 1$; $D_P/D_A = 1$ und $S_P/S_A = 5$



(b) $h_P/h_A = 1$; $D_P/D_A = 5$ und $S_P/S_A = 1$

Abbildung 5.13: Zeitabhängige Partialdruckverteilung innerhalb der Struktur PA: normierter Partialdruck p/p_0 in Abhängigkeit von tD_A/h_A^2 und x/h_A . Die P-Schicht befindet sich im Intervall $x/h_A \in [0, 1]$, die A-Schicht im Intervall $x/h_A \in [1, 2]$.

dest nach hinreichend langer Zeit innerhalb der Struktur PA höher ist als an entsprechenden Positionen in AP. Für $S_P/S_A = 1$ gilt die entsprechende Aussage für die Konzentrationen. In Kontakt mit dem Randpartialdruck $p_0 > 0$ befindet sich bei der Struktur AP die Schicht A, bei der Struktur PA hingegen die Schicht P, die im Fall $S_P/S_A = 5$ einen höheren Löslichkeitskoeffizienten als A besitzt. Im Vergleich zu AP befindet sich somit zu jedem Zeitpunkt eine größere Gesamtmenge der permeierenden Substanz innerhalb der Struktur PA. Dies ergibt sich auch aus der Stoffmengenbilanz (5.33), da die zeitabhängigen Flussdichten j_h der Strukturen AP und PA übereinstimmen, während ihre Flussdichten j_0 voneinander abweichen.

Die für die Struktur PA berechneten zeitabhängigen Partialdruckverteilungen 5.13a und 5.13b stimmen qualitativ mit denjenigen überein, die von Pätzold [67] in Monte-Carlo-Simulationen für die Struktur PAP bestimmt wurden. Erklären lässt sich diese Übereinstimmung durch folgende Aspekte des für die Monte-Carlo-Simulationen genutzten Modells: Einerseits ist die Wirkung der zweiten P-Schicht wegen ihrer im Vergleich zur ersten P-Schicht deutlich geringere Dicke vernachlässigbar; andererseits ist der Stofftransport innerhalb der A-Schicht auf darin definierte Defekte beschränkt, wodurch diese Schicht durch einen verringerten effektiven Löslichkeitskoeffizienten charakterisiert wird.

5.2.2 Die Struktur APA

Strukturen mit sehr hoher Barrierewirkung enthalten in der Regel die Grundstruktur APA (Strukturtyp 3-8 in Tabelle 1.1) oder sie sind aus mehreren derartigen Grundstrukturen (Strukturtyp 11-15) aufgebaut. Auch in Strukturen polymerer Schichten (Strukturtyp 9, 17 und 18) ist eine entsprechende Grundstruktur zu finden. Eine systematische Untersuchung dieser Grundstruktur ist deshalb die Voraussetzung für die anschließende Diskussion der Barrierewirkung alternierender Schichten.

In Entsprechung zu AP wird deshalb die instationäre Permeation durch APA betrachtet (Abbildung 2.19, S. 79). Die Abbildung 5.14 zeigt den Verlauf der normierten Flussdichte $j_h h_A / (D_A S_A p_0)$ an der Randfläche $x = h = 2h_A + h_P$ als Funktion der normierten Zeit $t D_A / h_A^2$ (durchgezogene Kurven sowie rote gestrichelte Kurve) für diejenigen Schichtparameter, die in Abbildung 5.11, S. 151 für die Struktur AP betrachtet wurden.

Dabei ist zu erkennen, dass die normierte Flussdichte zu beliebigen Zeitpunkten als Funktion des Verhältnisses D_P/D_A zunimmt, wie dies bereits für die Struktur AP gezeigt wurde. Eine Zunahme der normierten Flussdichte als Funktion des Verhältnisses S_P/S_A ergibt sich nach hinreichend langer Zeit. Wie für die Struktur AP folgt beides durch den Vergleich mit

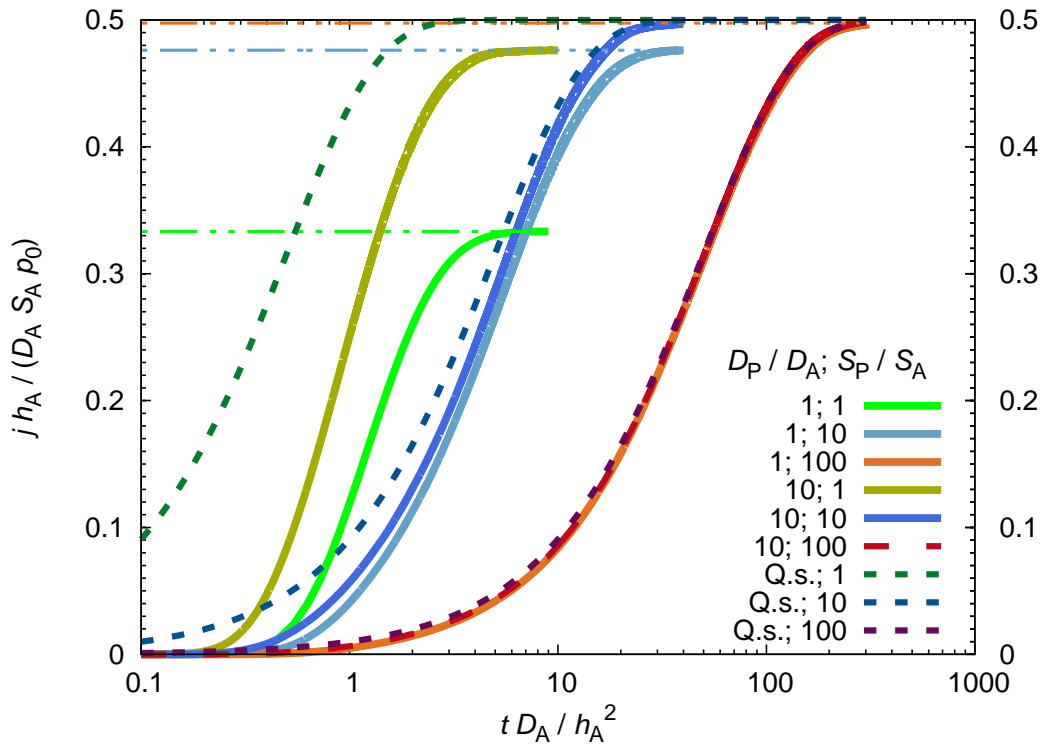


Abbildung 5.14: Normierte Flussdichte $j h_A / (D_A S_A \rho_0)$ (durchgezogene Kurven sowie rote gestrichelte Kurve) in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_A / h_A^2$ an der Randfläche $x = h$ (rechter Rand, j_h) der Struktur APA für $h_P / h_A = 1$ und unterschiedliche Werte der Parameter D_P / D_A und S_P / S_A . Ebenfalls dargestellt sind die in quasistationärer Näherung (Q.s., grüne, blaue und violette gestrichelte Kurven) (Beschreibung in Abschnitt 5.3.1, S. 166 ff.) berechneten Kurven. Die orangen, roten und violetten Kurven liegen in der Abbildung nahezu übereinander.

dem stationären Permeationswiderstand und dessen durch (5.13) beschriebene Abhängigkeit von den Materialparametern.

Die Abbildungen 5.2b (S. 132), 5.3b (S. 134) und 5.4b (S. 136) zeigen, dass auch für die Struktur APA der Verlauf der Verzögerungszeit (durchgezogene Kurven) mit dem aus den Simulationsergebnissen bestimmten Verlauf der Halbwertszeit (eingezeichnete Punkte) tendenziell übereinstimmt. Auch für diese Struktur lassen sich deshalb Schlussfolgerungen über die zeitliche Steigung der Flussdichte in Abhängigkeit der Schichtparameter h_P / h_A ; D_P / D_A und S_P / S_A aus der Diskussion der Verzögerungszeit ziehen. Wie für AP ergibt sich so mit zunehmendem Verhältnis D_P / D_A ein schnellerer zeitlicher Anstieg der Flussdichte, in Übereinstimmung mit dem Verhalten der Verzögerungszeit (5.17).

Im Gegensatz zum Einfluss von D_P / D_A sowie zum Verhalten der Struktur AP nimmt der zeitliche Anstieg der Flussdichte für die Struktur APA signifikant ab, wenn das Verhältnis

S_P/S_A vergrößert wird. Folglich nimmt dabei die zum Erreichen des stationären Zustands notwendige Zeit zu. Für einen von den Schichtparametern abhängigen Zeitraum überwiegt dies gegenüber der Zunahme der stationären Flussdichte als Funktion von S_P/S_A : Je höher S_P/S_A ist, umso niedriger ist die zeitabhängige Flussdichte innerhalb dieses Zeitraums.

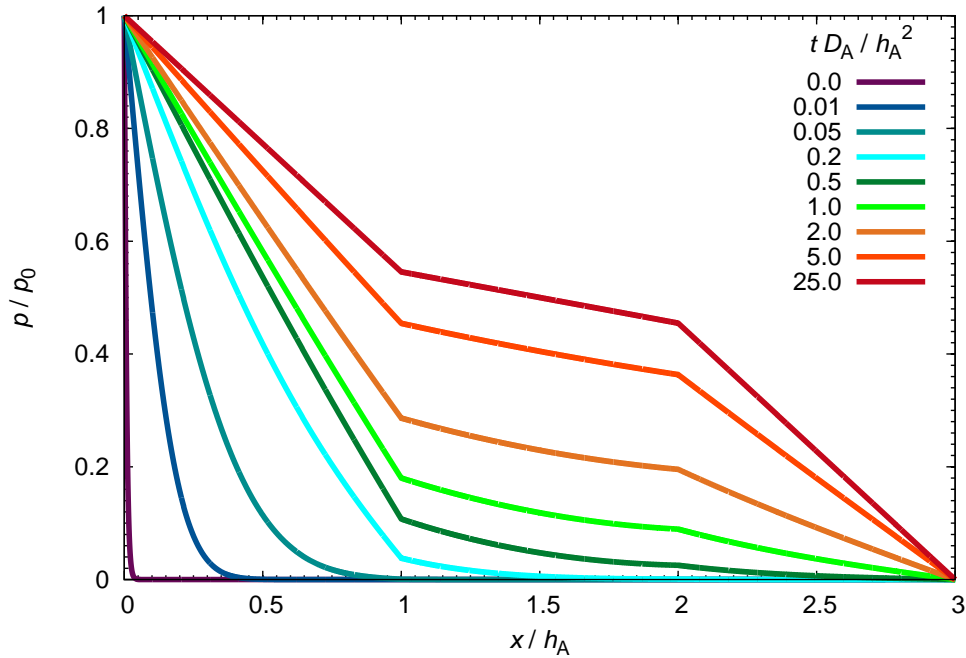
Der numerisch berechnete Einfluss von S_P/S_A auf den zeitlichen Anstieg der Flussdichte bestätigt das analytisch gewonnene Ergebnis (5.24) zum Einfluss dieses Verhältnisses auf die Verzögerungszeit von APA. Zumindest für hinreichend großes S_P/S_A steigt die normierte Verzögerungszeit als Funktion dieses Verhältnisses.

Eine Interpretation der Ergebnisse ist auf Grundlage der zeitlichen Entwicklung der Partialdruckverteilung in der Struktur APA möglich. Diese ist in den Abbildungen 5.15a und 5.15b für diejenigen Schichtparameter dargestellt, die bereits für die Strukturen AP und PA betrachtet wurden.

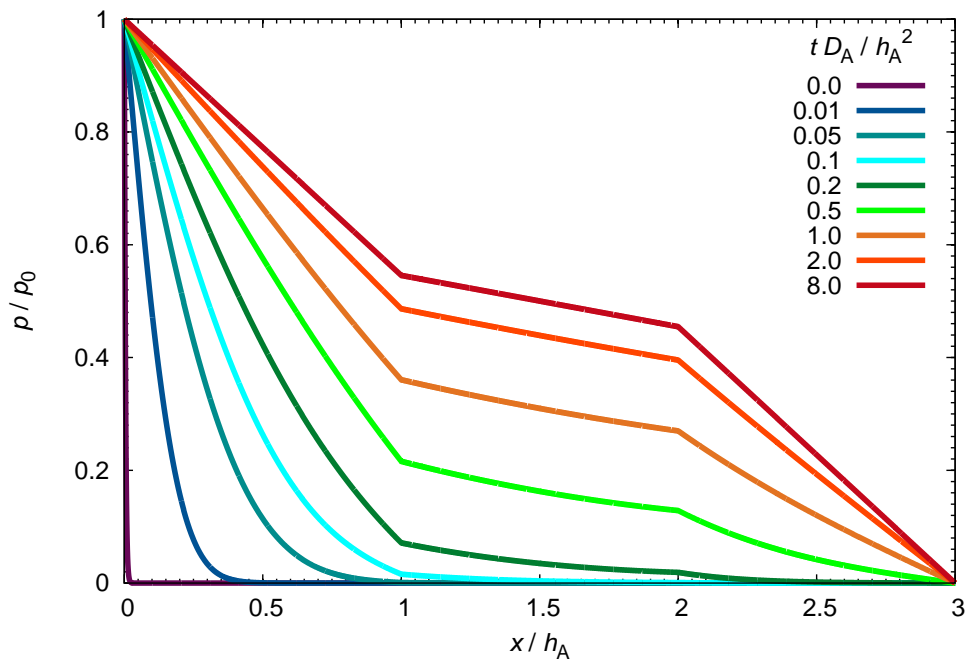
Die für die Struktur APA berechneten zeitabhängigen Partialdruckverteilungen stimmen qualitativ mit denjenigen überein, die von *Pätzold* [67] in Monte-Carlo-Simulationen für die Struktur PAPAP bestimmt wurden. Entsprechend der Diskussion für die Struktur PA, S. 157 wird diese Übereinstimmung durch die vernachlässigbare Dicke der P-Schichten an den Rändern der Struktur sowie durch das für die A-Schichten in den Monte-Carlo-Simulationen genutzte Defektmodell erklärt.

Die zeitabhängigen Partialdruckverteilungen 5.15a und 5.15b zeigen, dass sich der Permeationsvorgang durch die Struktur APA für die betrachteten Schichtparameter ebenfalls in zwei Zeitabschnitte aufteilen lässt. Entsprechend der Permeation durch AP, bewegt sich die Diffusionsfront während des ersten Zeitabschnitts, der in etwa der Verzögerungszeit $\vartheta_A D_A / h_A^2 = 1/6$ der ersten Schicht A entspricht, durch diese Schicht bis zur Grenzfläche mit der Schicht P.

Im zweiten Zeitabschnitt führt das steigende Partialdruckgefälle zwischen den beiden Grenzflächen von A- und P-Schichten zu einer zunehmenden Diffusionsflussdichte in der Schicht P und somit zu einem Anstieg des Partialdrucks innerhalb der gesamten Schicht P. Die Abbildung zeigt, dass für jede der beiden A-Schichten die dadurch hervorgerufene Änderung des Partialdruckgefälles zwischen ihren Grenzflächen mit der Schicht P und ihren an die Umgebung grenzenden Oberflächen auf einer Zeitskala abläuft, die groß gegenüber den Verzögerungszeiten der A-Schichten ist. Während des gesamten zweiten Zeitabschnitts ist die Partialdruckverteilung in jeder der drei Schichten nahezu linear, obwohl sich diese zeitlich ändert. Im zweiten Zeitabschnitt wird der Permeationsvorgang in der Struktur APA deshalb



(a) $h_P/h_A = 1$; $D_P/D_A = 1$ und $S_P/S_A = 5$



(b) $h_P/h_A = 1$; $D_P/D_A = 5$ und $S_P/S_A = 1$

Abbildung 5.15: Zeitabhängige Partialdruckverteilung innerhalb der Struktur APA: normierter Partialdruck p/p_0 in Abhängigkeit von tD_A/h_A^2 und x/h_A . Die A-Schichten befinden sich in den Intervallen $x/h_A \in [0, 1]$ und $[2, 3]$, die P-Schicht im Intervall $x/h_A \in [1, 2]$.

als quasistationär⁴ bezeichnet. Für $t \rightarrow \infty$ erreicht die Partialdruckverteilung schließlich den stationären Verlauf.

Das beschriebene Verhalten unterscheidet sich deutlich von der in Abbildung 2.17, S. 77 dargestellten zeitabhängigen Konzentrations- bzw. Partialdruckverteilung innerhalb einer Einzelschicht und somit auch innerhalb der nur aus einem Material bestehenden Struktur AAA. In einem Zeitraum, der in etwa deren Verzögerungszeit $\vartheta_{AAA} = 9\vartheta_A$ entspricht, bewegt sich die Diffusionsfront in dieser Struktur vom Rand $x = 0$ bis zum Rand $x = 3h_A$. Eine vergleichbare Situation liegt im Grenzfall $D_P \gg D_A$ in der Struktur AP (Abbildung 5.12b) sowie, falls zusätzlich $S_P \ll S_A$ gilt, in der Struktur APA vor. Die Permeationskinetik wird in diesen Fällen weitgehend durch die Bewegung der Diffusionsfront durch die A-Schichten bestimmt. Nach (2.77) und (5.19) ist die Verzögerungszeit dabei proportional zu $(N_A h_A)^2 / D_A$ und wird in dieser Arbeit als diffusionsdominiert bezeichnet.

Unter der Voraussetzung, dass die Löslichkeitskoeffizienten der Schichten A und P übereinstimmen, wird der Diffusionskoeffizient D_P der mittleren Schicht der Struktur APA, ausgehend vom Wert $D_P = D_A$, für welchen die Struktur APA mit AAA identifiziert werden kann, vergrößert. Dadurch nimmt die Geschwindigkeit, mit der sich die Diffusionsfront durch die Schicht P bewegt, gegenüber den A-Schichten zu. Schließlich erfolgt die Diffusion in P mit so hoher Geschwindigkeit, dass in P stets eine nahezu lineare Partialdruckverteilung vorliegt. Dennoch wird die Permeationskinetik auch dann nicht alleine durch die Bewegung der Diffusionsfront in den A-Schichten bestimmt, wie die auch im Grenzfall $D_P \gg D_A$ im Vergleich zu AA längere Verzögerungszeit (5.19) der Struktur APA zeigt. Ein Teil der Substanzmenge, die durch die erste A-Schicht bis zu deren Grenzfläche mit der Schicht P diffundiert ist, wird sich in der Schicht P lösen, wie dies bereits für die Struktur AP diskutiert wurde. Die Folge ist ein gegenüber der Struktur AA verlangsamter Anstieg des Partialdrucks an dieser und somit auch an der zweiten Grenzfläche und deshalb eine langsamere Zunahme der Flussdichte der Diffusion durch die zweite A-Schicht. Dieses Verhalten entspricht der in Abbildung 5.15b erkennbaren quasistationären Permeation im zweiten Zeitabschnitt.

Wird nun stattdessen der Löslichkeitskoeffizient S_P der mittleren Schicht der Struktur APA, ausgehend vom Wert $S_P = S_A$ vergrößert, so löst sich ein zunehmender Anteil der durch die erste Schicht A diffundierenden Substanzmenge in der Schicht P, wodurch der zeitliche Anstieg des Partialdrucks an der Grenzfläche dieser beiden Schichten nach dem Henry'schen Gesetz verringert wird. Die Änderung der Partialdruckverteilung in der gesamten Struktur erfolgt dann so langsam, dass die Partialdruckverteilung in den einzelnen Schichten während des gesamten zweiten Zeitabschnitts linear ist und die Permeation dann

⁴Die Bezeichnung wurde in Anlehnung an das entsprechende zeitliche Verhalten des Stoffaustausches zwischen zwei Volumina gewählt, die durch eine Membran voneinander getrennt sind [284].

quasistationär verläuft. Durch weitere Vergrößerung von S_P lässt sich nun der zeitliche Anstieg des Partialdrucks innerhalb der Schicht P so weit verlangsamen, dass dieser Prozess schließlich die Permeationskinetik der gesamten Struktur gegenüber der Bewegung der Diffusionsfront in den einzelnen Schichten bestimmt. Der Einfluss von D_P auf die zeitabhängige Flussdichte nimmt dabei ab, wie Abbildung 5.14 bestätigt. Im Grenzfall $S_P \gg S_A$ ist die Verzögerungszeit nach (5.23) proportional zu $h_A h_P S_P / (D_A S_A)$ und somit proportional zum Permeationswiderstand $h_A / (D_A S_A)$ einer Schicht A sowie zum partialdruckabhängigen Aufnahmevermögen $h_P S_P$ der Schicht P für den Permeanten, und wird in dieser Arbeit als sorptionsdominiert bezeichnet.

In Übereinstimmung mit der theoretischen Diskussion der Verzögerungszeit ergeben die numerischen Simulationen für Strukturen, in denen sich eine Polymerschicht ausreichender Dicke zwischen zwei anorganischen Schichten A befindet (Strukturtyp 3-8 in Tabelle 1.1), einen gegenüber der Struktur AA zeitlich deutlich verzögerten Anstieg der Permeationsrate. Die numerischen Ergebnisse erklären die von *Seo et al.* [66] für Strukturen alternierender TiO_2 - und Organosilanschichten im Vergleich zu einer einzelnen TiO_2 -Schicht gleicher Gesamtdicke experimentell gemessene Verlängerung der Verzögerungszeit der Wasserdampfpermeation.

Auch die von *Cros et al.* [29] für eine Verbundfolie PE / EVOH / PE mit den Schichtdicken $42 \mu\text{m} / 6 \mu\text{m} / 42 \mu\text{m}$ nachgewiesene Verzögerungszeit, die im Vergleich zu einer PET-Folie der Dicke $175 \mu\text{m}$ und vergleichbarer stationärer Durchlässigkeit um eine halbe Größenordnung länger ist, lässt sich so erklären: Bei einer Temperatur von 23°C und einer relativen Feuchte von 50 % besitzt EVOH einen um einen Faktor 650 höheren Löslichkeitskoeffizienten gegenüber Wasserdampf als PE [285, 286].

Da die Permeationsrate während des Zeitraums instationärer Permeation deutlich niedriger als im stationären Zustand ist, führt die Verlängerung dieses Zeitraums zu einer verbesserten Barrierewirkung der Struktur und somit insgesamt zu einer verlängerten Lebensdauer des durch die Struktur geschützten Produkts.

5.2.3 Die Struktur A_1PA_2

In Verallgemeinerung zu APA wurden Simulationen auch für die Struktur A_1PA_2 durchgeführt, in der die A-Schichten zwar die gleichen Löslichkeitskoeffizienten S_A und Diffusionskoeffizienten D_A , jedoch unterschiedliche Schichtdicken h_{A_1} und h_{A_2} besitzen können. Anwenden lassen sich die Ergebnisse auf den Strukturtyp 3-8 in Tabelle 1.1 für den Fall unterschiedlicher Schichtdicken.

Bei konstant gehaltener Gesamtdicke $H_A = h_{A_1} + h_{A_2}$ der Schichten A wurde der Einfluss der Schichtdicke h_{A_1} auf die zeitabhängige Flussdichte j_h am Rand $x = h = H_A + h_P$ untersucht.

Am Beispiel der Parameter $h_P/H_A = 1/2$; $D_P/D_A = 1$ und $S_P/S_A = 10$ ist die normierte Flussdichte $j_h H_A / (D_A S_A p_0)$ in Abbildung 5.16 als Funktion der normierten Zeit $t D_A / H_A^2$ für unterschiedliche normierte Schichtdicken h_{A_1}/H_A dargestellt. Die Abbildung zeigt, dass die Flussdichte an einem beliebigen Zeitpunkt für die betrachteten Schichtparameter umso höher ist, je größer $|h_{A_1}/H_A - 1/2|$ ist. Ausgehend von $h_{A_1}/H_A = 0$ und somit von der effektiv aus zwei Schichten aufgebauten Struktur PA mit $h_A = h_{A_1} + h_{A_2}$ nimmt der zeitliche Anstieg der Flussdichte bis zum Parameterwert $h_{A_1}/H_A \approx 1/2$, bei dem beide A-Schichten die gleiche Dicke besitzen, ab. Bei weiterer Vergrößerung von h_A nimmt der zeitliche Anstieg der Flussdichte wieder zu, bis schließlich die Struktur AP erreicht wird.

Dieses Ergebnis ist im Einklang mit dem Verhalten der Verzögerungszeit in Abbildung 5.7, S. 144, die für $\tilde{D}\tilde{S}^2 > 1$ bei $h_{A_1}/H_A = 1/2$ ein Maximum besitzt. In dieser Abbildung

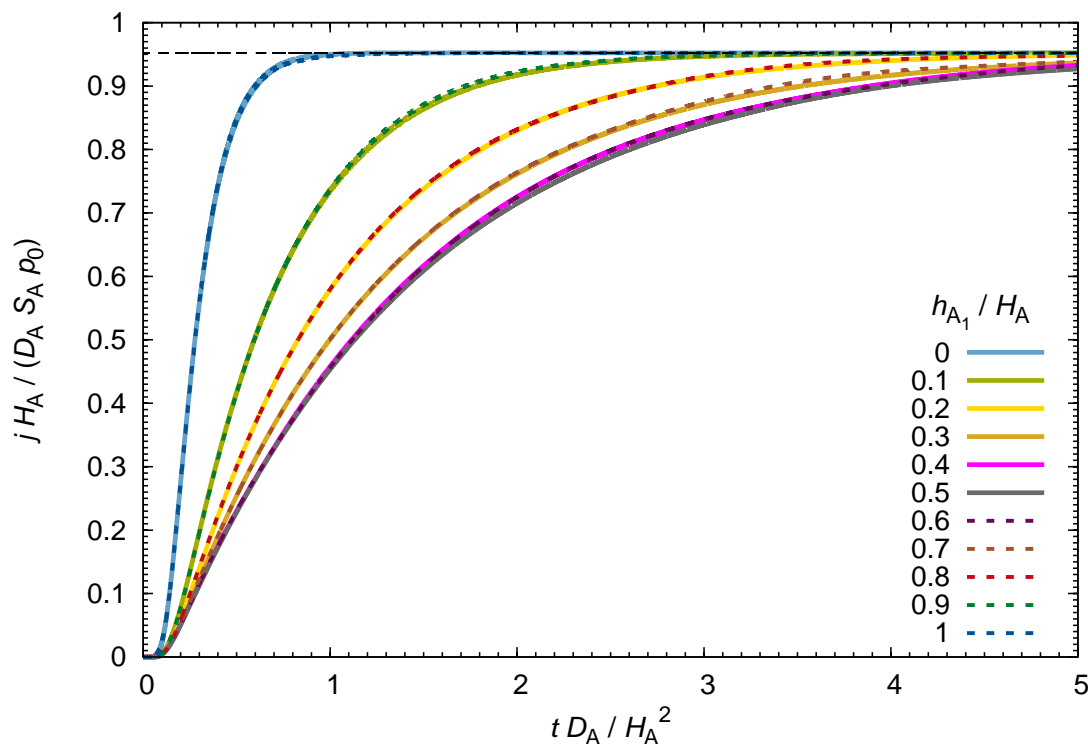


Abbildung 5.16: Normierte Flussdichte $j H_A / (D_A S_A p_0)$ in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_A / H_A^2$ an der Randfläche $x = h$ (rechter Rand, j_h) der Struktur $A_1 P A_2$ für unterschiedliche Verhältnisse h_{A_1}/H_A bei konstanter Dicke $H_A = h_{A_1} + h_{A_2}$ und $h_P/H_A = 1/2$ für $D_P/D_A = 1$ und $S_P/S_A = 10$

ist auch die aus den Simulationsergebnissen bestimmte Halbwertszeit dargestellt. Für die betrachteten Schichtparameter besitzen Verzögerungszeit und Halbwertszeit einen vergleichbaren Verlauf. Insbesondere zeigt Satz 4, S. 146, dass das Verhältnis $h_{A_1}/H_A = 1/2$, für welches die zeitabhängige Flussdichte in Abbildung 5.16 ebenfalls dargestellt ist, der maximalen Verzögerungszeit entspricht, die sich durch eine Umverteilung der Schichtmaterialien A und P erzielen lässt.

Schließlich zeigt Abbildung 5.16, dass die jeweils den Parametern h_{A_1}/H_A und $1-h_{A_1}/H_A$ entsprechenden Kurven aufeinander liegen. Die zeitabhängige Flussdichte am Rand $x = h$ mit Randpartialdruck $p_h = 0$ ist für die betrachteten Parameter offensichtlich invariant unter einer Umkehrung der Schichtreihenfolge, durch welche die Struktur A_1PA_2 übergeht in A_2PA_1 . Ein entsprechendes Verhalten wurde auch für eine Struktur $L_1L_2L_3$ beobachtet, in der sich die Schichtdicken, Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten der drei Schichten jeweils voneinander unterscheiden.

Für die Strukturen AP (Abschnitt 5.2.1, S. 155) und A_1PA_2 deuten die Ergebnisse der numerischen Berechnungen somit auf eine Invarianz der zeitabhängigen Flussdichte an der Randfläche $x = h$ unter einer Umkehrung der Schichtreihenfolge hin. Allgemein ergibt sich die Invarianz der stationären Flussdichte sowie der Verzögerungszeit unter einer Umkehrung der Schichtreihenfolge für Mehrschichtstrukturen im Idealen-Laminat-Modell bei Gültigkeit des Henry'schen und des Fick'schen Gesetzes mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten aus (2.72) bzw. (2.83). Um entsprechende Aussagen für die zeitabhängige Flussdichte an der Randfläche $x = h$ machen zu können, ist jedoch eine Diskussion der entsprechenden Lösung der instationären Diffusionsgleichung [227, 245, 246] erforderlich. So ist die zeitabhängige Flussdichte für die Struktur AP nach [247] allgemein invariant unter einer Umkehrung der Schichtreihenfolge. Für Strukturen beliebiger Schichtanzahl gilt die Invarianz nach [248] zumindest unter der Voraussetzung, dass alle Schichten den gleichen Löslichkeitskoeffizienten besitzen.

5.2.4 Die Struktur APAPA

Abschließend wird die zeitabhängige Partialdruckverteilung innerhalb der Struktur APAPA betrachtet. Diese Struktur stellt das einfachste Modell für den Strukturtyp 11-15, 17 und 18 in Tabelle 1.1 dar, der alternierenden anorganischen und polymeren Schichten oder auch alternierenden polymeren Schichten entspricht.

Für die Parameter $h_P/h_A = D_P/D_A = 1$ und $S_P/S_A = 5$ zeigt die Abbildung 5.17 den normierten Partialdruck p/p_0 in Abhängigkeit der normierten Ortskoordinate x/h_A und der normierten Zeit tD_A/h_A^2 .

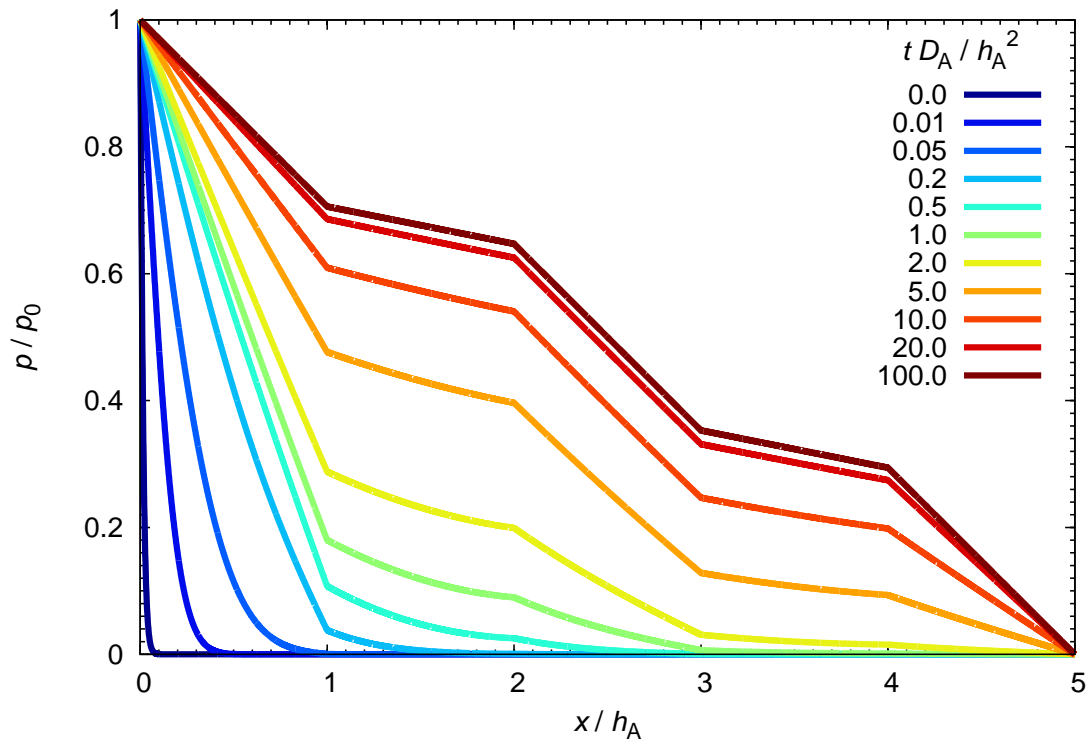


Abbildung 5.17: Zeitabhängige Partialdruckverteilung innerhalb der Struktur APAPA für $h_P/h_A = 1$; $D_P/D_A = 1$ und $S_P/S_A = 5$: normierter Partialdruck p/p_0 in Abhängigkeit von tD_A/h_A^2 und x/h_A . Die A-Schichten befinden sich in den Intervallen $x/h_A \in [0, 1]$, $[2, 3]$ und $[4, 5]$, die P-Schichten in den Intervallen $x/h_A \in [1, 2]$ und $[3, 4]$.

Das Verhalten der instationären Permeation ist dabei vergleichbar mit demjenigen, das für die Struktur APA mit den gleichen Parametern beobachtet wurde. In einem Zeitraum, der in etwa der Verzögerungszeit einer A-Schicht entspricht, bewegt sich die Diffusionsfront zunächst durch die erste A-Schicht bis zur Grenzfläche mit der P-Schicht. Anschließend verläuft die Permeation in der gesamten Struktur quasistationär. Somit ergibt sich auch für die Struktur APAPA mit den betrachteten Parametern eine sorptionsdominierte Verzögerungszeit.

Während des Zeitabschnitts der quasistationären Permeation steigt der Partialdruck innerhalb beider P-Schichten langsam an. Es ist zu erkennen, dass der Anstieg des Partialdrucks innerhalb der weiter von der Randfläche $x = 0$ entfernten P-Schicht gegenüber dem Anstieg in der ersten P-Schicht zeitlich verzögert ist.

Es lässt sich somit folgern, dass sich in Strukturen alternierender Schichten (Strukturtyp 11-15, 17 und 18 in Tabelle 1.1) im Allgemeinen eine lange Verzögerungszeit und innerhalb

dieses Zeitraums somit eine gute Barrierewirkung ergibt, falls der Löslichkeitskoeffizient der Polymere groß gegenüber demjenigen der anorganischen Materialien ist.

5.3 Quasistationäre Permeation durch Mehrschichtstrukturen

Numerische Berechnungen der instationären Permeation durch die Strukturen APA und APAPA zeigen für hinreichend große Verhältnisse D_P/D_A oder S_P/S_A , dass die Partialdruckverteilung in jeder Schicht über den gesamten betrachteten Zeitraum, abgesehen von einem Zeitintervall in der Größenordnung der Verzögerungszeit ϑ_A einer Schicht A am Anfang des Vorgangs, nahezu linear ist. Aus der theoretischen Diskussion folgt zudem, dass die Verzögerungszeiten der genannten Strukturen groß gegen ϑ_A sind, falls $S_P \gg S_A$ gilt. Wie in Abschnitt 5.2.2, S. 157 ff. diskutiert wurde, wird die Permeationskinetik der Strukturen somit durch die im Anschluss an ein Zeitintervall in der Größenordnung von ϑ_A vorliegende, nahezu quasistationäre Permeation dominiert. Die zeitabhängige Permeation durch die genannten Strukturen und die entsprechenden Verzögerungszeiten sind deshalb sorptionsdominiert.

Unter der Voraussetzung, dass die Permeation zu jedem Zeitpunkt quasistationär verläuft und die A-Schichten eine im Vergleich zu den P-Schichten wesentlich kleinere Durchlässigkeit besitzen, lässt sich die zeitabhängige Permeation durch die Struktur A_1PA_2 sowie durch Strukturen APAP...APA alternierender Schichten (Strukturtyp 11-15, 17 und 18 in Tabelle 1.1, S. 15) näherungsweise analytisch berechnen. Einerseits können so Aussagen zum Verhalten von Strukturen mit einer großen Anzahl von Schichten gemacht werden, die sich numerisch nur mit größerem Aufwand untersuchen lassen. Andererseits lassen sich auf der Grundlage analytischer Näherungslösungen die Ergebnisse der numerischen Simulationen sowie der theoretischen Diskussion zur Verzögerungszeit interpretieren.

5.3.1 Die Struktur A_1PA_2

Die Struktur A_1PA_2 befinde sich an den Randflächen $x = 0$ und $x = h$ im Kontakt mit den Partialdrücken $p_0 > 0$ bzw. $p_h = 0$; der Anfangspartialdruck in allen Schichten wird gleich Null gesetzt (Abbildung 5.18). Die Permeation zwischen den beiden Randflächen führt dann zu einem zeitlichen Anstieg des Partialdrucks p in der Schicht P. Da die Durchlässigkeit der Schicht P nach Voraussetzung groß gegenüber den Durchlässigkeiten Q_{A_1} und Q_{A_2} der beiden A-Schichten ist, ist das Konzentrationsgefälle zwischen den beiden Grenzflächen von P

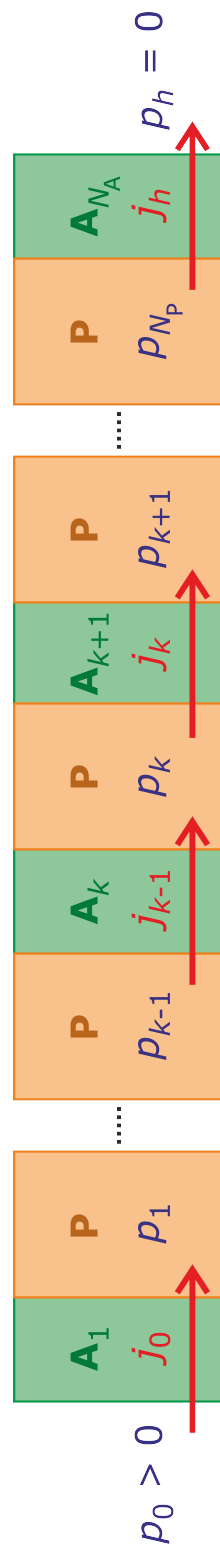


Abbildung 5.18: Partialdrücke p_i und Flussdichten j_i bei quasistationärer Permeation durch die Struktur A_1PA_2 sowie durch Strukturen alternierender Schichten (Abschnitt 5.3.2, S. 170 ff.) im Idealen-Laminat-Modell.

vernachlässigbar klein und der zeitabhängige Partialdruck $p(t)$ somit weitgehend unabhängig von der Position innerhalb der Schicht P.

Unter der zusätzlichen Voraussetzung $S_P \gg S_{A_1}$ und $S_P \gg S_{A_2}$ wird die Permeation nun als quasistationär betrachtet. Dadurch ist die Flussdichte in jeder A-Schicht stets unabhängig von der Position innerhalb der Schicht. An der Grenzfläche zwischen A_1 und P sowie zwischen P und A_2 stimmt die zeitabhängige Flussdichte deshalb mit dem Wert $j_0(t)$ bzw. $j_h(t)$ an der entsprechenden Randfläche der Struktur überein.

Mit dem Henry'schen und dem Fick'schen Gesetz ergibt sich daraus die Stoffmengenbilanz

$$h_P S_P \frac{dp}{dt} = j_0 - j_h = Q_{A_1} p_0 - (Q_{A_1} + Q_{A_2}) p \quad (5.34)$$

für die Schicht P (Abbildung 5.18). Die Differentialgleichung lässt sich elementar integrieren, wodurch sich unter Berücksichtigung der Anfangsbedingung der zeitabhängige Partialdruck in der Schicht P ergibt:

$$p(t) = \frac{p_0}{\frac{Q_{A_2}}{Q_{A_1}} + 1} \left(1 - \exp \left(-\frac{Q_{A_1} + Q_{A_2}}{h_P S_P} t \right) \right). \quad (5.35)$$

Die Flussdichte am Rand $x = h$ ist dann durch $j_h(t) = Q_{A_2} p(t)$ gegeben. Durch deren Integration über die Zeit erhält man die im Zeitintervall $[0, t]$ permeierte, auf die Fläche normierte Stoffmenge

$$n_h(t) = \frac{p_0}{Q_{A_1}^{-1} + Q_{A_2}^{-1}} \left(t - \frac{h_P S_P}{Q_{A_1} + Q_{A_2}} \left(1 - \exp \left(-\frac{Q_{A_1} + Q_{A_2}}{h_P S_P} t \right) \right) \right) \quad (5.36)$$

$$\stackrel{t \rightarrow \infty}{\sim} \frac{p_0}{Q_{A_1}^{-1} + Q_{A_2}^{-1}} \left(t - \frac{h_P S_P}{Q_{A_1} + Q_{A_2}} \right).$$

Da die stationäre Flussdichte für die Struktur aufgrund des vernachlässigbaren Permeationswiderstands der Schicht P gegeben ist durch $j_s = p_0 / (Q_{A_1}^{-1} + Q_{A_2}^{-1})$, erhält man durch den Vergleich mit (2.65) die Verzögerungszeit

$$\vartheta = \frac{h_P S_P}{Q_{A_1} + Q_{A_2}}. \quad (5.37)$$

Der Vergleich mit (5.35) zeigt, dass der zeitabhängige Partialdruck in der Schicht P proportional zu $1 - \exp(-t/\vartheta)$ ist. Im Fall quasistationärer Permeation entspricht die Verzögerungszeit deshalb der charakteristischen Zeit für die Annäherung des Partialdrucks an den stationären Wert. Die für die Annäherung notwendige Zeit ist umso länger, je größer die im stationären

Zustand in der Schicht P pro Fläche gelöste Stoffmenge $n \propto h_P S_P$ ist und je langsamer der Stoffaustausch dieser Schicht mit den Umgebungen durch die beiden A-Schichten erfolgt. Ein langsamer Stoffaustausch entspricht dabei geringen Durchlässigkeiten der A-Schichten. Diese Überlegung erklärt die Abhängigkeit der Verzögerungszeit von den genannten Parametern.

Mit den Durchlässigkeiten $Q_{A_i} = D_{A_i} S_{A_i} / h_{A_i}$ der beiden A-Schichten $i = 1$ und $i = 2$ erhält man für die Verzögerungszeit der quasistationären Permeation

$$\vartheta = \frac{h_P S_P}{\frac{D_{A_1} S_{A_1}}{h_{A_1}} + \frac{D_{A_2} S_{A_2}}{h_{A_2}}}. \quad (5.38)$$

Das gleiche Ergebnis für die Verzögerungszeit der Struktur $A_1 P A_2$ im Grenzfall $S_P \gg S_{A_1}$ und $S_P \gg S_{A_2}$ folgt auch aus der allgemeingültigen Beziehung (2.83). In diesem Grenzfall wird der Zähler auf der rechten Seite von (2.83) durch den Summanden $h_{A_1} h_P h_{A_2} S_P \cdot (D_{A_1} D_{A_2} S_{A_1} S_{A_2})^{-1}$ dominiert, der sich aus dem Ausdruck $\sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \sum_{k=j+1}^N \frac{h_i h_j h_k S_j}{D_i D_k S_i S_k}$ ergibt. Diese einzige von der Reihenfolge der Schichten abhängige Summe in (2.83) beschreibt somit den sorptionsdominierten Beitrag zur Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen, während die ersten beiden Summen im Zähler den diffusionsdominierten Beiträgen entsprechen.

Die Übereinstimmung der beiden Ansätze für die Verzögerungszeit im quasistationären Fall sowie die in Abbildung 5.14, S. 158 erkennbare gute Übereinstimmung der quasistationären Lösung (grüne, blaue und violette gestrichelte Kurven) mit den numerisch berechneten zeitabhängigen Flussdichten (durchgezogene Kurven sowie rote gestrichelte Kurve) rechtfertigen die quasistationäre Betrachtung der Permeation durch die Struktur $A_1 P A_2$ unter den gegebenen Voraussetzungen. Die Abbildung zeigt auch, dass die normierte Flussdichte in der quasistationären Näherung im Vergleich zur numerisch berechneten Flussdichte mit abnehmendem Verhältnis zwischen dem Löslichkeitskoeffizienten der Schicht P und denjenigen der Schichten A größer wird, da dabei die Permeationskinetik vom sorptionsdominierten in den diffusionsdominierten Bereich übergeht.

Besitzen beide A-Schichten die gleichen Löslichkeitskoeffizienten und die gleichen Diffusionskoeffizienten, so zeigt eine Diskussion von (5.38) in Übereinstimmung mit (5.29), dass die maximale Verzögerungszeit bei konstant gehaltenem $H_A = h_{A_1} + h_{A_2}$ für $h_{A_1} = h_{A_2}$ erreicht wird. In diesem Fall lässt sich die Verzögerungszeit nach (5.23) oder (5.38) darstellen als

$$\vartheta = \frac{h_A h_P S_P}{2 D_A S_A}. \quad (5.39)$$

Insbesondere ist die Verzögerungszeit im quasistationären Fall proportional zu S_P / S_A und lässt sich somit durch Vergrößerung dieses Verhältnisses theoretisch beliebig weit verlängern.

5.3.2 Strukturen alternierender Schichten

Entsprechend lässt sich die quasistationäre Permeation durch Strukturen APAP...APA alternierender Schichten mit $N_A = N_P + 1$ betrachten. Im Folgenden wird vorausgesetzt, dass jede A-Schicht durch die gleiche Durchlässigkeit Q_A und jede P-Schicht durch die Schichtdicke h_P und den Löslichkeitskoeffizienten S_P charakterisiert werden. Die Durchlässigkeiten und Löslichkeitskoeffizienten der P-Schichten sollen hoch im Vergleich zu den entsprechenden Werten der A-Schichten sein, um die quasistationäre Näherung anwenden zu können.

Die Permeation von der Randfläche $x = 0$ der Struktur zur Randfläche $x = h$ führt zu einem zeitlichen Anstieg der ortsunabhängigen Partialdrücke $p_1(t), \dots, p_{N_P}(t)$ in den P-Schichten $k = 1, \dots, N_P$. Der auf die Fläche normierte Fluss aus der P-Schicht k in die P-Schicht $k + 1$ durch die dazwischen liegende A-Schicht wird mit $j_k = Q_A(p_k - p_{k+1})$ bezeichnet; $j_0 = Q_A(p_0 - p_1)$ und $j_h = Q_A p_{N_P}$ sind die entsprechenden Flüsse aus der Umgebung $x < 0$ bzw. in die Umgebung $x > h$ (Abbildung 5.18, S. 167).

Für die P-Schichten ergeben sich so die Stoffmengenbilanzen

$$h_P S_P \frac{dp_1}{dt} = j_0 - j_1 = Q_A (p_0 - 2p_1 + p_2); \quad (5.40)$$

$$h_P S_P \frac{dp_k}{dt} = j_{k-1} - j_k = Q_A (p_{k-1} - 2p_k + p_{k+1}) \quad \text{für } k \in \{2, \dots, N_P - 1\}; \quad (5.41)$$

$$h_P S_P \frac{dp_{N_P}}{dt} = j_{N_P-1} - j_h = Q_A (p_{N_P-1} - 2p_{N_P}). \quad (5.42)$$

Zur Vereinfachung der folgenden Diskussion werden die dimensionslose Zeitkoordinate

$$\tilde{t} = \frac{t Q_A}{h_P S_P} \quad (5.43)$$

sowie die normierten Partialdrücke

$$\tilde{p}_k(\tilde{t}) = \tilde{p}_k \left(\frac{t Q_A}{h_P S_P} \right) = \frac{p_k(t)}{p_0} \quad (5.44)$$

definiert. Das Differentialgleichungssystem, das sich durch die Stoffmengenbilanzen ergibt, lässt sich dann darstellen in der Form

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{p}_1}{\partial t} \\ \vdots \\ \frac{\partial \tilde{p}_{N_P}}{\partial t} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -2 & 1 & & & \\ 1 & -2 & 1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & & 1 & -2 & 1 \\ & & & & 1 & -2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{p}_1 \\ \vdots \\ \tilde{p}_{N_P} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (5.45)$$

Da die Schichtparameter Q_A ; h_P und S_P darin nicht auftreten, ist die Lösung $\tilde{p}_1(\tilde{t}), \dots, \tilde{p}_{N_P}(\tilde{t})$ unabhängig von ihnen.

Nach (5.44) ergeben sich die Partialdrücke $p_k(t)$ aus $\tilde{p}_k(\tilde{t})$ durch eine Skalierung der Zeitachse und Multiplikation mit dem Randpartialdruck p_0 . Der zeitliche Anstieg der Partialdrücke p_k nimmt somit bei einer Vergrößerung des Skalierungsfaktors $h_P S_P / Q_A$ ab. Entsprechendes gilt für den zeitlichen Anstieg der auf Q_A normierten Flussdichte $j_h(t) / Q_A = p_{N_P}(t)$ an der Randfläche $x = h$. Für die Verzögerungszeit ergibt sich so die Proportionalität

$$\vartheta \propto \frac{h_P S_P}{Q_A} = \frac{h_A h_P S_P}{D_A S_A}, \quad (5.46)$$

in Übereinstimmung mit dem Ergebnis (5.23) für $N_{APA} \geq 1$ im Grenzfall $S_P \gg S_A$.

Nach der Theorie der linearen Differentialgleichungssysteme [143] lässt sich die allgemeine Lösung von (5.45) in der Form

$$\tilde{\mathbf{p}}(\tilde{t}) = \begin{pmatrix} \tilde{p}_1(\tilde{t}) \\ \vdots \\ \tilde{p}_{N_P}(\tilde{t}) \end{pmatrix} = \sum_{l=1}^{N_P} \mu_l \exp(\lambda_l \tilde{t}) \mathbf{v}_l + \tilde{\mathbf{p}}_s \quad (5.47)$$

mit $\mu_1, \dots, \mu_{N_P} \in \mathbb{R}$ darstellen. Dabei bezeichnet $\tilde{\mathbf{p}}_s$ die stationäre Lösung von (5.45), die gegeben ist durch

$$\tilde{\mathbf{p}}_s = \left(1 - \frac{1}{N_P + 1}, \dots, 1 - \frac{k}{N_P + 1}, \dots, 1 - \frac{N_P}{N_P + 1} \right)^\top. \quad (5.48)$$

Die Eigenwerte λ_l und Eigenvektoren \mathbf{v}_l der im Differentialgleichungssystem (5.45) auftretenden Tridiagonalmatrix sind gegeben durch [203]

$$\lambda_l = 2 \left(\cos \left(\frac{l\pi}{N_P + 1} \right) - 1 \right); \quad (5.49)$$

$$\mathbf{v}_l = \left(\sin \left(\frac{1l\pi}{N_P + 1} \right), \dots, \sin \left(\frac{kl\pi}{N_P + 1} \right), \dots, \sin \left(\frac{N_P l \pi}{N_P + 1} \right) \right)^\top \quad (5.50)$$

mit $l \in \{1, \dots, N_P\}$.

Die Anfangsbedingung $\tilde{\mathbf{p}}(0) = 0$ führt schließlich zum linearen Gleichungssystem

$$\tilde{\mathbf{p}}(0) = \sum_{l=1}^{N_P} \mu_l \mathbf{v}_l + \tilde{\mathbf{p}}_s = 0, \quad (5.51)$$

durch dessen Lösung sich die Koeffizienten μ_1, \dots, μ_{N_P} ergeben.

Für $N_P = 1$ ergibt sich so die Lösung (5.35) mit $Q_{A_1} = Q_{A_2}$. Für $N_P = 2$, d.h. APAPA, erhält man die zeitabhängigen normierten Partialdrücke

$$\tilde{p}_1(\tilde{t}) = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{3}{4} \exp(-\tilde{t}) - \frac{1}{4} \exp(-3\tilde{t}) \right); \quad (5.52)$$

$$\tilde{p}_2(\tilde{t}) = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{3}{2} \exp(-\tilde{t}) + \frac{1}{2} \exp(-3\tilde{t}) \right), \quad (5.53)$$

für $N_P = 3$, d.h. APAPAPA, entsprechend

$$\begin{aligned} \tilde{p}_1(\tilde{t}) = & \frac{3}{4} \left(1 - \left(\frac{1}{3\sqrt{2}} + \frac{1}{3} \right) \exp\left(\left(\sqrt{2} - 2\right)\tilde{t}\right) - \frac{1}{3} \exp(-2\tilde{t}) \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{3\sqrt{2}} - \frac{1}{3} \right) \exp\left(\left(-\sqrt{2} - 2\right)\tilde{t}\right) \right); \end{aligned} \quad (5.54)$$

$$\tilde{p}_2(\tilde{t}) = \frac{1}{2} \left(1 - \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \exp\left(\left(\sqrt{2} - 2\right)\tilde{t}\right) + \left(-\frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{2}} \right) \exp\left(\left(-\sqrt{2} - 2\right)\tilde{t}\right) \right); \quad (5.55)$$

$$\begin{aligned} \tilde{p}_3(\tilde{t}) = & \frac{1}{4} \left(1 - \left(\frac{1}{\sqrt{2}} + 1 \right) \exp\left(\left(\sqrt{2} - 2\right)\tilde{t}\right) + \exp(-2\tilde{t}) \right. \\ & \left. + \left(\frac{1}{\sqrt{2}} - 1 \right) \exp\left(\left(-\sqrt{2} - 2\right)\tilde{t}\right) \right). \end{aligned} \quad (5.56)$$

In Abbildung 5.19 ist die zeitliche Entwicklung der auf p_0 normierten Partialdrücke für $N_P \leq 3$ dargestellt. Es ist zu erkennen, dass der zeitliche Anstieg des Partialdrucks innerhalb einer Schicht P umso langsamer erfolgt, je weiter diese Schicht vom Rand mit Partialdruck $p_0 > 0$ entfernt ist, d.h. je größer der Schichtindex k ist, und je größer somit die Anzahl der Schichten A ist, welche die Substanz durchdringen muss, um in die betrachtete Schicht eindringen zu können. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit der durch die numerische Lösung der instationären Diffusionsgleichung berechneten zeitabhängigen Partialdruckverteilung (Abbildung 5.17, S. 165) innerhalb der Struktur APAPA. Das Ergebnis erklärt auch das in experimentellen Untersuchungen von *Vogt et al.* [65] und *Seo et al.* [66] nachgewiesene, entsprechende zeitliche Verhalten der Permeation durch Strukturen alternierender Schichten. Die Abbildung 5.19 zeigt zudem, dass der zeitliche Verlauf des Partialdrucks $p_k(t)$ für

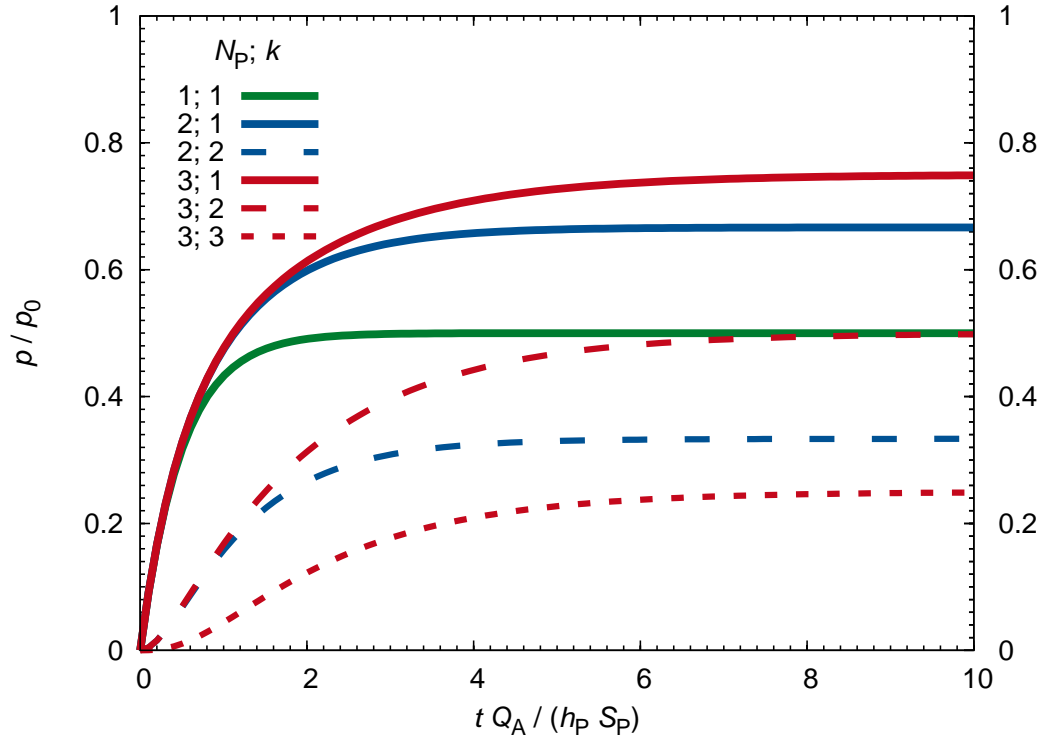


Abbildung 5.19: Normierter Partialdruck p/p_0 in Abhängigkeit von $tQ_A/(h_P S_P)$ innerhalb der P-Schichten $k = 1, \dots, N_P$ der Struktur alternierender Schichten für $N_P \leq 3$ in quasistationärer Näherung. Die für $k = N_P$ dargestellten Kurven gelten zusätzlich für die normierte Flussdichte $j_h/(Q_A p_0) = p_{N_P}/p_0$ am rechten Rand $x = h$ der Struktur.

konstant gehaltenes k und hinreichend kleines t nahezu unabhängig von der Schichtanzahl ist: Solange dieser Partialdruck relativ niedrig ist, kann die Permeation durch die folgende Schicht A vernachlässigt werden; der Einfluss der nachfolgenden Schichten auf $p_k(t)$ ist innerhalb dieses Zeitraums ohne Bedeutung.

Aufgrund des Skalierungsarguments (S. 171) ist die zeitliche Verzögerung des Partialdruckanstiegs im Modell quasistationärer Permeation proportional zu $h_P S_P / Q_A$. Je größer dieser Faktor ist, umso länger dauert die Annäherung des Partialdrucks an den stationären Wert innerhalb einer Schicht P und umso langsamer verläuft die Diffusion der Substanz in die nachfolgende Schicht P durch die dazwischen liegende Schicht A.

Die Flussdichte an der Randfläche $x = h$ ist gegeben durch $j_h(t) = Q_A p_{N_P}(t)$; die normierte Flussdichte $j_h/(Q_A p_0)$ stimmt somit überein mit den normiertem Partialdruck p_{N_P}/p_0 und ist in Abbildung 5.19 durch die Kurven dargestellt, die $k = N_P$ entsprechen. Durch Integration der Flussdichte über die Zeit und den Vergleich mit (2.65) erhält man die Verzögerungszeit ϑ . Für $N_P = 1; 2; 3$ ergibt sich $\vartheta D_A S_A / (h_A h_P S_P) = 1/2; 4/3$ und $5/2$.

Im Grenzfall $N_P \gg 1$ sind die Schichtdicken h_A und h_P klein gegenüber der Gesamtdicke der Struktur alternierender Schichten. Die Struktur lässt sich deshalb als quasihomogenes Zweiphasensystem betrachten. Die Diffusion erfolgt dabei ausschließlich in der Phase A aufgrund des dort vorliegenden Konzentrationsgradienten; die Struktur entspricht somit einer quasihomogenen Schicht der Dicke $H_A = N_A h_A$. An jeder Position innerhalb der quasihomogenen Schicht befinden sich die in den beiden Phasen A und P gelösten Substanzmengen zu jedem Zeitpunkt miteinander im Gleichgewicht⁵. Der quasihomogenen Schicht wird nun ein effektiver Löslichkeitskoeffizient zugeordnet, der wegen $S_P \gg S_A$ durch

$$S_{\text{eff}} = \frac{h_P S_P}{h_A} \quad (5.57)$$

gegeben ist.

Der Ausdruck auf der rechten Seite des Differentialgleichungssystems (5.45) lässt sich im Grenzfall $N_P \gg 1$ als die mit h_A^2 multiplizierte, diskretisierte zweite partielle Ableitung des normierten Partialdrucks

$$\frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial x^2} \approx \frac{\tilde{p}(x - h_A) - 2\tilde{p}(x) + \tilde{p}(x + h_A)}{h_A^2} = \frac{\tilde{p}_{k-1} - 2\tilde{p}_k + \tilde{p}_{k+1}}{h_A^2} \quad (5.58)$$

interpretieren [289]. Mit der Definition von \tilde{t} ; \tilde{p}_k und $Q_A = D_A S_A / h_A$ ergibt sich dann

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{h_A D_A S_A}{h_P S_P} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2}. \quad (5.59)$$

Diese Gleichung entspricht der Diffusionsgleichung (4.2) im eindimensionalen Fall, wenn

$$D_{\text{eff}} = \frac{h_A D_A S_A}{h_P S_P} \quad (5.60)$$

als effektiver Diffusionskoeffizient der quasihomogenen Schicht interpretiert wird.

In Übereinstimmung mit der Struktur alternierender Schichten ist die Durchlässigkeit der quasihomogenen Schicht im stationären Fall dann gegeben durch

$$Q = \frac{D_{\text{eff}} S_{\text{eff}}}{H_A} = \frac{D_A S_A}{N_A h_A}. \quad (5.61)$$

⁵Mit einem derartigen Zweiphasenmodell wurde bereits die Diffusion von Wasserdampf in Polymeren beschrieben, in denen Salze als Absorber dispergiert sind [287, 288].

Für deren Verzögerungszeit erhält man

$$\vartheta = \frac{H_A^2}{6D_{\text{eff}}} = \frac{N_A^2 h_A h_P S_P}{6D_A S_A}. \quad (5.62)$$

Die in quasistationärer Näherung für $N_A - 1 = N_P \leq 3$ bzw. für den Grenzfall $N_A \approx N_P \gg 1$ berechneten Verzögerungszeiten der Struktur alternierender Schichten stimmen mit denjenigen überein, die man aus folgendem Ausdruck für die Verzögerungszeit erhält; dieser Ausdruck ergibt sich mit $N_{\text{APA}} = N_P(N_P + 1)(N_P + 2)/6$ (Herleitung in Anhang B, S. XXXI ff.) aus (5.23):

$$\vartheta \approx \frac{N_P(N_P + 2)h_A h_P S_P}{6D_A S_A}. \quad (5.63)$$

Aufgrund dieser Übereinstimmung lässt sich vermuten, dass beide Ansätze für beliebige Schichtanzahlen N_P zum gleichen Ergebnis führen. Insbesondere ist die Verzögerungszeit alternierender Schichten im sorptionsdominierten Grenzfall für $N_P \gg 1$ in etwa proportional zu $N_P^2 h_A h_P$.

Abschließend wird untersucht, wie sich die Aufteilung vorgegebener Mengen der Materialien A und P auf alternierende Schichten im Modell quasistationärer Permeation auswirkt. Die Gesamtdicken $H_A = N_A h_A$ und $H_P = N_P h_P$ werden somit konstant gehalten.

Für $N_P \leq 3$ zeigt Abbildung 5.20 die sich aus der Lösung von (5.45) ergebende normierte Flussdichte $j_h H_A / (D_A S_A p_0)$ als Funktion von $t D_A S_A / (H_A H_P S_P)$. Man erkennt, wie die Zeit für die Annäherung der Flussdichte an den stationären Grenzwert mit zunehmender Schichtanzahl und entsprechend verringerten Schichtdicken abnimmt. Für $N_P = 1$ ergibt sich die Struktur APA, die nach Satz 4, S. 146 die längste Verzögerungszeit unter allen denjenigen Strukturen besitzt, die sich aus ihr durch Umverteilung der Schichtmaterialien erzeugen lassen.

Die Diskussion der Verzögerungszeit alternierender Schichten für $N_P \gg 1$ legt nahe, dass die Kurven für die zeitabhängige normierte Flussdichte im Grenzfall $N_P \rightarrow \infty$ gegen die ebenfalls dargestellte, mit $N_P \gg 1$ bezeichnete Kurve für die quasihomogene Schicht konvergieren, die sich aus (2.74) für die Schichtdicke H_A und die effektiven Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten S_{eff} und D_{eff} ergibt.

In diesem Abschnitt wurde gezeigt, wie sich durch die quasistationäre Näherung der zeitliche Verlauf von Partialdrücken und Flussdichten sowie der Einfluss von geometrischen und Materialparametern für Strukturen APAP...APA alternierender Schichten näherungsweise analytisch berechnen lassen. Explizit berechnet wurde die Lösung für die Schichtanzahlen $N_P \leq 3$ und $N_P \gg 1$.

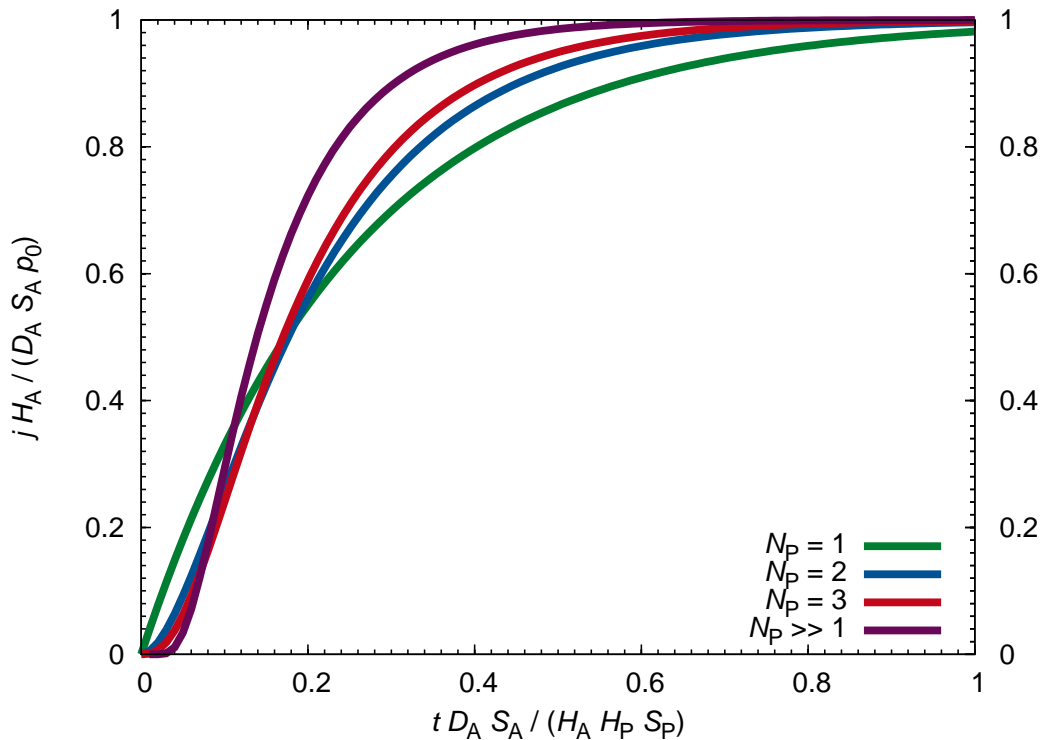


Abbildung 5.20: Normierte Flussdichte $jH_A / (D_A S_A p_0)$ in Abhängigkeit der normierten Zeit $tD_A S_A / (H_A H_P S_P)$ an der Randfläche $x = h$ (rechter Rand, j_h) der Struktur alternierender Schichten für $N_P \leq 3$ in quasistationärer Näherung sowie für $N_P \gg 1$ bei konstant gehaltenen Gesamtdicken H_A und H_P .

Indem die Gleichungen (5.40)-(5.42) für die Stoffmengenbilanzen geeignet modifiziert werden, erscheint die Anwendung der quasistationären Näherung auf komplexere Strukturen alternierender Schichten problemlos möglich zu sein. Dadurch lassen sich Strukturen betrachten, in denen die einzelnen A- und P-Schichten jeweils unterschiedliche Schichtdicken und Materialparameter besitzen. Vorausgesetzt wird dabei jedoch, dass die Durchlässigkeiten und Löslichkeitskoeffizienten aller P-Schichten groß gegenüber den entsprechenden Werten aller A-Schichten sind, damit der Permeationsvorgang in der gesamten Struktur sorptionsdominiert ist.

Insbesondere sollte sich die quasistationäre Näherung auf die Laminatstrukturen PF / An / Pol / An / K / An / Pol / An / PF und PF / An / Pol / An / K / PF / An / Pol / An (Abbildung 7.1, S. 269) anwenden lassen. Vernachlässigt man dabei den Einfluss von polymeren Materialien am Rand der Struktur, die in keinem Tripel APA enthalten sind und die deshalb nach (5.23) nur einen geringen Beitrag zur Verzögerungszeit liefern, und fasst die im zweiten Laminat unmittelbar nebeneinander liegenden polymeren Materialien K und PF

zu einer einzigen Polymerschicht mit effektiven Materialparametern zusammen, so besitzen beide Lamine effektiv den Aufbau $AP_1AP_2AP_1A$; hierauf lässt sich die quasistationäre Näherung anwenden.

Die im Laminat $PF / An / Pol / An / K / PF / An / Pol / An$ beidseitig von den Strukturen $An / Pol / An$ eingeschlossenen polymeren Materialien K / PF besitzen in der Regel eine große Schichtdicke und somit im Idealfall eine, im Vergleich zu den Polymerschichten (Pol), hohe Kapazität für die permeierende Substanz. Aufgrund der Diskussion der sorptionsdominierten Permeation lässt sich folgern, dass das Laminat eine deutliche längere Verzögerungszeit als eine der Strukturen $An / Pol / An$ besitzt. Es ist deshalb anzunehmen, dass die Permeationskinetik für das Laminat durch den zeitlichen Konzentrationsanstieg innerhalb der Schichten K / PF bestimmt wird, wobei der Stofftransport durch die Teilstrukturen $An / Pol / An$ quasistationär verläuft. Wie weit sich deshalb das Laminat durch eine Struktur APA mit $A = An / Pol / An$ und $P = K / PF$ abbilden und sich darauf die quasistationäre Näherung anwenden lässt, wird in der vorliegenden Arbeit nicht untersucht.

5.3.3 Folgerungen für die Anwendung

Aus den Ergebnissen der analytischen und numerischen Berechnungen lassen sich für Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten oder für Strukturen alternierender polymerer Schichten folgende Schlüsse ziehen: Die Verzögerungszeit und somit die Länge des Zeitraums hoher Barrierewirkung der Strukturen nehmen zu, wenn das Verhältnis zwischen den Löslichkeitskoeffizienten der unterschiedlichen Schichtmaterialien oder die Anzahl oder Dicke der Schichten vergrößert werden. Wird hingegen die Schichtanzahl bei konstanter Gesamtdicke der Materialien und somit abnehmender Schichtdicke der einzelnen Schichten vergrößert, so nimmt die Länge des genannten Zeitraums ab.

Anwenden lassen sich diese Erkenntnisse auf die Strukturtypen 11, 17 und 18 in Tabelle 1.1, unter geeigneten Voraussetzungen auch auf die Strukturtypen 12-15.

Wie bereits diskutiert wurde, steht der theoretischen Erkenntnis, nach der die Struktur APA bei vorgegebenen Gesamtschichtdicken die maximale Verzögerungszeit besitzen sollte, die größere Empfindlichkeit anorganischer Schichten großer Dicke gegenüber mechanischer Belastung entgegen. Einen Kompromiss zwischen den unterschiedlichen Anforderungen bieten die genannten Laminatstrukturen (Strukturtyp 12-15) wie $PF / An / Pol / An / K / PF / An / Pol / An$ (Abbildung 7.1, S. 269). Im Laminat befinden sich mit dem Polymersubstrat PF und der Klebstoffschicht K relativ dicke polymere Materialien zwischen zwei Strukturen $An / Pol / An$ mit niedriger stationärer Durchlässigkeit. Die Anwendung von (5.23) auf das Laminat zeigt nun, dass dieses, zusätzlich zu einem hohen stationären Permeationswider-

stand, eine lange Verzögerungszeit besitzt und somit insgesamt eine hohe Barrierewirkung erzielen kann.

5.4 Permeation durch Strukturen mit reaktiven Materialien

In den bisherigen Abschnitten wurden Materialien betrachtet, innerhalb derer die Konzentrationsänderung der permeierenden Substanz ausschließlich durch Sorption und Diffusion erfolgt. Dabei wurde eine lange Verzögerungszeit der Permeation für solche Strukturen nachgewiesen, in denen polymere Schichten zwischen anorganischen Schichten mit deutlich niedrigeren Löslichkeitskoeffizienten eingeschlossen sind.

Im Folgenden wird nun untersucht, ob derartige Strukturen auch dann eine besonders hohe Barrierewirkung zeigen, wenn die polymeren Schichten ein hohes Aufnahmevermögen für die permeierende Substanz nicht wegen eines hohen intrinsischen Löslichkeitskoeffizienten sondern aufgrund einer darin dispergierten absorbierenden Substanz erzielen. Ein Teil der permeierenden Substanz soll nun in der zwischen zwei Schichten A eingeschlossenen polymeren Schicht P mit einer absorbierenden Substanz chemisch reagieren. Dazu wird die Struktur APA im Idealen-Laminat-Modell im Vergleich mit den Strukturen AAP und PAA unter der Voraussetzung betrachtet, dass das Material der Schicht P einen Teil der darin gelösten Substanz irreversibel bindet. Beispiele für Mehrschichtstrukturen mit reaktiven Schichtmaterialien sind unter den Strukturtypen 19-23 in Tabelle 1.1, S. 15 genannt.

Vorausgesetzt wird dabei, dass die Reaktion zwischen dem reaktiven Material und der permeierenden Substanz von erster Ordnung ist und reaktives Material innerhalb der gesamten Schicht P in ausreichender Menge zur Verfügung steht und die permeierende Substanz somit den begrenzenden Reaktanden darstellt. Der Stofftransport in der Schicht wird dann durch die eindimensionale Reaktions-Diffusions-Gleichung

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D_P \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} - k_R c \quad (5.64)$$

mit der zeitunabhängigen Reaktionskonstanten k_R beschrieben.

Entsprechend des bisher betrachteten Falles reiner Permeation werden an den Oberflächen der Strukturen die Randpartialdrücke $p_0 > 0$ und $p_h = 0$ vorgegeben. Die Anfangskonzentration in allen Schichten der Struktur ist gleich Null.

In Abbildung 5.21 ist die numerisch berechnete normierte Flussdichte $j_h h_A / (D_A S_A p_0)$ an der Randfläche $x = h$ in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_A / h_A^2$ für die genannten

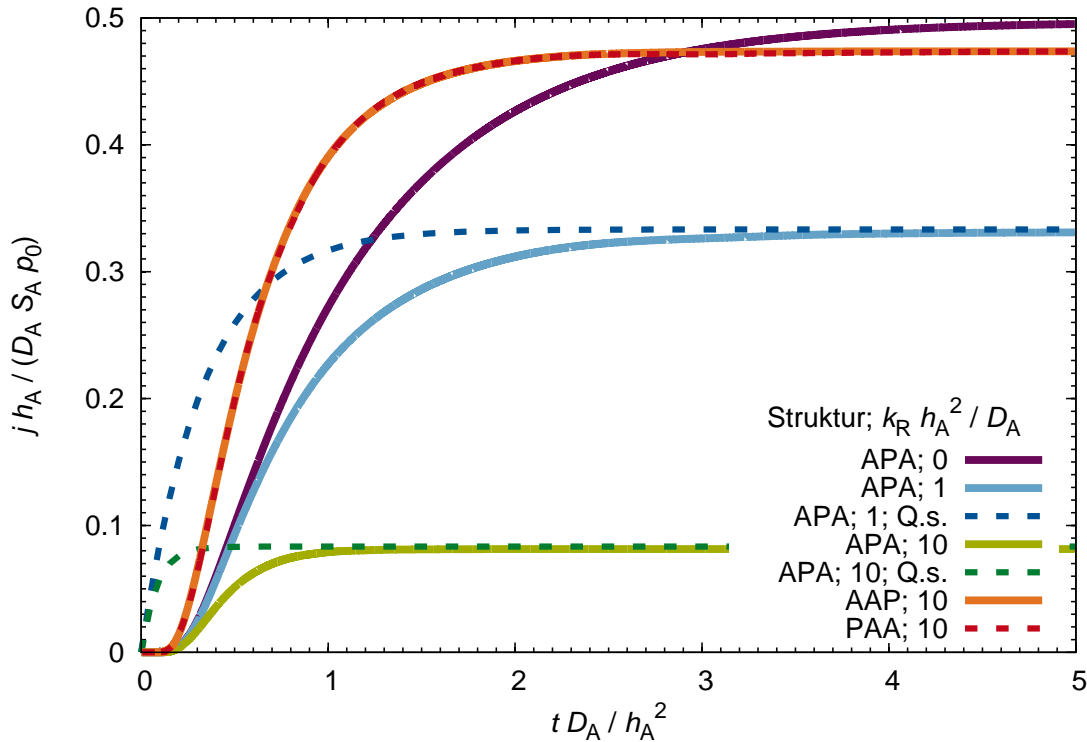


Abbildung 5.21: Normierte Flussdichte $j h_A / (D_A S_A \rho_0)$ in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_A / h_A^2$ an der Randfläche $x = h$ (rechter Rand, j_h) der Strukturen AAP; APA und PAA ohne (d.h. $k_R = 0$, violette Kurve) bzw. mit irreversibler Reaktion erster Ordnung in der Schicht P mit normierter Reaktionskonstante $k_R h_A^2 / D_A$ für $h_P = h_A$; $D_P / D_A = 100$ und $S_P = S_A$. Vergleich mit den in quasistationärer Näherung (Q.s., dunkelblau und dunkelgrün) berechneten Kurven.

Strukturen und die normierten Reaktionskonstanten $k_R h_A^2 / D_A = 1$ bzw. 10 dargestellt. Die Schichtparameter sind definiert durch $h_P = h_A$; $D_P / D_A = 100$ und $S_P = S_A$.

Es ist zu erkennen, dass die Flussdichte j_s im stationären Grenzfall für die Struktur APA mit steigender Reaktionskonstante deutlich abnimmt (violette, hellblaue und hellgrüne Kurve). Dagegen liegt die stationäre Flussdichte für die Strukturen AAP und PAA mit $k_R > 0$ (orange und rote Kurve) deutlich näher beim Wert $j_s h_A / (D_A S_A \rho_0) \approx 0.5$, der sich für $k_R = 0$ (violette Kurve), d.h. ohne chemische Reaktion, unabhängig von der Schichtreihenfolge ergibt. Diese Ergebnisse sind in Übereinstimmung mit der Diskussion des Übergangszustands nahezu konstanter Permeationsrate in [255].

Offensichtlich wird die Permeation durch die Struktur besonders dann signifikant durch die Reaktion geschwächt, wenn sich die reaktive Schicht P zwischen zwei Schichten A befindet, die deutlich geringere Durchlässigkeiten $Q = DS/h$ als die Schicht P besitzen und im

hier betrachteten Fall nicht-reaktiv sind. Welchen Einfluss die einzelnen Schichtparameter auf die Flussdichte haben, wird hier jedoch nicht untersucht.

Erklären lässt sich das Ergebnis in Analogie zur langen Verzögerungszeit, die sich für die Struktur APA ohne reaktive Schichtmaterialien bei einem großen Verhältnis S_P/S_A ergibt: Wird k_R vergrößert, so wird ein zunehmender Anteil der durch die erste Schicht A diffundierenden Substanzmenge in der Schicht P gebunden. Dadurch nimmt die Konzentration der nicht gebundenen und der somit diffundierenden Stoffmenge in der Schicht P ab. Die Folge ist eine Abnahme des Konzentrationsgefälles zwischen der Grenzfläche der Schicht P mit der zweiten Schicht A und der Randfläche $x = h$ und somit eine Abnahme der Flussdichte in der zweiten Schicht A.

Um hierzu allgemeinere Aussagen machen zu können, wird die stationäre Permeation durch die Struktur A_1PA_2 mit chemischer Reaktion innerhalb der Schicht P unter der Voraussetzung $S = S_P = S_A$ analytisch diskutiert. Die Schichtdicken seien gegeben durch h_{A_1} , h_P und h_{A_2} ; die Schichten A_1 und A_2 sollen den gleichen Diffusionskoeffizienten D_A und den gleichen Löslichkeitskoeffizienten S_A besitzen.

In der Schicht P gilt dann die stationäre Reaktions-Diffusions-Gleichung

$$D_P \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} = k_R c. \quad (5.65)$$

Für die stationäre Konzentrationsverteilung innerhalb der Struktur ergibt sich

$$c(x) = \begin{cases} \alpha_1 x + Sp_0 & \text{für } x \leq h_{A_1} \\ \alpha_2 \exp\left(\sqrt{\frac{k_R}{D_P}} x\right) + \alpha_3 \exp\left(-\sqrt{\frac{k_R}{D_P}} x\right) & \text{für } h_{A_1} \leq x \leq h_{A_1} + h_P, \\ \alpha_4 (x - (h_{A_1} + h_P + h_{A_2})) & \text{für } x \geq h_{A_1} + h_P \end{cases} \quad (5.66)$$

wobei die Koeffizienten $\alpha_1, \dots, \alpha_4$ durch die Bedingungen bestimmt sind, dass der Partialdruck und die Flussdichte an den Grenzflächen $x = h_{A_1}$ und $x = h_{A_1} + h_P$ stetig sind.

Für die stationäre Flussdichte an der Randfläche $x = h = h_{A_1} + h_P + h_{A_2}$ erhält man schließlich

$$\begin{aligned} j_s &= -D_A \frac{\partial c}{\partial x}(x=h) = -D_A \alpha_4 = \\ &= \frac{2Sp_0 D_A^2 \sqrt{D_P} \sqrt{k_R} e^{h_P \sqrt{k_R/D_P}}}{D_A \sqrt{D_P} \sqrt{k_R} (h_{A_1} + h_{A_2}) \left(e^{2h_P \sqrt{k_R/D_P}} + 1 \right) + (h_{A_1} h_{A_2} D_P k_R + D_A^2) \left(e^{2h_P \sqrt{k_R/D_P}} - 1 \right)}. \end{aligned} \quad (5.67)$$

Im Grenzfall $k_R \rightarrow \infty$ konvergiert die stationäre Flussdichte somit gegen Null. Weiter ist zu erkennen, dass der Ausdruck bei konstanter Gesamtdicke $h_{A_1} + h_{A_2}$ der beiden A-Schichten ein Minimum für $h_{A_1} = h_{A_2}$ annimmt. Zumindest unter der Voraussetzung, dass $S_P = S_A$ gilt und die Reaktion von erster Ordnung ist, besitzt die Struktur APA somit stets eine kleinere stationäre Flussdichte als AAP und PAA.

Während die Reaktionskonstante und die Verteilung der Schichtmaterialien signifikanten Einfluss auf die stationäre und somit auch auf die instationäre Flussdichte haben, ist ihr Einfluss auf die für die Annäherung an den stationären Zustand charakteristische Zeit deutlich geringer, wie Abbildung 5.21 zeigt. Tatsächlich wird der stationäre Zustand für die Struktur APA umso schneller erreicht, je höher k_R ist; die zeitabhängige sowie die stationäre Flussdichte nehmen dabei aber ab.

Die Abbildung zeigt auch, dass die zeitabhängigen Flussdichten $j_h(t)$ für die Strukturen AAP und PAA (orange und rote Kurve) übereinstimmen. Es ist jedoch anzunehmen, dass die entsprechende Invarianz der Flussdichte bezüglich der Umkehrung der Schichtreihenfolge nur für die betrachtete Reaktion erster Ordnung gilt. Im stationären Fall ergibt sich die Invarianz auch aus dem analytischen Ausdruck (5.67) für die Flussdichte.

Abschließend wird die Permeation durch die Struktur APA mit reaktiver Schicht P in der quasistationären Näherung betrachtet. Bezeichnen Q_A die Durchlässigkeit einer A-Schicht und $v_R = k_R c$ die ortsabhängige Reaktionsrate, so gilt in der Schicht P die Stoffmengenbilanz

$$h_P S_P \frac{dp}{dt} = j_0 - j_h - \int_P v_R dx = Q_A p_0 - (2Q_A + h_P S_P k_R) p. \quad (5.68)$$

Die Lösung der Differentialgleichung unter der Bedingung, dass $p = 0$ für $t = 0$ gilt, ergibt den zeitabhängigen Partialdruck

$$p(t) = \frac{p_0}{2 + \frac{h_P S_P k_R}{Q_A}} \left(1 - \exp \left(- \left(\frac{2Q_A}{h_P S_P} + k_R \right) t \right) \right). \quad (5.69)$$

in der Schicht P. Der Vergleich mit der numerischen Lösung in Abbildung 5.21 zeigt, dass der stationäre Grenzwert durch die Näherung (dunkelblaue und dunkelgrüne Kurven) gut beschrieben wird. Der zeitliche Anstieg des Partialdrucks p bzw. der Flussdichte $j_h = Q_{AP}$ erfolgt für die Näherungslösung jedoch deutlich zu schnell. Das zeitliche Verhalten der Permeation durch die Struktur APA mit einer reaktiven P-Schicht wird durch die quasistationäre Näherung somit nur unzureichend beschrieben.

Die numerischen Simulationen zeigen somit für den Fall, in dem das reaktive Material in ausreichender Menge zur Verfügung steht: Die beste Barrierewirkung einer aus einer reak-

tiven Schicht sowie zwei nicht-reaktiven Schichten bestehenden Struktur wird dann erzielt wird, wenn die reaktive Schicht von den beiden anderen Schichten eingeschlossen wird. In Kombination mit den in [255] dargestellten Ergebnissen lässt sich nun folgern, dass dieses Verhalten auch in Strukturen auftritt, in denen mehrere anorganische oder polymere Schichten durch reaktive Polymerschichten voneinander getrennt sind (Strukturtyp 19-23 in Tabelle 1.1). Die Bindung eines Teils der permeierenden Substanz innerhalb der polymeren Schichten führt in Kombination mit der verlängerten Verzögerungszeit in Strukturen alternierender Schichten vermutlich zu einer besonders guten Barrierewirkung.

Der nächste Schritt wäre deshalb die Untersuchung des gemeinsamen Einflusses, den unterschiedliche Löslichkeitskoeffizienten der Schichtmaterialien sowie die chemische Reaktion in der Schicht P auf die zeitabhängige Flussdichte und die Verzögerungszeit haben. Diese Fragestellung wird in der Arbeit jedoch nicht betrachtet; Ergebnisse in dieser Richtung sind in [255] dargestellt.

Im Gegensatz zur theoretischen Diskussion besitzt ein reaktives Material in der Realität eine begrenzte Kapazität gegenüber der permeierenden Substanz. Solange das reaktive Material dabei in ausreichender Menge in der Schicht vorhanden ist, wird die Flussdichte zunächst ansteigen und die Permeation in einen Übergangszustand übergehen, in dem die Flussdichte zeitlich nahezu konstant ist. Entsprechend dem betrachteten Fall unbegrenzter Kapazität liegt die Flussdichte im Übergangszustand deutlich unterhalb desjenigen Wertes, der sich ohne chemische Reaktion ergibt. Aufgrund der begrenzten Kapazität wird der Reaktionskoeffizient k_R mit zunehmender gebundener Substanzmenge jedoch schließlich abnehmen und die Flussdichte dadurch weiter ansteigen und schließlich den gleichen stationären Grenzwert erreichen, wie er sich für die Struktur ohne chemische Reaktion ergibt [255]. Die zum Erreichen des stationären Zustands notwendige Zeit sowie die Verzögerungszeit der Struktur werden durch die Reaktion somit in Abhängigkeit von Reaktionskoeffizient und Kapazität deutlich verlängert [55]. Während sich aufgrund der diskutierten Ergebnisse für die Struktur APA im Übergangszustand eine niedrigere Flussdichte ergibt als für die Struktur AAP, erhält man für die Struktur AAP nach [255] eine längere Verzögerungszeit, da die Reaktionsrate und somit die zeitliche Zunahme der gebundenen Substanzmenge in dieser Struktur kleiner sind. Derartige Fragestellungen sowie die Möglichkeit, den Übergang in den stationären Zustand im Fall begrenzter Kapazität in der quasistationären Näherung zu beschreiben, wurden in der vorliegenden Arbeit jedoch ebenfalls nicht untersucht.

6 Ergebnisse und Diskussion: Permeation im Geometrischen-Defekt-Modell

Während im Idealen-Laminat-Modell alle Schichten homogen sind, gilt dies im Geometrischen-Defekt-Modell nur für die Polymerschichten. In den anorganischen Schichten werden hingegen Defekte geometrisch definiert, innerhalb derer die Permeation bevorzugt stattfindet.

Tabelle 1.2, S. 19 gibt eine Übersicht über die betrachteten Defektstrukturen. Sie stellen Idealisierungen von Makrodefekten realer anorganischer Schichten dar und unterscheiden sich voneinander bezüglich der Defektform (kreisförmig, quadratisch oder Risse unendlicher Länge), dem Defektinneren (leer oder mit einem Polymer gefüllt) und dem Verhalten der anorganischen Matrix bezüglich der Permeation (undurchlässig oder durchlässig).

Sorption und Diffusion innerhalb der durchlässigen Phasen werden durch das Henry'sche und das Fick'sche Gesetz mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten beschrieben.

Mit der Methode der finiten Elemente wird die stationäre und instationäre Permeation durch Mehrschichtstrukturen im Geometrischen-Defekt-Modell numerisch berechnet. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Grundstrukturen AP und APA.

Auf Grundlage der numerischen Ergebnisse sowie theoretischer Überlegungen wird die Abhängigkeit der stationären und instationären Permeationsrate von geometrischen Parametern und Materialparametern untersucht. Diskutiert werden einerseits die Bedeutung des *Tortuous-Path-Effekts*, andererseits die Einflüsse einer durchlässigen anorganischen Matrix sowie von gefüllten oder miteinander wechselwirkenden Defekten. Der Permeationswiderstand der Grundstrukturen lässt sich dabei vereinfacht als Serien- oder Parallelwiderstand beschreiben.

Im instationären Fall lässt sich für die Struktur APA diffusions- und sorptionsdominiertes Verhalten unterscheiden. Unter der Voraussetzung sorptionsdominierten Verhaltens

lässt sich die instationäre Permeation durch diese Struktur sowie durch Strukturen alternierender Schichten in der quasistationären Näherung beschreiben, woraus sich schließlich die Verzögerungszeit der Permeation in Abhängigkeit der Modellparameter ableiten lässt.

6.1 Stationäre Permeation durch die Struktur AP

Zunächst wird die stationäre Permeation durch die Struktur AP betrachtet, die durch die Differenz zwischen den an den Oberflächen von A und P definierten Partialdrücken $p_0 > 0$ bzw. $p_h = 0$ hervorgerufen wird (Abbildung 2.20a, S. 89). Diese Struktur dient als Modell für eine anorganische Schicht, die sich auf einem Polymersubstrat oder in Kontakt mit einer Polymerschicht befindet (Strukturtyp 1 und 2 in Tabelle 1.1, S. 15).

Wie in Abschnitt 4.3, S. 112 erklärt wurde, hängen die geometrische Modellierung der Schicht A und die auf ihrer Oberfläche vorgegebenen Randbedingungen davon ab, ob die Defekte leer oder gefüllt sind und ob die Matrix von A durchlässig oder undurchlässig ist.

Die Untersuchungen beinhalten auch den Fall der stationären Permeation durch die Struktur PA mit undurchlässiger anorganischer Matrix. Der Übergang von der Struktur AP zur Struktur PA entspricht einer Umkehrung der Schichtreihenfolge; nach der Diskussion in Abschnitt 4.4, S. 117 f. erhält man die stationäre Partialdruckverteilung der Struktur PA mit einer einzigen durchlässigen Phase, in der das Henry'sche und das Fick'sche Gesetz mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten gelten, somit aus der entsprechenden Partialdruckverteilung der Struktur AP durch Spiegelung und Addition einer Konstanten. Die stationären Flüsse an Randflächen sind dabei betragsmäßig invariant.

6.1.1 Leere Defekte in undurchlässiger anorganischer Matrix

Betrachtet werden anorganische Schichten, welche leere, kreisförmige oder quadratische Defekte oder Risse innerhalb einer undurchlässigen anorganischen Matrix besitzen (Defekttyp IIa in Tabelle 1.2, S. 19). Die Struktur ist somit ein Modell für die auf Makrodefekte beschränkte Sauerstoffpermeation durch anorganische Schichten auf Polymersubstraten.

Die Struktur AP wird dazu geometrisch als Quader modelliert, dessen Länge in y - und z -Richtung (parallel zu den Schichtoberflächen) durch b gegeben ist (Abbildung 6.1a). Die Länge in x -Richtung stimmt mit der Dicke h_P der Schicht P überein, da die Schicht A im Fall leerer Defekte und undurchlässiger Matrix nicht geometrisch, sondern als Randbedingung modelliert wird, und deshalb für diese keine Schichtdicke definiert wird.

Im betrachteten Fall enthält die Struktur somit ein einziges durchlässiges Material P. Wie bereits diskutiert wurde, ist der stationäre Fluss durch einen Defekt der Schicht A dann

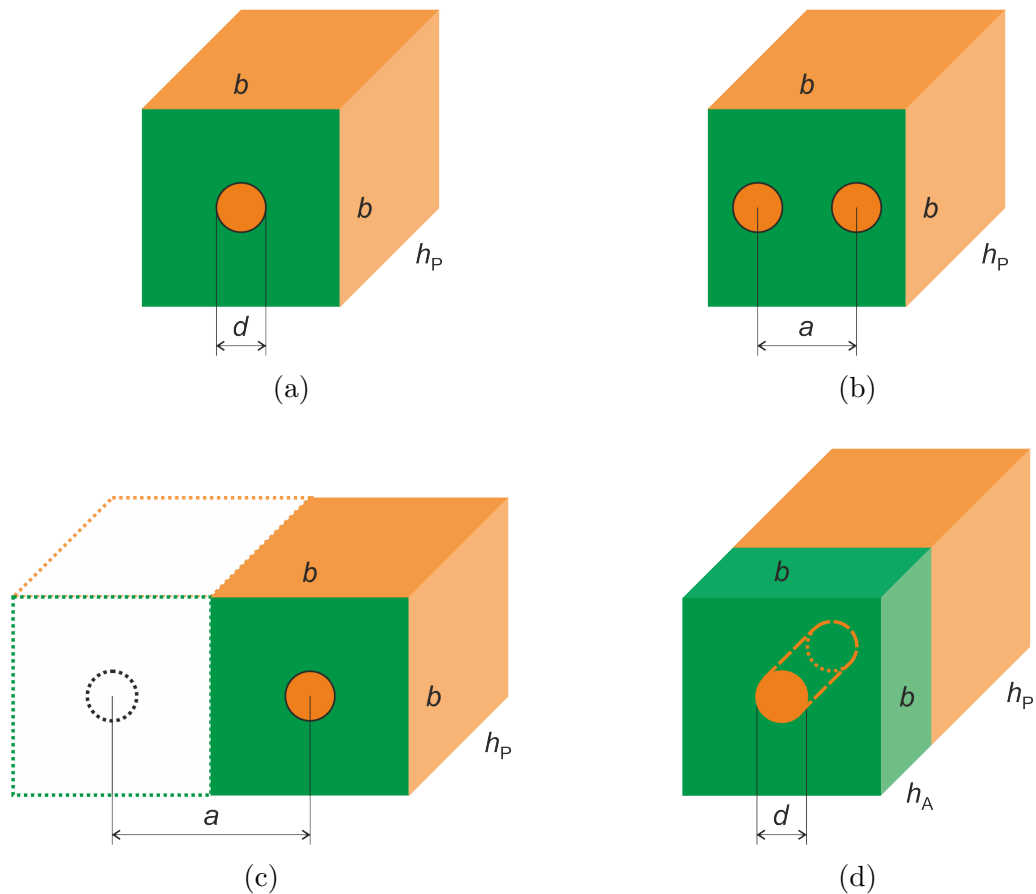


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung des modellierten Ausschnitts der Struktur AP. (a), (b), (c) Leere kreisförmige Defekte innerhalb einer undurchlässigen Matrix der Schicht A ((a) ein Defekt; (b) zwei Defekte; (c) quadratisches Gitter von Defekten). (d) Gefüllte kreisförmige Defekte innerhalb einer undurchlässigen Matrix bzw. leere oder gefüllte kreisförmige Defekte innerhalb einer durchlässigen Matrix der Schicht A. Definition der Schichtdicken h_A und h_P der Schichten A und P, der Systemlänge b , des Defektdurchmessers d und des Defektabstands a . Die Schicht A ist in grün, die Schicht P sowie die leeren oder gefüllten Defekte sind in orange dargestellt.

proportional zum Permeationskoeffizienten P_P der Schicht P. Es ist deshalb sinnvoll, den Fluss auf P_P sowie auf die Partialdruckdifferenz zu normieren, und somit den durch (2.90) definierten, auf diesen Defekt bezogenen Geometriefaktor g zu betrachten.

6.1.1.1 Einzelner kreisförmiger Defekt

Zunächst wird angenommen, dass die Struktur AP einen einzigen kreisförmigen Defekt innerhalb der Schicht A enthält, der sich bezüglich y - und z -Richtung in der Mitte des Modellsystems befindet (Abbildung 6.1a). Der Geometriefaktor ist dann abhängig von den Abmessungen, die das geometrische Modell charakterisieren: Schichtdicke h_P ; Defektdurchmesser d und Länge b des Modellsystems. Als Referenzgröße, auf die alle Längen normiert werden, wird nun der Defektdurchmesser d ausgewählt. Nach (4.11) sind dann der Fluss durch den Defekt und somit der Geometriefaktor bei konstanten Längenverhältnissen proportional zu d . Der Geometriefaktor lässt sich deshalb ebenfalls auf d normieren. Der dazu inverse Wert $g^{-1}d$ entspricht einem auf den Defekt bezogenen normierten Permeationswiderstand.

Für $h_P/d = 1$ und 10 zeigt Abbildung 6.2 (rote und violette Symbole) den auf einen Defekt bezogenen, normierten Geometriefaktor g/d für ein quadratisches Gitter von Defekten in Abhängigkeit des normierten Defektabstands a/d oder, für $b := a$ dazu äquivalent, g/d für eine Struktur mit einem einzelnen Defekt in Abhängigkeit der normierten Systemlänge b/d . Der Geometriefaktor steigt mit zunehmender Systemlänge an und nähert sich schließlich asymptotisch einem Grenzwert, der einem System mit einem einzigen Defekt entspricht, das parallel zur Schichtoberfläche unendlich weit ausgedehnt ist. Wird deshalb b/d groß genug gewählt, so ist der Einfluss der Systemgrenzen vernachlässigbar und die Simulationsergebnisse können als Näherungswerte für dieses System unendlicher Ausdehnung betrachtet werden.

Der normierte Permeationswiderstand $g^{-1}d$ eines einzelnen Defekts ist in Abbildung 6.3 (grüne Symbole) in Abhängigkeit der normierten Dicke h_P/d der Schicht P dargestellt. Dabei wurde b/d jeweils so groß gewählt, dass der Einfluss der Systemgrenzen vernachlässigbar ist.

Für niedrige Schichtdicken h_P steigt der Widerstand linear an,

$$g^{-1} \approx \frac{h_P}{A_{\text{Def}}} = \frac{4}{\pi} \frac{h_P}{d^2} \quad \text{für } h_P \ll d, \quad (6.1)$$

entsprechend dem Ergebnis des Bedeckungsmodells (violette Linie) [57, 126]. Dabei bezeichnet A_{Def} den Flächeninhalt des kreisförmigen Defekts. Mit weiterer Zunahme von h_P/d nimmt

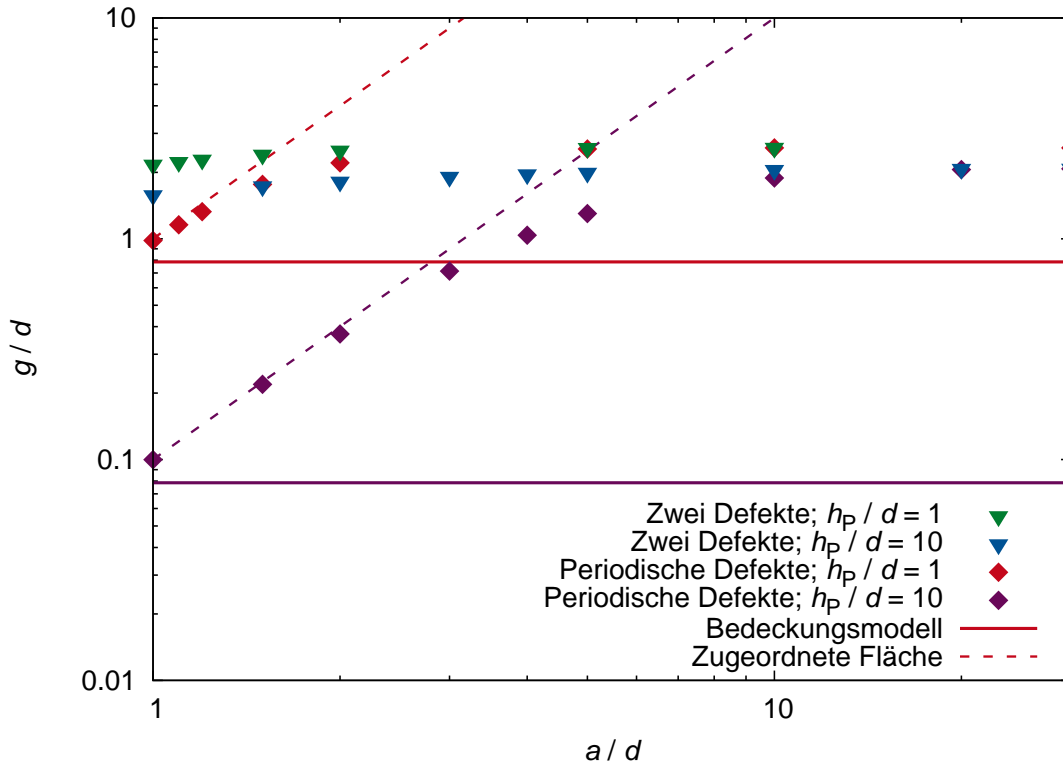


Abbildung 6.2: Numerisch berechneter normierter Geometriefaktor g/d (Symbole) für die Struktur AP bezüglich eines kreisförmigen, leeren Defekts in Abhängigkeit des normierten Defektabstands a/d und der normierten Dicke h_P/d der Schicht P. Betrachtung von Schichten mit zwei Defekten oder unendlich vielen periodisch verteilten Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix. Für beide Fälle sind zudem die Geometriefaktoren dargestellt, die sich im Bedeckungsmodell (durchgezogene Linie) bzw. durch Betrachtung eindimensionaler Permeation innerhalb der dem Defekt nach Abschnitt 4.4, S. 116 zugeordneten Fläche (gestrichelte Linie) ergeben.

der Anstieg jedoch ab und $g^{-1}d$ konvergiert schließlich gegen den von *Rossi* und *Nulman* [126] angegebenen Grenzwert (2.96)

$$g^{-1}d \rightarrow \frac{1}{2} \text{ für } h_P/d \rightarrow \infty \quad (6.2)$$

(grüne Strich-Punkt-Linie). Dieses Verhalten ist in Übereinstimmung mit den in [5, 57, 75, 78, 126, 238, 268] dargestellten Ergebnissen. Der Vergleich der numerisch berechneten Werte mit der von *Prins* und *Hermans* [57] angegebenen Näherungslösung (2.97) (grüne gestrichelte Kurve) zeigt insbesondere, dass diese Lösung für beliebige Verhältnisse h_P/d eine sehr gute Näherung darstellt.

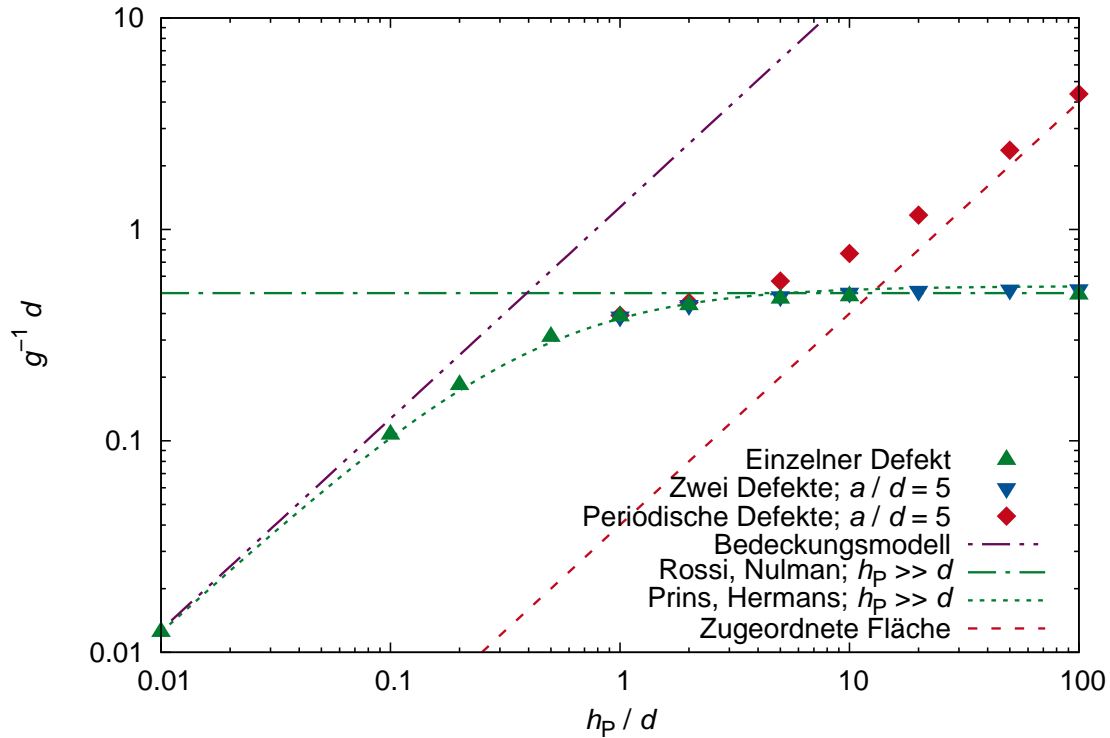


Abbildung 6.3: Numerisch berechneter normierter Permeationswiderstand $g^{-1}d$ (Symbole) für die Struktur AP bezüglich eines kreisförmigen, leeren Defekts in Abhängigkeit der normierten Dicke h_P/d der Schicht P. Betrachtung von Schichten mit einem einzelnen Defekt oder zwei Defekten oder unendlich vielen periodisch verteilten Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix und Vergleich mit den im Text angegebenen Näherungen und Grenzfällen.

Erklären lässt sich der gezeigte Kurvenverlauf durch die stationäre Konzentrationsverteilung: Die Abbildungen 6.4a, 6.4b und 6.4c zeigen die numerisch berechnete normierte Konzentration $c/(S_P p_0)$ innerhalb der Schicht P für $h_P/d = 0.1$; $b/d = 5$ bzw. $h_P/d = 1$; $b/d = 30$ bzw. $h_P/d = 10$; $b/d = 30$.

Für $h_P \ll d$ können die Flächen konstanter Konzentration unterhalb des Defekts als Ebenen betrachtet werden, da der Konzentrationsverlauf in diesem Bereich nahezu linear ist. Gemäß dem Bedeckungsmodell ist der Stofffluss deshalb im Wesentlichen auf diesen Bereich beschränkt und dort senkrecht zur Schichtoberfläche gerichtet.

Für größere Werte h_P/d sind die Flächen, die konstanten normierten Konzentrationen $c/(S_P p_0)$, abgesehen von $c/(S_P p_0) \approx 1$, entsprechen, jedoch nahezu kugelförmig. Der Konzentrationsgradient besitzt deshalb dort eine Komponente in horizontaler Richtung (parallel zur Schichtoberfläche) und die permeierende Substanz dringt somit in den Bereich

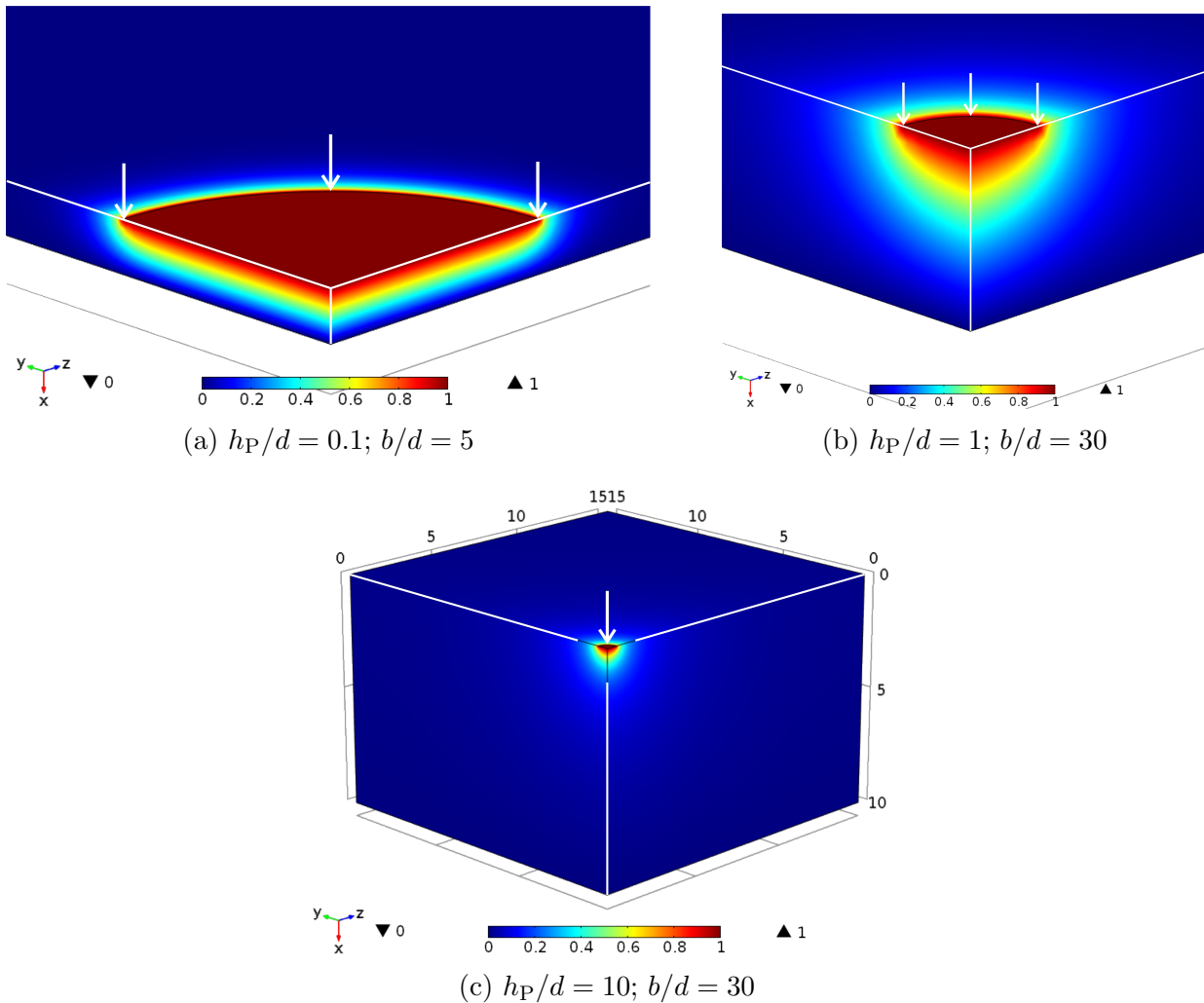


Abbildung 6.4: Stationäre Verteilung der normierten Konzentration $c/(S_P p_0)$ gemäß der Farbskala in der Struktur AP mit einem einzelnen leeren und kreisförmigen Defekt innerhalb einer undurchlässigen Matrix A für unterschiedliche Werte h_P/d und b/d . Wie in Abschnitt 4.3, S. 112 erklärt wurde, ist die Schicht A als Randbedingung an der Oberseite des abgebildeten Ausschnitts der Schicht P definiert, der sich in Umgebung des dargestellten Vierteldefekts befindet. Als Bezugsgröße wurde der Defektdurchmesser gewählt. Die Pfeile zeigen auf den Defektrand.

der P-Schicht ein, der sich unterhalb des undurchlässigen Teils von A befindet, wie bereits in [78, 197, 238, 268] beschrieben wurde. Die Zunahme des Permeationswiderstandes mit der Schichtdicke h_P von P wird deshalb teilweise kompensiert durch die in steigendem Abstand vom Defekt größere, für die Diffusion effektiv genutzte Querschnittsfläche. In Übereinstimmung mit dem von *Czeremuszkina et al.* [238] entwickelten Modell steigt deshalb der Permeationswiderstand als Funktion von h_P im Geometrischen-Defekt-Modell langsamer als im Bedeckungsmodell.

Die Abbildung zeigt zudem, dass die Flächen konstanter Konzentration mit abnehmendem Abstand vom Defekt kleiner werden. Die Stoffmengenerhaltung, nach welcher der Fluss durch jede dieser Flächen gleich groß ist, erklärt dann die hohe Flussdichte und den aufgrund des ersten Fick'schen Gesetzes deshalb hohen Konzentrationsgradienten in der Umgebung des Defekts [5, 75, 78, 85, 268].

Im Grenzfall $h_P \gg d$ lässt sich der Fluss durch den Defekt mit dem durch (2.100) beschriebenen radialen Fluss in den Halbraum vergleichen. Der Fluss ist dann unabhängig von h_P/d .

6.1.1.2 Mehrere kreisförmige Defekte

Befinden sich nun mehrere Defekte mit geringem gegenseitigen Abstand in der Schicht A, so beeinflussen sich die Konzentrationsprofile, die sich in Umgebung der einzelnen Defekte ausbilden, gegenseitig [5, 126, 197, 238, 247, 265, 266, 267]. Ein derartiges Verhalten wird in dieser Arbeit als eine Wechselwirkung zwischen den Defekten bezeichnet. Folglich hängt der einem Defekt zugeordnete Geometriefaktor g von der Größe und den Positionen aller Defekte ab.

Im Fall von zwei Defekten gleicher Größe sind die geometrischen Parameter gegeben durch die Schichtdicke h_P , den Defektdurchmesser d und den Abstand a zwischen den beiden Defekten, wobei die Länge b des Modellsystems als hinreichend groß angenommen wird (Abbildung 6.1b, S. 185).

In Abbildung 6.5a ist die Konzentrationsverteilung für zwei Defekte mit Abstand $a/d = 5$ dargestellt, wobei die Schichtdicke gleich $h_P/d = 10$ ist. Der Vergleich mit der entsprechenden Konzentrationsverteilung für einen einzelnen Defekt in Abbildung 6.4c, S. 189 zeigt, dass die Wechselwirkung zwischen den Defekten für die betrachteten Parameterwerte vernachlässigt werden kann. Trotz des Einflusses des zweiten Defekts ist das Konzentrationsprofil in der Umgebung eines Defekts nahezu symmetrisch zur Defektachse.

Bestätigt wird dieses Ergebnis durch die in den Abbildungen 6.2, S. 187 (grüne und blaue Symbole) und 6.3, S. 188 (blaue Symbole) dargestellten normierten Geometriefakto-

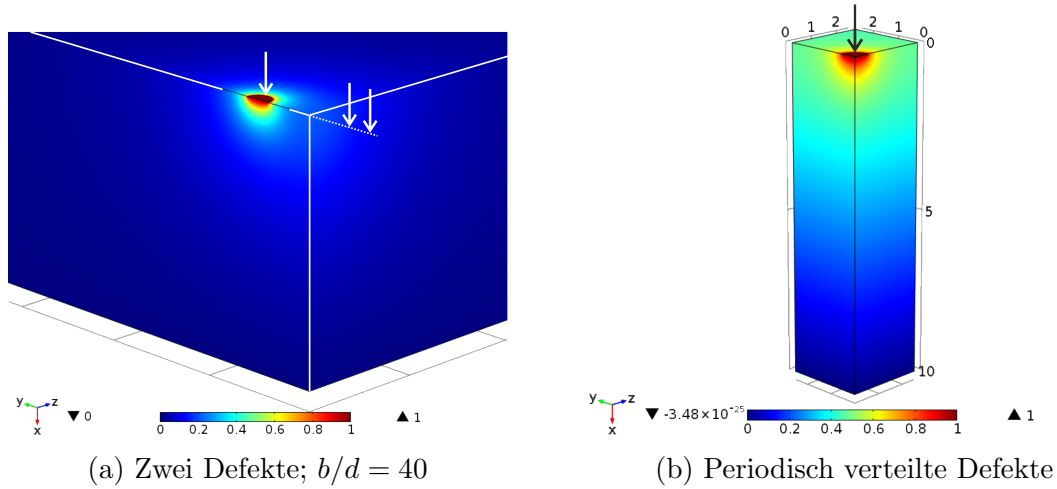


Abbildung 6.5: Stationäre Verteilung der normierten Konzentration $c/(S_P p_0)$ gemäß der Farbskala in der Struktur AP mit zwei (a) oder unendlich vielen (b) leeren und kreisförmigen Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix A für $h_P/d = 10$ und $a/d = 5$. Die Schicht A ist als Randbedingung an der Oberseite des abgebildeten Ausschnitts der Schicht P definiert, der sich in Umgebung des dargestellten halben Defekts befindet (a) bzw. der dem dargestellten Vierteldefekt zugeordnet ist (b). In Abbildung (a) entspricht die rechte vordere Seite des Modellsystems der Symmetrieebene zwischen den beiden Defekten; die Position des daran gespiegelten Defekts wird durch die gestrichelte Linie und die darauf zeigenden Pfeile angedeutet. In Abbildung (b) sind die vier Seitenflächen des dargestellten Ausschnitts Symmetrieebenen der Struktur. Wie in Abschnitt 4.4, S. 115 diskutiert wurde, ist der Fluss durch Symmetrieebenen gleich Null. Als Bezugsgröße wurde der Defektdurchmesser gewählt. Die Pfeile zeigen auf den Defektrand.

ren g/d , die jeweils dem Fluss durch einen der beiden Defekte entsprechen: Für $a/d = 5$ ist der Geometriefaktor für beliebige Schichtdicken h_P/d nur geringfügig kleiner als der entsprechende Wert für einen einzelnen Defekt, der sich nicht in Wechselwirkung mit anderen Defekten befindet. Wird der Abstand verringert bis zum Wert $a/d = 1$, bei dem sich beide Defekte berühren, nimmt der Geometriefaktor für $h_P/d = 1$ oder 10 um weniger als eine Größenordnung ab. Dies ist in Übereinstimmung mit dem in [266] dargestellten, analytisch berechneten Ergebnis (2.102): Im Grenzfall $h_P \rightarrow \infty$, in dem die Wechselwirkung zwischen den Defekten maximal ist, ist der Geometriefaktor für $a/d = 1$ gegeben durch $g = 3g_0/4$, wobei g_0 den Geometriefaktor in Abwesenheit des zweiten Defekts bezeichnet.

Besitzt die Schicht A eine große Anzahl von Defekten gleicher Größe, die im Abstand a auf einem quadratischen Gitter positioniert sind, so ist die entsprechende Struktur aufgrund ihrer Symmetrieebenen äquivalent zu einer Struktur, die einen einzigen Defekt enthält (Abbildungen 4.3a, S. 116 und 6.1c, S. 185), wenn deren Systemlänge b definiert wird als $b := a$.

Die in den Abbildungen 6.2 (rote und violette Symbole) und 6.3 (rote Symbole) dargestellten Ergebnisse gelten deshalb für beide Situationen.

Für $h_P/d = 10$ und $a/d = 30$ ist das in der Umgebung eines Defekts gebildete Konzentrationsprofil bis zu den Systemgrenzen bzw. den Symmetrieebenen bei $y = \pm a/2$ und $z = \pm a/2$ praktisch auf Null abgeklungen, wie Abbildung 6.4c zeigt. Der Einfluss der Systemgrenzen bzw. der Nachbardefekte auf das Konzentrationsprofil ist deshalb vernachlässigbar.

Für $h_P/d = 10$ und $a/d = 5$ zeigt Abbildung 6.5b, dass sich in der Umgebung des Defekts kugelhähnliche Flächen konstanter Konzentration wie für $a/d = 30$ ausbilden. Aufgrund der kleineren Systemlänge bzw. des kleineren Defektabstands $a/d = 5$ ist die Konzentration an den Systemgrenzen jedoch noch signifikant größer als Null. Die vier Systemgrenzen bzw. Nachbardefekte verhindern jedoch die weitere Nettodiffusion der Substanz in horizontaler Richtung vollständig und beeinflussen deshalb das Konzentrationsprofil sowie den Fluss durch den Defekt.

In hinreichend großer Entfernung von der Schicht A ist die horizontale Komponente der Flussdichte in der Schicht P vernachlässigbar klein und die Diffusion findet dort senkrecht zur Schichtoberfläche auf der gesamten, dem Defekt nach Abschnitt 4.4, S. 116 zugeordneten Querschnittsfläche der Struktur statt. In Übereinstimmung mit [247] ergibt sich in diesem Gebiet somit der in Abbildung 6.5b erkennbare lineare Konzentrationsverlauf.

Am Beispiel $a/d = 5$ ist in Abbildung 6.3 (rote Symbole) zu erkennen, dass der auf einen Defekt bezogene normierte Permeationswiderstand $g^{-1}d$ im Fall periodischer Defekte für $h_P/d \rightarrow \infty$ nicht gegen einen endlichen Grenzwert konvergiert, wie bereits in [267] erkannt wurde. Eine weitere Zunahme von h_P führt hier nicht zu einer Zunahme der effektiv für die Diffusion genutzten Fläche, im Gegensatz zur Situation bei $a \gg d$. Stattdessen nimmt die Steigung des Permeationswiderstands, im Anschluss an einen Bereich geringerer Steigung, wieder zu, da dann der Beitrag des von der Schicht A hinreichend weit entfernten Gebietes, in dem die Flussdichte senkrecht zur Schichtoberfläche gerichtet ist, zum Permeationswiderstand zunimmt. Schließlich wird der gesamte Widerstand der Struktur durch den Beitrag dieses Gebiets dominiert und mit dem Inhalt $A = a^2$ der dem Defekt zugeordneten Querschnittsfläche gilt asymptotisch (rote Linie)

$$g^{-1} \approx \frac{h_P}{a^2} \text{ für } h_P \gg d. \quad (6.3)$$

Bei Verkleinerung des Abstands zwischen den periodisch angeordneten Defekten bei konstant gehaltener normierter Dicke der Schicht P nimmt der Geometriefaktor signifikant ab, wie Abbildung 6.2 zeigt. Für $a = d$ ist die dem Defekt zugeordnete Querschnittsfläche A vergleichbar mit der Defektfläche A_{Def} . Das Verhältnis zwischen den Flächen ist gleich

$A/A_{\text{Def}} = 4/\pi$ und der Geometriefaktor g ist dann nur geringfügig kleiner als der sich für $h_P \gg d$ ergebende asymptotische Wert a^2/h_P , der in den Abbildungen 6.2 und 6.3 als zugeordnete Fläche bezeichnet ist. Oberhalb eines von h_P abhängigen kritischen Abstands ist der Geometriefaktor hingegen nahezu unabhängig von a und die Defekte können dann als voneinander unabhängig betrachtet werden [5, 78, 247, 265].

Für quadratische Defekte (Defektyp IIb in Tabelle 1.2) mit Seitenlänge s und Abstand a in der Schicht A lässt sich, in Übereinstimmung mit [5, 78, 126], ein entsprechender Einfluss von h_P/s und a/s auf den Geometriefaktor eines Defekts beobachten [290].

6.1.1.3 Risse unendlicher Länge

Entsprechend lassen sich Strukturen AP betrachten, in deren Schicht A sich ein einzelner Riss oder mehrere zueinander parallele, periodisch angeordnete Risse befinden (Defektyp

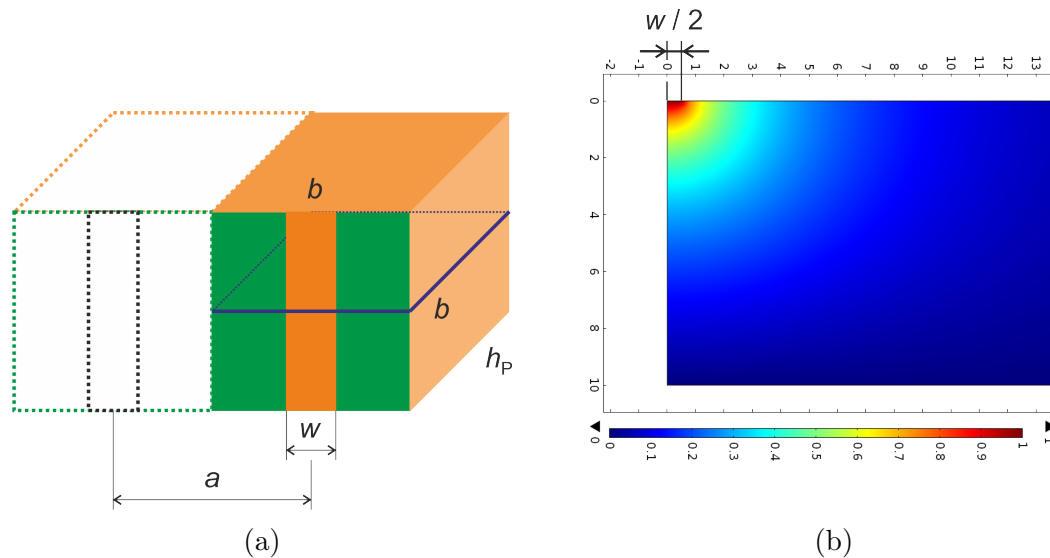


Abbildung 6.6: Die Struktur AP mit leeren Rissen unendlicher Länge innerhalb einer undurchlässigen Matrix der Schicht A. (a) Schematische Darstellung des modellierten Ausschnitts der Struktur. Definition der Dicke h_P der Schicht P, der Systemlänge b , der Rissbreite w und des Rissabstands a . Die Schicht A ist in grün, die Schicht P in orange dargestellt. In blauer Farbe ist eine zu den Rissen senkrechte Ebene dargestellt, die bezüglich des Stoffaustauschs in sich abgeschlossen ist. (b) Stationäre Verteilung der normierten Konzentration $c/(S_P p_0)$ gemäß der Farbskala in der genannten Ebene der Struktur mit einem einzelnen Riss für $h_P/w = 10$ und $b/w = 200$. Die Schicht A ist als Randbedingung an der Oberseite des abgebildeten Ausschnitts einer Ebene (senkrecht zur Rissrichtung) der Schicht P definiert, der sich in Umgebung des dargestellten halben Risses der Breite $w/2$ befindet. Als Bezugsgröße wurde die Rissbreite gewählt.

IIc in Tabelle 1.2, Abbildung 6.6a). Derartige Risse bilden sich in spröden anorganischen Schichten, die mechanischen Zugspannungen ausgesetzt sind [127].

Für die Risslänge l und die Rissbreite w wird im Folgenden stets $l \gg w$ vorausgesetzt. Die Risse können dann praktisch als unendlich lang angesehen werden; wie in Abschnitt 4.4, S. 114 f. diskutiert wurde, verläuft die Permeation durch die Struktur deshalb in Ebenen, die senkrecht auf den Rissen stehen.

Abbildung 6.7 (grüne und blaue Symbole) zeigt den auf die Risslänge l normierten Geometriefaktor g/l eines Risses in Abhängigkeit des auf die Rissbreite w normierten Abstands a/w zwischen benachbarten Rissen. Entsprechend dem ebenfalls dargestellten Verhalten

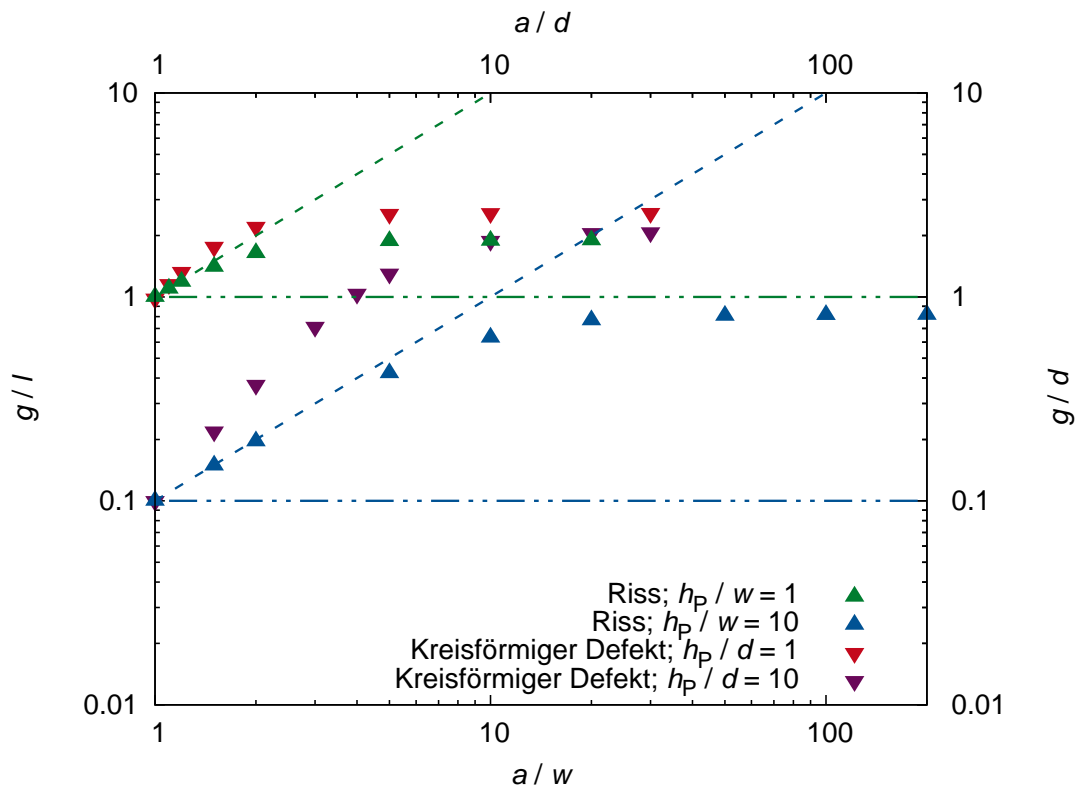


Abbildung 6.7: Numerisch berechneter normierter Geometriefaktor g/l für die Struktur AP bezüglich eines unendlich langen Risses (grüne und blaue Symbole) in Abhängigkeit des normierten Rissabstands a/w und der normierten Dicke h_P/w der Schicht P. Betrachtung von Schichten mit periodisch verteilten Rissen innerhalb einer undurchlässigen Matrix. Vergleich mit dem normierten Geometriefaktor g/d eines kreisförmigen Defekts (rote und violette Symbole) in Abhängigkeit von a/d . Für Risse und Defekte sind zudem die normierten Geometriefaktoren dargestellt, die sich im Bedeckungsmodell (Strich-Punkt-Linie) bzw. durch Betrachtung eindimensionaler Permeation innerhalb der dem Riss bzw. Defekt zugeordneten Querschnittsfläche (gestrichelte Linie) ergeben; in Analogie zu Abschnitt 4.4, S. 116 wird diese Fläche durch die benachbarten Symmetrieebenen der Struktur begrenzt.

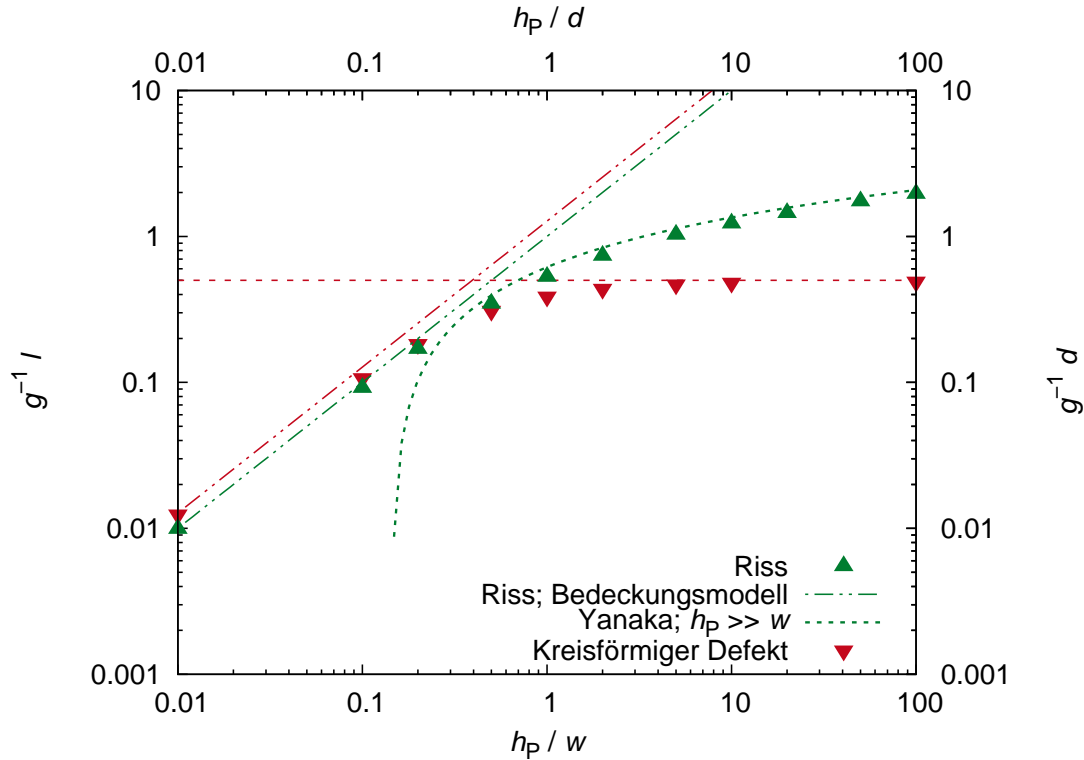


Abbildung 6.8: Numerisch berechneter normierter Permeationswiderstand $g^{-1}l$ für die Struktur AP bzgl. eines unendlich langen Risses (grüne Symbole) in Abhängigkeit der normierten Dicke h_P/w der Schicht P. Betrachtung von Schichten mit einem einzelnen Riss innerhalb einer undurchlässigen Matrix. Vergleich mit der Näherungslösung nach *Yanaka* (gestrichelte Kurve) sowie mit dem normierten Permeationswiderstand $g^{-1}d$ eines kreisförmigen Defekts (rote Symbole) in Abhängigkeit von h_P/d und mit den Bedeckungsmodellen für Risse und kreisförmige Defekte (grüne und rote Strich-Punkt-Linien).

kreisförmiger Defekte nimmt g/l mit a/w zu und nähert sich einem Grenzwert, der einem einzelnen Riss in einem unendlich ausgedehnten System entspricht. Wird die Systemlänge b des Modellsystems in Richtung senkrecht zum Riss durch $b := a$ definiert, so lässt sich der Einfluss der Systemgrenzen nach diesem Ergebnis vernachlässigen, wenn die Systemlänge b ausreichend groß ist. Für diesen Fall ist der normierte Permeationswiderstand $g^{-1}l$ in Abbildung 6.8 (grüne Symbole) in Abhängigkeit der normierten Schichtdicke h_P/w dargestellt.

Analog zum Fall kreisförmiger Defekte lassen sich hierbei die Bereiche $h_P \ll w$ und $h_P \gg w$ unterscheiden [126]: Für niedrige Schichtdicken von P gilt nach dem Bedeckungsmodell (grüne Strich-Punkt-Linie)

$$g^{-1} \approx \frac{h_P}{A_{\text{Riss}}} = \frac{h_P}{lw} \quad \text{für } h_P \ll w, \quad (6.4)$$

wobei $A_{\text{Riss}} = lw$ der Flächeninhalt des Risses ist. Mit weiterer Zunahme von h_P/w nimmt der Anstieg des Widerstands ab und im Fall $h_P \gg w$ lässt sich der Kurvenverlauf schließlich in sehr guter Näherung mit der von *Yanaka et al.* [85] angegebenen Beziehung (2.99) beschreiben, wie in Abbildung 6.8 (grüne gestrichelte Linie) zu erkennen ist.

Abbildung 6.6b zeigt die stationäre Konzentrationsverteilung der Struktur mit einem einzelnen Riss für $h_P/w = 10$. Der Konzentrationsgradient besitzt hier ebenfalls eine Komponente parallel zur Schichtoberfläche. Während sich die Substanz in der Umgebung eines kreisförmigen Defekts jedoch im gesamten Halbraum ausbreiten kann, ist die Diffusion im Fall eines Risses auf die dazu senkrechte Ebene beschränkt und die für die Diffusion effektiv genutzte Querschnittsfläche nimmt, im Vergleich dazu, mit steigender Schichtdicke h_P deshalb deutlich langsamer zu. Offensichtlich erklärt dies den sich nach (2.99) ergebenden unbegrenzten Anstieg des auf die Risslänge normierten Widerstands mit $h_P/w \rightarrow \infty$, während sich für den kreisförmigen Defekt nach (2.96) ein endlicher Grenzwert ergibt.

6.1.2 Gefüllte Defekte in undurchlässiger anorganischer Matrix

Bisher wurde angenommen, dass die Defekte in der Schicht A leer sind. Da zudem die Wechselwirkung der diffundierenden Moleküle mit der inneren Defektoberfläche vernachlässigt wird, wie dies für Makrodefekte in guter Näherung möglich ist, ist der Diffusionswiderstand innerhalb leerer Defekte im Bedeckungsmodell und im Geometrischen-Defekt-Modell gleich Null. Im Fall leerer Defekte ist die Durchlässigkeit der Struktur AP deshalb unabhängig von der Schichtdicke h_A von A, wenn die Anzahl und Größe der Defekte dabei als konstant vorgegeben werden.

Im Folgenden wird nun der Fall betrachtet, in dem die kreisförmigen Defekte der Schicht A mit dem Material der Schicht P vollständig gefüllt sind (Defekttyp III in Tabelle 1.2, Abbildung 6.1d, S. 185). Die Modellstruktur entspricht somit einer anorganischen Schicht mit darauf aufgetragener Polymerschicht, deren Material beim Auftrag in die Makrodefekte der anorganischen Schicht eingedrungen ist, während die Barrierewirkung des Polymersubstrats vernachlässigt wird (Strukturtyp 2 in Tabelle 1.1). Die anorganische Matrix wird dabei als undurchlässig angenommen.

Es wird vorausgesetzt, dass die Systemlänge b bzw. der Defektabstand a so groß ist, dass die Defekte hinreichend weit von Nachbardefekten entfernt sind und somit als von diesen unabhängig betrachtet werden können.

Das Material innerhalb der Defekte von A setzt dem Transport der Substanz einen Widerstand entgegen, der zum Permeationswiderstand der Struktur AP beiträgt. Wie Abbildung 6.9 zeigt, steigt deshalb der normierte Permeationswiderstand $g^{-1}d$ der Struktur (grüne

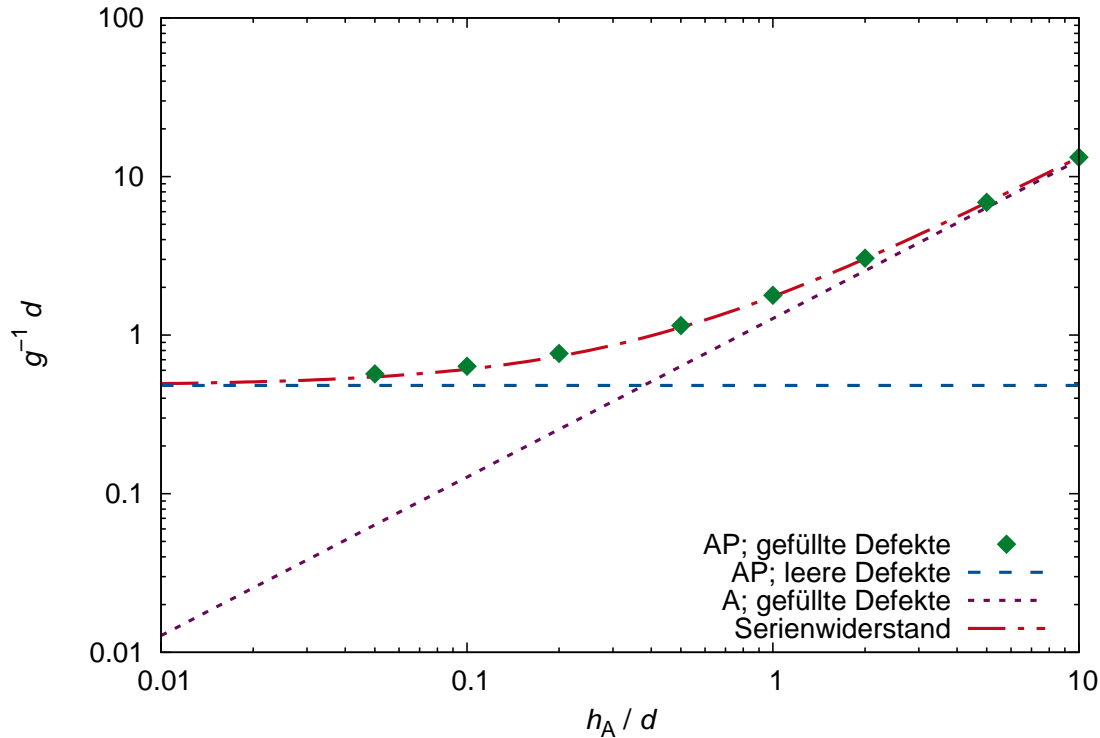


Abbildung 6.9: Numerisch berechneter normierter Permeationswiderstand $g^{-1}d$ für die Struktur AP bezüglich eines kreisförmigen Defekts (grüne Symbole) in Abhängigkeit der normierten Dicke h_A/d der Schicht A. Betrachtung von Schichten mit einem einzelnen gefüllten Defekt innerhalb einer undurchlässigen Matrix und Vergleich (bei gleicher Achsenskalierung wie für $g^{-1}d$) mit den normierten Widerständen $g_{A(\text{gef})}^{-1}d$ und $g_{A(\text{leer})P}^{-1}d$, welche der Schicht A mit gefülltem Defekt (violette Linie) bzw. der Struktur AP mit leerem Defekt oder, äquivalent dazu, der Schicht P mit der durch A definierten Randbedingung (blaue Linie) entsprechen, sowie mit dem daraus gebildeten Serienwiderstand (rote Kurve).

Symbole) mit zunehmender Diffusionsweglänge innerhalb der Defekte oder, entsprechend dazu, mit zunehmender normierter Schichtdicke h_A/d an. Die normierte Schichtdicke von P wurde dabei gleich $h_P/d = 10$ gesetzt. Nach den in Abbildung 6.3, S. 188 dargestellten Ergebnissen liegt h_P damit deutlich oberhalb der kritischen Dicke. Das dargestellte Verhalten ist in Übereinstimmung mit dem von *Brunn et al.* [172] im Grenzfall $h_P \rightarrow \infty$ analytisch berechneten Ergebnis.

Die in den Abbildungen 6.10a und 6.10b für $h_A/d = 0.1$ bzw. $= 1$ dargestellten Konzentrationsverteilungen zeigen, dass sich innerhalb der Schicht P in Umgebung der Defekte kugelhähnliche Flächen konstanter Konzentration ausbilden, ähnlich wie im Fall leerer Defekte. Ebenfalls zu erkennen ist der lineare Konzentrationsverlauf innerhalb der gefüllten Defekte, wobei die Flussdichte dort parallel zur Defektachse gerichtet ist. An der Grenzfläche

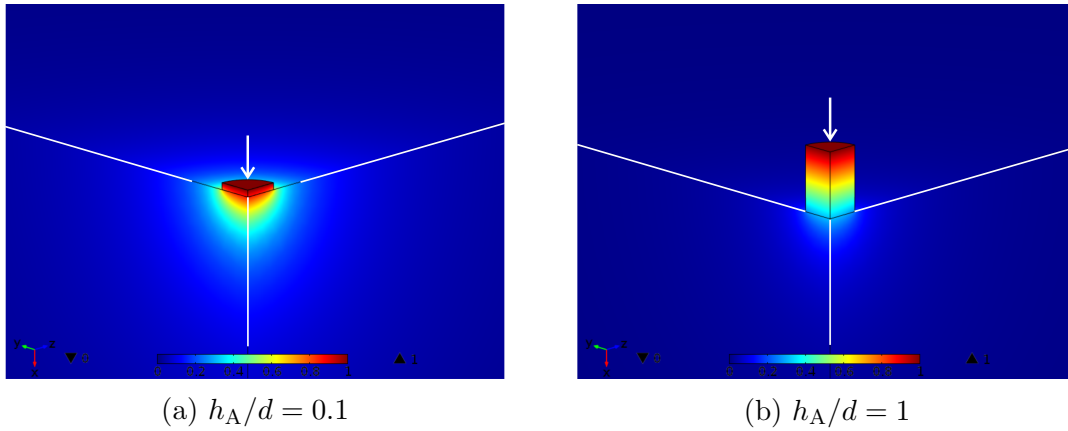


Abbildung 6.10: Stationäre Verteilung der normierten Konzentration $c/(S_P p_0)$ gemäß der Farbskala in der Struktur AP mit einem einzelnen gefüllten und kreisförmigen Defekt innerhalb einer undurchlässigen Matrix A für unterschiedliche Werte h_A/d mit $h_P/d = 10$ und $b/d = 30$. Die Schicht A ist als Randbedingung an der Oberseite des abgebildeten Ausschnitts der Schicht P definiert, der sich in Umgebung des dargestellten Vierteldefekts befindet. Als Bezugsgröße wurde der Defektdurchmesser gewählt. Die Pfeile zeigen auf den Defektrand.

zwischen dem Defektinneren und der Schicht P ist die Konzentration nahezu konstant. Der entsprechende ortsunabhängige Partialdruck werde mit \hat{p} bezeichnet.

Für den Fluss durch die Grenzfläche gilt nun einerseits $J = g_{A(\text{gef})} P_P (p_0 - \hat{p})$. Dabei ist der Geometriefaktor der Schicht A mit einem gefüllten Defekt aufgrund der effektiv eindimensionalen Diffusion innerhalb des Defekts gegeben durch $g_{A(\text{gef})} = (\pi/4) d^2/h_A$ (violette Linie in 6.9). Andererseits kann die Schicht A durch die Randbedingungen ersetzt werden, welche die Schicht A mit einem leeren Defekt an der Oberfläche der Schicht P definiert. Mit dem Geometriefaktor $g_{A(\text{leer})P}$ (blaue Linie) der Struktur AP mit einem leeren Defekt gilt dann $J = g_{A(\text{leer})P} P_P (\hat{p} - p_h)$.

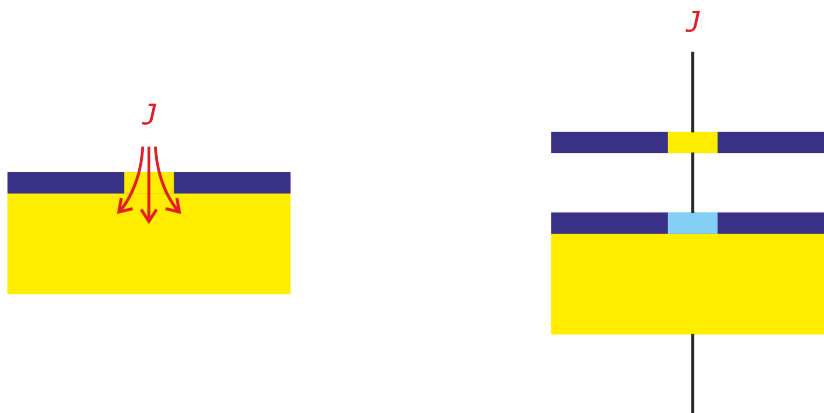
Durch Gleichsetzen der beiden Ansätze für J erhält man für den Geometriefaktor g der Struktur AP mit einem gefüllten Defekt

$$g^{-1} \approx g_{A(\text{leer})P}^{-1} + g_{A(\text{gef})}^{-1}; \quad (6.5)$$

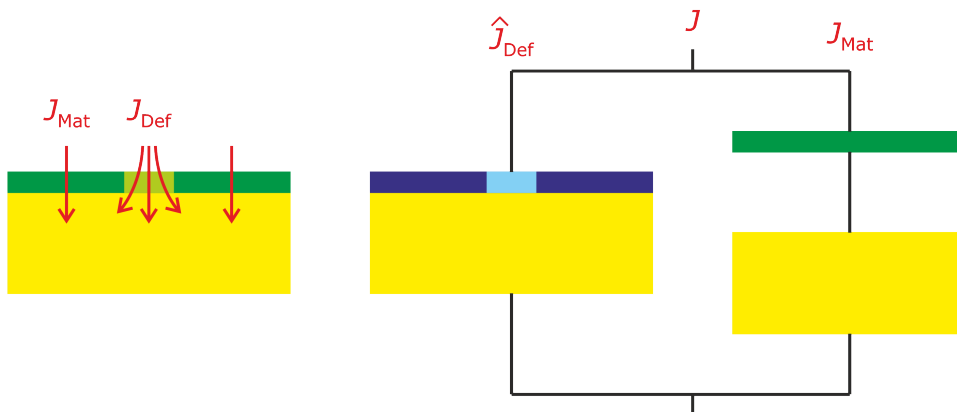
mit (2.97) ergibt sich daraus

$$g^{-1} d \approx \frac{4}{\pi \left(\frac{d}{h_P} + 2.36 \right)} + \frac{4h_A}{\pi d}. \quad (6.6)$$

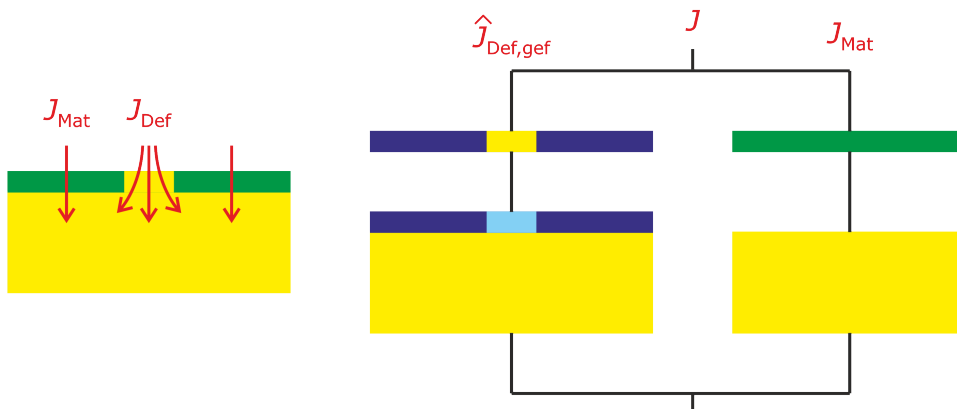
Der Permeationswiderstand der Struktur lässt sich somit als Serienwiderstand (rote Kurve) der Widerstände auffassen, die durch den gefüllten Defekt der separaten Schicht A (vio-



(a) Gefüllte Defekte in undurchlässiger anorganischer Matrix



(b) Leere Defekte in durchlässiger anorganischer Matrix



(c) Gefüllte Defekte in durchlässiger anorganischer Matrix

Abbildung 6.11: Darstellung des Permeationswiderstandes der Struktur AP mit gefüllten Defekten oder durchlässiger anorganischer Matrix (Abschnitt 6.1.3, S. 200 ff.) (linke Abbildungen) durch Serien- und Parallelwiderstände (rechte Abbildungen). Die Schicht P sowie die gefüllten Defekte sind in gelb, die Schicht A mit undurchlässiger oder durchlässiger Matrix in blau bzw. grün, leere Defekte in hellblau bzw. hellgrün dargestellt. Die Bedeutung der unterschiedlichen Anteile des Gesamtflusses J ist im Text erklärt.

lette Linie in 6.9) bzw. durch die Schicht P mit der durch A definierten Randbedingung (blaue Linie) gegeben sind (Abbildung 6.11a). Bestätigt wird dies durch den Vergleich des Serienwiderstandes mit den numerisch berechneten Ergebnissen in Abbildung 6.9.

Wie auch die dargestellten Konzentrationsverteilungen zeigen, wird der Permeationswiderstand in den Grenzfällen $h_A \ll d$ und $h_A \gg d$ durch den Bereich der Schicht P, der sich in Nähe der Defekte befindet, bzw. durch die gefüllten Defekte dominiert. Der Geometriefaktor der Struktur ist in den beiden Grenzfällen proportional zu $d^1 h_P^0$, falls zusätzlich $h_P \gg d$ gilt, bzw. zu $d^2 h_A^{-1}$.

Untersucht wurde auch der Einfluss des Defektabstandes im Fall gefüllter Defekte. Die Simulationen zeigen in Übereinstimmung mit [172], dass der kritische Defektabstand, oberhalb dessen die Defekte als voneinander unabhängig betrachtet werden können, kleiner ist als im Fall leerer Defekte: Aufgrund des Permeationswiderstandes der gefüllten Defekte ist der Beitrag der Schicht P, innerhalb der eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Defekten auftritt, zum gesamten Permeationswiderstand von geringerer Bedeutung.

Entsprechend dazu lässt sich die Struktur mit gefüllten Defekten auch dann als Serienwiderstand betrachten, wenn die Defekte quadratisch sind [279, 280, 291]. Eine entsprechende Partialdruckverteilung ist in Abbildung 4.6a, S. 124 dargestellt.

Insgesamt zeigen die numerischen Simulationen, dass die Barrierewirkung anorganischer Schichten durch Füllung ihrer Defekte mit einem Polymer signifikant verbessert werden kann. Sie unterstützen somit die auf einer möglichen Defektfüllung basierende Erklärung der Barriereverbesserung anorganischer Schichten, die beim Auftrag polymerer Schichten experimentell festgestellt wurde [60, 93].

Im Hinblick auf die Erzielung einer hohen Barrierewirkung ist es deshalb sinnvoll, eine möglichst vollständige Füllung von Defekten der anorganischen Schicht mit einem polymeren Material zu erzielen, welches einen niedrigen Permeationskoeffizienten für die permeierende Substanz besitzt. Voraussetzung dafür ist eine hohe attraktive Wechselwirkung zwischen den entsprechenden Monomeren und der Oberfläche der anorganischen Schicht, die durch eine geeignete Vorbehandlung entscheidend verbessert werden kann [63]. Unter der Voraussetzung einer vollständigen Defektfüllung ist deren Wirkung umso größer, je dicker die anorganische Schicht ist.

6.1.3 Defekte in durchlässiger anorganischer Matrix

Während die Matrix der Schicht A im Geometrischen-Defekt-Modell bisher als undurchlässig modelliert wurde, wird sie nun durch einen Permeationskoeffizienten P_A charakterisiert. Die Substanz kann deshalb sowohl durch die Defekte, als auch durch die Matrix von A in die

Schicht P eindringen. Eine derartige Situation tritt bei der Wasserdampfpermeation durch Aufdampf- und CVD-Schichten auf (Defekttyp IV und V in Tabelle 1.2).

Im Modell sind die kreisförmigen Defekte der Schicht A auf einem quadratischen Gitter angeordnet, wobei der Abstand a nächster Nachbarn so groß ist, dass die Defekte als voneinander unabhängig betrachtet werden können (Abbildung 6.1d); die Systemlänge b wird dann definiert als $b := a$. Zunächst wird der Fall leerer Defekte betrachtet.

Am Beispiel $h_P/d = 1$; $h_A/d = 0.2$; $a/d = 5$ zeigt Abbildung 6.12 (grüne Symbole) den auf $dP_P p_0$ normierten Fluss J durch die einem Defekt nach Abschnitt 4.4, S. 116 zugeordnete Fläche der Struktur AP mit Flächeninhalt a^2 . Eine Vergrößerung von P_A führt zu einer

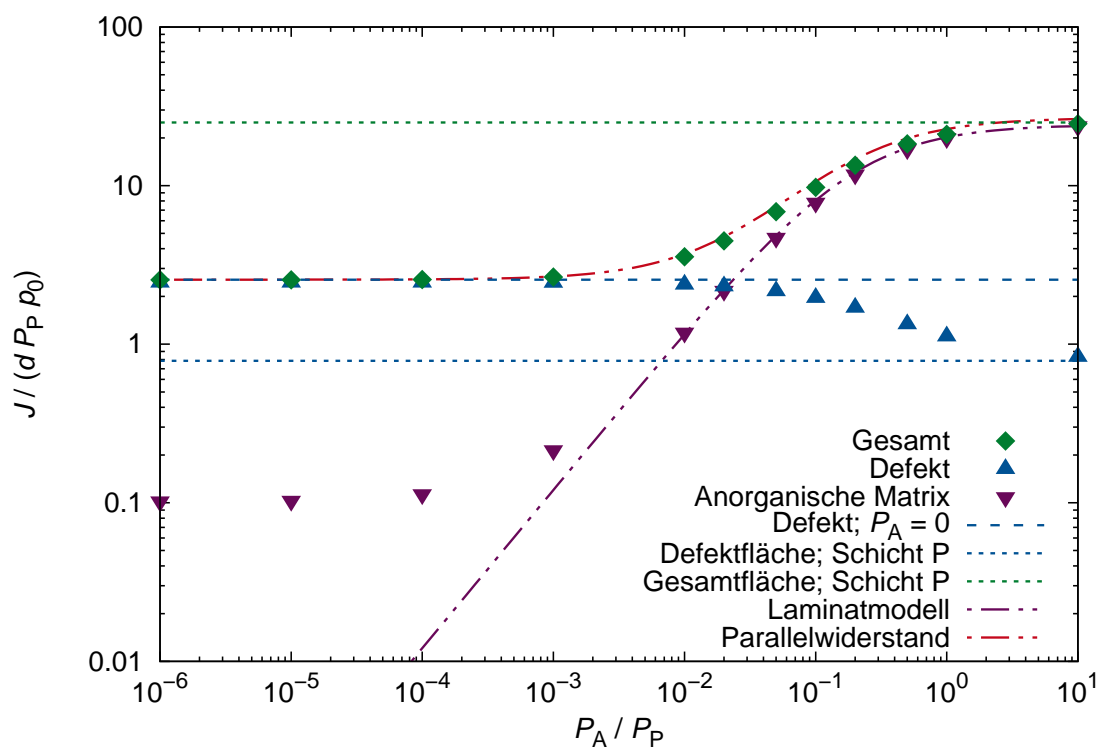


Abbildung 6.12: Numerisch berechneter normierter Fluss $J/(dP_P p_0)$ (grüne Symbole) durch die einem kreisförmigen Defekt nach Abschnitt 4.4, S. 116 zugeordnete Fläche der Struktur AP in Abhängigkeit des Verhältnisses P_A/P_P zwischen den Permeationskoeffizienten der Materialien A und P. Betrachtung von Schichten mit periodisch verteilten leeren Defekten innerhalb einer durchlässigen Matrix und Vergleich (bei gleicher Normierung und Achsenskalierung wie für J) mit den dem Defekt und der Matrix entsprechenden Anteilen J_{Def} (blaue Symbole) bzw. J_{Mat} (violette Symbole) des Flusses sowie dem Fluss $\hat{J}_{\text{Def}} + J_{\text{Mat}}$ (rote Kurve) durch den daraus gebildeten Parallelwiderstand, wobei \hat{J}_{Def} dem Fluss durch den Defekt in einer zunächst als undurchlässig angenommenen Matrix entspricht und J_{Mat} im Idealen-Laminat-Modell berechnet wurde, und weiteren, im Text beschriebenen Flüssen.

Zunahme des Flusses J_{Mat} durch die Matrix von A (violette Symbole) und somit zu einer Zunahme des Gesamtflusses $J = J_{\text{Def}} + J_{\text{Mat}}$. Ein entsprechendes Verhalten wurde in [265] allgemein für Mehrphasensysteme diskutiert. Ausgehend vom Wert, der sich für eine undurchlässige Matrix ergibt, nimmt dagegen der Fluss J_{Def} (blaue Symbole) durch denjenigen Teil der Oberfläche von P, der sich innerhalb des Defekts befindet, mit steigendem P_A ab.

Die Abbildungen 6.13a und 6.13b zeigen den normierten Partialdruck p/p_0 innerhalb der Struktur AP für die betrachteten geometrischen Parameter und $P_A/P_P = 0.01$ bzw. 0.1. In der Reihenfolge der Abbildungen 6.4b ($P_A/P_P = 0$), 6.13a und 6.13b ist zu erkennen, wie das Partialdruckgefälle in der Matrix von A abnimmt und entsprechend im darunter liegenden Bereich der Schicht P zunimmt, wenn der Permeationskoeffizient und somit die Durchlässigkeit der Matrix von A ansteigen. Nach dem ersten Fick'schen Gesetz entspricht

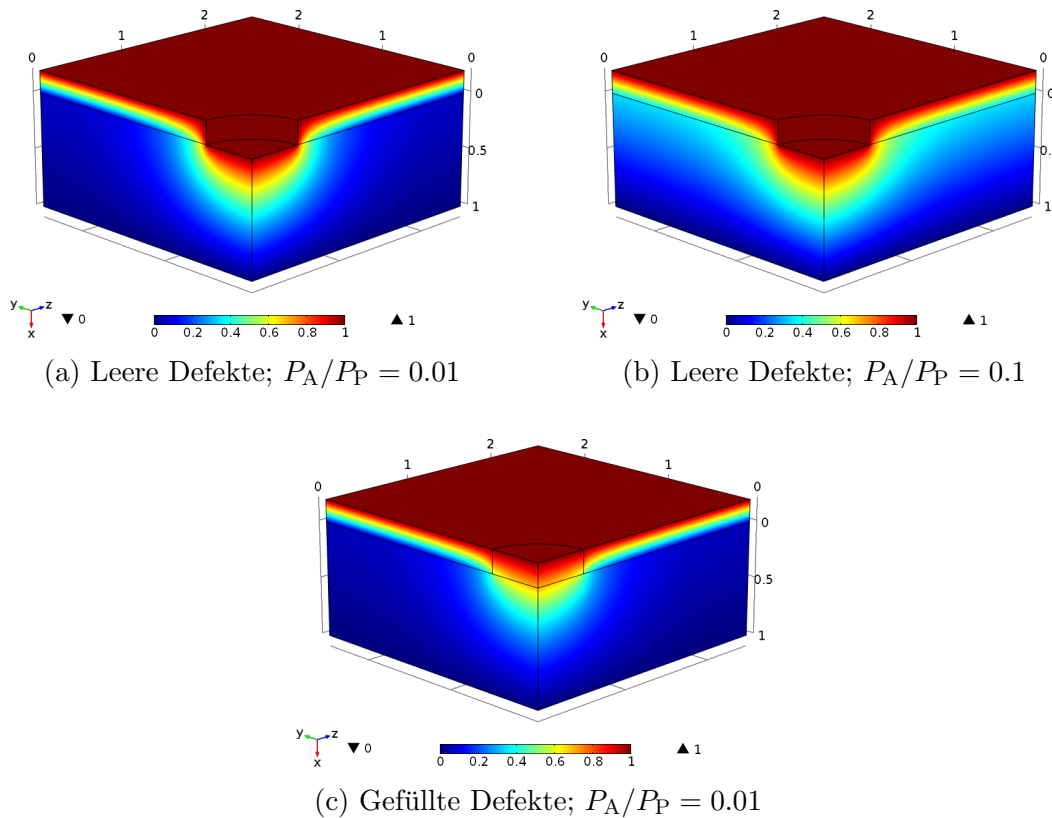


Abbildung 6.13: Stationäre Verteilung des normierten Partialdrucks p/p_0 gemäß der Farbskala in der Struktur AP mit unendlich vielen leeren bzw. gefüllten, kreisförmigen Defekten innerhalb einer durchlässigen Matrix A für unterschiedliche Werte P_A/P_P mit $h_P/d = 1$; $h_A/d = 0.2$ und $a/d = 5$. Dargestellt sind ein Vierteldefekt sowie derjenige Ausschnitt der Struktur, der dem Vierteldefekt zugeordnet ist; die obere Schicht ist die Schicht A, die untere Schicht die Schicht P. Als Bezugsgröße wurde der Defektdurchmesser gewählt.

dies dem Anstieg der Flussdichte in der Matrix von A und im darunter liegenden Bereich der Schicht P. Wie die Abbildungen für $P_A/P_P > 0$ zeigen, sind die Flächen konstanter Konzentration bzw. konstanten Partialdrucks in ausreichend großem radialen Abstand vom Defekt nahezu parallel zur Schichtoberfläche, d.h. die Flussdichte ist dazu senkrecht gerichtet. Mit steigendem P_A/P_P werden die in der Umgebung des Defekts ausgebildeten kugelhähnlichen Flächen konstanter Konzentration dadurch zunehmend gestört. Ähnlich wie ein benachbarter Defekt verringert der Fluss durch die Matrix deshalb den horizontalen Anteil der Nettodiffusion der durch den Defekt in die Schicht P eindringenden Substanzmenge. Dies führt zur beobachteten Abnahme des Flusses innerhalb des Defekts. In Entsprechung zur Wechselwirkung zwischen Defekten (Abschnitt 6.1.1.2, S. 190) liegt hier somit eine Wechselwirkung zwischen Defekt und Matrix vor.

Für die in Abbildung 6.12 betrachteten geometrischen Parameter gilt nun: Der Fluss J_{Def} (blaue Symbole) innerhalb des Defekts ist nur für diejenigen Werte P_A/P_P signifikant kleiner als der einer undurchlässigen Matrix (d.h. $P_A = 0$) entsprechende Wert \hat{J}_{Def} (blaue Linie mit längeren Strichen), für die der Gesamtfluss durch den Beitrag J_{Mat} der Matrix (violette Symbole) dominiert wird. Deshalb kann J_{Def} im Folgenden durch $\hat{J}_{\text{Def}} = gP_P p_0$ ersetzt werden, wofür sich der Geometriefaktor g aus (2.97) ergibt.

Der Fluss durch die Matrix von A (violette Symbole in Abbildung 6.12) lässt sich näherungsweise im Idealen-Laminat-Modell berechnen (violette Kurve)¹: Mit dem Flächeninhalt A_{Def} des Defekts ergibt sich $J_{\text{Mat}}/p_0 \approx (a^2 - A_{\text{Def}}) (h_A/P_A + h_P/P_P)^{-1}$.

Der Vergleich mit den numerisch berechneten Werten zeigt, dass sich der Permeationswiderstand der Struktur für die in Abbildung 6.12 betrachteten geometrischen Parameter als Parallelwiderstand (rote Kurve in Abbildung 6.12) auffassen lässt. In Übereinstimmung mit [247] setzt sich der Gesamtfluss J näherungsweise aus dem Fluss \hat{J}_{Def} innerhalb des Defekts in einer zunächst als undurchlässig angenommenen Matrix und dem zusätzlichen Fluss J_{Mat} durch die Matrix von A zusammen (Abbildung 6.11b, S. 199):

$$J \approx \hat{J}_{\text{Def}} + J_{\text{Mat}}. \quad (6.7)$$

Indem \hat{J}_{Def} näherungsweise durch (2.97) ausgedrückt wird, ergibt sich

$$J/p_0 \approx \pi P_P \left(\frac{d^2}{4h_P} + 0.59 d \right) + \left(a^2 - \frac{\pi d^2}{4} \right) \left(\frac{h_A}{P_A} + \frac{h_P}{P_P} \right)^{-1}. \quad (6.8)$$

¹Die Abweichung der numerischen Ergebnisse für J_{Mat} von den im Idealen-Laminat-Modell berechneten Werten im Bereich kleiner Werte P_A/P_P ergibt sich durch einen zu hohen, von der Defektrandfläche ausgehenden Fluss, der vermutlich auf die Diskretisierung der Matrix von A zurückzuführen ist.

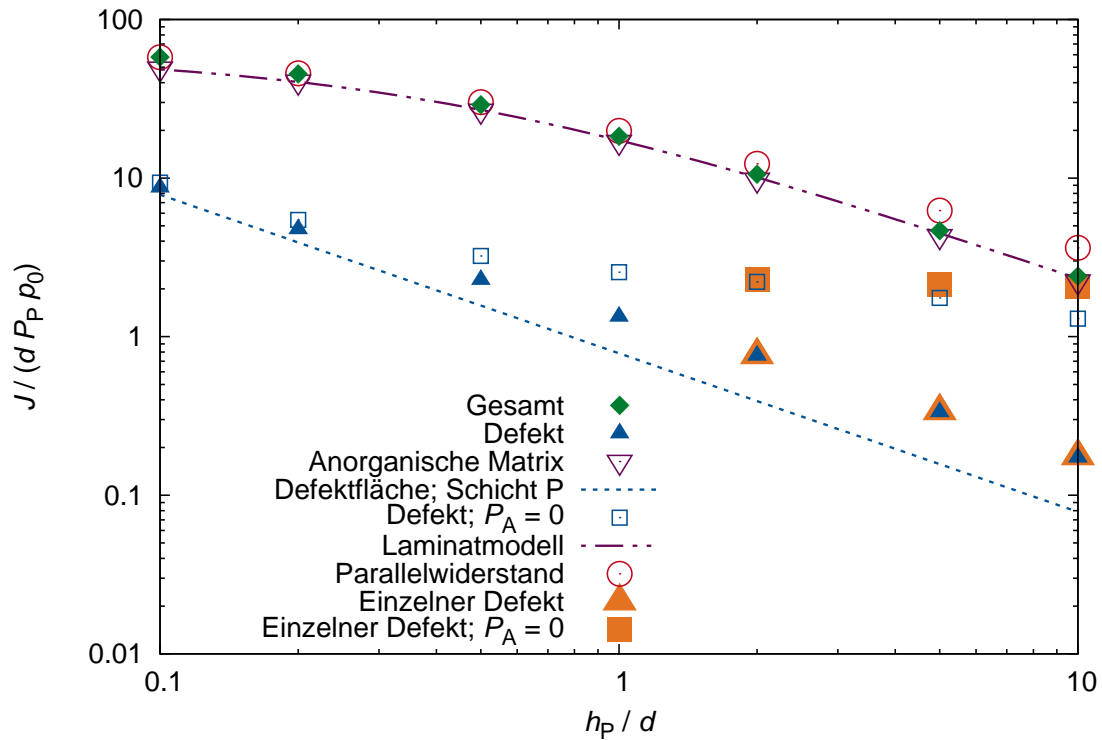


Abbildung 6.14: Numerisch berechneter normierter Fluss $J / (d P_P p_0)$ (grüne Symbole) durch die einem kreisförmigen Defekt nach Abschnitt 4.4, S. 116 zugeordnete Fläche der Struktur AP in Abhängigkeit der normierten Dicke h_P / d der Schicht P. Betrachtung von Schichten mit periodisch verteilten leeren Defekten innerhalb einer durchlässigen Matrix und Vergleich (bei gleicher Normierung und Achsenskalierung wie für J) mit den dem Defekt und der Matrix entsprechenden Anteilen J_{Def} (blaue Dreiecke) bzw. J_{Mat} (violette Symbole) des Flusses sowie dem Fluss $\hat{J}_{\text{Def}} + J_{\text{Mat}}$ (rote Symbole) durch den daraus gebildeten Parallelwiderstand, wobei \hat{J}_{Def} dem Fluss durch den Defekt in einer zunächst als undurchlässig angenommenen Matrix entspricht und J_{Mat} im Idealen-Laminat-Modell berechnet wurde, und weiteren, im Text beschriebenen Flüssen.

Abbildung 6.14 zeigt jedoch, dass die Näherung (rote Symbole) den Fluss im Fall großer Schichtdicken h_P/d überschätzt.

Im Grenzfall $P_A \rightarrow \infty$ verschwindet schließlich der Widerstand der Schicht A und die Struktur entspricht dann einer einzelnen Schicht P, in der sich ein lineares Partialdruckgefälle ausbildet. Entsprechend konvergiert der Gesamtfluss $J/(P_P p_0)$ gegen a^2/h_P (grüne Linie in Abbildung 6.12). Für den Fluss durch den Defekt $J_{\text{Def}}/(P_P p_0)$ ergibt sich in diesem Grenzfall der Wert $(\pi/4) d^2/h_P$ des Bedeckungsmodells (blaue Linie mit kürzeren Strichen).

Mit steigender Dicke h_P/d der Schicht P nimmt die Wechselwirkung zwischen dem Fluss J_{Def} innerhalb des Defekts und dem Fluss durch die Matrix zu. Im Verhältnis zu \hat{J}_{Def} nimmt J_{Def} deshalb ab, wie Abbildung 6.14 am Beispiel $h_A/d = 0.2$; $P_A/P_P = 0.5$ zeigt; dabei wurden für a/d jeweils ausreichend große Werte gewählt, so dass die Wechselwirkung zwischen benachbarten Defekten vernachlässigbar ist. Während der einer undurchlässigen Matrix entsprechende Fluss \hat{J}_{Def} (blaue Quadrate) unter dieser Voraussetzung für $h_P/d \rightarrow \infty$ einen positiven Grenzwert besitzt, scheint J_{Def} (blaue Dreiecke) dabei gegen Null zu konvergieren. Im Bedeckungsmodell, das sich für $P_A \rightarrow \infty$ ergibt, ist dieses Verhalten wegen $J_{\text{Def}} \propto 1/h_P$ offensichtlich. Eine Wechselwirkung zwischen benachbarten Defekten lässt sich daran erkennen, dass der Fluss durch einen Defekt (blaue Symbole) deutlich kleiner ist als in dem Fall, in dem nur der betrachtete Defekt vorhanden ist (orange Symbole). Während eine solche Wechselwirkung bei Zunahme von h_P/d mit konstant gehaltenem $a/d = 5$ im Fall undurchlässiger Matrix erkennbar ist (quadratische Symbole), kann sie bei einer ausreichend durchlässigen Matrix (dreieckige Symbole) vernachlässigt werden.

Entsprechend lässt sich die Struktur mit durchlässiger Matrix auch dann als Parallelwiderstand betrachten, wenn die Defekte quadratisch sind [280, 291].

Nach *Yanaka et al.* [85] lässt sich die entsprechende Struktur mit Rissen in einer durchlässigen Matrix jedoch nicht als Parallelwiderstand betrachten. Stattdessen ist die Gesamtdurchlässigkeit durch (2.104) gegeben.

Abschließend wird der Fall betrachtet, in dem die kreisförmigen Defekte der Schicht A mit dem Material der Schicht P gefüllt sind. Eine typische Partialdruckverteilung ist in Abbildung 6.13c dargestellt.

Abbildung 6.15 zeigt den normierten Fluss $J/(dP_P p_0)$ (grüne gefüllte Symbole) in Abhängigkeit von P_A/P_P für die gleichen geometrischen Parameter, die in Abbildung 6.12 betrachtet wurden. Ähnlich wie im Fall leerer Defekte führt eine Vergrößerung von P_A zu einer Zunahme des Flusses J_{Mat} durch die Matrix von A (violette Symbole) und zu einer Zunahme des Gesamtflusses $J = J_{\text{Def,gef}} + J_{\text{Mat}}$, aber zu einer Abnahme des Flusses $J_{\text{Def,gef}}$ innerhalb des gefüllten Defekts (blaue Symbole). Aufgrund des zusätzlichen Widerstandes innerhalb der

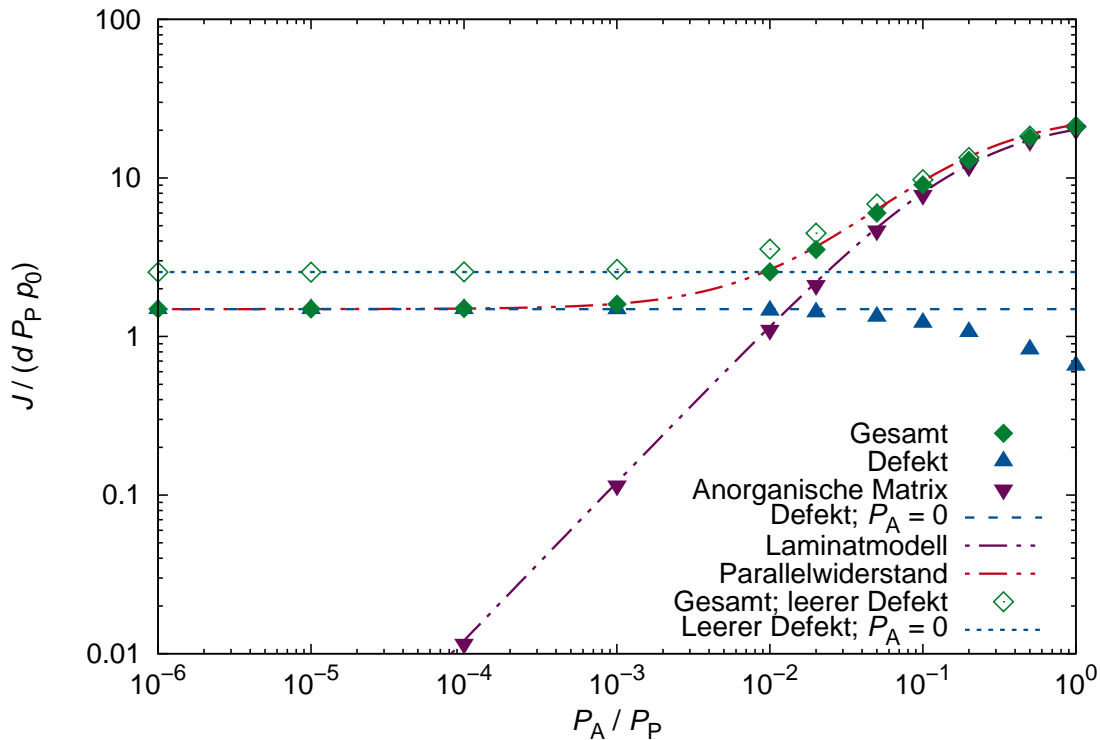


Abbildung 6.15: Numerisch berechneter normierter Fluss $J / (d P_P p_0)$ (grüne gefüllte Symbole) durch die einem kreisförmigen Defekt nach Abschnitt 4.4, S. 116 zugeordnete Fläche der Struktur AP in Abhängigkeit des Verhältnisses P_A / P_P zwischen den Permeationskoeffizienten der Materialien A und P. Betrachtung von Schichten mit periodisch verteilten gefüllten Defekten innerhalb einer durchlässigen Matrix und Vergleich (bei gleicher Normierung und Achsenskalierung wie für J) mit den dem gefüllten Defekt und der Matrix entsprechenden Anteilen $J_{\text{Def,gef}}$ (blaue Symbole) bzw. J_{Mat} (violette Symbole) des Flusses sowie dem Fluss $\hat{J}_{\text{Def,gef}} + J_{\text{Mat}}$ (rote Kurve) durch den daraus gebildeten Parallelwiderstand, wobei $\hat{J}_{\text{Def,gef}}$ dem Fluss durch den gefüllten Defekt in einer zunächst als undurchlässig angenommenen Matrix entspricht und J_{Mat} im Idealen-Laminat-Modell berechnet wurde, und weiteren, im Text beschriebenen Flüssen.

gefüllten Defekte liegt der Gesamtfluss J unterhalb des entsprechenden Wertes, der sich für den Fall leerer Defekte ergibt (grüne leere Symbole). Je größer P_A ist, umso niedriger ist jedoch der Faktor, um welchen der Permeationswiderstand der Struktur durch Füllung der Defekte vergrößert wird, da der Gesamtfluss in zunehmendem Maße vom Fluss durch die Matrix von A dominiert wird.

Abbildung 6.15 zeigt zudem, dass die Struktur mit gefüllten Defekten für die betrachteten geometrischen Parameter ebenfalls als Parallelwiderstand (rote Kurve) aufgefasst werden kann,

$$J \approx \widehat{J}_{\text{Def,gef}} + J_{\text{Mat}}, \quad (6.9)$$

wobei $\widehat{J}_{\text{Def,gef}}$ (blaue Linie mit längeren Strichen) den Fluss durch den gefüllten Defekt im Fall einer undurchlässigen anorganischen Matrix bezeichnet (Abbildung 6.11c, S. 199). Indem $\widehat{J}_{\text{Def,gef}}$ aus dem Serienwiderstand (6.5) und J_{Mat} im Idealen-Laminat-Modell (violette Kurve) berechnet werden, ergibt sich schließlich

$$J/p_0 \approx P_P \left(\frac{1}{g_{A(\text{leer})P}} + \frac{h_A}{A_{\text{Def}}} \right)^{-1} + (a^2 - A_{\text{Def}}) \left(\frac{h_A}{P_A} + \frac{h_P}{P_P} \right)^{-1}. \quad (6.10)$$

Die entsprechende Kombination von Serien- und Parallelwiderständen im Bedeckungsmodell wurde von *Affinito* und *Hilliard* [63] sowie von *Garnier et al.* [237] betrachtet. Da die Permeation in diesem Modell eindimensional verläuft, besteht dabei keine Wechselwirkung zwischen den durch die Defekte bzw. durch die Matrix permeierenden Anteilen. Von *Schmidt* [104] wurde der Einfluss der Matrixpermeation auf die Defektpermeation hingegen durch einen geeigneten Faktor berücksichtigt.

Ingesamt zeigen die Simulationen, dass eine anorganische Matrix mit möglichst geringer Durchlässigkeit die Grundlage für den Aufbau von Mehrschichtstrukturen mit einer hohen Barrierewirkung ist. Dies bedeutet aber, dass die Bildung von Nanodefekten im Beschichtungsprozess weitgehend vermieden werden muss, da Wasserdampf durch Nanodefekte anorganischer Schichten permeieren kann und diese deshalb die Wasserdampfdurchlässigkeit der anorganischen Matrix bestimmen. Nur unter Voraussetzung einer anorganischen Matrix mit geringer Durchlässigkeit tragen die Füllung von Makrodefekten sowie die gegenseitige Entkopplung von Defekten in Strukturen mit mehrfachen anorganischen Schichten [280, 292] signifikant zur Barrierewirkung bei.

Ein häufig verfolgter Ansatz zur Optimierung der Barrierewirkung von Mehrschichtfolien besteht in der Auswahl eines polymeren Beschichtungsmaterials mit intrinsisch niedriger Durchlässigkeit oder der Verringerung seiner Durchlässigkeit durch die Integration von Nanopartikeln. In den Abbildungen 6.12 und 6.15 lässt sich jedoch erkennen, dass dies nur dann

eine deutliche Auswirkung auf die gesamte Barrierewirkung hat, wenn die Durchlässigkeit der anorganischen Matrix ausreichend gering ist und die Barrierewirkung der Struktur somit durch die Defekte der anorganischen Schicht und die Durchlässigkeit des polymeren Materials dominiert wird.

6.2 Stationäre Permeation durch die Struktur APA

Nun wird die stationäre Permeation durch die Modellstruktur APA betrachtet. Diese Struktur tritt typischerweise in Strukturen PF / An / Pol / An bei vernachlässigbarer Barrierewirkung des Polymersubstrats PF oder als Grundstruktur in Strukturen alternierender Schichten auf (Strukturtyp 3-9, 11-15, 17, 18 in Tabelle 1.1, S. 15).

Bis auf wenige Ausnahmen wird dabei vorausgesetzt, dass die Schichten A leere, kreisförmige Defekte mit Durchmesser d in einer undurchlässigen Matrix enthalten (Defekttyp IIa in Tabelle 1.2, S. 19 und Abbildung 6.16). Die Struktur ist somit ein Modell für die auf Makrodefekte beschränkte Sauerstoffpermeation durch zwei anorganische Schichten, die durch eine Polymerschicht voneinander getrennt sind.

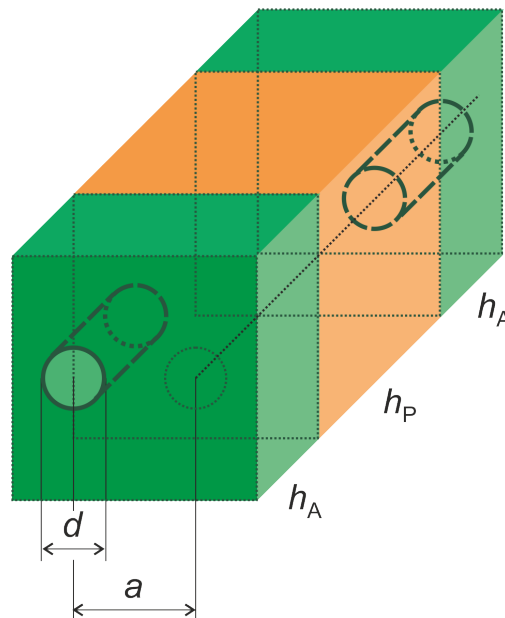


Abbildung 6.16: Schematische Darstellung des modellierten Ausschnitts der Struktur APA mit leeren Defekten innerhalb undurchlässiger Matrices beider Schichten A. Definition der Schichtdicken h_A (im betrachteten Modell ohne Bedeutung) und h_P der Schichten A und P, des Defektdurchmessers d und des Abstands a zwischen den auf die Oberfläche der Struktur projizierten Defekten. Die Schichten A sowie die darin enthaltenen Defekte sind in grün, die Schicht P ist in orange dargestellt.

Unter den betrachteten Voraussetzungen werden die Schichten A durch die entsprechenden Randbedingungen definiert (Abbildung 2.20b, S. 89) und die Schichtdicken der beiden Schichten werden vernachlässigt; die Dicke der Struktur stimmt somit mit der Dicke h_P der Zwischenschicht überein.

6.2.1 Einzelne Defekte

Zunächst soll sich in jeder Schicht A jeweils nur ein Defekt befinden. Der Abstand zwischen den auf die Ebene $x = 0$ projizierten Defekten werde mit a bezeichnet. Dabei wird vorausgesetzt, dass die modellierte Struktur in den Richtungen parallel zur Schichtoberfläche eine so große Ausdehnung b besitzt, dass der Einfluss der Systemgrenzen vernachlässigbar ist.

Aufgrund der Stoffmengenerhaltung stimmen die Flüsse J innerhalb der beiden Defekte der Struktur bis auf das Vorzeichen überein. Nach (2.90) ergibt sich der Geometriefaktor g der Struktur durch Normierung von $|J|$ auf den Permeationskoeffizienten P_P und die Partieldruckdifferenz $p_0 - p_h$ zwischen den beiden Oberflächen der Struktur.

Abbildung 6.17 zeigt den normierten Geometriefaktor g/d in Abhängigkeit der normierten Schichtdicke h_P/d für unterschiedlich stark versetzte Defekte. Die normierten Abstände a/d zwischen den projizierten Defekten betragen dabei $a/d = 0; 2; 10$.

Sind die Defekte der beiden Schichten nicht gegeneinander versetzt (grüne Symbole), so lässt sich die Struktur APA als Serienwiderstand von zwei gleichartigen Teilstrukturen AP auffassen, deren Dicke jeweils gleich $h_P/2$ ist. Die Struktur APA zeigt deshalb im Fall $a = 0$ ein den Teilstrukturen entsprechendes Verhalten. Für $h_P \ll d$ bildet sich in der Schicht A zwischen den Defekten ein nahezu lineares Konzentrationsgefälle aus und somit ist $g = (\pi/4) d^2/h_P$, entsprechend dem Bedeckungsmodell (grüne Linie). Für $h_P \gg d$ wird der Anstieg von h_P durch die Zunahme der effektiven, für die Diffusion genutzten Querschnittsfläche teilweise kompensiert und im Grenzfall $h_P \rightarrow \infty$ gilt $g \rightarrow d$ (schwarze Linie) aufgrund des in [126] angegebenen entsprechenden Grenzwerts (2.96) für die Struktur AP.

Im Folgenden wird nun der Fall gegeneinander versetzter Defekte betrachtet und somit $a > 0$ gesetzt; ohne weitere Bemerkung wird dabei in der Regel angenommen, dass $a > d$ gilt und der Fluss im Bedeckungsmodell somit gleich Null ist. Die Abbildung 6.17 (blaue und rote Symbole) zeigt, wie der normierte Geometriefaktor g/d mit zunehmender normierter Schichtdicke h_P/d zunächst ansteigt, dann ein schwach ausgeprägtes Maximum erreicht und schließlich nahezu konstant gleich 1 ist (schwarze Linie). In Übereinstimmung mit [78, 99, 112] lässt sich somit ein deutlich unterschiedliches Permeationsverhalten in den Fällen $h_P \ll d$ und $h_P \gg d$ erkennen.

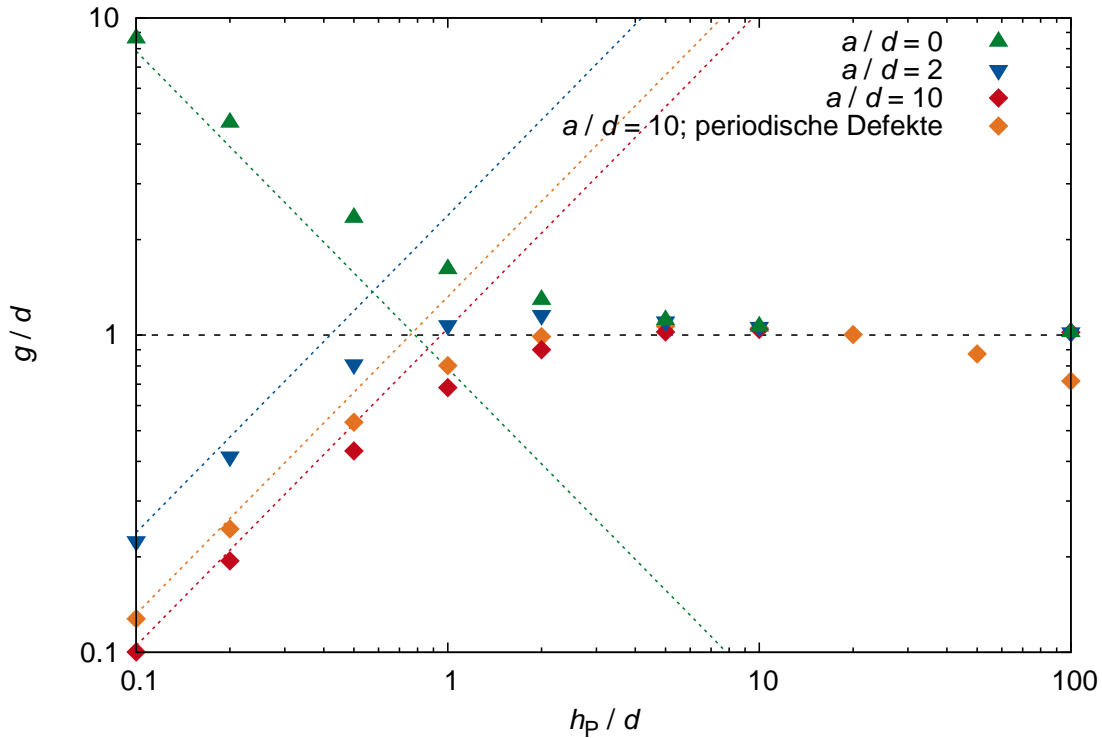


Abbildung 6.17: Numerisch berechneter normierter Geometriefaktor g/d für die Struktur APA bzgl. eines kreisförmigen, leeren Defekts in Abhängigkeit der normierten Dicke h_P/d der Schicht P und des seitlichen, normierten Defektabstands a/d . Betrachtung von Schichten mit einem einzelnen Defekt (grüne, blaue und rote Symbole ohne Kennzeichnung in der Legende) oder mit unendlich vielen periodisch verteilten Defekten (orange Symbole) (Abschnitt 6.2.2, S. 214 ff.) innerhalb einer undurchlässigen Matrix und Vergleich mit den asymptotischen Grenzfällen $h_P \ll d$ (farbige Linien) und $h_P \gg d$ (schwarze Linie).

Die stationäre Konzentrationsverteilung innerhalb der Schicht P ist in den Abbildungen 6.18a, 6.18b und 6.18c für $h_P/d = 0.1$; 1; 10 und $a/d = 10$ dargestellt. Die Abbildungen zeigen, dass sich der Konzentrationsgradient nur innerhalb eines beide Defekte umfassenden Bereichs signifikant von Null unterscheidet. Außerhalb dieses Bereichs ist die Konzentration nahezu gleich dem Mittelwert $c \approx S_P p_0/2$ der Konzentrationen, die sich aufgrund der Randbedingungen innerhalb der beiden Defekte ergeben². Dies bedeutet aber, dass die Substanz im stationären Fall innerhalb der gesamten Schicht P verteilt ist.

Im Fall $h_P \gg d$ ergibt sich in der Struktur APA ein mit AP vergleichbares Konzentrationsprofil. Die kugelhähnlichen Flächen konstanter Konzentration, die sich in Umgebung des

²An den Systemgrenzen ist zwar noch ein signifikanter Konzentrationsgradient parallel zu den Systemgrenzen erkennbar. Simulationen mit variiertem Systemgröße zeigen jedoch, dass dabei der Einfluss der Systemgrenzen auf den Fluss durch den Defekt vernachlässigbar ist.

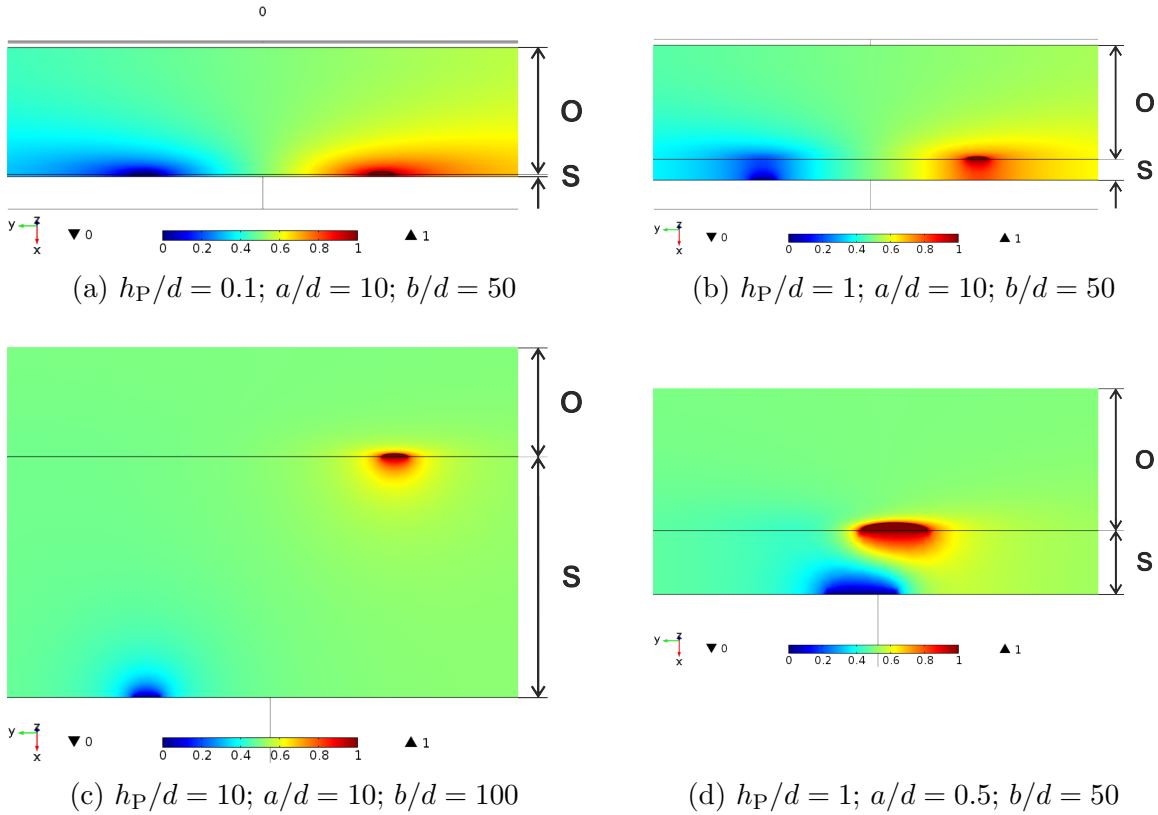


Abbildung 6.18: Stationäre Verteilung der normierten Konzentration $c/(S_P p_0)$ gemäß der Farbskala in der Struktur APA für unterschiedliche Werte h_P/d ; a/d und b/d . Die Schichten A besitzen jeweils einen einzelnen leeren und kreisförmigen Defekt innerhalb einer undurchlässigen Matrix. Wie in Abschnitt 4.3, S. 112 erklärt wurde, sind die Schichten A als Randbedingungen an der Ober- bzw. Unterseite des abgebildeten Ausschnitts der Schicht P definiert, der sich in Umgebung der dargestellten halben Defekte befindet. Der obere Teil der Abbildungen zeigt die Oberseite (O) der Schicht P, der untere Teil den Schnitt (S) durch die Schicht. Als Bezugsgröße wurde der Defektdurchmesser gewählt.

Defekts einer Schicht A ausbilden, werden deshalb durch die zweite Schicht A bzw. durch den darin enthaltenen Defekt praktisch nicht beeinflusst. In [78, 99] wurde ein entsprechendes Verhalten im Fall periodisch verteilter Defekte bzw. unendlich langer Risse diskutiert.

Die Flüsse innerhalb der Defekte sind deshalb im Fall $h_P \gg d$ nahezu unabhängig von der Schichtdicke h_P und vom Defektabstand a , aber proportional zum Defektdurchmesser d , wie Abbildung 6.17 ebenfalls zeigt. Insbesondere besteht hierbei kein Unterschied zwischen gegeneinander versetzten und unversetzten Defekten.

Entsprechend der in [78] für periodisch verteilte Defekte erhaltenen Ergebnisse wird die bei einem Defekt der ersten Schicht A beginnende Ausbreitung der Substanz in vertikaler Richtung durch den darunter liegenden undurchlässigen Bereich der zweiten Schicht A

geschwächt, wenn die Schichtdicke h_P ausreichend weit verringert wird. Die in den Defektumgebungen ausgebildeten, kugelhähnlichen Flächen konstanter Konzentration werden dadurch in zunehmendem Maße in horizontaler Richtung verzerrt.

Im Grenzfall $h_P \ll d$ sind diese Flächen schließlich nahezu senkrecht zur Schichtoberfläche gerichtet und die Diffusion findet dann überwiegend in horizontaler Richtung statt [99, 258] (Abbildung 4.1, S. 114). In Übereinstimmung mit [112, 271] ist der Fluss durch die Defekte (blaue und rote Symbole) in diesem Grenzfall deshalb proportional zur Querschnittsfläche, welche für die Diffusion in der Schicht P zur Verfügung steht, und somit proportional zu h_P (blaue und rote Linien), wie Abbildung 6.17 bestätigt.

Aufgrund des diskutierten Verhaltens wird die Barrierewirkung der Struktur APA im Grenzfall $h_P \ll d$ nach Greener *et al.* [112] durch die Zwischenschicht dominiert, im Grenzfall $h_P \gg d$ durch die Defekte. Thorsell [258] betrachtet den Permeationswiderstand der Struktur als Serienschaltung von drei Teilwiderständen, die im Wesentlichen diesen Beiträgen entsprechen.

Der Stofftransport in der Struktur APA lässt sich im Grenzfall $h_P \ll d$ durch Lösung der Diffusionsgleichung in zwei Dimensionen berechnen. In Übereinstimmung mit [78, 271] zeigt Abbildung 6.19, dass der normierte Permeationswiderstand $g^{-1}h_P$ dabei mit zunehmendem normierten Defektabstand a/d ansteigt. Die numerischen Ergebnisse (grüne Symbole) sind in hervorragender Übereinstimmung mit denjenigen Werten, die man mit der von Czermuszkin [102] angegebenen Beziehung (2.105) erhält (grüne Kurve): Die Abweichung liegt für alle betrachteten Werte a/d unterhalb 1%. Abbildung 6.17 zeigt zudem, dass sich die im dreidimensionalen Modell berechneten Werte im Grenzfall $h_P/d \rightarrow 0$ den durch (2.105) gegebenen Asymptoten (blaue, rote und orange Linien) nähern.

In den Abbildungen 6.20a, 6.20b und 6.20c sind die Konzentrationsverteilungen für $a/d = 2; 10; 100$ und $h_P \ll d$ dargestellt. Solange a und d in der gleichen Größenordnung liegen, ergibt sich in der Schicht P zwischen den Defektmittelpunkten ein in etwa gleichmäßiger Konzentrationsverlauf und die Diffusionsweglänge zwischen den beiden Defekten sowie der Permeationswiderstand steigen mit a/d deutlich an.

Für größere Defektabstände sind die Flächen konstanter Konzentration in den Defektumgebungen nahezu zylinderförmig, da sich die Substanz, ausgehend vom Defekt der ersten Schicht A, in dessen Umgebung in radialer Richtung ausbreitet. Mit steigendem Abstand vom Defekt nimmt deshalb die effektiv für die Diffusion genutzte Querschnittsfläche zu und der Anstieg des Permeationswiderstands wird mit zunehmendem a/d schwächer. Wie der Vergleich zwischen (2.106) und (2.99) bestätigt, ist dies vergleichbar mit dem Verhalten

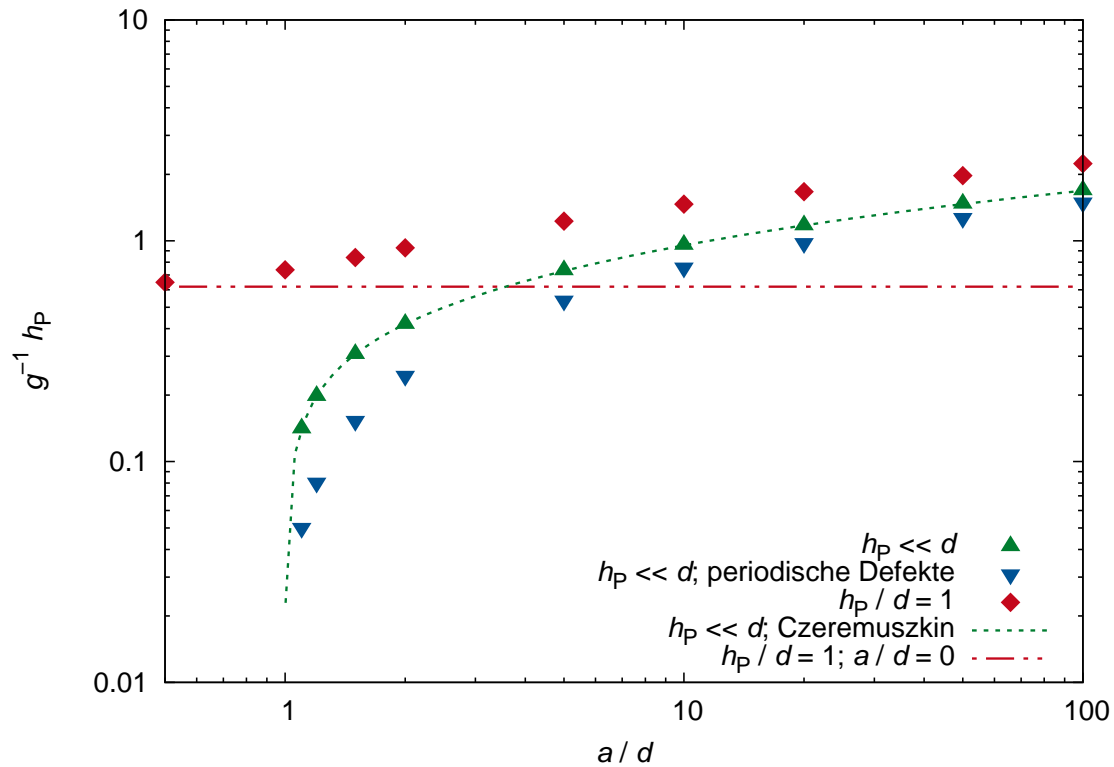


Abbildung 6.19: Numerisch berechneter normierter Permeationswiderstand $g^{-1}h_P$ für die Struktur APA bzgl. eines kreisförmigen, leeren Defekts in Abhängigkeit des normierten Defektabstands a/d und der normierten Dicke h_P/d der Schicht P. Betrachtung von Schichten mit einem einzelnen Defekt (grüne und rote Symbole ohne Kennzeichnung in der Legende) oder mit unendlich vielen periodisch verteilten Defekten (blaue Symbole) (Abschnitt 6.2.2, S. 214 ff.) innerhalb einer undurchlässigen Matrix und Vergleich mit der analytischen Lösung für $h_P \ll d$ (grüne Kurve).

der ebenfalls effektiv zweidimensionalen Struktur AP mit zueinander parallelen Rissen in Abhängigkeit der normierten Schichtdicke.

Am Beispiel $h_P/d = 1$ zeigt Abbildung 6.19 (rote Symbole), dass der Permeationswiderstand der Struktur für größere Schichtdicken im Bereich niedriger Werte a/d schwächer ansteigt als im Fall $h_P \ll d$ (grüne Symbole). Eine Erklärung liefert die in Abbildung 6.18d für $a/d = 0.5$ dargestellte Konzentrationsverteilung. Bei hinreichend großer Schichtdicke werden die Flächen konstanter Konzentration in der Umgebung eines Defekts durch die jeweils andere Schicht A deutlich weniger verzerrt als in der effektiv zweidimensionalen Struktur, die sich im Grenzfall $h_P \ll d$ ergibt. Die Konzentrationsverteilung wird dann deutlich weniger vom zweiten Defekt bzw. vom Defektabstand a/d beeinflusst.

Enthalten die Schichten A der Struktur APA statt kreisförmigen Defekten zueinander parallele Risse der Länge l und Breite w und sind diese gegeneinander um die Strecke $a \ll l$

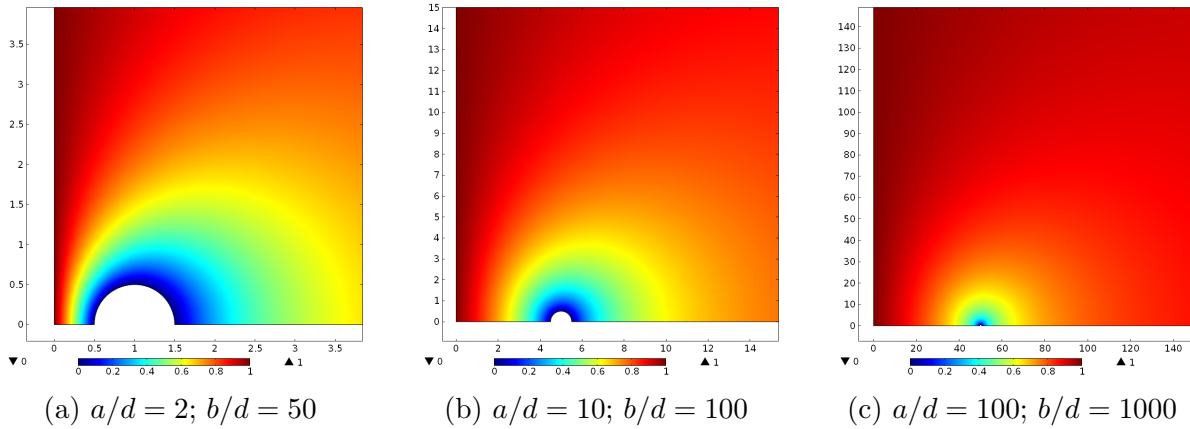


Abbildung 6.20: Stationäre Verteilung der normierten Konzentration $c/(S_P p_0/2)$ gemäß der Farbskala in der Struktur APA für unterschiedliche Werte a/d und $h_P \ll d$. Die Schichten A besitzen jeweils einen einzelnen leeren und kreisförmigen Defekt innerhalb einer undurchlässigen Matrix. Abgebildet ist der Ausschnitt einer Ebene (parallel zu den Schichtoberflächen) der Schicht P in Umgebung des dargestellten halben Defekts einer Schicht A. Die linke Seite der Modellsysteme entspricht jeweils der Symmetrieebene zwischen den beiden Defekten. Als Bezugsgröße wurde der Defektdurchmesser gewählt.

versetzt, so verläuft die Diffusion in der Schicht P im Grenzfall $h_P \ll w$ eindimensional. Zwischen den voneinander um die Strecke $a - w$ entfernten Kanten benachbarter Risse bildet sich dann ein lineares Konzentrationsprofil aus und für den normierten Permeationswiderstand ergibt sich durch elementare Berechnung

$$g^{-1} = \frac{a - w}{lh_P}. \quad (6.11)$$

Der Permeationswiderstand ist somit in etwa proportional zum Abstand zwischen benachbarten Rissen, während er für die Struktur APA mit kreisförmigen Defekten im entsprechenden Grenzfall nach (2.105) nur schwach mit dem Defektabstand ansteigt. Im Grenzfall $h_P \gg w$ ergibt sich der Permeationswiderstand der Struktur APA mit zueinander parallelen Rissen, entsprechend dem Fall kreisförmiger Defekte, hingegen als Serienwiderstand der Strukturen AP und PA.

6.2.2 Periodisch verteilte Defekte

Nun wird angenommen, dass die beiden anorganischen Schichten die gleiche Anzahl an Defekten pro Fläche besitzen. Eine effiziente Berechnung des Stoffflusses ist dann möglich, wenn die kreisförmigen Defekte in jeder der beiden Schichten A periodisch verteilt sind. Sie werden dazu jeweils auf einem quadratischen Gitter positioniert (Abbildung 4.3b, S. 116).

Mit a werde der Abstand zwischen einem Defekt der ersten Schicht A und einem nächsten Nachbardefekt der zweiten Schicht A, jeweils projiziert auf die Ebene $x = 0$, bezeichnet. Der Abstand zwischen zwei Nachbardefekten innerhalb einer Schicht ist dann durch $\sqrt{2}a$ gegeben.

Aufgrund der Symmetrie der Struktur teilt sich die durch einen Defekt der ersten Schicht A in die Schicht P eindringende Substanzmenge gleichmäßig auf die vier benachbarten Defekte der zweiten Schicht A auf, in deren Zentrum sich der betrachtete Defekt befindet [258]. Die Struktur wird deshalb durch einen durch die Symmetrieebenen begrenzten Ausschnitt repräsentiert, dessen Abmessung in y - und z -Richtung jeweils gleich $a/\sqrt{2}$ ist und der jeweils ein Viertel eines Defekts jeder der beiden Schichten enthält.

Die Struktur mit periodisch verteilten Defekten lässt sich in folgenden zwei Schritten aus der Struktur mit zwei Defekten (Abbildung 6.21a) erzeugen. Im ersten Schritt wird der Defekt der zweiten Schicht A in vier Teildefekte zerlegt, die gemäß Abbildung 6.21b um den Defekt der ersten Schicht angeordnet werden. Dadurch wird der Fluss durch den Defekt der ersten Schicht vergrößert, da die Wechselwirkung³ der vier Teildefekte aufgrund ihres größeren Abstands nun geringer ist als im Ausgangszustand, in dem sie sich unmittelbar berühren. Dieses Verhalten entspricht demjenigen der Struktur AP mit benachbarten Defekten. Im zweiten Schritt werden die periodisch wiederholten Defekte hinzugefügt (Abbildung 6.21c), indem an den Symmetrieebenen die Normalkomponente der Flussdichte gleich Null gesetzt wird. Wie sich aus Simulationsergebnissen für Modellstrukturen mit variiertem Größe

³Der Begriff wird in Abschnitt 6.1.1.2, S. 190 erklärt.

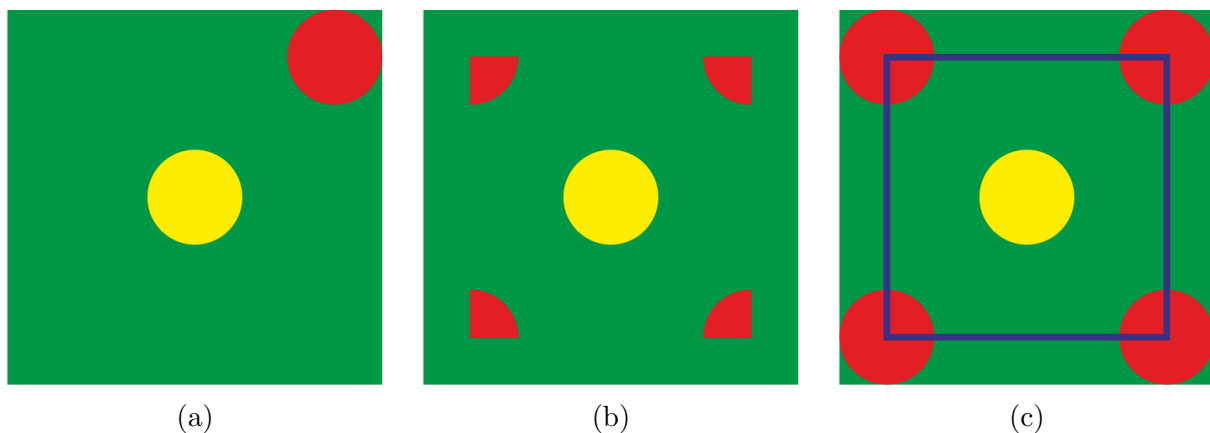


Abbildung 6.21: Schematische Darstellung der Erzeugung der Struktur APA mit periodisch verteilten Defekten aus der Struktur mit zwei Defekten: Aufteilung eines Defekts (a) auf vier Teildefekte (b) und Hinzufügen der periodisch wiederholten Defekte (c).

ableiten lässt, führt die dabei verkleinerte, für die Diffusion zur Verfügung stehende Querschnittsfläche zu einer Abnahme des Flusses im zweiten Schritt.

Wie Abbildung 6.19, S. 213 zeigt, dominiert im Grenzfall $h_P \ll d$ die Zunahme des Flusses im ersten Schritt gegenüber dessen Abnahme im zweiten Schritt. Für beliebige Verhältnisse a/d liegt der einem Defekt der periodischen Struktur entsprechende Permeationswiderstand $g^{-1}h_P$ (blaue Symbole) unterhalb des entsprechenden Wertes, der sich für die Struktur mit je einem Defekt in jeder Schicht ergibt (grüne Symbole). Für ausreichend große Werte a/d liegt das Verhältnis zwischen beiden Werten jedoch nahe bei 1, d.h. der Unterschied zwischen den auf einen Defekt bezogenen Permeationswiderständen in den Fällen, in dem die Schichten nur einen Defekt oder unendlich viele Defekte enthalten, ist dann vernachlässigbar.

Da die für die Diffusion effektiv genutzte Querschnittsfläche in zunehmendem Abstand von den Defekten größer wird, beeinflussen die Symmetrieebenen das Konzentrationsprofil mit steigender Schichtdicke h_P in zunehmendem Maße und die Abnahme des Flusses im zweiten Schritt wirkt sich entsprechend stärker aus. In Übereinstimmung mit [112] zeigt Abbildung 6.17, S. 210, dass der Fluss durch einen Defekt der periodischen Struktur mit steigendem h_P ein Maximum erreicht und anschließend wieder abnimmt (orange Symbole). Im Grenzfall $h_P \gg a$ verläuft die Diffusion in hinreichend großem Abstand zum Defekt im nahezu gesamten, dem Defekt nach Abschnitt 4.4, S. 116 zugeordneten Volumen senkrecht zur Schichtoberfläche. Da der Fluss dann nicht mehr durch die Versetzung der Defekte beeinflusst wird, lässt sich der Permeationswiderstand von APA als Serienwiderstand von zwei Strukturen AP mit jeweils halber Schichtdicke P betrachten und es gilt asymptotisch $g \approx a^2/h_P$.

Ein derartiges Verhalten des Flusses in Abhängigkeit der Schichtdicke und des Defektabstandes erhält man für die Struktur APA auch dann, wenn die Defekte quadratisch sind [279, 280, 291]. Eine entsprechende Partialdruckverteilung ist in Abbildung 4.6b, S. 124 dargestellt. Sie ist in Übereinstimmung mit den in [78] dargestellten Ergebnissen.

Sind die kreisförmigen Defekte der Schichten A mit dem Material der Schicht P gefüllt, tragen sowohl die Schicht P, zusammen mit den als Randbedingungen wirkenden Schichten A, d.h. die Struktur APA mit leeren Defekten, als auch die Defektfüllungen in beiden Schichten A zur Barrierewirkung der Struktur APA bei [279, 280]. Aufgrund der dort dargestellten numerischen Ergebnisse ist anzunehmen, dass der Gesamtwiderstand in Analogie zu (6.5) als Serienwiderstand der einzelnen Beiträge betrachtet werden kann.

Besitzen die Schichten A durchlässige Matrizes, so nimmt der Fluss durch die Struktur APA mit gegeneinander versetzten Defekten, d.h. $a > d$, bei Verringerung der Schichtdicke h_P , entsprechend dem Fall undurchlässiger Matrizes, ab. Während der Fluss durch die

Struktur mit undurchlässigen Matrizes im Grenzfall $h_P \rightarrow 0$ gegen Null konvergiert, führt die zusätzliche Permeation durch die Matrizes jedoch zu einem positiven Grenzwert [280, 292].

6.2.3 Folgerungen für die Anwendung

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass sich der stationäre Fluss durch die Struktur APA durch Verringerung der Dicke der Zwischenschicht P theoretisch verringern und sich somit die Barrierewirkung der Struktur verbessern lässt. Die Defekte in beiden anorganischen Schichten werden während des Auftrags jeweils an statistisch verteilten Positionen gebildet und sind somit in der Regel gegeneinander versetzt. Eine signifikante Verringerung der Durchlässigkeit ist dabei jedoch erst dann möglich, wenn die Schichtdicke von P deutlich unterhalb des Defektdurchmessers der anorganischen Schichten liegt. Dieser Ansatz zur Erzielung hoher Barrierewirkungen ist aber dazu gegenläufig, dass eine Mindestschichtdicke der Polymerschicht, die in etwa mit dem Defektdurchmesser übereinstimmt⁴, erforderlich ist, um die Defekte der unteren anorganischen Schicht vollständig abzudecken und sie somit von den Defekten der oberen anorganischen Schicht zu entkoppeln.

Es erscheint deshalb sinnvoller, einen alternativen Ansatz zu verfolgen. Wie in Abschnitt 6.4.3, S. 236 ff. diskutiert wird, lässt sich durch Vergrößerung der Dicke der Zwischenschicht die Verzögerungszeit der Permeation verlängern, wodurch ebenfalls eine verbesserte Barrierewirkung erzielt wird. Allgemein gilt jedoch, dass eine anorganische Matrix niedriger Durchlässigkeit sowie eine geringe Defektkonzentration in beiden anorganischen Schichten notwendige Voraussetzungen für eine gute Barrierewirkung sind.

6.3 Theoretische Diskussion der Wechselwirkung zwischen Defekten bei stationärer Permeation

Die numerischen Ergebnisse für die stationäre Permeation durch die Struktur AP zeigen, dass das in der Umgebung eines Defekts ausgebildete Konzentrationsprofil durch benachbarte Defekte beeinflusst und der Konzentrationsgradient dabei verringert wird. Auf Grund dessen ist der Fluss durch einen solchen Defekt kleiner als derjenige Fluss, der sich in Abwesenheit der Nachbardefekte ergibt.

⁴Diese Größenabschätzung wird verständlich unter der vereinfachenden Annahme, dass die Defekte in anorganischen Schichten durch kugelförmige Partikel hervorgerufen werden. Um zu verhindern, dass ein Partikel, das bereits in der ersten anorganischen Schicht einen Defekt hervorgerufen hat, auch in der folgenden anorganischen Schicht einen Defekt bildet, müssen die beiden anorganischen Schichten durch eine Polymerschicht voneinander getrennt sein, deren Dicke mindestens dem Durchmesser der Partikel und somit in etwa dem Durchmesser der durch sie gebildeten Defekte entspricht.

Im Folgenden wird aus den Eigenschaften harmonischer Funktionen ein entsprechendes Verhalten allgemein für Strukturen mit einer einzigen durchlässigen Phase innerhalb eines beschränkten Gebiets und beliebigen Defektverteilungen abgeleitet. Die Defekte werden dabei durch die entsprechenden Randbedingungen definiert.

Zunächst werden zwei Sätze über die Normalkomponente der Flussdichte am Rand eines beschränkten Gebietes bei Vorliegen gemischter Randbedingungen bewiesen. Dazu werden die in Abschnitt 2.3.4 zitierten Sätze 1 und 2, S. 35 f. genutzt: das Maximumprinzip und das Lemma von Hopf für harmonische Funktionen.

Satz 5. *Betrachtet werde ein beschränktes Gebiet $\Omega \subset \mathbb{R}^3$, das mit einem homogenen Material mit Diffusionskoeffizient D gefüllt ist und eine glatte Randfläche Γ besitzt (Abbildung 6.22). Die Konzentration c erfülle die stationäre Diffusionsgleichung $\Delta_{\mathbf{x}}c = 0$ auf Ω und sei stetig differenzierbar auf dem Abschluss von Ω .*

Die Randfläche werde in zwei Teilflächen zerlegt⁵, $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$, an denen folgende Randbedingungen vorgegeben werden:

- *Die Konzentration sei $c(\mathbf{x}) \geq 0$ für alle $\mathbf{x} \in \Gamma_1$ und es existiere $\hat{\mathbf{x}} \in \Gamma$ mit $c(\hat{\mathbf{x}}) > 0$;*
- *Die Ableitung der Konzentration in Richtung der äußeren Einheitsnormalen \mathbf{v} von Γ sei $\frac{\partial c}{\partial \mathbf{v}}(\mathbf{x}) = 0$ für alle $\mathbf{x} \in \Gamma_2$.*

⁵Es wird nicht vorausgesetzt, dass die Teilflächen jeweils zusammenhängend sind.

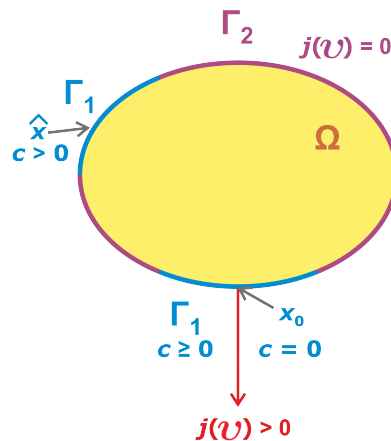


Abbildung 6.22: Schematische Darstellung zu Satz 5: An den Randflächen Γ_1 und Γ_2 des Gebietes Ω gelte $c \geq 0$ bzw. $\frac{\partial c}{\partial \mathbf{v}} = 0$. Existiert auf $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$ ein Punkt $\hat{\mathbf{x}}$ mit $c > 0$, so gilt $j_{\mathbf{v}} > 0$ in allen Randpunkten \mathbf{x}_0 mit $c = 0$.

Dann gilt für die Komponente j_v der Flussdichte in Richtung \mathbf{v} in allen Punkten $\mathbf{x}_0 \in \Gamma_1$, in denen die Konzentration die Bedingung $c(\mathbf{x}_0) = 0$ erfüllt: $j_v(\mathbf{x}_0) > 0$.

Beweis. Es sei $\mathbf{x}_0 \in \Gamma_1$ mit $c(\mathbf{x}_0) = 0$.

Im ersten Schritt wird gezeigt, dass in allen Punkten $\mathbf{y} \in \Gamma$, in denen $c(\mathbf{y}) = \min_{\mathbf{x} \in \bar{\Omega}} c(\mathbf{x})$ ist, $j_v(\mathbf{y}) > 0$ gilt.

Wegen $c(\mathbf{x}_0) = 0 < c(\hat{\mathbf{x}})$ folgt aus der Stetigkeit von c , dass c auf Ω nicht konstant ist. Da c als Lösung der stationären Diffusionsgleichung eine harmonische Funktion auf Ω ist, folgt mit dem auf die Funktion $-c$ angewendeten Maximumprinzip: $c(\mathbf{y}) < c(\mathbf{x})$ für alle $\mathbf{x} \in \Omega$.

Da das Gebiet Ω eine glatte Randfläche besitzt und somit nach [144] die Voraussetzungen des Lemmas von Hopf erfüllt, folgt $\frac{\partial c}{\partial \mathbf{v}}(\mathbf{y}) < 0$ durch dessen Anwendung auf $-c$. Mit dem ersten Fick'schen Gesetz folgt $j_v(\mathbf{y}) = -D \frac{\partial c}{\partial \mathbf{v}}(\mathbf{y}) > 0$.

Im zweiten Schritt wird gezeigt, dass \mathbf{x}_0 die Voraussetzung des ersten Schrittes erfüllt, dass also $c(\mathbf{x}_0) = \min_{\mathbf{x} \in \bar{\Omega}} c(\mathbf{x})$ gilt, woraus die Behauptung folgt.

Da $\bar{\Omega}$ beschränkt und somit kompakt ist, nimmt die Konzentration in einem Punkt $\mathbf{y} \in \bar{\Omega}$ ein Minimum an: $c(\mathbf{y}) = \min_{\mathbf{x} \in \bar{\Omega}} c(\mathbf{x})$. Mit dem Maximumprinzip folgt $\mathbf{y} \in \Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2$.

Für $\mathbf{y} \in \Gamma_2$ widerspricht die im ersten Schritt gezeigte Aussage jedoch der auf Γ_2 vorgegebenen Randbedingung $\frac{\partial c}{\partial \mathbf{v}}(\mathbf{x}) = 0$. Daraus folgt $\mathbf{y} \in \Gamma_1$.

Wegen $c \geq 0$ auf Γ_1 und der Existenz des Punktes \mathbf{x}_0 ergibt sich schließlich $c(\mathbf{y}) = 0$. Die Konzentration nimmt somit in \mathbf{x}_0 ein Minimum an. \square

Satz 6. Das Gebiet Ω erfülle die Voraussetzungen von Satz 5. Die Randfläche Γ werde auf zwei Arten in drei Teilflächen zerlegt, $\Gamma = \Gamma_1 \cup \Gamma_2 \cup \Gamma_3 = \tilde{\Gamma}_1 \cup \tilde{\Gamma}_2 \cup \tilde{\Gamma}_3$ mit $\Gamma_1 \subsetneq \tilde{\Gamma}_1$ und $\Gamma_2 = \tilde{\Gamma}_2$ (Abbildung 6.23).

Für die beiden Varianten seien die Konzentrationen c und \tilde{c} die Lösungen der stationären Diffusionsgleichung unter den Randbedingungen

- $c(\mathbf{x}) = c_0$ bzw. $\tilde{c}(\mathbf{x}) = c_0$ für $\mathbf{x} \in \Gamma_1$ bzw. $\mathbf{x} \in \tilde{\Gamma}_1$, wobei $c_0 > 0$ konstant ist;
- $c(\mathbf{x}) = 0$ bzw. $\tilde{c}(\mathbf{x}) = 0$ für $\mathbf{x} \in \Gamma_2$ bzw. $\mathbf{x} \in \tilde{\Gamma}_2$;
- $\frac{\partial c}{\partial \mathbf{v}}(\mathbf{x}) = 0$ bzw. $\frac{\partial \tilde{c}}{\partial \mathbf{v}}(\mathbf{x}) = 0$ für $\mathbf{x} \in \Gamma_3$ bzw. $\mathbf{x} \in \tilde{\Gamma}_3$.

Dann gilt für die Komponente der Flussdichte in Richtung der äußeren Einheitsnormalen in $\mathbf{x} \in \Gamma_1 \cup \Gamma_2$: $j_v(\mathbf{x}) < \tilde{j}_v(\mathbf{x})$.

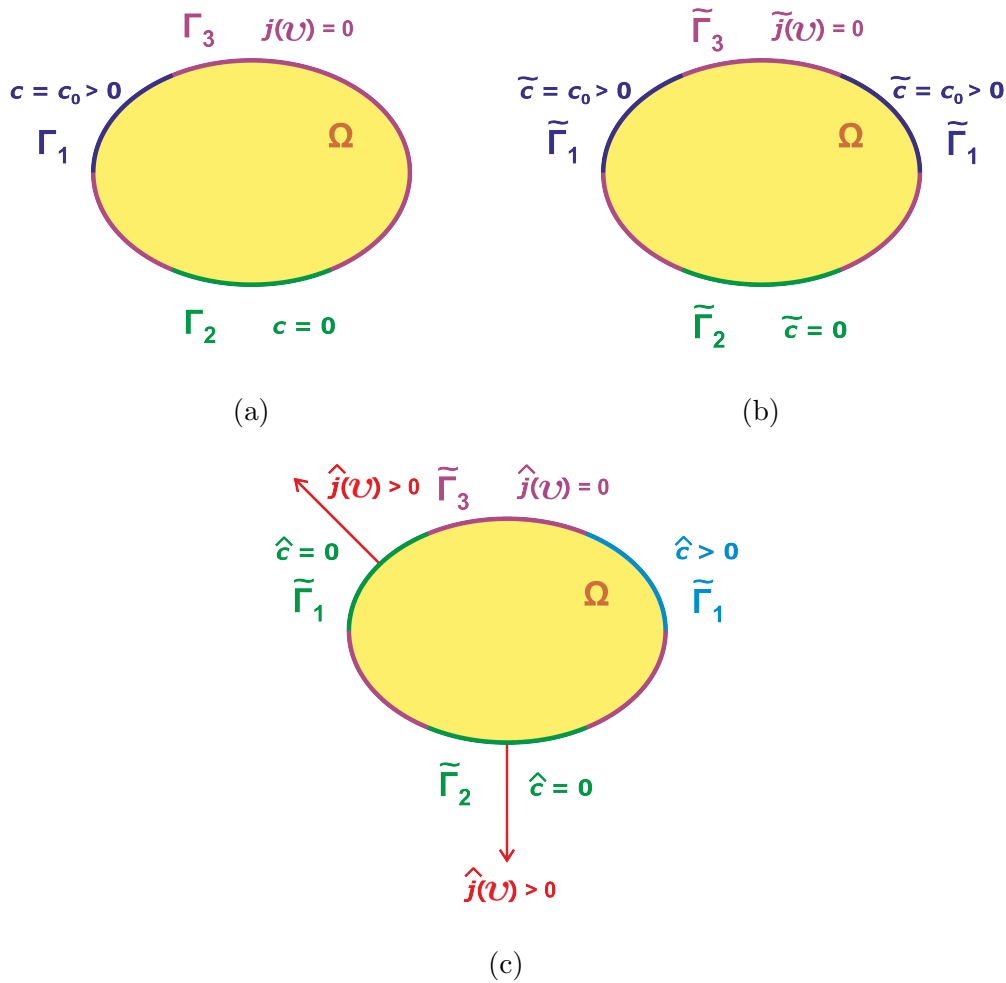


Abbildung 6.23: Schematische Darstellung zu Satz 6: (a) An den Randflächen $\Gamma_1, \Gamma_2, \Gamma_3$ des Gebietes Ω gelte $c = c_0$ bzw. $c = 0$ bzw. $\frac{\partial c}{\partial \nu} = 0$. (b) Die Teilmengen $\tilde{\Gamma}_1, \tilde{\Gamma}_2, \tilde{\Gamma}_3$ des Randes ergeben sich daraus durch Vergrößerung derjenigen Randfläche, auf welcher $c = c_0$ gilt. (c) Die Diskussion der Differenz $\hat{c} = \tilde{c} - c > 0$ der Lösungen für (a) und (b) ergibt $\hat{j}_\nu > 0$ in $\Gamma_1 \cup \Gamma_2$.

Beweis. Wäre $c(\mathbf{x}) \geq c_0$ für ein $\mathbf{x} \in \Gamma_3$, würde die auf dem Abschluss von Ω definierte Konzentration c in Γ_3 ein globales Maximum annehmen. Entsprechend dem Beweis von Satz 5 wäre $\frac{\partial c}{\partial \nu} > 0$ in einer derartigen Maximalstelle, im Widerspruch zur Randbedingung auf Γ_3 . Insbesondere gilt deshalb $c(\mathbf{x}) < c_0$ auf $\tilde{\Gamma}_1 \setminus \Gamma_1$.

Die Differenz $\hat{c} = \tilde{c} - c$ ist Lösung der (linearen) stationären Diffusionsgleichung für die Randbedingungen $\hat{c} = 0$ in $\Gamma_1 \cup \Gamma_2$; $\hat{c} = \tilde{c} - c > 0$ in $\tilde{\Gamma}_1 \setminus \Gamma_1$; $\frac{\partial \hat{c}}{\partial \nu} = 0$ in $\tilde{\Gamma}_3$.

Somit erfüllt \hat{c} die Voraussetzungen der in Satz 5 betrachteten stationären Konzentration. Daraus folgt schließlich $\tilde{j}_\nu - j_\nu = \hat{j}_\nu > 0$ in $\Gamma_1 \cup \Gamma_2$, wie behauptet wurde. \square

Die Sätze 5 und 6 sollen nun auf die Strukturen AP und APA angewendet werden (Abbildung 6.24). Die Wirkung der Schichten A soll ausschließlich darin bestehen, dass sie Teile der Oberfläche von P abdecken. Insbesondere können die Schichten A leere Defekte mit einer beliebigen Größenverteilung innerhalb einer undurchlässigen Matrix enthalten. Vorausgesetzt wird dabei, dass die Schichten A außerhalb eines beschränkten Bereichs frei von Defekten sind.

Die Abbildungen 6.3 und 6.17 zeigen, dass die für endlich ausgedehnte Modellstrukturen numerisch berechneten Ergebnisse zumindest in Grenzfällen der betrachteten Parameter gut mit den analytischen Lösungen übereinstimmen, die für die entsprechenden, parallel zu den Schichtoberflächen unendlich ausgedehnten Strukturen gelten. Daraus lässt sich folgern, dass sich das stationäre Konzentrationsprofil, das sich innerhalb der unendlich ausgedehnten Schicht P ausbildet, durch einen begrenzten Ausschnitt der Schicht beliebig genau repräsentieren lässt (Abbildung 6.24). Entsprechend der in Abschnitt 2.9, S. 88 f. beschriebenen Randbedingungen, die für die numerischen Simulationen gewählt wurden, wird die Normal-

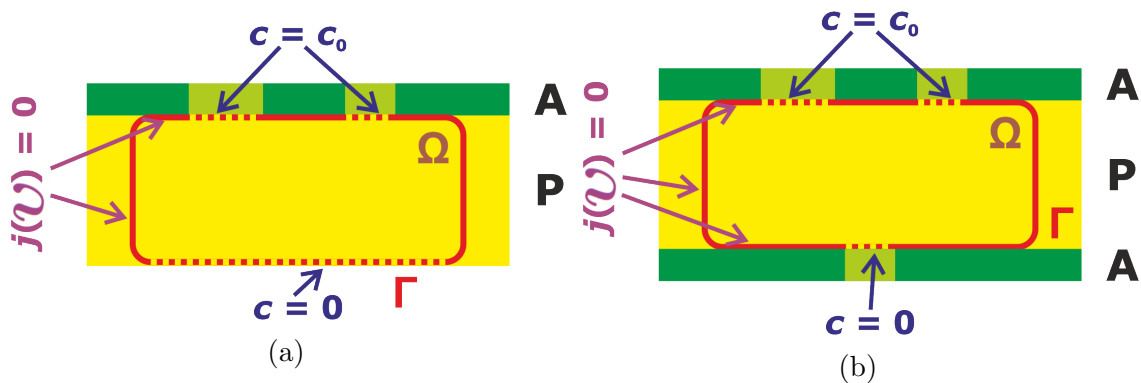


Abbildung 6.24: Modellierung der Strukturen AP (a) und APA (b) für die theoretische Diskussion der Wechselwirkung von Defekten. Darstellung der unendlich ausgedehnten Schicht P durch einen begrenzten Ausschnitt Ω , außerhalb dessen die Schichten A keine Defekte besitzen. Definition der Randbedingungen an der glatten Oberfläche Γ des Ausschnitts Ω .

komponente der Flussdichte auf den Seitenflächen des Ausschnitts gleich Null gesetzt. Der genannte Ausschnitt der Schicht P lässt sich deshalb mit dem beschränkten Gebiet Ω der Sätze 5 und 6 identifizieren.

Um die Sätze anwenden zu können, wird die Oberfläche der in den numerischen Simulationen betrachteten quaderförmigen Modellstrukturen durch eine glatte Oberfläche Γ approximiert. In Übereinstimmung mit den numerischen Simulationen werden auf Γ folgende Randbedingungen definiert (Abbildung 6.24):

- $c = c_0 > 0$ innerhalb des nicht durch A abgedeckten Bereichs der Oberseite von P;
- $c = 0$ an der gesamten Unterseite von P in der Struktur AP bzw. innerhalb des nicht durch A abgedeckten Bereichs der Unterseite von P in der Struktur APA;
- $j_v = 0$ und somit $\frac{\partial c}{\partial v} = 0$ auf den durch A abgedeckten Bereichen der Ober- und Unterseite von P sowie auf den Seitenflächen des Ausschnitts Ω .

Nach Satz 5 gilt für die Komponente der stationären Flussdichte in Richtung der äußeren Einheitsnormalen in allen Punkten des nicht abgedeckten Bereichs der Unterseite von P die Ungleichung $j_v > 0$. Analog dazu gilt $j_v < 0$ in allen Punkten des nicht abgedeckten Bereichs der Oberseite von P. Die Substanz dringt somit in die Schicht P innerhalb aller Defekte der Schicht A an ihrer Oberseite ein und verlässt die Struktur AP über die gesamte Unterseite bzw. die Struktur APA über alle Defekte der Schicht A an der Unterseite (Abbildung 6.25a).

Nun wird angenommen, dass die nicht abgedeckte Fläche Γ_1 an der Oberseite der Schicht P in der Struktur AP oder APA auf eine Fläche $\tilde{\Gamma}_1$ vergrößert wird. Dies kann beispielsweise dadurch erfolgen, dass weitere Defekte zu den bereits vorhandenen Defekten der Schicht A an der Oberseite hinzugefügt werden oder die dort bereits vorhandenen Defekte vergrößert werden (Abbildung 6.25). Nach Satz 6 besteht dann zwischen den Normalkomponenten j_v und \tilde{j}_v der stationären Flussdichte vor bzw. nach Erweiterung der Defektstruktur die Beziehung $j_v < \tilde{j}_v$ innerhalb der Fläche Γ_1 sowie innerhalb des nicht abgedeckten Bereichs der Unterseite von P.

Der positive und somit nach außen gerichtete, stationäre Fluss durch die Unterseite der Struktur AP bzw. durch jede Defektfläche an der Unterseite der Struktur APA nimmt dabei betragsmäßig von J_2 auf \tilde{J}_2 zu (Abbildung 6.25). Dagegen nimmt der negative und somit nach innen gerichtete, stationäre Fluss durch jeden Defekt an der Oberseite von P betragsmäßig von J_1 auf \tilde{J}_{1a} ab, falls die Größe und Form dieses Defekts konstant gehalten werden und weitere Defekte zur Oberseite hinzugefügt werden. Entsprechende Aussagen gelten für die Erweiterung der Defektstruktur an der Unterseite von APA.

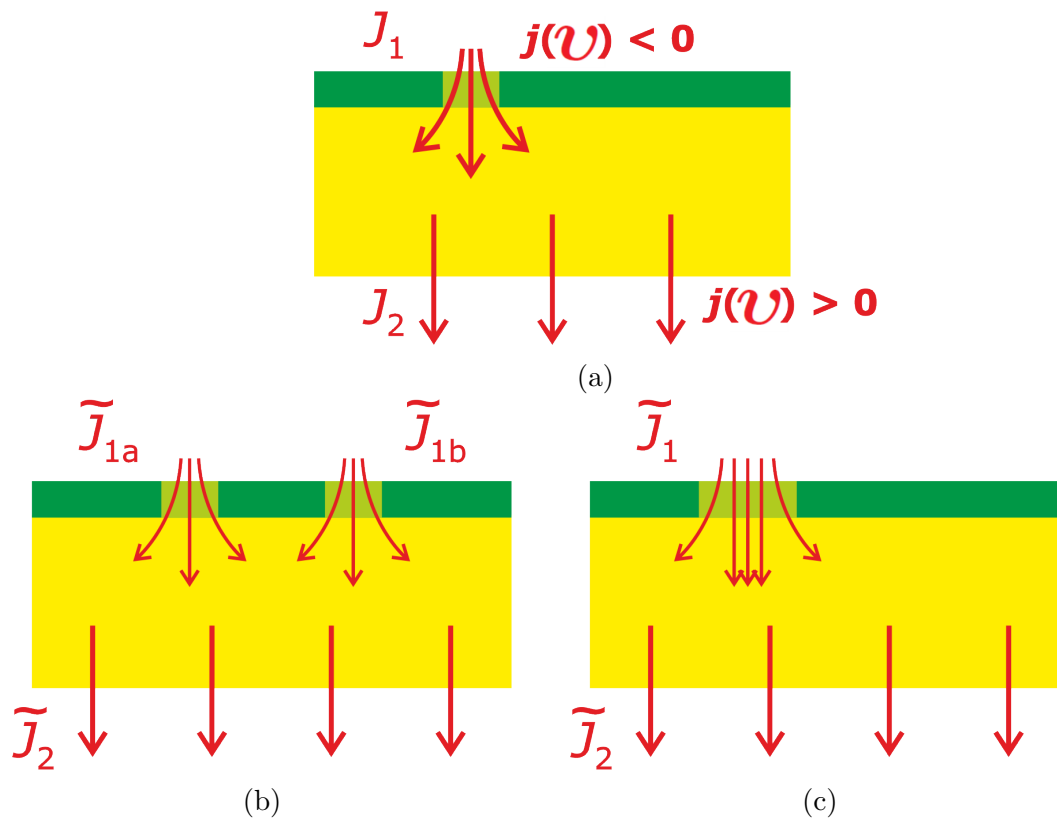


Abbildung 6.25: Schematische Darstellung der Stoffflüsse durch die Oberfläche der Struktur AP (a) und der Änderung der Stoffflüsse beim Hinzufügen weiterer Defekte (b) oder bei Vergrößerung bereits vorhandener Defekte (c). Die Schicht A ist in grün, die Schicht P in gelb dargestellt.

Der stationäre Fluss durch einen Defekt einer Schicht A der Struktur AP oder APA ist deshalb bei Anwesenheit weiterer Defekte in dieser Schicht betragsmäßig kleiner als in dem Fall, in dem der betrachtete Defekt der einzige Defekt dieser Schicht ist. Somit beeinflussen sich die in Umgebung der Defekte einer Schicht A ausgebildeten Konzentrationsprofile stets gegenseitig. Wie in Abschnitt 6.1.1.2, S. 190 erklärt wurde, wird dieses Verhalten als eine Wechselwirkung zwischen den Defekten bezeichnet. Die entwickelte Theorie macht jedoch keine Aussage darüber, wie groß dieser gegenseitige Einfluss ist und oberhalb welches Defektabstandes er vernachlässigbar ist.

Die Überlegungen lassen sich auch auf die vollständige Entfernung einer Schicht A der Struktur AP oder APA anwenden. Unter der Voraussetzung, dass beide Strukturen eine Schicht A mit gleicher Defektstruktur an der Oberseite von P enthalten, nimmt der stationäre Gesamtfluss in der Reihenfolge $J_{APA} < J_{AP} < J_P$ zu.

Entsprechende Aussagen zur Änderung der Flüsse bei einer Erweiterung der Defektstruktur sowie zur Wechselwirkung von Defekten wurden von *Rayleigh* [265, 267] für eine Membran

zwischen zwei Halbräumen gemacht. Während die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Theorie auf den Eigenschaften harmonischer Funktionen basiert, wurden die Ergebnisse von *Rayleigh* durch die Diskussion der Energie des strömenden Fluids gewonnen.

Abschließend wird auf Grundlage der dargestellten Theorie eine Abschätzung für den stationären Fluss durch die Struktur AP mit einem einzigen quadratischen Defekt innerhalb der Schicht A abgeleitet.

Bezeichnen K_1 und K_2 das Innere des Inkreises (Durchmesser $d_1 = s$) bzw. des Umkreises ($d_2 = \sqrt{2}s$) des quadratischen Defekts Q der Seitenlänge s , so gilt $K_1 \subsetneq Q \subsetneq K_2$ (Abbildung 6.26). Aus der dargestellten Überlegung folgt nun für die Geometriefaktoren der entsprechenden Defekte: $g_{K_1} < g_Q < g_{K_2}$.

Mit (2.97) ergibt sich daraus die Abschätzung

$$\frac{\pi s^2}{4h_P} + 0.59 \pi s \lesssim g_Q \lesssim \frac{\pi s^2}{2h_P} + 0.59 \sqrt{2} \pi s, \quad (6.12)$$

Die in [126] für kreisförmige und quadratische Defekte dargestellten numerischen Ergebnisse erfüllen diese Abschätzung.

Da die Beziehung zwischen den Geometriefaktoren für beliebige h_P erfüllt ist, lässt sie sich auf den Grenzfall $h_P \rightarrow \infty$ übertragen: Mit (2.96) erhält man dafür

$$2s \leq g_Q \leq 2\sqrt{2} s. \quad (6.13)$$

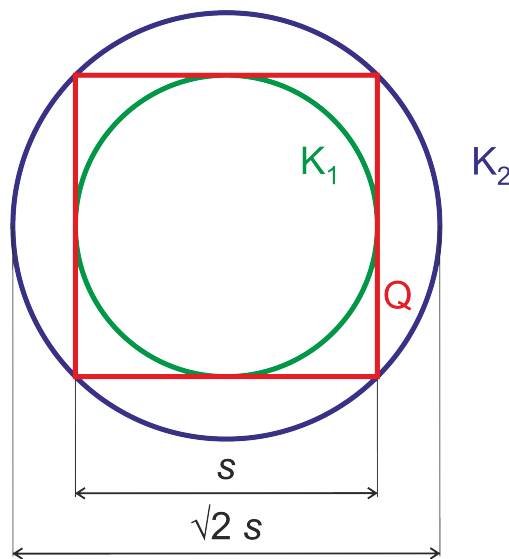


Abbildung 6.26: Vergleich des Geometriefaktors Q eines quadratischen Defekts mit den Geometriefaktoren des Inneren seines Inkreises K_1 und seines Umkreises K_2 : $g_{K_1} < g_Q < g_{K_2}$

Rayleigh [265] erhält in ähnlicher Weise für einen Halbraum eine etwas genauere Abschätzung $4s/\sqrt{\pi} < g_Q < 2\sqrt{2}s$.

An diesem Beispiel wurde gezeigt, wie die Theorie Abschätzungen für den stationären Fluss durch nicht-kreisförmige Defekte ermöglicht, ohne die Diffusionsgleichung explizit zu lösen. Derartige Abschätzungen sind insbesondere für anorganische Schichten von Bedeutung, da Defekte in der Praxis nicht ideal kreisförmig sind.

6.4 Instationäre Permeation durch die Strukturen AP und APA

Die Barrierewirkung einer Mehrschichtstruktur wird nicht nur durch die stationäre Durchlässigkeit bestimmt, sondern auch durch das zeitabhängige Verhalten der Permeationsrate. Im Geometrischen-Defekt-Modell wird deshalb nun die instationäre Permeation durch numerische Berechnungen mit der Methode der finiten Elemente untersucht. Dabei werden die Modellstrukturen AP (Strukturtyp 1 und 2 in Tabelle 1.1, S. 15) mit undurchlässiger oder durchlässiger anorganischer Matrix und APA (Strukturtyp 3-9) mit undurchlässiger Matrix betrachtet. Die Defekte in den Schichten A sollen dabei kreisförmig und leer sein (Defekttyp IIa und IV in Tabelle 1.2, S. 19).

6.4.1 Die Struktur AP mit undurchlässiger anorganischer Matrix

Entsprechend der Betrachtung der stationären Permeation wird die Struktur AP zur Berechnung der instationären Permeation im Geometrischen-Defekt-Modell als Quader definiert. Dessen Ausdehnung in x -Richtung stimmt mit der Schichtdicke h_P überein, da die Schicht A als Randbedingung definiert wird. Die Struktur besitzt deshalb eine einzige durchlässige Phase P mit Diffusionskoeffizient D_P und Löslichkeitskoeffizient S_P .

Die Randpartialdrücke für die Struktur AP werden durch $p_0 > 0$ innerhalb der Defekte von A und $p_h = 0$ an der freien Oberfläche von P definiert. Die Substanz dringt dann durch die Defekte in die Schicht P ein und verlässt sie über die freie Oberfläche. Der Partialdruck zum Zeitpunkt $t = 0$ wird in der gesamten Schicht P gleich $p = 0$ gesetzt.

Zunächst wird angenommen, dass die Schicht A einen einzigen kreisförmigen Defekt mit Durchmesser d enthält (Abbildung 6.1a). Die Ausdehnung b der Modellstruktur in Richtungen parallel zur Schichtoberfläche wird deshalb jeweils so groß gewählt, dass der Einfluss der Seitenflächen vernachlässigt werden kann.

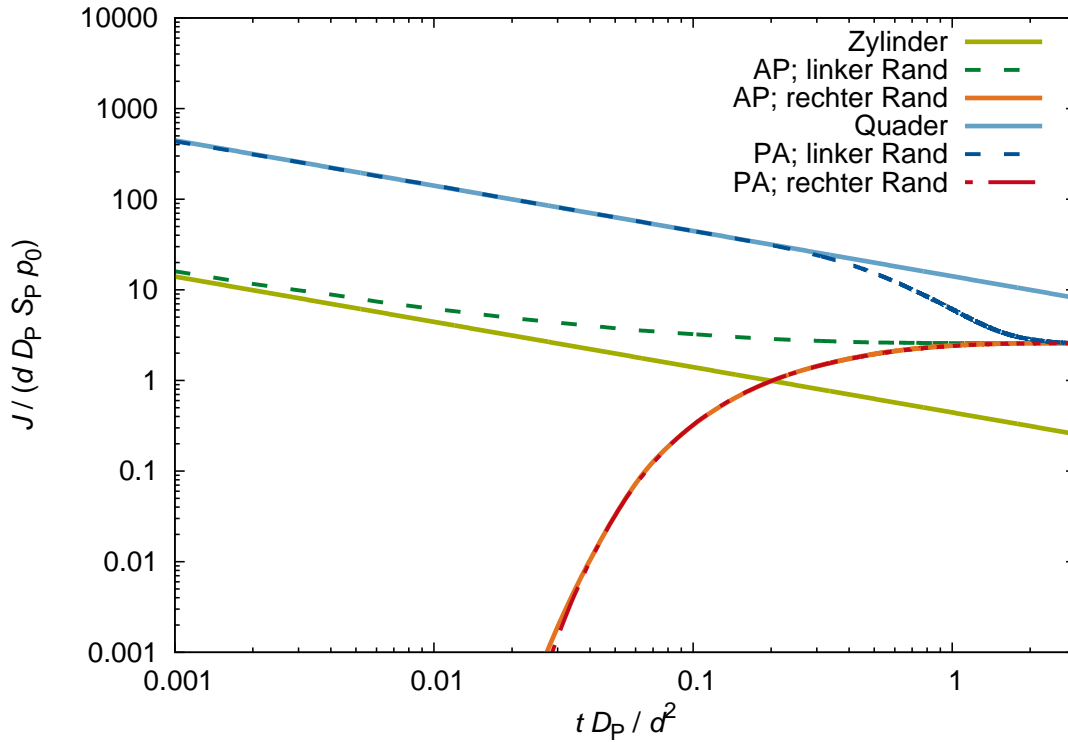


Abbildung 6.27: Betrag des normierten Flusses $J / (d D_P S_P p_0)$ in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_P / d^2$ an den Randflächen $x = 0$ (linker Rand, J_0) und $x = h$ (rechter Rand, J_h) der Strukturen AP und PA für Schichten A mit einzelnen kreisförmigen und leeren Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix. Vergleich mit dem normierten Fluss an der Randfläche $x = 0$ eines halbumendlichen Zylinders bzw. Quaders (hellgrüne und hellblaue Kurve), der für $t \rightarrow \infty$ jeweils gegen Null konvergiert. Die Kurven für den rechten Rand der Strukturen AP und PA liegen nahezu aufeinander.

Am Beispiel $h_P/d = 1$ zeigt Abbildung 6.27 die normierten Flüsse $J_0 / (d D_P S_P p_0)$ und $J_h / (d D_P S_P p_0)$ im Defekt von A (dunkelgrüne Kurve) bzw. an der Oberfläche von P (orange Kurve), d.h. an den Oberflächen der Struktur, die sich im Kontakt mit der Umgebung befinden, als Funktion der normierten Zeit $t D_P / d^2$.

Entsprechend der Ergebnisse des Idealen-Laminat-Modells ist der Fluss J_0 an der Randfläche mit dem höheren Partialdruck betragsmäßig stets größer als der Fluss J_h an der entgegengesetzt liegenden Randfläche. Für $t \rightarrow \infty$ konvergieren die Beträge beider Flüsse gegen den gleichen stationären Wert.

Im Grenzfall $t \rightarrow 0$ verhalten sich J_0 (Abbildung 6.27, dunkelgrüne Kurve) und J_h (Abbildung 6.28, durchgezogene Kurven) asymptotisch wie diejenigen Flüsse, die sich nach (2.79) für ein halb-unendliches Medium (Abbildung 6.27, hellgrüne Kurve) bzw. nach (2.74) für die Struktur AP (Abbildung 6.28, gestrichelte Kurven) im Bedeckungsmodell ergeben. Dies

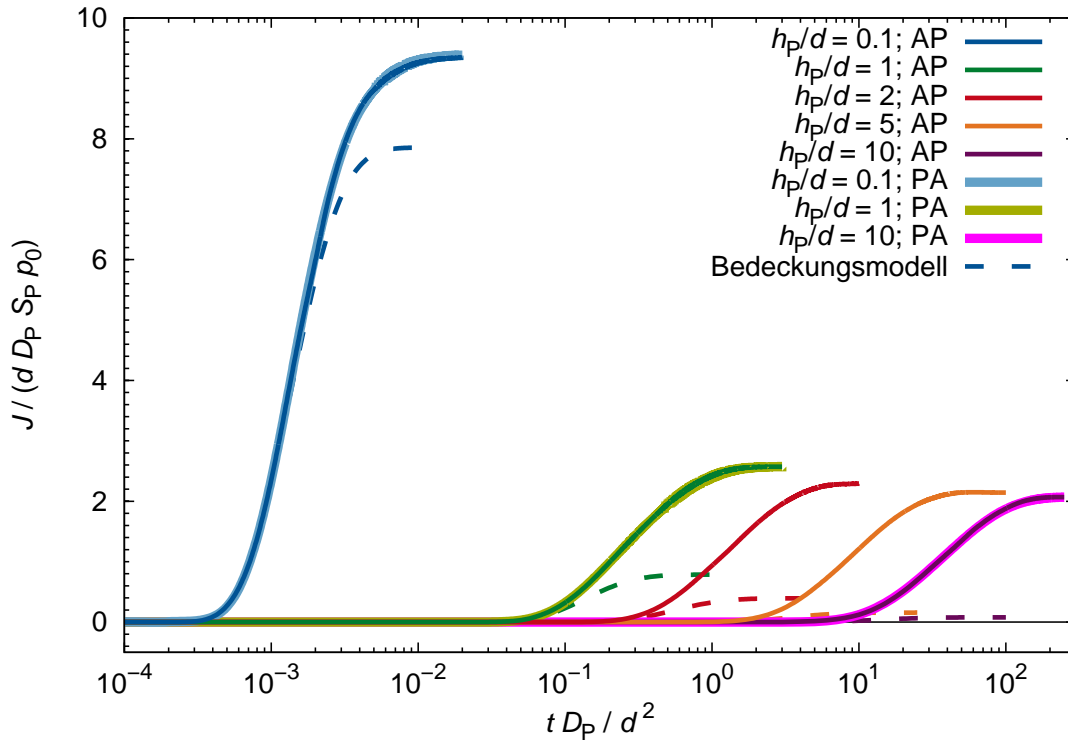


Abbildung 6.28: Normierter Fluss $J / (d D_P S_P p_0)$ in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_P / d^2$ an der Randfläche mit Randpartialdruck $p_h = 0$ (rechter Rand, J_h) der Strukturen AP und PA für unterschiedliche normierte Schichtdicken h_P/d von P (durchgezogene Kurven). Betrachtung von Schichten mit einzelnen kreisförmigen und leeren Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix und Vergleich mit dem Bedeckungsmodell (gestrichelte Kurven). Die Kurven für die Strukturen AP und PA für die gleichen Parameter liegen nahezu aufeinander.

entspricht der Annahme eindimensionaler Diffusion innerhalb eines Zylinders, dessen Grundfläche mit der Defektfläche übereinstimmt (Abbildung 6.29a). Mit steigendem t weicht der zeitliche Verlauf von J_0 und J_h jedoch in zunehmendem Maße gegenüber dem Verlauf der entsprechenden Flüsse im halb-unendlichen Medium bzw. im Bedeckungsmodell ab.

Eine Erklärung liefert die in Abbildung 6.30 für $h_P/d = 1$ dargestellte zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung⁶ in der Schicht P: Ausgehend vom Defekt verschiebt sich die zunächst ebene Diffusionsfront⁷ im Wesentlichen in positiver x -Richtung, entsprechend dem Bedeckungsmodell. Mit steigendem Abstand vom Defekt wird die Diffusionsfront auf-

⁶Die Inkompatibilität der Randbedingung $p(x=0) = p_0 > 0$ mit der Anfangsbedingung $p(t=0) = 0$ bei $t=0$ und $x=0$ hat zwar keine signifikante Auswirkung auf die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung, jedoch führt sie zu numerischen Ungenauigkeiten, aufgrund derer für $t=0$ negative Konzentrationen auftreten. In den Abbildungen 6.30a, 6.32a und 6.37a werden negative Konzentrationen mit der gleichen Farbe dargestellt wie $c=0$.

⁷Der Begriff wird in Abschnitt 5.2.1, S. 154 erklärt.

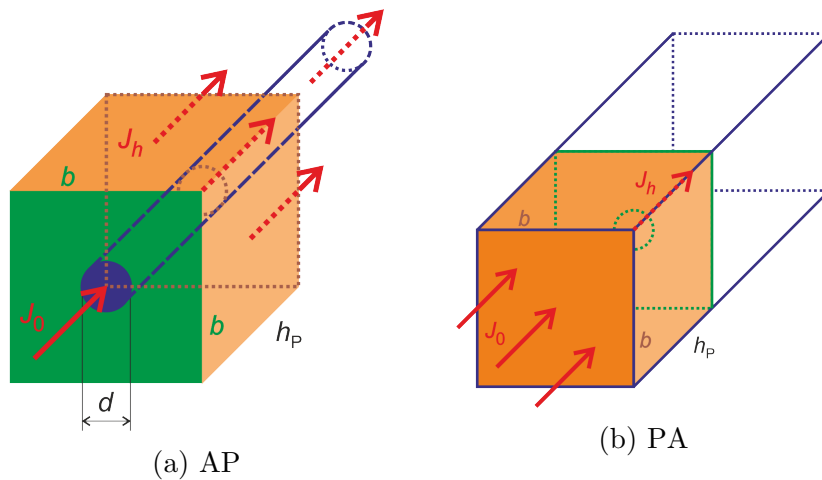


Abbildung 6.29: Schematische Darstellung der instationären Permeation durch die Strukturen AP und PA. Grüne Farbe: Schicht A; orange: Schicht P. Die Flüsse an den Randflächen mit $p_0 > 0$ und $p_h = 0$ werden mit J_0 bzw. J_h bezeichnet. In blauer Farbe ist zudem das halbbunendliche Medium in Form eines Zylinders bzw. Quaders dargestellt, dessen Grundfläche jeweils mit dem durchlässigen Teil der Randfläche mit $p_0 > 0$ übereinstimmt. Im Grenzfall $t \rightarrow 0$ stimmt J_0 mit dem Fluss durch diese Grundfläche überein; in der Struktur AP stimmt J_h in diesem Grenzfall zudem mit dem Fluss durch die Schnittfläche des Zylinders mit der gegenüberliegenden Randfläche der Struktur überein.

grund der horizontalen Komponente der Flussdichte jedoch zunehmend kugelähnlicher. Die Diffusion erstreckt sich dann über einen größeren Raumwinkel, wodurch der Fluss J_0 durch den Defekt gegenüber dem Bedeckungsmodell zunimmt.

Aufgrund des kürzeren Weges in vertikaler Richtung trifft die gekrümmte Diffusionsfront die freie Oberfläche von P zunächst innerhalb des Bereichs, der direkt gegenüber dem Defekt liegt. Mit steigendem t erreicht schließlich ein zunehmender Flächenanteil der Diffusionsfront die freie Oberfläche und J_h nimmt gegenüber dem Fluss im Bedeckungsmodell betragsmäßig zu.

Die Abbildung 6.28 zeigt $J_h / (dD_P S_P p_0)$ als Funktion von tD_P / d^2 für unterschiedliche Verhältnisse h_P / d .

Der stationäre Fluss ist im Geometrischen-Defekt-Modell oberhalb der kritischen Schichtdicke nahezu unabhängig von h_P . Im Gegensatz dazu nimmt die zum Erreichen des stationären Zustands notwendige Zeit⁸ signifikant mit h_P zu und der instationäre Fluss nimmt auch oberhalb der kritischen Schichtdicke mit steigender Dicke h_P ab, solange der stationäre Zustand noch nicht erreicht ist.

⁸Der Begriff wird in Abschnitt 5.2.1, S. 152 erklärt.

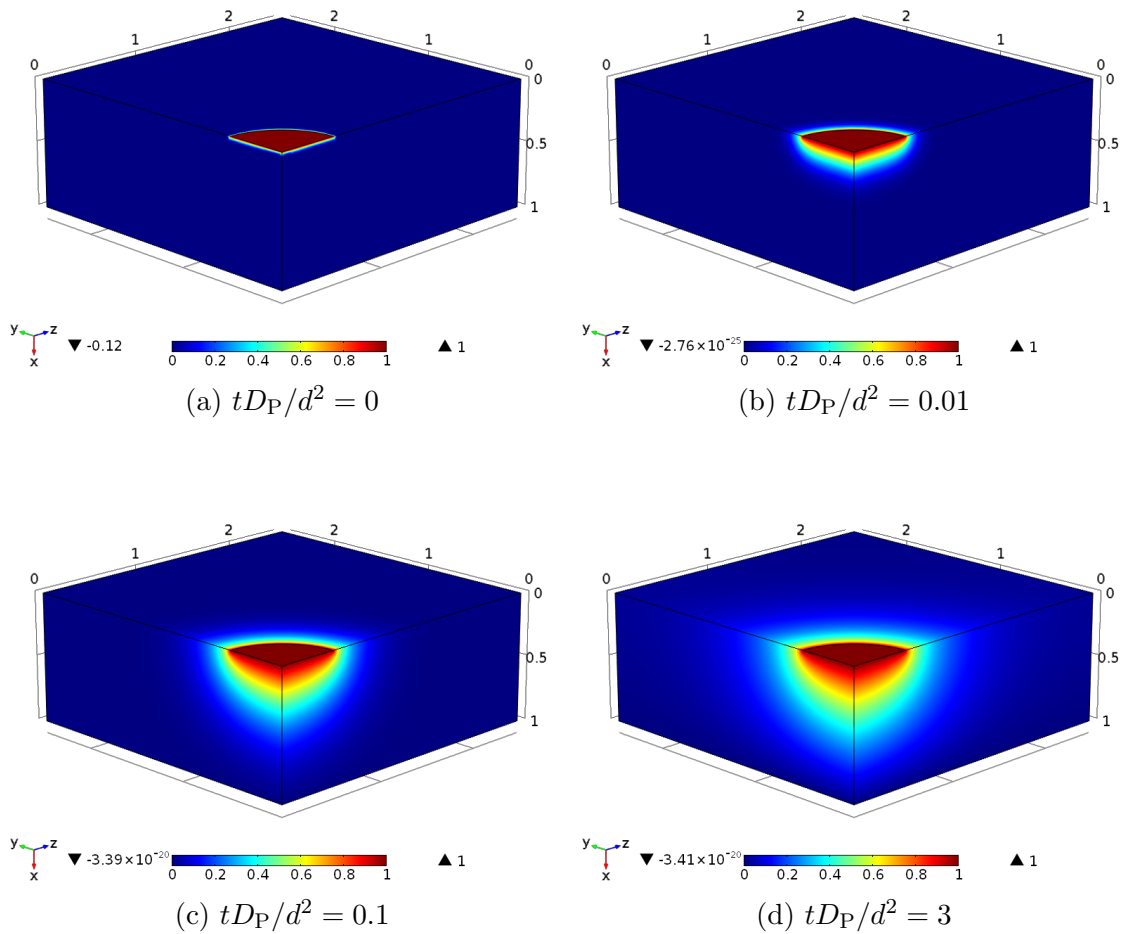


Abbildung 6.30: Verteilung der normierten Konzentration $c/(S_P p_0)$ gemäß der Farbskala in Abhängigkeit der normierten Zeit tD_P/d^2 in der Struktur AP mit einem einzelnen leeren und kreisförmigen Defekt innerhalb einer undurchlässigen Matrix A für $h_P/d = 1$ und $b/d = 5$. Die Schicht A ist als Randbedingung an der Oberseite des abgebildeten Ausschnitts der Schicht P definiert, der sich in Umgebung des dargestellten Vierteldefekts befindet. Als Bezugsgröße wurde der Defektdurchmesser gewählt.

Sowohl im Bedeckungsmodell als auch im Geometrischen-Defekt-Modell verschiebt sich die Diffusionsfront innerhalb eines Zeitraums in der Größenordnung von h_P^2/D_P vom Defekt über die Strecke h_P zur gegenüberliegenden freien Oberfläche der Schicht. Im Geometrischen-Defekt-Modell ist das Erreichen des stationären Zustands wegen des zusätzlichen, zeitlich zunehmenden Beitrags nicht geradliniger und somit längerer Flusslinien zum Gesamtfluss jedoch stärker verzögert. In Übereinstimmung mit [247] zeigt Abbildung 6.28, dass die Halbwertszeit im Geometrischen-Defekt-Modell deshalb größer als im Bedeckungsmodell ist. Die Halbwertszeit steigt schneller als quadratisch mit h_P an.

Enthält die Schicht A nun mehrere Defekte, so wird durch deren gegenseitige Beeinflussung die Diffusion in horizontaler Richtung geschwächt. Folglich nimmt durch Verringerung des Defektabstands a unterhalb des kritischen Abstands die zum Erreichen des stationären Zustands notwendige Zeit ab und $J_h(t)$ (durchgezogene Kurven) nähert sich schließlich

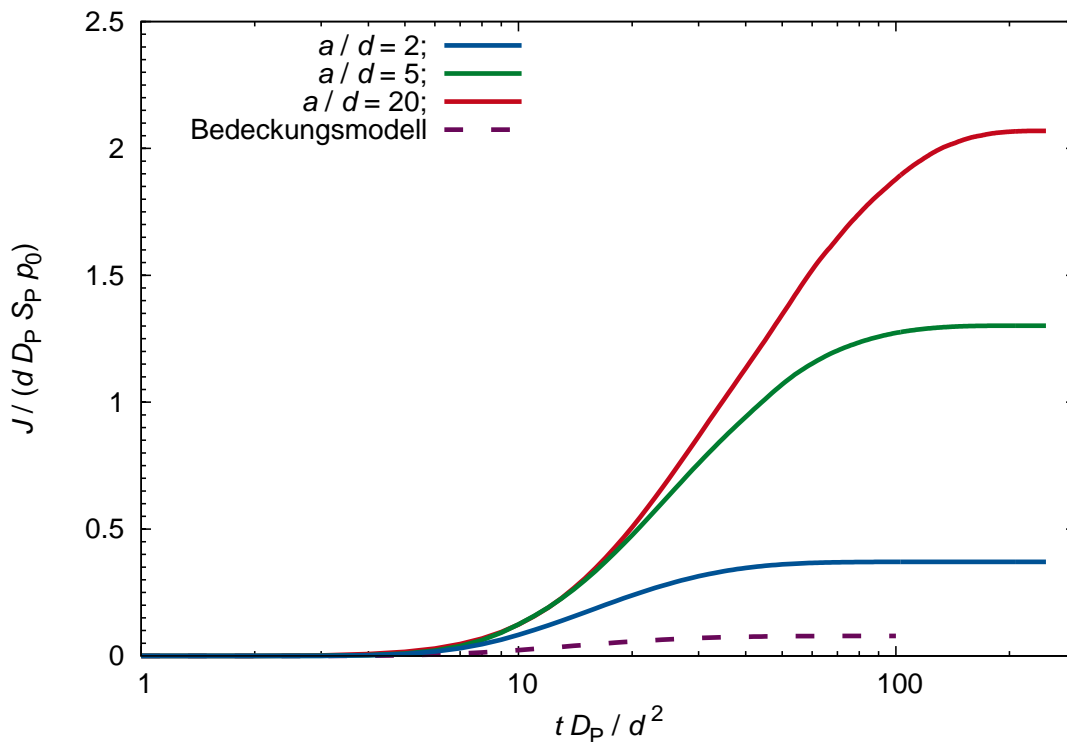


Abbildung 6.31: Normierter Fluss $J / (d D_P S_P p_0)$ in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_P / d^2$ an der Randfläche mit Randpartialdruck $p_h = 0$ (rechter Rand, J_h) der Struktur AP für unterschiedliche normierte Defektabstände a/d und für $h_P/d = 10$. Betrachtung von Schichten mit periodisch verteilten, kreisförmigen und leeren Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix (durchgezogene Kurven) und Vergleich mit dem Bedeckungsmodell (gestrichelte Kurve).

dem zeitabhängigen Fluss des Bedeckungsmodells (gestrichelte Kurve), wie Abbildung 6.31 bestätigt.

Abschließend wird AP mit der Struktur PA verglichen. Die Substanz dringt in die Struktur PA durch die Oberfläche von P mit Randpartialdruck $p_0 > 0$ ein und verlässt sie durch die Defekte von A, innerhalb derer $p_h = 0$ gilt.

Abbildung 6.28 zeigt, dass der zeitliche Verlauf des Flusses J_h an der Randfläche mit $p_h = 0$ für die Strukturen AP und PA betragsmäßig übereinstimmt. Ebenso wie im Idealen-Laminat-Modell ist der Fluss an der Randfläche $x = h$ der Struktur AP, an welcher der Partialdruck $p_h = 0$ vorgegeben wird, für die betrachteten Parameter somit auch im Geometrischen-Defekt-Modell sowie im Bedeckungsmodell invariant unter einer Umkehrung der Schichtreihenfolge. Für das Bedeckungsmodell ist dies verständlich, da die Diffusion hier auf den in Abbildung 6.29a dargestellten Zylinder beschränkt ist und dort eindimensional verläuft. Allgemein ergibt sich die Invarianz des stationären Flusses unter einer Umkehrung der Schichtreihenfolge für Mehrschichtstrukturen wie AP oder A_1PA_2 mit undurchlässigen anorganischen Matrices im Geometrischen-Defekt-Modell bei Gültigkeit des Henry'schen und des Fick'schen Gesetzes mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten aus der Diskussion in Abschnitt 4.4, S. 117 f. Die entsprechende Fragestellung für das Verhalten des zeitabhängigen Flusses an der Randfläche $x = h$ mit Partialdruck $p_h = 0$ bei einer Umkehrung der Schichtreihenfolge wurde in dieser Arbeit nicht weiter untersucht.

Im Gegensatz dazu zeigt Abbildung 6.27, dass sich für die Struktur PA an der Randfläche mit Partialdruck $p_0 > 0$ für ausreichend kleine t ein betragsmäßig wesentlich größerer Fluss $J_0(t)$ (dunkelblaue Kurve) ergibt als für die Struktur AP (dunkelgrüne Kurve). Verständlich ist dies im Grenzfall $t \rightarrow 0$, in welchem die Diffusion in beiden Strukturen nahezu eindimensional verläuft und dabei auf den Bereich der Schicht P beschränkt ist, der sich direkt über dem durchlässigen Teil der Randfläche mit $p_0 > 0$ befindet. Der Fluss ist dann jeweils proportional zum Flächeninhalt dieses durchlässigen Teils: Für AP ist er somit proportional zur Defektfläche $\pi d^2/4$, für PA ist er proportional zum Flächeninhalt b^2 der Randfläche der Modellstruktur, wie der Vergleich mit der eindimensionalen Diffusion im halbbunendlichen Zylinder (hellgrüne Kurve) bzw. im Quader (hellblaue Kurve) zeigt, deren Grundflächen jeweils mit dem durchlässigen Teil der entsprechenden Randfläche übereinstimmen (Abbildungen 6.29a und 6.29b).

Abbildung 6.32 zeigt die zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung in PA am Beispiel $h_P/d = 1$. Während die Konzentration in der Struktur AP in ausreichender Entfernung vom Defekt stets nur wenig größer als Null ist (Abbildung 6.30), konvergiert die Konzentration in der gesamten Struktur PA, abgesehen von der Defektumgebung, für $t \rightarrow \infty$ gegen

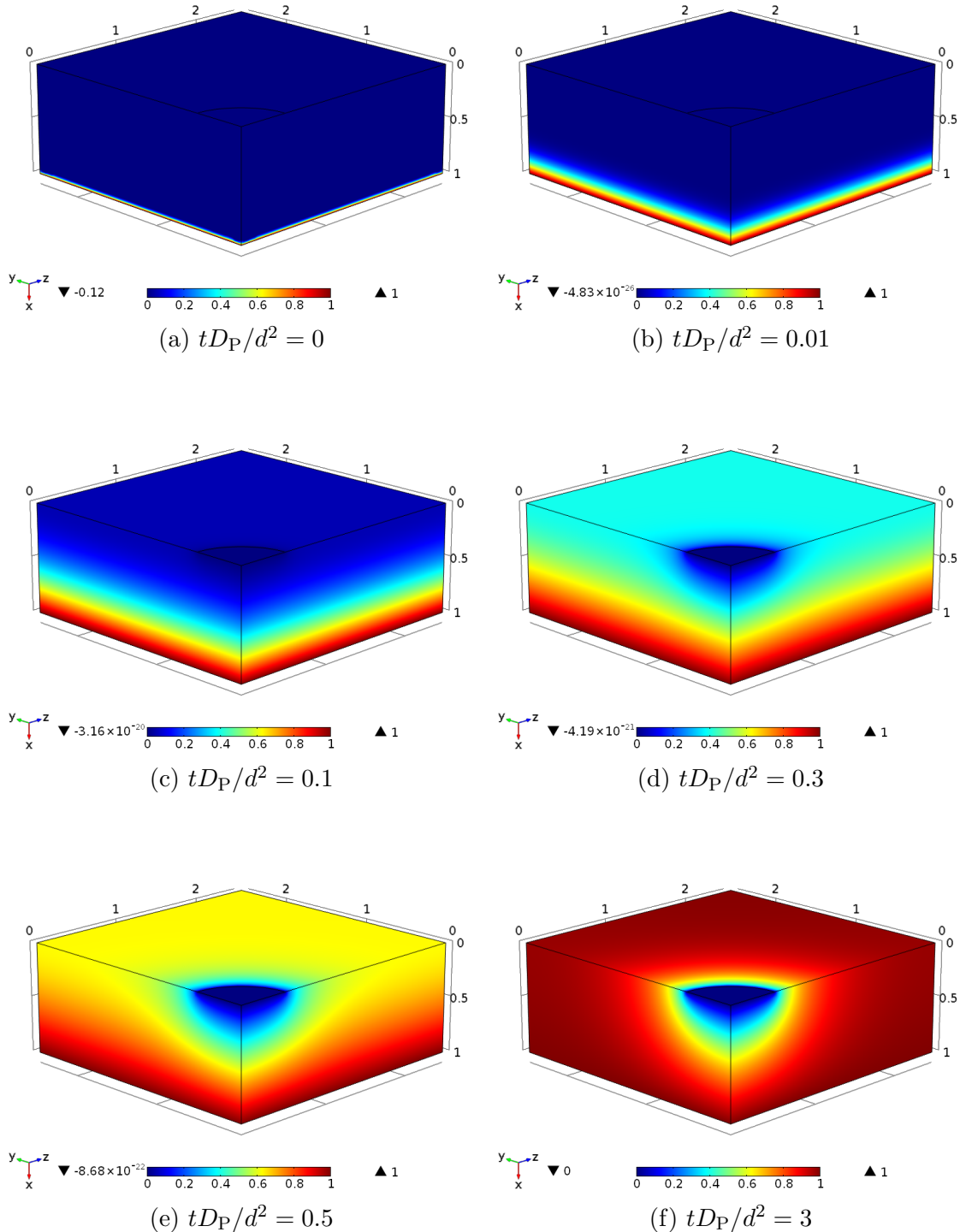


Abbildung 6.32: Verteilung der normierten Konzentration $c/(S_P p_0)$ gemäß der Farbskala in Abhängigkeit der normierten Zeit tD_P/d^2 in der Struktur PA mit einem einzelnen leeren und kreisförmigen Defekt innerhalb einer undurchlässigen Matrix A für $h_P/d = 1$ und $b/d = 5$. Die Schicht A ist als Randbedingung an der Oberseite des abgebildeten Ausschnitts der Schicht P definiert, der sich in Umgebung des dargestellten Vierteldefekts befindet. Als Bezugsgröße wurde der Defektdurchmesser gewählt.

einen Wert, der nahezu gleich $S_P p_0$ ist. Beim Übergang in den stationären Zustand nimmt die Modellstruktur PA somit eine Stoffmenge auf, die nahezu proportional zum Volumen $h_P b^2$ der Modellstruktur ist. Der bei Vergrößerung der Modellstruktur bzw. bei Vergrößerung des Abstands zwischen benachbarten Defekten zu erwartende Anstieg des für diesen Übergang notwendigen Zeitraums wird jedoch teilweise durch die zumindest für kleine t gegebene Proportionalität $J_0(t) \propto b^2$ kompensiert.

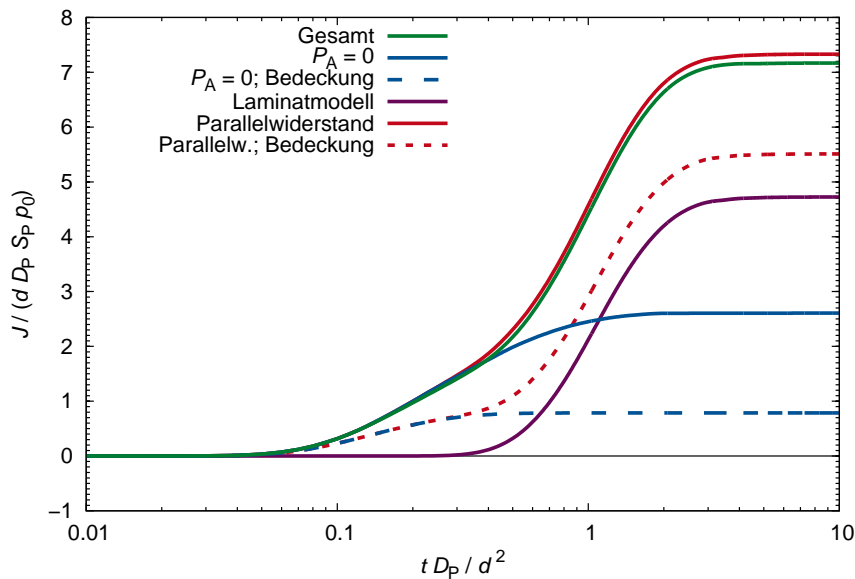
Zur Barrierewirkung anorganisch beschichteter Polymersubstrate, auf welche das Geometrische-Defekt-Modell anwendbar ist, lassen sich nun folgende Aussagen machen. Einerseits ist bekannt, dass eine Vergrößerung der Polymerdicke über einen kritischen Wert, der in der Größenordnung des Defektdurchmessers der anorganischen Schicht liegt, zu keiner signifikanten Verringerung der stationären Durchlässigkeit führt. Andererseits zeigen die numerischen Simulationen, dass sich durch eine weitere Vergrößerung der Polymerdicke die Verzögerungszeit deutlich verlängern lässt. Durch die Wahl dickerer Polymersubstrate ist es deshalb möglich, die Permeationsrate für einen relativ langen Zeitraum unterhalb des stationären Wertes zu halten und so die Produktlebensdauer entscheidend zu verlängern. Ein entsprechendes Verhalten ist auch für Polymerschichten zu erwarten, die auf einer anorganischen Schicht aufgetragen wurden.

6.4.2 Die Struktur AP mit durchlässiger anorganischer Matrix

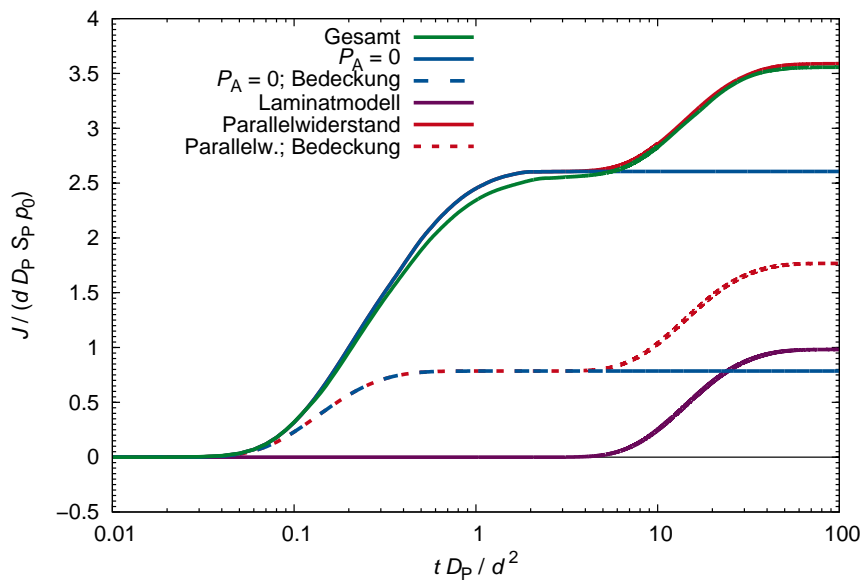
Im Hinblick auf die Wasserdampfpermeation durch anorganische Schichten in der Realität wird nun angenommen, dass die Permeation durch die Schicht A sowohl innerhalb der leeren, kreisförmigen Defekte als auch in der durchlässigen Matrix möglich ist. Die Defekte seien in einem quadratischen Gitter in ausreichend großen gegenseitigen Abständen a voneinander angeordnet, so dass sie als voneinander unabhängig betrachtet werden können (Abbildung 6.1d). Die Randpartialdrücke sind durch $p_0 > 0$ innerhalb der Defekte sowie an der Oberfläche der Matrix von A bzw. durch $p_h = 0$ an der freien Oberfläche von P definiert. Der Anfangspartialdruck innerhalb der gesamten Struktur ist gleich $p = 0$.

Die Abbildungen 6.33a und 6.33b zeigen den normierten Fluss $J_h / (dD_P S_P p_0)$ (grüne Kurve) durch den Ausschnitt der freien Oberfläche von P, der nach Abschnitt 4.4, S. 116 einem Defekt zugeordnet ist, als Funktion der normierten Zeit tD_P / d^2 . Dieser Ausschnitt besitzt den Flächeninhalt a^2 . Dabei werden die Parameter $h_A / d = 0.2$ bzw. 1 ; $h_P / d = 1$; $a / d = 10$; $D_A / D_P = 0.01$ und $S_A / S_P = 1$ betrachtet.

Es ist zu erkennen, wie der Fluss für $h_A / d = 0.2$ zeitlich ansteigt und schließlich gegen den stationären Wert konvergiert. Im Fall $h_A / d = 1$ erfolgt der Anstieg jedoch in zwei Schritten,



(a) $h_A/d = 0.2$



(b) $h_A/d = 1$

Abbildung 6.33: Normierter Fluss $J/(dD_P S_P p_0)$ (grüne Kurve) in Abhängigkeit der normierten Zeit tD_P/d^2 an der Randfläche mit Randpartialdruck $p_h = 0$ (rechter Rand, J_h) der Struktur AP für unterschiedliche Werte h_A/d mit $h_P/d = 1$; $a/d = 10$; $D_A/D_P = 0.01$ und $S_A/S_P = 1$. Betrachtung von Schichten mit periodisch verteilten kreisförmigen und leeren Defekten innerhalb einer durchlässigen Matrix und Vergleich (bei gleicher Normierung und Achsenskalierung wie für J) mit den dem Defekt (im Fall undurchlässiger Matrix) und der Matrix (im Idealen-Laminat-Modell) entsprechenden Flüssen \hat{J}_{Def} (blaue durchgezogene Kurve) bzw. J_{Mat} (violette Kurve) sowie dem Fluss $\hat{J}_{\text{Def}} + J_{\text{Mat}}$ (rote Kurve) durch den daraus gebildeten Parallelwiderstand und weiteren, im Text beschriebenen Flüssen.

zwischen denen der Fluss über einen gewissen Zeitraum nahezu konstant ist. Ein derartiges Verhalten wurde bereits in [247] beschrieben.

Zur Erklärung des zeitlichen Verhaltens wird J_h einerseits mit dem Fluss \widehat{J}_{Def} (blaue durchgezogene Kurve) verglichen, der sich im Fall einer undurchlässigen Matrix von A, d.h. für $P_A = 0$, ergibt. Andererseits wird der Fluss J_{Mat} durch die Matrix berechnet, indem die instationäre Diffusionsgleichung für die Struktur AP im Idealen-Laminat-Modell (violette Kurve) numerisch gelöst wird. Das Ideale-Laminat-Modell lässt sich hierbei näherungsweise anwenden, da die Diffusion in Bereichen der P-Schicht, die sich in ausreichendem radialen Abstand vom Defekt befinden, zumindest im stationären Zustand nahezu eindimensional verläuft, wie die Abbildungen 6.13a und 6.13b, S. 202 zeigen.

Die Abbildungen 6.33a und 6.33b zeigen, dass sich die Struktur AP mit durchlässiger Matrix auch im instationären Fall als Parallelwiderstand (rote Kurve) auffassen lässt. Der Gesamtfluss ist in guter Näherung gegeben durch $J_h(t) \approx \widehat{J}_{\text{Def}}(t) + J_{\text{Mat}}(t)$.

Für ausreichend kleine Werte t stimmen die Kurven $J_h(t)$ (grüne Kurve) und $\widehat{J}_{\text{Def}}(t)$ (blaue durchgezogene Kurve) nahezu überein⁹. Die Permeation durch die Schicht A ist in diesem Zeitraum deshalb im Wesentlichen auf die Defekte beschränkt. Mit zeitlicher Verzögerung trägt schließlich der Fluss durch die Matrix in zunehmendem Maße zum Gesamtfluss bei.

Tatsächlich ist der gegenüber \widehat{J}_{Def} (blaue durchgezogene Kurve) zeitlich verzögerte Anstieg von J_{Mat} (violette Kurve) eine Folge der betrachteten Parameterkombinationen. Für $h_A/d = 1$ ist der Unterschied zwischen den Verzögerungszeiten der beiden Beiträge so groß, dass J_{Mat} erst dann signifikant zu steigen beginnt, wenn \widehat{J}_{Def} bereits nahezu stationär verläuft. Die Folge ist der beobachtete Anstieg von J_h in zwei Schritten.

Die Interpretation der Struktur als Parallelwiderstand ist jedoch nicht auf das Geometrische-Defekt-Modell beschränkt. Ein qualitativ vergleichbares zeitliches Verhalten des Flusses ergibt sich auch im Bedeckungsmodell (gestrichelte Kurven), wie die Abbildungen 6.33a und 6.33b bestätigen.

Abschließend sei erwähnt, dass die Verzögerungszeit ϑ eines Parallelwiderstandes aus den stationären Flüssen $J_{s,1}$ und $J_{s,2}$ und den Verzögerungszeiten ϑ_1 und ϑ_2 der beiden

⁹Die Abweichung zwischen den Kurven für $h_A/d = 1$ in der Umgebung von $tD_P/d^2 = 1$ wird auf numerische Ungenauigkeiten zurückgeführt.

Teilwiderstände berechnet werden kann. Werden die durch die Teilwiderstände permeierten Stoffmengen mit ν_1 und ν_2 bezeichnet, so gilt für den Parallelwiderstand nach (2.65)

$$\begin{aligned} \nu(t) &= \nu_1(t) + \nu_2(t) \stackrel{t \rightarrow \infty}{\sim} J_{s,1} \cdot (t - \vartheta_1) + J_{s,2} \cdot (t - \vartheta_2) \\ &= (J_{s,1} + J_{s,2}) \cdot \left(t - \frac{J_{s,1}\vartheta_1 + J_{s,2}\vartheta_2}{J_{s,1} + J_{s,2}} \right). \end{aligned} \quad (6.14)$$

Da der stationäre Fluss durch den Parallelwiderstand durch $J_s = J_{s,1} + J_{s,2}$ gegeben ist, zeigt der Vergleich mit (2.65)

$$\vartheta = \frac{J_{s,1}\vartheta_1 + J_{s,2}\vartheta_2}{J_{s,1} + J_{s,2}}. \quad (6.15)$$

6.4.3 Die Struktur APA

Nun wird die instationäre Permeation durch die Struktur APA betrachtet. Dabei wird vorausgesetzt, dass sich in beiden Schichten A der Struktur leere, kreisförmige Defekte innerhalb einer undurchlässigen Matrix befinden. Die Defekte sind jeweils auf einem quadratischen Gitter verteilt, wobei der Abstand zwischen benachbarten Defekten innerhalb einer Schicht durch b und der kürzeste Abstand zwischen den auf die Ebene $x = 0$ projizierten Defekten der unterschiedlichen Schichten durch a gegeben ist (Abbildung 6.16). Innerhalb der Defekte der Schichten A an der Oberseite und Unterseite von P werden die Randpartialdrücke $p_0 > 0$ bzw. $p_h = 0$ vorgegeben. Der Anfangspartialdruck innerhalb der gesamten Struktur sei gleich $p = 0$.

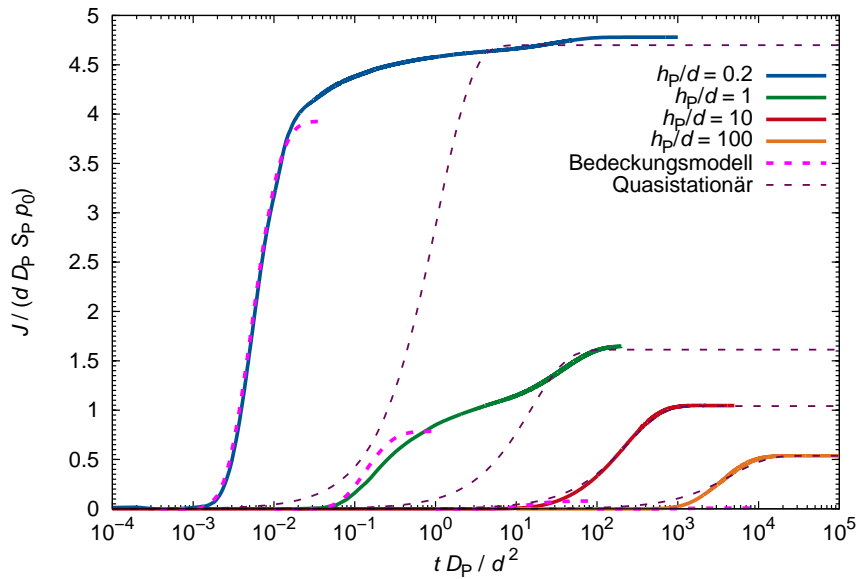
6.4.3.1 Numerische Ergebnisse

Zunächst wird der Fall betrachtet, in dem die Defekte der beiden Schichten nicht gegeneinander versetzt sind. Für den kürzesten Abstand zwischen den auf die Ebene $x = 0$ projizierten Defekten gilt somit $a = 0$.

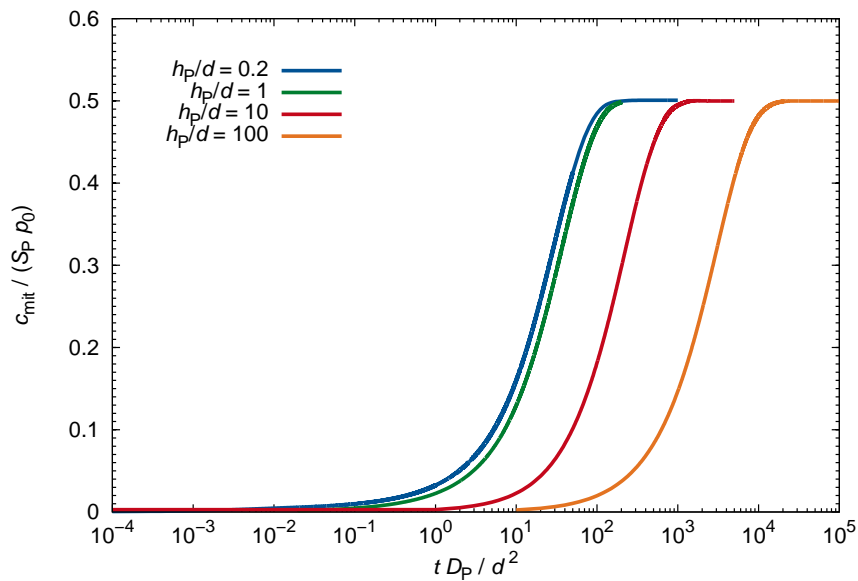
Der im Geometrischen-Defekt-Modell (durchgezogene Kurven) bzw. im Bedeckungsmodell (rosa gestrichelte Kurven) berechnete normierte Fluss $J_h / (dD_P S_P p_0)$ durch einen Defekt mit Randpartialdruck $p_h = 0$ ist in Abbildung 6.34a als Funktion der normierten Zeit tD_P/d^2 dargestellt. Dabei werden unterschiedliche normierte Schichtdicken h_P/d betrachtet und der normierte Defektabstand innerhalb einer Schicht wird gleich $b/d = 10$ gesetzt.

Innerhalb eines Zeitraums, der im Bedeckungsmodell praktisch dem Übergang in den Zustand stationärer Permeation¹⁰ entspricht, zeigen die einem gegebenen Wert h_P/d entsprechenden Kurven der beiden Modelle einen vergleichbaren Verlauf. Während dieses Zeitraums

¹⁰Der Begriff wird in Abschnitt 5.2.1, S. 152 erklärt.



(a)



(b)

Abbildung 6.34: (a) Normierter Fluss $J / (d D_P S_P p_0)$ (durchgezogene Kurven) in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_P / d^2$ an der Randfläche mit Randpartialdruck $p_h = 0$ (rechter Rand, J_h) der Struktur APA mit gegeneinander nicht versetzten Defekten. (b) Normierte mittlere Konzentration $c_{mit} / (S_P p_0)$ der permeierenden Substanz in Abhängigkeit der normierten Zeit $t D_P / d^2$. Betrachtung von Schichten mit periodisch verteilten ($b/d = 10$) kreisförmigen und leeren Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix und unterschiedlichen normierten Schichtdicken h_P/d von P. Vergleich mit Bedeckungsmodell (rosa gestrichelte Kurven) und quasistationärer Näherung (violette gestrichelte Kurven, Beschreibung in Abschnitt 6.4.3.2, S. 245 f.), wobei die Kurven in der Reihenfolge, in welcher der Beginn des Kurvenanstiegs zeitlich zunimmt, jeweils den Werten $h_P/d = 0.2; 1; 10; 100$ entsprechen.

in einer Größenordnung von h_P^2/D_P bewegt sich die Diffusionsfront¹¹ in beiden Modellen vom Defekt an der Oberseite mit $p_0 > 0$ über eine Länge h_P zum Defekt an der Unterseite der Struktur mit $p_h = 0$.

Der stationäre Zustand wird im Geometrischen-Defekt-Modell jedoch nach einer um mehrere Größenordnungen längeren Zeit als im Bedeckungsmodell erreicht.

Für $h_P \gtrsim d$ lässt sich dieses Ergebnis aufgrund der stationären Konzentrationsverteilung (Abbildung 6.4a-6.4c, S. 189) innerhalb der Struktur AP interpretieren, da sich die Struktur APA mit nicht versetzten Defekten im stationären Fall als Serienwiderstand von zwei Teilstrukturen AP betrachten lässt. Während sich in Umgebung beider Defekte der Struktur APA die kugelähnlichen Flächen konstanter Konzentration ausbilden, ist die stationäre Konzentration in ausreichender Entfernung von den Defekten, die in beiden Schichten A definiert sind, aus Symmetriegründen ungefähr gleich $S_P p_0/2 > 0$.

Aufgrund des Konzentrationsgefälles in der Umgebung eines Defekts mit Randpartialdruck $p_0 > 0$ dringt die Substanz somit in die Schicht P ein. Dabei füllt sie das gesamte Volumen $V = h_P b^2$ aus, das dem Defekt nach Abschnitt 4.4, S. 116 zugeordnet wird und das von den Symmetrieebenen begrenzt wird, welche sich zwischen dem betrachteten Defekt und seinen Nachbardefekten befinden; in Abbildung 4.3a, S. 116, die auch für die Struktur APA mit gegeneinander nicht-versetzten Defekten gilt, befindet sich dieses Volumen innerhalb des orangen Quadrats. Die mittlere Konzentration c_{mit} der permeierenden Substanz innerhalb dieses zugeordneten Volumens steigt dabei zeitlich an (Abbildung 6.34b).

Ähnlich wie im später diskutierten Fall versetzter Defekte (Abbildung 6.37, S. 242) ist der Konzentrationsgradient in ausreichender Entfernung von den Defekten dabei stets relativ niedrig. Der Anstieg der mittleren Konzentration führt zu einer Zunahme des Konzentrationsgefälles in der Umgebung des Defekts mit Randpartialdruck $p_h = 0$ sowie des dadurch hervorgerufenen Flusses J_h . Wie Abbildung 6.34 zeigt, stimmt der Übergang von J_h in den stationären Zustand mit der Annäherung von c_{mit} an den Wert $S_P p_0/2$ zeitlich überein.

Diejenige Stoffmenge der permeierenden Substanz, die innerhalb des dem Defekt zugeordneten Volumens bis zum Erreichen des stationären Zustands aufgenommen wird, ist proportional zu dessen Volumeninhalt V . Dagegen ist der Fluss J_0 , der das Eindringen der Substanz in dieses Volumen beschreibt, im stationären Zustand bei gegebener Konzentration c_{mit} nach (2.97) weitgehend unabhängig vom Volumeninhalt V : Die betrachtete Struktur APA wird dabei als Serienschaltung der beiden Teilstrukturen AP und PA betrachtet, wobei die Konzentration in hinreichendem Abstand von den Defekten nahezu ortsunabhängig und dabei durch c_{mit} gegeben ist. Nimmt man an, dass der Fluss J_0 den stationären Wert in kur-

¹¹Der Begriff wird in Abschnitt 5.2.1, S. 154 erklärt.

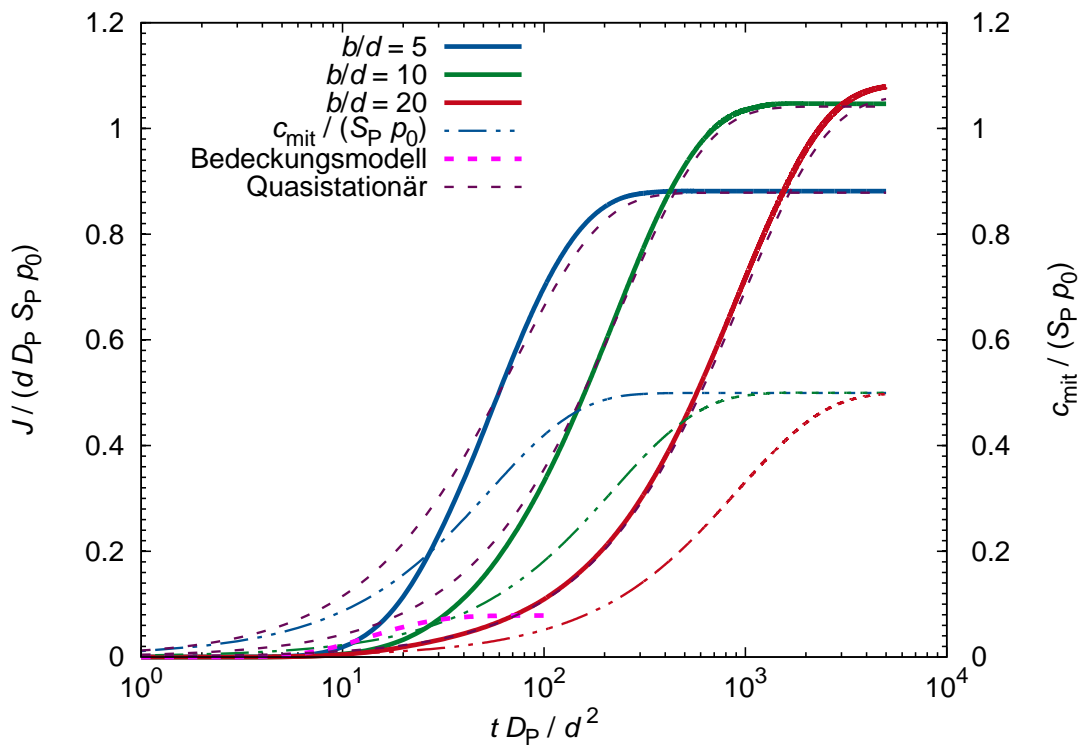


Abbildung 6.35: Normierter Fluss $J/(dD_P S_P p_0)$ (durchgezogene Kurven) in Abhängigkeit der normierten Zeit tD_P/d^2 an der Randfläche mit Randpartialdruck $p_h = 0$ (rechter Rand, J_h) der Struktur APA mit gegeneinander nicht versetzten Defekten sowie normierte, mittlere Konzentration $c_{\text{mit}}/(S_P p_0)$ der permeierenden Substanz (blaue, grüne und rote Strich-Punkt-Kurven) für unterschiedliche normierte Defektabstände b/d und für $h_P/d = 10$. Betrachtung von Schichten mit periodisch verteilten kreisförmigen und leeren Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix. Vergleich mit Bedeckungsmodell (rosa gestrichelte Kurve) und quasistationärer Näherung (violette gestrichelte Kurven, Beschreibung in Abschnitt 6.4.3.2, S. 245 f.), wobei die Kurven für die Näherung in der Reihenfolge, in welcher der Beginn des Kurvenanstiegs zeitlich zunimmt, den Werten $b/d = 5; 10; 20$ entsprechen.

zer Zeit im Vergleich zur mittleren Konzentration c_{mit} erreicht, so folgt in Übereinstimmung mit den Abbildungen 6.34 und 6.35, in denen der zeitliche Verlauf des Flusses J_h und der mittleren Konzentration für unterschiedliche normierte Schichtdicken h_P/d bzw. für unterschiedliche normierte Defektabstände b/d dargestellt sind: Die zum Übergang von J_h und c_{mit} in den stationären Zustand notwendige Zeit ist in etwa proportional zu h_P sowie zu b^2 und somit proportional zu $V = h_P b^2$ ist; vorausgesetzt wird dabei, dass $h_P \gtrsim d$ ist und sich deshalb die kugelförmigen Flächen in Umgebung der Defekte deutlich ausbilden können.

Dieses Verhalten steht im Gegensatz zum Verhalten der Strukturen AP und PA. Während die mittlere Konzentration innerhalb nahezu der gesamten Struktur APA auf den Wert $p_0/2$ steigt, ist die Konzentration der permeierenden Substanz in der Struktur AP stets nur in Umgebung der Defekte, durch welche die Substanz in die Schicht P eintritt, signifikant größer als Null (Abbildung 6.30, S. 229); die bis zum Erreichen des stationären Zustands aufgenommene Stoffmenge und die dafür notwendige Zeit hängen deshalb wesentlich schwächer von b ab als dies für die Struktur APA der Fall ist. Eine nur schwache Abhängigkeit von b ergibt sich auch für die Struktur PA: Eine Proportionalität zu b^2 gilt sowohl für die im Volumen $V = h_P b^2$ bis zum Erreichen des stationären Zustands aufzunehmende Stoffmenge nach Abbildung 6.32, S. 232, als auch für den Fluss $J_0(t)$ zumindest für kleine t , wie in Abschnitt 6.4.1, S. 231 diskutiert wurde.

Nun wird angenommen, dass die Defekte der beiden Schichten A gegeneinander versetzt sind. Für den kürzesten Abstand zwischen den auf die Ebene $x = 0$ projizierten Defekten gilt somit $a > 0$. Der Abstand zwischen zwei benachbarten Defekten innerhalb einer Schicht ist dann durch $b = \sqrt{2}a$ gegeben.

Ausgehend von einem Defekt der Schicht A an der Oberseite der Struktur dringt die Substanz in das gesamte Volumen $V = h_P b^2$ des Teils der Schicht P ein, der dem Defekt nach Abschnitt 4.4, S. 116 zugeordnet wird und der von den Symmetrieebenen begrenzt wird, welche sich zwischen dem betrachteten Defekt und seinen Nachbardefekten der gleichen Schicht befinden; in Abbildung 4.3b, S. 116 befindet sich dieses Volumen innerhalb des orangen Quadrats. Während sich im Fall nicht-versetzter Defekte ein Defekt der Schicht A an der Unterseite der Struktur innerhalb dieses Volumens befindet, gilt dies im Fall versetzter Defekte für jeweils ein Viertel derjenigen vier Defekte, die den betrachteten Defekt der Oberseite umgeben.

Abbildung 6.36 zeigt den normierten Fluss $J_h / (dD_P S_P p_0)$ durch einen Defekt mit Randpartialdruck $p_h = 0$ als Funktion von tD_P/d^2 für $h_P/d = 0.2$ und 1 (hellgrüne und rote Kurven). Dargestellt ist zudem $J_h / (h_P D_P S_P p_0)$ im Grenzfall $h_P \ll d$ (hellblaue Kurve). Der normierte Defektabstand wird jeweils gleich $a/d = 10/\sqrt{2}$ gesetzt, d.h. es gilt $b/d = 10$.

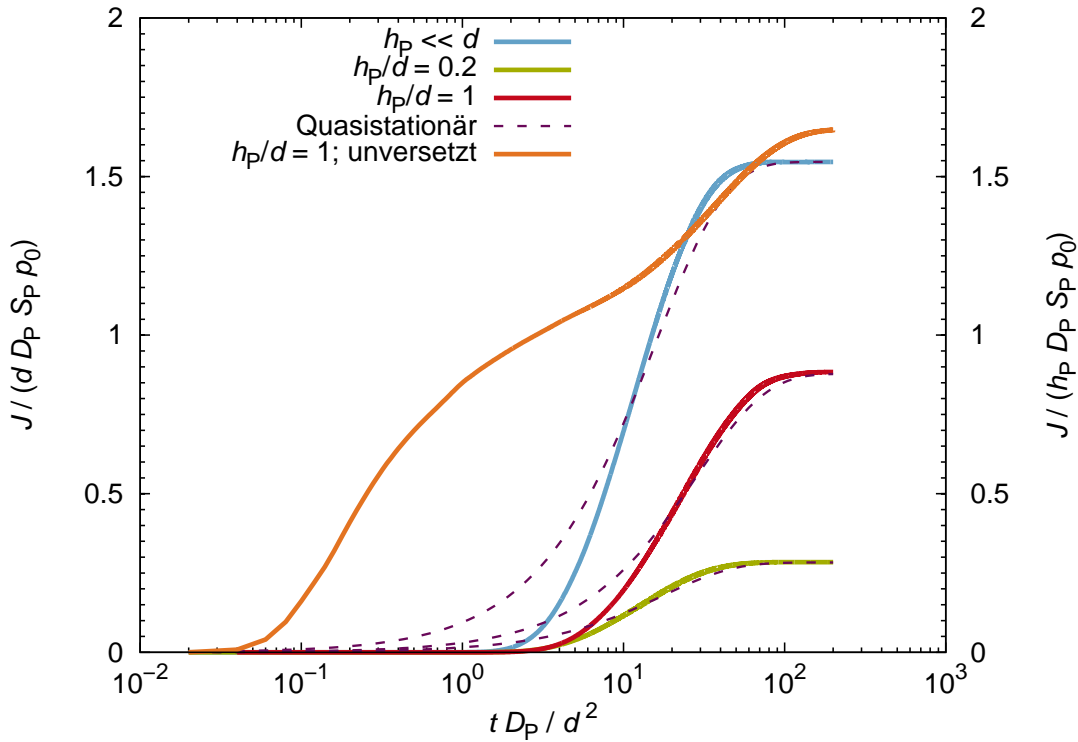


Abbildung 6.36: Normierter Fluss $J/(dD_P S_P p_0)$ (für $h_P/d = 0.2; 1$, hellgrüne und rote Kurven) bzw. $J/(h_P D_P S_P p_0)$ (für $h_P/d \ll 1$, hellblaue Kurve) in Abhängigkeit der normierten Zeit tD_P/d^2 an der Randfläche mit Randpartialdruck $p_h = 0$ (rechter Rand, J_h) der Struktur APA mit gegeneinander versetzten Defekten. Betrachtung von Schichten mit periodisch verteilten ($b/d = 10$) kreisförmigen und leeren Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix. Vergleich mit quasistationärer Näherung (violette gestrichelte Kurven, Beschreibung in Abschnitt 6.4.3.2, S. 245 f.), wobei die Kurven in der Reihenfolge, in welcher der Beginn des Kurvenanstiegs zeitlich zunimmt, den Werten $h_P/d \ll 1; = 1; = 0.2$ entsprechen, sowie mit dem normierten Fluss $J/(dD_P S_P p_0)$ im Fall nicht-versetzter Defekte (orange Kurve).

Im Vergleich zur ebenfalls eingezeichneten Kurve für $a = 0$ (nicht versetzte Defekte); $b/d = 10$ und $h_P/d = 1$ (orange Kurve) beginnt der Anstieg der den versetzten Defekten entsprechenden Kurven (hellblaue, hellgrüne und rote Kurven) mit einer zeitlichen Verzögerung von etwa zwei Größenordnungen. Erklären lässt sich dies durch die ungefähre Proportionalität $t \propto l^2$ zwischen der Zeit t , innerhalb dessen sich die Diffusionsfront vom Defekt der A-Schicht am Rand mit $p_0 > 0$ zum benachbarten Defekt der A-Schicht am Rand mit $p_h = 0$ bewegt, und dem räumlichen Abstand l zwischen den beiden Defekten: Im Fall $a \gg h_P$, d.h. in den betrachteten Fällen versetzter Defekte, ist der räumliche Abstand l zwischen beiden Defekten in etwa gleich a und somit um nahezu eine Größenordnung größer als der räumliche Abstand $l = h_P$, der sich für $a = 0$ ergibt.

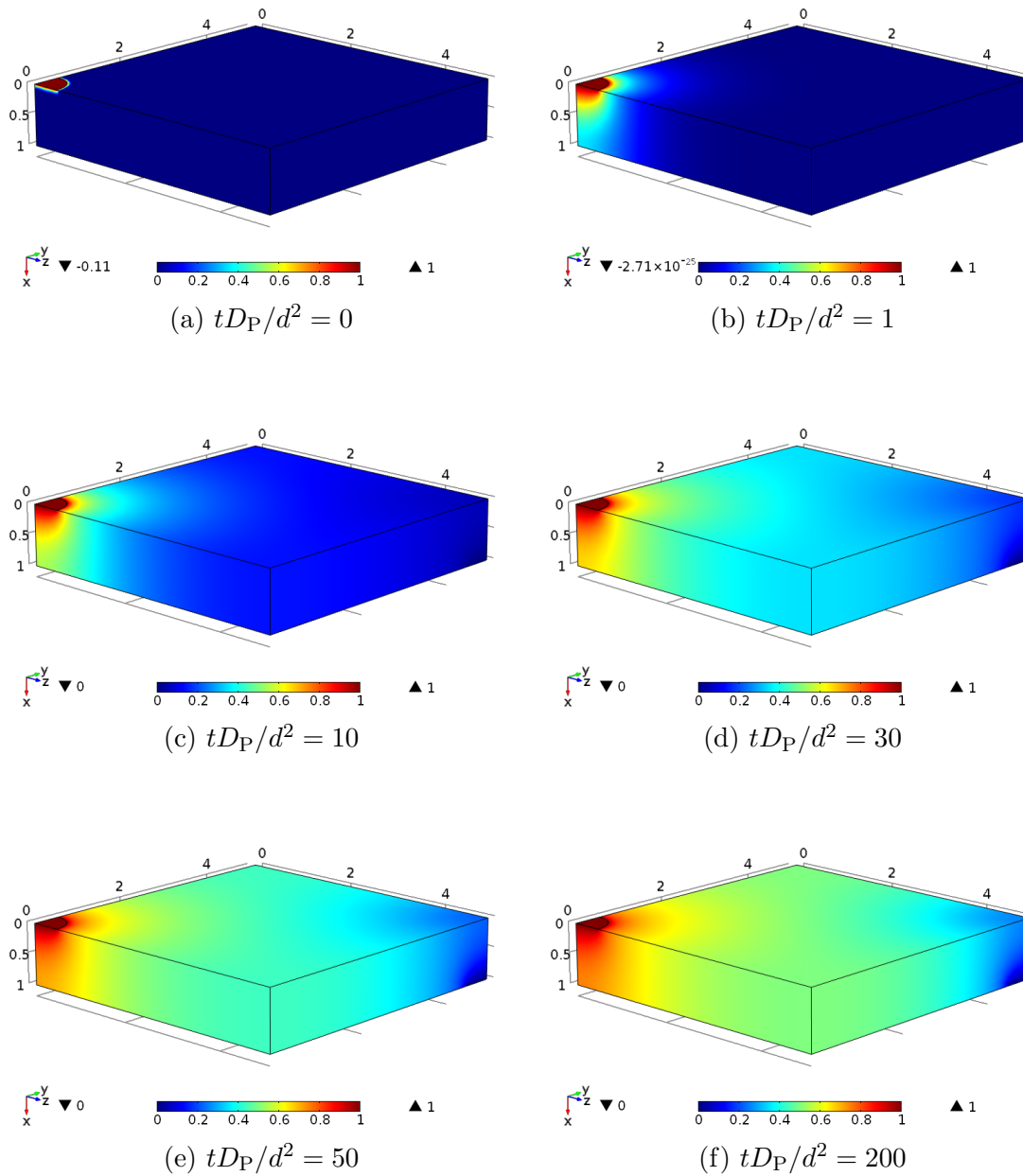


Abbildung 6.37: Verteilung der normierten Konzentration $c/(S_P p_0)$ gemäß der Farbskala in Abhängigkeit der normierten Zeit tD_P/d^2 in der Struktur APA für $h_P/d = 1$ und $a/d = 10/\sqrt{2}$. Die Schichten A besitzen jeweils unendlich viele periodisch verteilte leere und kreisförmige Defekte innerhalb einer undurchlässigen Matrix. Sie sind als Randbedingungen an der Oberseite (an der linken oberen Ecke) bzw. an der Unterseite (an der rechten unteren Ecke) des abgebildeten Ausschnitts der Schicht P definiert, der den dargestellten Vierteldefekten zugeordnet ist. Als Bezugslänge wurde der Defektdurchmesser gewählt.

Der stationäre Zustand wird für $h_P/d = 1$ und $b/d = 10$ im Fall $a/d = 10/\sqrt{2}$ (rote Kurve) jedoch in etwa nach der gleichen Zeit erreicht wie im Fall $a = 0$ (orange Kurve). Da in beiden Fällen ein gleich großes zugeordnetes Volumen V vorliegt, lässt sich nun vermuten, dass der Übergang in den stationären Zustand auch im Fall versetzter Defekte durch die zeitliche Annäherung der mittleren Konzentration an den stationären Wert bestimmt wird. Bestätigt wird dies durch die in Abbildung 6.37 dargestellte zeitliche Entwicklung der Konzentrationsverteilung in der Schicht P: Die Ausbildung des Konzentrationsgefälles in der Umgebung des Defekts mit Randpartialdruck $p_h = 0$, welches den Fluss J_h durch diesen Defekt hervorruft, stimmt zeitlich überein mit dem Anstieg der mittleren Konzentration innerhalb des Volumens V . Die zum Erreichen des stationären Zustands notwendige Zeit wird deshalb auch im Fall versetzter Defekte proportional zu h_P und zu $b^2 = 2a^2$ sein, falls $h_P \gtrsim d$ ist.

Entsprechend dem Ergebnis stationärer Permeation (Abbildung 6.17, S. 210) gilt für den zeitabhängigen Fluss im Grenzfall $h_P \ll d$ hingegen $J_h(t) \propto h_P$, da die Diffusion dann zweidimensional in einer zur Schichtoberfläche parallelen Ebene verläuft. Dieses Verhalten wird durch Abbildung 6.36 (Vergleich der hellblauen und der hellgrünen Kurven) bestätigt: Für $h_P \lesssim d$ ist das zeitliche Verhalten des Flusses bis auf eine Skalierung mit dem stationären Wert nahezu unabhängig von der Schichtdicke h_P .

Im Gegensatz zum Fall unversetzter Defekte ist der Konzentrationsgradient außerhalb der Defektumgebungen auch im Grenzfall $h_P \ll d$ relativ niedrig, wenn der Defektabstand a/d hinreichend groß ist. Die Flächen konstanter Konzentration in Umgebung der Defekte sind dann zylinderähnlich. Es ergibt sich deshalb in diesem Grenzfall ein vergleichbares zeitliches Verhalten des Flusses J_h wie im Fall größerer Schichtdicke (Vergleich der hellblauen, hellgrünen und roten Kurven in Abbildung 6.36). Der Vergleich zwischen den unterschiedlichen Werten a/d entsprechenden Kurven in Abbildung 6.38 zeigt jedoch, dass die Zeit, innerhalb derer sich der Fluss (durchgezogene Kurven) dem stationären Wert nähert, schneller als proportional zu a^2 zunimmt. Erklärt wird dies dadurch, dass ein steigender Defektabstand a im Grenzfall $h_P \ll d$ nicht nur zu einer Zunahme des Volumens V führt, wie dies für $h_P \gtrsim d$ gilt, sondern nach (2.105) zusätzlich zu einer Abnahme der Rate, mit welcher die Substanz bei gegebener Konzentration c_{mit} durch den Defekt mit $p_0 > 0$ ins Innere der Schicht eindringt.

Die Diskussion zeigt, dass die Permeationskinetik für die Struktur APA mit versetzten oder nicht versetzten Defekten im Geometrischen-Defekt-Modell durch die Kopplung des zeitlichen Anstiegs des Flusses J_h mit dem Anstieg der mittleren Konzentration c_{mit} im zugeordneten Volumen bestimmt wird, falls die normierte Schichtdicke h_P/d und b/d oder der normierte Defektabstand a/d hinreichend groß sind. In Analogie zum zeitlichen Verhalten

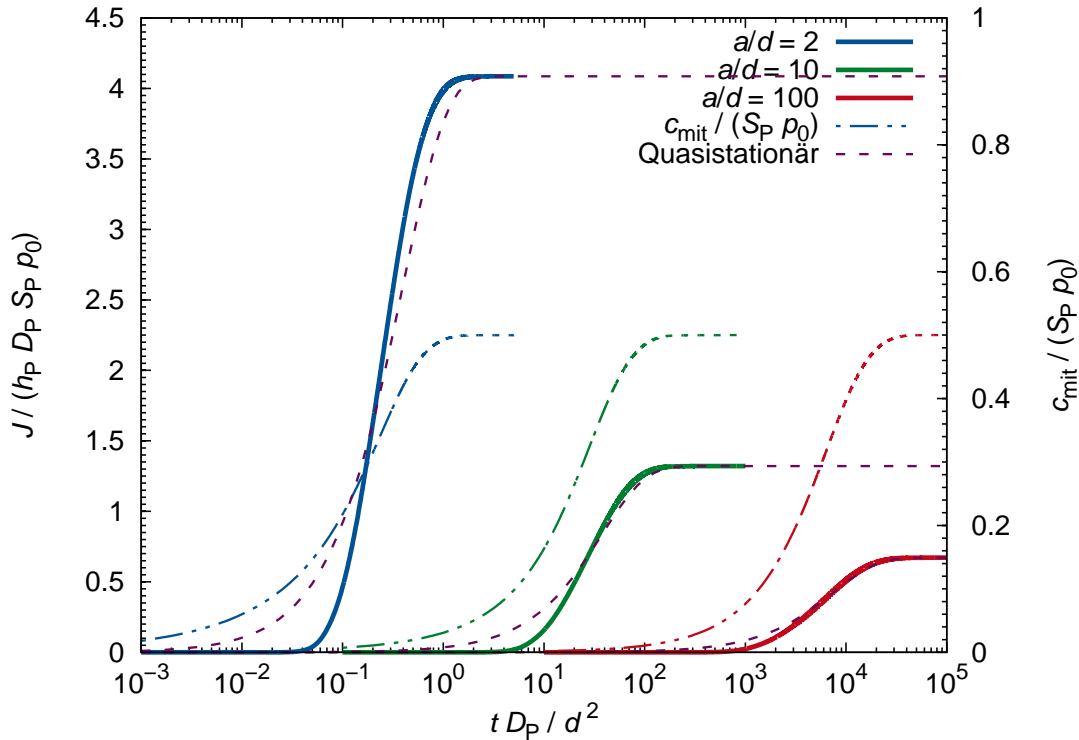


Abbildung 6.38: Normierter Fluss $J/(h_P D_P S_P p_0)$ (durchgezogene Kurven) in Abhängigkeit der normierten Zeit tD_P/d^2 an der Randfläche mit Randpartialdruck $p_h = 0$ (rechter Rand, J_h) der Struktur APA mit gegeneinander versetzten Defekten sowie mittlere Konzentration $c_{\text{mit}}/(S_P p_0)$ der permeierenden Substanz (blaue, grüne und rote Strich-Punkt-Kurven) für unterschiedliche normierte Defektabstände a/d und für $h_P \ll d$. Betrachtung von Schichten mit periodisch verteilten kreisförmigen und leeren Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix. Vergleich mit quasistationärer Näherung (violette gestrichelte Kurven, Beschreibung in Abschnitt 6.4.3.2, S. 245 f.), wobei die Kurven in der Reihenfolge, in welcher der Beginn des Kurvenanstiegs zeitlich zunimmt, den Werten $a/d = 2; 10; 100$ entsprechen.

der Struktur APA mit $S_P \gg S_A$ im Idealen-Laminat-Modell (Abschnitt 5.2.2, S. 162) wird die Permeationskinetik im Geometrischen-Defekt-Modell im betrachteten Fall als sorptionsdominiert bezeichnet.

Im Gegensatz dazu ist die Permeationskinetik für die Struktur APA mit nicht versetzten Defekten im Bedeckungsmodell diffusionsdominiert, da sie hier durch die Bewegung der Diffusionsfront bestimmt wird¹². Eine diffusionsdominierte Kinetik ergibt sich für die Struktur APA auch dann, wenn die Substanz durch die Schichten A innerhalb zueinander parallelen, gegeneinander versetzten Rissen permeiert und die Schichtdicke von P klein gegenüber der

¹²Im Fall versetzter Defekte mit $a > d$ ist der Fluss im Bedeckungsmodell gleich Null.

Risslänge und Rissbreite ist. Die Diffusion in der Schicht P verläuft dann eindimensional und das zeitliche Verhalten des Flusses ergibt sich aus der analytischen Lösung (2.74).

6.4.3.2 Quasistationäre Permeation

Das sorptionsdominierte Verhalten der instationären Permeation durch die Struktur APA mit kreisförmigen Defekten legt nahe, die Permeation im Geometrischen-Defekt-Modell in Analogie zum Idealen-Laminat-Modell (Abschnitt 5.3, S. 166 ff.) quasistationär zu betrachten. Da der Konzentrationsgradient im Volumen V , das einem Defekt an der Oberseite der Struktur mit Randpartialdruck $p_0 > 0$ zugeordnet ist, nur in den Umgebungen der darin enthaltenen Defekte signifikant größer als Null ist, lassen sich diese Umgebungen als Permeationswiderstände interpretieren, durch die der Stoffaustausch zwischen dem Volumen V und den Bereichen außerhalb der Struktur mit $p_0 > 0$ bzw. $p_h = 0$ erfolgt (Abbildung 6.39).

Die Umgebung eines Defekts an der Oberseite der Struktur APA lässt sich so durch einen Geometriefaktor \hat{g} charakterisieren. Der gleiche Geometriefaktor ergibt sich für den Defekt (im Fall nicht-versetzter Defekte) oder für die Gesamtheit der vier Vierteldefekte (im Fall versetzter Defekte), die sich am Rand des betrachteten Volumens (orangefarbenes Quadrat in Abbildung 4.3, S. 116) an der Unterseite der Struktur befinden. Da die gesamte Struktur als Serienschaltung der Umgebungen der Defekte an der Ober- und Unterseite der Struktur betrachtet werden kann, gilt $\hat{g} = 2g_{APA}$, wobei g_{APA} den Geometriefaktor der Struktur APA bezüglich eines Defektes bezeichnet.

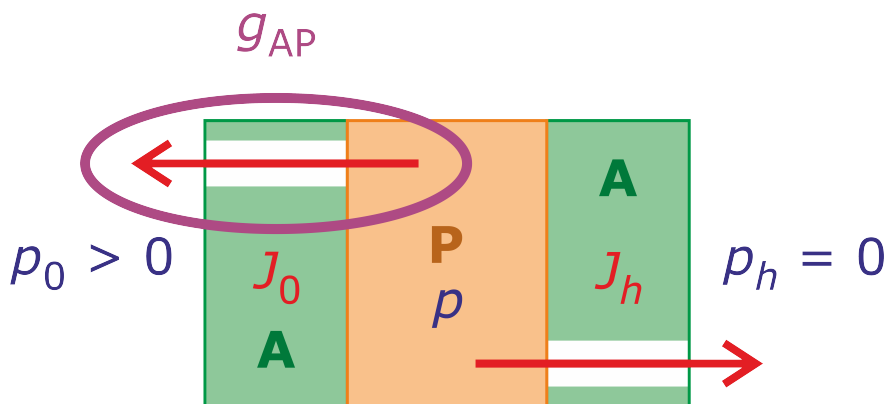


Abbildung 6.39: Partialdrücke p und Flüsse J_0 und J_h bei quasistationärer Permeation durch die Struktur APA im Geometrischen-Defekt-Modell. Der Geometriefaktor des gekennzeichneten Bereichs ist im Grenzfall $h_P \gg d$ näherungsweise durch g_{AP} gegeben.

Der Geometriefaktor \hat{g} lässt sich numerisch berechnen oder durch folgende Näherungslösungen ausdrücken. Im Grenzfall $h_P \gg d$ stimmt er mit dem durch (2.96) gegebenen Geometriefaktor der Struktur AP mit einem Defekt überein,

$$\hat{g} = 2g_{\text{APA}} = g_{\text{AP}} \approx 2d, \quad (6.16)$$

(Abbildung 6.39). Im Grenzfall $h_P \ll d$ und $a \gg d$ gilt nach (2.106) hingegen

$$\hat{g} = 2g_{\text{APA}} \approx 2\pi h_P (\ln(2a/d))^{-1}. \quad (6.17)$$

Wird der Partialdruck p im Volumen $V = h_P b^2$ außerhalb der Defektumgebungen, entsprechend der in Abbildung 6.37 dargestellten Konzentrationsverteilungen, zu beliebigen Zeitpunkten als im Wesentlichen ortsunabhängig betrachtet, so wird dessen zeitliche Entwicklung durch die Stoffmengenbilanz

$$h_P b^2 S_P \frac{dp}{dt} = -(J_0 + J_h) = \hat{g} D_P S_P (p_0 - 2p) \quad (6.18)$$

bestimmt, wobei J_0 und J_h die Gesamtflüsse durch den Defekt oder die vier Vierteldefekte bezeichnen, die sich an der Ober- bzw. Unterseite der Struktur am Rand des betrachteten Volumens befinden.

Wird die Gleichung für die Anfangsbedingung $p(0) = 0$ gelöst, so ergibt sich im Fall quasistationärer Permeation

$$J_h(t) = \hat{g} D_P S_P p(t) = g_{\text{APA}} D_P S_P p_0 \left(1 - \exp\left(-\frac{4g_{\text{APA}} D_P}{h_P b^2} t\right) \right). \quad (6.19)$$

Wie der Vergleich mit den numerisch berechneten Werten in den Abbildungen 6.34, 6.35, 6.36 und 6.38 (S. 237-244) zeigt, wird der zeitliche Verlauf des Flusses J_h im Geometrischen-Defekt-Modell durch die quasistationäre Näherung (violette gestrichelte Kurven) hinreichend gut beschrieben, wenn h_P/d und b/d hinreichend groß sind oder wenn dies für a/d gilt. Für kleine Werte t wird der Fluss durch die Näherung jedoch überschätzt, da der Permeationsvorgang in diesem Zeitraum durch die Bewegung der Diffusionsfront bestimmt wird und der Anstieg des Flusses im Vergleich zur quasistationären Näherung deshalb verzögert beginnt.

Für kleinere Verhältnisse h_P/d wird der Fluss im Fall nicht versetzter Defekte durch die Näherung hingegen unterschätzt, da der wesentliche Beitrag zum Fluss dann auf den Zylinder konzentriert ist, dessen Grundflächen die Defekte der beiden Schichten A bilden. Die Aus-

bildung des Konzentrationsprofils in diesem Bereich erfolgt dann jedoch schnell gegenüber dem zeitlichen Anstieg der Konzentration in größerem Abstand von den Defekten.

Durch Integration von J_h über die Zeit und Vergleich mit (2.65) ergibt sich schließlich die Verzögerungszeit der Struktur APA in der quasistationären Näherung

$$\vartheta = \frac{h_P b^2}{4g_{\text{APA}} D_P}. \quad (6.20)$$

Die Verzögerungszeit ist somit proportional zum Volumen $V = h_P b^2$, das einem Defekt zugeordnet ist, und umgekehrt proportional zum Geometriefaktor g_{APA} der Struktur APA.

Mit den Näherungen (6.16) und (6.17) für den Geometriefaktor $\hat{g} = 2g_{\text{APA}}$ ergibt sich

$$\vartheta \approx \frac{h_P b^2}{4dD_P} = \frac{h_P a^2}{2dD_P} \quad (6.21)$$

im Grenzfall $h_P \gg d$ und

$$\vartheta \approx \frac{b^2 \ln \frac{2a}{d}}{4\pi D_P} = \frac{a^2 \ln \frac{2a}{d}}{2\pi D_P} \quad (6.22)$$

im Grenzfall $h_P \ll d$ und $a \gg d$.

6.4.3.3 Folgerungen für die Anwendung

Wie bereits diskutiert wurde, lässt sich die stationäre Durchlässigkeit der Struktur APA mit gegeneinander versetzten Defekten durch Verringerung der Dicke der polymeren Zwischenschicht erst dann signifikant verringern, wenn diese Dicke kleiner als der Defektdurchmesser ist. Dieses Konzept zur Erzielung einer hohen Barrierewirkung ist wegen der dann nur geringen Planarisierungswirkung der Schicht, die zur Entkopplung der Defekte notwendig ist, jedoch nicht sinnvoll.

Die quasistationäre Näherung zeigt nun, dass die Verzögerungszeit im Fall ausreichend großer Polymerdicke proportional zu dieser Dicke ist. Somit sind die Tendenzen der Einflüsse der Polymerdicke auf die stationäre Barrierewirkung und die Verzögerungszeit zueinander entgegengesetzt.

Da die gesamte Barrierewirkung einer Struktur nicht nur durch die stationäre Permeationsrate, sondern auch durch das zeitliche Verhalten der Permeation bestimmt wird, sollte die Dicke der Polymerschicht stattdessen hinsichtlich einer guten technischen Umsetzbarkeit und der Erzielung einer defektfreien Oberflächenmorphologie ausgewählt werden. Eine weitere Verbesserung der Barrierewirkung ist dann möglich durch den Einsatz polymerer Materialien mit hoher intrinsischer Barrierewirkung sowie durch optimierte Beschichtungs-

prozesse, die zu defektarmen anorganischen Schichten mit möglichst undurchlässiger Matrix führen.

6.5 Permeation durch Strukturen alternierender Schichten

Die für die Strukturen AP und APA im Geometrischen-Defekt-Modell erzielten Ergebnisse werden nun auf Strukturen alternierender Schichten APAP...APA (Strukturtyp 11-15, 17 und 18 in Tabelle 1.1, S. 15) übertragen.

Die Anzahl der A- bzw. P-Schichten in der Struktur ist durch N_A bzw. $N_P = N_A - 1$, die Dicke jeder Schicht durch h_A bzw. h_P gegeben. Die Schichten A bestehen aus einer undurchlässigen Matrix und enthalten leere oder gefüllte kreisförmige Defekte mit Durchmesser d , die jeweils auf einem quadratischen Gitter positioniert sind (Defekttyp IIa und III in Tabelle 1.2, S. 19). Benachbarte Defekte aufeinanderfolgender Schichten A sollen gegeneinander um die Strecke $a = b/\sqrt{2}$ versetzt sein, wobei b den Abstand nächster Nachbarn innerhalb einer Schicht bezeichnet. Die durch einen Defekt der ersten Schicht A in die Struktur eindringende Substanz kann sich somit im gesamten, von den umgebenden Symmetrieebenen eingeschlossenen Volumen $V = h_P b^2$ jeder Schicht P ausbreiten; in Abbildung 4.3b, S. 116, die auch für Strukturen alternierender Schichten gilt, befindet sich dieses Volumen innerhalb des orangen Quadrats.

6.5.1 Stationäre Permeation

Zunächst wird die stationäre Permeation durch die Struktur alternierender Schichten mit leeren Defekten betrachtet. Nach *Greener et al.* [112] lässt sich die Struktur APAP...APA hierbei als Serienwiderstand betrachten, und der auf einen Defekt bezogene Permeationswiderstand g^{-1} ist somit durch

$$g^{-1} = N_P g_{APA}^{-1} \quad (6.23)$$

gegeben, wobei g_{APA} der Geometriefaktor einer Teilstruktur APA ist. Während die Struktur alternierender Schichten im Idealen-Laminat-Modell nach (2.72) eine Serienschaltung der einzelnen A- und P-Schichten ist, ist sie im Geometrischen-Defekt-Modell eine Serienschaltung der APA-Teilstrukturen.

Beweisen lässt sich die Beziehung (6.23) für Strukturen, für welche die Anzahl N_P eine Potenz von 2 ist. Da eine derartige Struktur symmetrisch zur mittleren Schicht A ist, folgt in Analogie zur Diskussion der Struktur APA mit nicht-versetzten Defekten in Abschnitt

4.4, S. 117 f.: Die Konzentration innerhalb der Defekte der mittleren Schicht A ist in jedem Punkt gleich dem Mittelwert der Randkonzentrationen $c_0 > 0$ und $c_h = 0$. Nun lässt sich die entsprechende Argumentation auf jede der Halbstrukturen anwenden, wobei dieser Mittelwert als neuer Randwert gewählt wird. Die Argumentation lässt sich fortsetzen, bis die Struktur APA erreicht wird. Aus dieser Überlegung folgt nun, dass die Lösungen der stationären Diffusionsgleichung in den einzelnen Schichten P voneinander entkoppelt sind und deshalb die Beziehung (6.23) gilt. Das Konzentrationsprofil einer Schicht P geht dabei aus dem Profil einer benachbarten Schicht P durch eine Spiegelung aufgrund der gegeneinander versetzten Defekte sowie die Addition einer Konstanten hervor, die der Differenz zwischen den mittleren stationären Konzentrationen in den beiden Schichten entspricht.

Die Beziehung (6.23) wird nun für zwei Grenzfälle ausgewertet. Gilt $h_P \gg d$, so lässt sich APA als Serienwiderstand von zwei Teilstrukturen AP betrachten und aus (2.96) folgt $g_{APA} = d$, unabhängig von h_P . Die Diskussion der numerischen Ergebnisse zeigt zudem, dass g_{APA} nahezu unabhängig vom horizontalen Defektabstand a ist. Für die Struktur alternierender Schichten ergibt sich somit

$$g^{-1} = \frac{N_P}{d}. \quad (6.24)$$

Im Grenzfall $h_P \ll d$ und $a \gg d$ gilt für g_{APA} hingegen (2.106). Daraus folgt

$$g^{-1} \approx \frac{N_P \ln \frac{2a}{d}}{\pi h_P}. \quad (6.25)$$

Aufgrund des im Grenzfall $h_P \ll d$ innerhalb der Schichten P ausgebildeten zweidimensionalen Konzentrationsprofils mit kreisförmigen Linien konstanter Konzentration in den Umgebungen der Defekte steigt der Permeationswiderstand der Struktur als Funktion des Defektabstandes a wesentlich langsamer als die Länge $N_P a$ des kürzesten Streckenzugs durch die Struktur. Dieser Streckenzug verläuft innerhalb der Schichten P zwischen den um die Strecke a gegeneinander versetzten Defekten der benachbarten Schichten A jeweils parallel zur Schichtoberfläche (Abbildung 2.13, S. 61); die Weglänge zwischen zwei P-Schichten durch den Defekt der dazwischenliegenden Schicht A wird dabei vernachlässigt.

Wird hingegen vereinfachend angenommen, dass die Diffusion durch die Struktur entlang des kürzesten Streckenzugs und somit effektiv eindimensional verläuft, so ist der Permeationswiderstand in Übereinstimmung mit [112] proportional zur gesamten Diffusionsweglänge $N_P a$ innerhalb der Struktur.

Im effektiv eindimensionalen Modell von *Graff et al.* [64] ist der Permeationswiderstand ebenfalls proportional zu N_P , aber weitgehend unabhängig vom Defektabstand a . Dieses Modell wurde aus dem Idealen-Laminat-Modell abgeleitet; die Permeation in den Schichten

P und A wird dabei jeweils durch deren effektive Schichtdicken sowie deren Diffusions- und Löslichkeitskoeffizienten charakterisiert. Offenbar wird die stationäre Permeation dabei durch die Schichten A dominiert.

Im Geometrischen-Defekt-Modell ist der Permeationswiderstand einer Struktur APA mit leeren Defekten in undurchlässigen Matrizes der Schichten A unabhängig von der Schichtdicke von A. Im Grenzfall $h_P \ll d$ ist der Permeationswiderstand nach (2.105) umgekehrt proportional zur Schichtdicke von P, während er im Grenzfall $h_P \gg d$ weitgehend unabhängig von der Schichtdicke ist. Der Permeationswiderstand einer Struktur alternierender Schichten, die sich als Serienschaltung von Teilstrukturen APA betrachten lässt, steigt deshalb im Geometrischen-Defekt-Modell bei vorgegebenen Gesamtdicken aller A- sowie aller P-Schichten in den genannten Grenzfällen quadratisch bzw. linear mit der Anzahl der Schichtpaare. Im Idealen-Laminat-Modell ist der Permeationswiderstand einer Mehrschichtstruktur bei vorgegebenen Gesamtdicken der beiden Schichttypen nach (2.72) dagegen unabhängig von der Aufteilung der Materialien auf Schichten beliebiger Anzahl.

Sind die Defekte beider Schichten A der Struktur APA mit dem Material der Schicht P gefüllt, so lässt sich entsprechend der für die Struktur AP diskutierten numerischen Ergebnisse (Abbildungen 6.10a und 6.10b, S. 198) annehmen, dass die stationäre Konzentration an der Grenzfläche zwischen der Schicht P und dem gefüllten Defektinneren einer Schicht A auch in der Struktur APA jeweils nahezu ortsunabhängig ist. Die Struktur lässt sich dann als Serienwiderstand der Schichten A mit gefüllten Defekten und der Struktur APA mit leeren Defekten auffassen. Wird diese Überlegung auf alle Teilstrukturen APA der Struktur alternierender Schichten übertragen, so ergibt sich dafür in Entsprechung zu (6.5) der Permeationswiderstand

$$g^{-1} \approx N_P g_{APA}^{-1} + (N_P + 1) g_{A(\text{gef})}^{-1}. \quad (6.26)$$

Dabei bezeichnen g_{APA} den Geometriefaktor einer Teilstruktur APA mit leeren Defekten und $g_{A(\text{gef})} = (\pi/4) d^2/h_A$ den Geometriefaktor eines gefüllten Defekts einer Schicht A.

Die Verallgemeinerung der Überlegungen auf komplexere Mehrschichtstrukturen, welche beispielsweise anorganische Schichten mit durchlässigen Matrizes oder Polymerschichten unterschiedlicher Dicke oder mit unterschiedlichen Materialparametern enthalten, erscheint naheliegend. Aufgrund der diskutierten numerischen Ergebnisse lässt sich deshalb in Übereinstimmung mit [64, 112, 237, 257] vermuten, dass der Permeationswiderstand von Mehrschichtstrukturen stets als Serienwiderstand der Grundstrukturen AP und A_1PA_2 mit leeren oder gefüllten Defekten in undurchlässigen oder durchlässigen Matrizes dargestellt werden kann.

6.5.2 Quasistationäre Permeation

Abschließend wird die instationäre Permeation durch die Struktur APAP...APA alternierender Schichten mit leeren Defekten betrachtet. Die Randpartialdrücke sind durch $p_0 > 0$ und $p_h = 0$ gegeben; der Anfangspartialdruck in der gesamten Struktur wird gleich Null gesetzt.

Dabei wird vorausgesetzt, dass h_P/d und b/d ausreichend groß sind oder dass dies für a/d gilt, so dass die Permeationskinetik sorptionsdominiert ist. Abgesehen von den unmittelbaren Defektumgebungen kann der Partialdruck p_k innerhalb der P-Schicht $k = 1, \dots, N_P$ dann als nahezu ortsunabhängig betrachtet werden. Die zeitliche Entwicklung der Partialdrücke und der Flüsse lässt sich deshalb in quasistationärer Näherung berechnen. Daraus lässt sich schließlich ein analytischer Ausdruck für die Verzögerungszeit alternierender Strukturen im Geometrischen-Defekt-Modell gewinnen.

Einem Defekt, der sich innerhalb einer A-Schicht k der Struktur alternierender Schichten befindet, lässt sich nun in Analogie zu Abschnitt 4.4, S. 116 ein Volumen $V = h_P b^2$ der benachbarten P-Schicht k zuordnen (Abbildung 6.40). Die Umgebung des Defekts¹³ in dieser P-Schicht wird dann durch einen Geometriefaktor \hat{g} charakterisiert.

Für $1 < k < N_A$ ist der Fluss J_{k-1} durch die Schicht A_k betragsmäßig gleich $|J_{k-1}| = (\hat{g}/2) D_P S_P \Delta p$, da die Substanz dabei durch die beiden Umgebungen permeiert, die der Defekt der Schicht A_k innerhalb der angrenzenden P-Schichten $k-1$ und k besitzt (Abbildung 6.40); der entsprechende Permeationswiderstand wird dabei als Serienwiderstand der beiden Umgebungen betrachtet. Mit Δp wird die Partialdruckdifferenz zwischen den Oberflächen einer A-Schicht bezeichnet. Da sich der Permeationswiderstand einer Teilstruktur $A_k P_k A_{k+1}$ zudem als Serienschaltung der Umgebungen betrachten lässt, welche die Defekte dieser beiden A-Schichten in der Schicht P_k besitzen, ergibt sich mit dem Geometriefaktor $g_{APA} = \hat{g}/2$ dieser Teilstruktur schließlich $|J_{k-1}| = g_{APA} D_P S_P \Delta p$.

Für $k = 1$ grenzt die A-Schicht im Gegensatz zur Abbildung 6.40, die eine Struktur PAPA...PAP darstellt, an den Außenbereich mit Randpartialdruck $p_0 > 0$. Der Fluss J_0 durch die Schicht A_1 vom Außenbereich in die P_1 -Schicht ist deshalb betragsmäßig gleich $|J_0| = \hat{g} D_P S_P \Delta p = 2g_{APA} D_P S_P \Delta p$. Analog dazu lässt sich der Fluss J_h durch die Schicht A_{N_A} betrachten.

In Analogie zur Diskussion der Struktur APA in Abschnitt 6.4.3.2, S. 245 ff. lassen sich für die einzelnen Teilstrukturen $A_k P_k A_{k+1}$ Stoffmengenbilanzen aufstellen: Die zeitliche Änderung des Partialdrucks in der Schicht P_k wird bestimmt durch den Fluss J_{k-1} der

¹³Mit der Umgebung eines Defekts wird stets derjenige Bereich der Schicht P oder des dem Defekt zugeordneten Volumens bezeichnet, in dem der Konzentrationsgradient signifikant größer als Null ist.

Substanz durch einen Defekt der Schicht A_k in das diesem Defekt zugeordnete Volumen $V = h_P b^2$ der Schicht P_k sowie durch den Gesamtfluss J_k aus dem Volumen durch den Defekt (im Fall nicht-versetzter Defekte) oder die vier Vierteldefekte (im Fall versetzter Defekte) der Schicht A_{k+1} (Abbildung 6.40).

Werden nun dimensionslose Größen für die Zeit und die Partialdrücke definiert, $\tilde{t} = tg_{\text{APA}}D_P / (h_P b^2)$ bzw. $\tilde{p}_k(\tilde{t}) = \tilde{p}_k(tg_{\text{APA}}D_P / (h_P b^2)) = p_k(t) / p_0$, so ergibt sich das Differentialgleichungssystem

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial \tilde{p}_1}{\partial \tilde{t}} \\ \vdots \\ \frac{\partial \tilde{p}_{N_P}}{\partial \tilde{t}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -3 & 1 & & & \\ 1 & -2 & 1 & & \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & 1 & -2 & 1 \\ & & & 1 & -3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \tilde{p}_1 \\ \vdots \\ \tilde{p}_{N_P} \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 2 \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \end{pmatrix} \quad (6.27)$$

in Analogie zur Herleitung des entsprechenden Systems (5.45) im Idealen-Laminat-Modell.

Nachdem h_P ; D_P ; b und g_{APA} im Differentialgleichungssystem (6.27) nicht explizit auftreten, ist dessen Lösung $\tilde{p}_1(\tilde{t}), \dots, \tilde{p}_{N_P}(\tilde{t})$ von diesen Größen unabhängig. Aus der Definition der normierten Größen folgt nun mit dem beim Idealen-Laminat-Modell beschriebenen Skalierungsargument (S. 171): Für die Zeit, die dem Übergang in den stationären Zustand entspricht, bzw. für die Verzögerungszeit ϑ gilt die für die Struktur APA in (6.20) bereits beobachtete Proportionalität

$$\vartheta \propto \frac{h_P b^2}{g_{\text{APA}} D_P} = \frac{V}{g_{\text{APA}} D_P}. \quad (6.28)$$

Im Gegensatz zu (5.45) enthält die im Differentialgleichungssystem (6.27) auftretende Matrix jedoch unterschiedliche Elemente auf der Hauptdiagonalen: In der ersten und letzten Zeile befindet sich dort -3 , in den anderen Zeilen hingegen -2 . Um die für das Ideale-Laminat-Modell entwickelte Theorie hierauf anwenden zu können, wird zur betrachteten Struktur APAP...APA auf beiden Seiten jeweils eine weitere Schicht P hinzugefügt. Mit N_P wird jedoch weiterhin die Anzahl derjenigen Schichten P bezeichnet, die sich beidseitig im Kontakt mit Schichten A befinden; entsprechend sind $\tilde{p}_1, \dots, \tilde{p}_{N_P}$ die Partialdrücke in diesen Schichten P (Abbildung 6.40).

In der so modifizierten Struktur befindet sich nun jede Schicht A_k mit $1 \leq k \leq N_A$ zwischen jeweils zwei P-Schichten. Für den Fluss J_{k-1} durch jede Schicht A_k ergibt sich somit der gleiche Ausdruck $|J_{k-1}| = g_{\text{APA}} D_P S_P \Delta p$. Die Stoffmengenbilanz führt dann zu einem Differentialgleichungssystem, das mit (5.45) übereinstimmt.

Die in Abschnitt 5.3.2, S. 170 ff. erhaltenen Ergebnisse für die zeitabhängige Flussdichte und die Verzögerungszeit für Strukturen alternierender Schichten im Idealen-Laminat-Modell lassen sich deshalb unmittelbar auf die entsprechenden Strukturen im Geometrischen-Defekt-Modell übertragen.

Aus der für beliebige Anzahlen N_P angenommenen, jedoch nur für $N_P \leq 3$ bewiesenen Beziehung (5.63) für die Verzögerungszeit im Idealen-Laminat-Modell im quasistationären Fall erhält man so für die Struktur im Geometrischen-Defekt-Modell die Verzögerungszeit¹⁴

$$\vartheta = \frac{N_P (N_P + 2) h_P b^2}{6 g_{APA} D_P}, \quad (6.29)$$

wobei die Beziehung (5.43) für das Ideale-Laminat-Modell durch $\tilde{t} = t g_{APA} D_P / (h_P b^2)$ ersetzt wurde.

Im Grenzfall $N_P \gg 1$ ist der Einfluss der beiden zusätzlichen Schichten P vernachlässigbar. Entsprechend der Herleitung von (5.59) lässt sich die rechte Seite des Differentialgleichungssystems interpretieren als die mit h_P^2 multiplizierte, diskretisierte zweite partielle Ableitung des normierten Partialdrucks $\frac{\partial^2 \tilde{p}}{\partial x^2}$ bezüglich der Koordinatenrichtung, die senkrecht zu den Schichtoberflächen gerichtet ist. Aus der Definition von \tilde{t} folgt nun, dass der von t und x abhängige Partialdruck der eindimensionalen Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{g_{APA} D_P h_P}{b^2} \frac{\partial^2 p}{\partial x^2} \quad (6.30)$$

genügt, wobei der effektive Diffusionskoeffizient gegeben ist durch

$$D_{\text{eff}} = \frac{g_{APA} D_P h_P}{b^2}. \quad (6.31)$$

Der Transport der Substanz in der Struktur lässt sich somit im quasistationären Fall effektiv als Diffusion senkrecht zu den Schichtoberflächen interpretieren.

Für die Struktur mit der Gesamtlänge $N_P h_P$ unter Vernachlässigung der bedeutungslosen Schichtdicken der A-Schichten ergibt sich der stationäre Fluss

$$J = \frac{D_{\text{eff}} S_P b^2 \Delta p}{N_P h_P} = \frac{g_{APA} D_P S_P \Delta p}{N_P} \quad (6.32)$$

¹⁴Für $N_P = 1$ besitzt die modifizierte Struktur einen um den Faktor 2 kleineren Geometriefaktor als die Struktur APA und somit eine um diesen Faktor größere Verzögerungszeit im Vergleich zu (6.20).

durch die Defekte, die sich innerhalb der Fläche b^2 befinden, wobei Δp die Partialdruckdifferenz zwischen den Randflächen der Struktur bezeichnet. In Übereinstimmung mit (6.23) folgt daraus für den gesamten Geometriefaktor dieser Defekte $g = g_{\text{APA}}/N_{\text{P}}$.

In Übereinstimmung mit (6.29) ist die Verzögerungszeit der Struktur alternierender Schichten für $N_{\text{P}} \gg 1$ in quasistationärer Näherung schließlich gegeben durch

$$\vartheta \approx \frac{(N_{\text{P}}h_{\text{P}})^2}{6D_{\text{eff}}} = \frac{N_{\text{P}}^2b^2h_{\text{P}}}{6g_{\text{APA}}D_{\text{P}}} = \frac{N_{\text{P}}^2a^2h_{\text{P}}}{3g_{\text{APA}}D_{\text{P}}}, \quad (6.33)$$

wobei die gegenseitige Versetzung $a = b/\sqrt{2}$ der benachbarten Defekte aufeinanderfolgender Schichten eingesetzt wurde.

Im Grenzfall $h_{\text{P}} \gg d$ ergibt sich daraus mit $g_{\text{APA}} \approx d$

$$\vartheta \approx \frac{N_{\text{P}}^2a^2h_{\text{P}}}{3dD_{\text{P}}}. \quad (6.34)$$

Im Grenzfall $h_{\text{P}} \ll d$ ist die Verzögerungszeit hingegen unabhängig von h_{P} aufgrund der zweidimensionalen Diffusion in Ebenen parallel zu den Schichtoberflächen. Gilt zusätzlich $a \gg d$, so ist sie nach (2.106) gegeben durch

$$\vartheta \approx \frac{N_{\text{P}}^2a^2 \ln \frac{2a}{d}}{3\pi D_{\text{P}}}. \quad (6.35)$$

Vernachlässigt man den nur langsam mit a steigenden Faktor $\ln(2a/d)$, so ist die Verzögerungszeit auch im Grenzfall $h_{\text{P}} \ll d$ näherungsweise proportional zu $(N_{\text{P}}a)^2$. Die gleiche Abhängigkeit von N_{P} und a ergibt sich unter der Voraussetzung, dass der Stofffluss innerhalb der Schichten P zwischen den um die Strecke a gegeneinander versetzten Defekten der benachbarten Schichten A im Wesentlichen parallel zur Schichtoberfläche gerichtet ist und die Diffusion durch die Struktur deshalb effektiv eindimensional verläuft (Abbildung 2.13, S. 61): Die Permeation ist dann diffusionsdominiert und die Verzögerungszeit proportional zum Quadrat der gesamten Diffusionsweglänge $N_{\text{P}}a$ innerhalb der Struktur. Nach (2.77) gilt somit $\vartheta = (N_{\text{P}}a)^2 / (6D_{\text{P}})$.

Von *Graff et al.* [64] wurde die Diffusion innerhalb der Schichten P zwischen den Defekten der benachbarten Schichten A ebenfalls als effektiv eindimensional modelliert. Zusätzlich wurde dabei jedoch die Diffusion innerhalb der A-Schichten betrachtet, wobei den A- und P-Schichten dazu unterschiedliche Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten zugeordnet wurden. Die so für Strukturen alternierender Schichten berechneten Verzögerungszeiten sind nicht zu $(N_{\text{P}}a)^2$, sondern zu N_{P}^2a proportional. Wird der Defektabstand a bezüglich der Diffusion als

effektive Dicke $h_{P,\text{eff}}$ einer Schicht P interpretiert, so ergibt sich die entsprechende Proportionalität $\vartheta \propto N_P^2 h_{P,\text{eff}}$, wie sie in der Beziehung (5.63) für das Ideale-Laminat-Modell unter der Voraussetzung $N_P \gg 1$ enthalten ist. Da diese Beziehung unter der Annahme sorptionsdominierter Permeation hergeleitet wurde, zeigt der Vergleich aufgrund der Diskussion in Abschnitt 5.2.2, S. 162, dass auch der von *Graff et al.* betrachtete Permeationsvorgang sorptionsdominiert ist.

Abschließend wird angenommen, dass die Materialien A und P bei konstanten Gesamtdicken H_A und H_P in Strukturen alternierender Schichten jeweils auf eine wachsende Schichtanzahl $N_A \approx N_P$ mit entsprechend abnehmenden Schichtdicken $h_A = H_A/N_A$ bzw. $h_P = H_P/N_P$ aufgeteilt werden.

Im Idealen-Laminat-Modell konvergiert die Verzögerungszeit der Struktur für $N_P \rightarrow \infty$ nach (5.63) dabei gegen einen Grenzwert $\vartheta \propto N_P^2 h_A h_P = H_A H_P$. Wie bereits diskutiert wurde, besitzt die Struktur APA die maximale Verzögerungszeit unter allen denjenigen Strukturen, die sich daraus durch Umverteilung der Schichtmaterialien theoretisch erzeugen lassen.

Im Geometrischen-Defekt-Modell gilt für die Verzögerungszeit unter der Voraussetzung, dass $N_A \approx N_P \gg 1$ ist und $H_P = N_P h_P$ konstant ist, nach (6.34) und (6.35) hingegen $\vartheta \propto N_P^2 h_P = N_P H_P$ im Grenzfall $h_P \gg d$ bzw. $\vartheta \propto N_P^2$ im Grenzfall $h_P \ll d$. Durch Aufteilung der Schichtmaterialien auf eine wachsende Anzahl von Schichten lässt sich die Verzögerungszeit somit theoretisch beliebig verlängern. Im Geometrischen-Defekt-Modell erhält man mit Strukturen mehrerer alternierender Schichten deshalb in der Regel deutlich längere Verzögerungszeiten als für die Struktur APA mit entsprechenden Gesamtdicken. Der Unterschied zum Idealen-Laminat-Modell liegt einerseits darin, dass die Durchlässigkeit anorganischer Schichten im Geometrischen-Defekt-Modell mit leeren Defekten in undurchlässigen Matrizes unabhängig von der Schichtdicke ist. Andererseits ist der stationäre Permeationswiderstand der Grundstruktur APA im Geometrischen-Defekt-Modell im Grenzfall $h_P \ll d$ proportional zu h_P^{-1} und im Grenzfall $h_P \gg d$ unabhängig von h_P , während der additive Beitrag der Schicht P zum stationären Permeationswiderstand im Idealen-Laminat-Modell proportional zu h_P ist.

Die Übertragung der quasistationären Näherung auf Strukturen alternierender Schichten mit gefüllten Defekten in undurchlässigen Matrizes erscheint naheliegend: In den Stoffmenbilanzen für die Teilstrukturen APA wird dazu der im Fall leerer Defekte durch g_{APA} gegebene Geometriefaktor des in Abbildung 6.40, S. 252 dargestellten Bereichs durch den entsprechenden Geometriefaktor für den Fall gefüllter Defekte ersetzt. Zur Berechnung dieses Geometriefaktors wird der Bereich in Analogie zu (6.5) als Serienschaltung der Permea-

tionswiderstände betrachtet, die der Defektfüllung bzw. dem Bereich mit leeren Defekten entsprechen.

6.5.3 Folgerungen für die Anwendung

Insgesamt zeigt die Diskussion zum Geometrischen-Defekt-Modell, dass Strukturen, die aus einer Vielzahl anorganischer und polymerer Schichten bestehen, das größte Potential zur Erzielung einer hohen Barrierewirkung besitzen. Durch eine große Schichtanzahl lässt sich einerseits eine niedrige stationäre Durchlässigkeit, andererseits eine lange Verzögerungszeit erreichen. Da die Dicke der polymeren Schichten entgegengesetzte Tendenzen bezüglich der stationären Barrierewirkung und der Verzögerungszeit besitzt, sollte sie hinsichtlich einer optimalen Schichtqualität ausgewählt werden. Eine defektarme Schicht und somit ein großer Defektabstand sind jedoch allgemein notwendige Voraussetzungen für die Erzielung einer niedrigen Durchlässigkeit und einer langen Verzögerungszeit der Barrierestruktur.

Die dargestellten theoretischen Ergebnisse gelten unter der Voraussetzung, dass die Defekte jeder Schicht A ein quadratisches Gitter bilden; in realen anorganischen Schichten sind die Defekte hingegen statistisch verteilt. Eine Übertragung der für die stationäre und instationäre Permeation durch Strukturen alternierender Schichten erzielten Ergebnisse auf den Fall statistisch verteilter Defekte ist dann möglich, wenn der seitliche Defektabstand a in (2.105) näherungsweise durch einen geeigneten mittleren Abstand benachbarter Defekte und das einem Defekt zugeordnete Volumen $V = h_P b^2$ in (6.20) und (6.33) durch ein mittleres Volumen ersetzt werden können. Derartige Fragestellungen wurden in der Arbeit jedoch nicht untersucht.

7 Schlussfolgerungen

7.1 Überblick über die theoretischen Ergebnisse

In den vorhergehenden Kapiteln wurde die stationäre und instationäre Permeation von Substanzen durch Mehrschichtstrukturen im Idealen-Laminat-Modell und im Geometrischen-Defekt-Modell systematisch untersucht. Die Strukturen wurden dazu aus Schichten zweier Typen A und P aufgebaut: Die Schichten P wurden dabei als homogene Materialien definiert; die Schichten A wurden im Idealen-Laminat-Modell ebenfalls als homogen betrachtet, während sie im Geometrischen-Defekt-Modell als undurchlässige oder durchlässige Matrix mit darin enthaltenen Defekten modelliert wurden. Es wurde vorausgesetzt, dass Sorption und Diffusion in der durchlässigen Matrix von A sowie im Material P jeweils durch das Henry'sche und das Fick'sche Gesetz mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten beschrieben werden.

Der Schwerpunkt der theoretischen Untersuchungen lag auf den Grundstrukturen AP und APA sowie den daraus aufgebauten Strukturen alternierender Schichten. Die Struktur AP dient als Modell für anorganische Schichten, die auf einem Polymersubstrat aufgetragen sind oder mit einer Polymerschicht kombiniert werden (Strukturtyp 1 und 2 in Tabelle 1.1, S. 15). Mehrschichtbarrierefolien enthalten typischerweise die Struktur APA (Strukturtyp 3-8) oder Strukturen alternierender Schichten (Strukturtyp 11-15) auf einem Polymersubstrat. Die genannten Strukturen sind auch in Verbundfolien zu finden, die aus unterschiedlichen Polymeren aufgebaut sind (Strukturtyp 9, 17 und 18).

Zunächst wird ein Überblick über die Ergebnisse zur stationären Permeation im Geometrischen-Defekt-Modell gegeben, anschließend über die numerischen Ergebnisse zur instationären Permeation im Idealen-Laminat-Modell und im Geometrischen-Defekt-Modell. Aufgrund der dabei gewonnenen Erkenntnisse wurde die quasistationäre Näherung entwickelt, mit der sich die zeitabhängige Permeation durch Strukturen alternierender Schichten analytisch berechnen lässt. Die daraus abgeleiteten Verzögerungszeiten der Permeation wurden mit den Ergebnissen der theoretischen Diskussion der Verzögerungszeit von Mehrschicht-

strukturen im Idealen-Laminat-Modell verglichen. Im Idealen-Laminat-Modell wurde zudem die instationäre Permeation durch Strukturen mit reaktiven Schichten betrachtet.

Das Problem der stationären Permeation durch Mehrschichtstrukturen im Idealen-Laminat-Modell ist vollständig gelöst: Der Permeationswiderstand einer Struktur lässt sich als Serienwiderstand der einzelnen Schichten der Struktur betrachten. Im Geometrischen-Defekt-Modell ergibt sich für die Strukturen AP und APA hingegen ein unterschiedliches, jeweils typisches Verhalten bezüglich der stationären Permeation.

Im Geometrischen-Defekt-Modell ist der stationäre Fluss durch einen leeren kreisförmigen Defekt (Defektyp IIa in Tabelle 1.2, S. 19) oder einen Riss mit hohem Aspektverhältnis (Defektyp IIc) innerhalb einer undurchlässigen Matrix A der Struktur AP proportional zur Defekt- oder Rissfläche und umgekehrt proportional zur Dicke h_P der Schicht P, falls die Schichtdicke klein gegen den Defektdurchmesser d bzw. die Rissbreite w ist. Für eine im Vergleich dazu große Schichtdicke ist der Fluss hingegen nahezu proportional zu d bzw. zur Risslänge und nur schwach von h_P und w abhängig (Abbildungen 6.3, S. 188 und 6.8, S. 195).

Unter Nutzung grundlegender Eigenschaften harmonischer Funktionen wurde mathematisch bewiesen, dass der Fluss durch einen Defekt bei Anwesenheit weiterer Defekte stets kleiner ist als in dem Fall, in dem der betrachtete Defekt der einzige in der Schicht A vorhandene Defekt ist. Die Simulationen zeigen jedoch, dass eine derartige Wechselwirkung zwischen Defekten oder Rissen vernachlässigbar ist, wenn ihr gegenseitiger Abstand groß gegenüber dem Defektdurchmesser bzw. der Rissbreite sowie der Schichtdicke ist.

Sind die Defekte der Schicht A mit dem Material der Schicht P gefüllt (Defektyp III), so lässt sich die Struktur AP als Serienwiderstand derjenigen Permeationswiderstände darstellen, welche der Schicht A mit gefülltem Defekt bzw. der Struktur AP mit leerem Defekt entsprechen (Abbildung 6.9, S. 197). Ist die Matrix der Schicht A durchlässig, so addieren sich die stationären Flüsse durch die leeren oder gefüllten Defekte und durch die Matrix näherungsweise zum Gesamtfluss (Defektyp IV und V, Abbildungen 6.12 und 6.15, S. 201 und 206).

Der stationäre Fluss durch leere, kreisförmige und gegeneinander versetzte Defekte innerhalb undurchlässiger Matrizes A der Struktur APA ist proportional zur Dicke der Schicht P, falls die Schichtdicke klein gegen den Defektdurchmesser ist (Abbildung 6.17, S. 210); eine Vergrößerung des seitlichen Defektabstands führt dabei zu einer Verringerung des Flusses (Abbildung 6.19, S. 213). Der dadurch nahegelegte Ansatz zur Erzielung einer hohen Barrierewirkung ist aber dazu gegenläufig, dass zur Entkopplung der Defekte anorganischer Schichten in realen Barrierestrukturen eine Mindestschichtdicke der dazwischenliegenden Po-

lymerschicht erforderlich ist. Wie nachfolgend diskutiert wird, ist es im Hinblick auf das zeitliche Verhalten der Permeation sinnvoller, eine im Vergleich zum Defektdurchmesser große Schichtdicke zu wählen: Die Struktur APA lässt sich dann bezüglich stationärer Permeation als Serienwiderstand der beiden Teilstrukturen AP und PA betrachten. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich für die Struktur APA auch dann, wenn die Schichten A gegeneinander versetzte, zueinander parallele Risse enthalten.

Strukturen alternierender Schichten APAP . . . APA lassen sich bezüglich stationärer Permeation im Idealen-Laminat-Modell als Serienschaltung der einzelnen Schichten, im Geometrischen-Defekt-Modell als Serienschaltung der APA-Teilstrukturen betrachten. In beiden Modellen ist der Permeationswiderstand der Struktur deshalb proportional zur Anzahl der Schichten. Vorausgesetzt wurde für die Diskussion des Geometrischen-Defekt-Modells, dass die Schichten A leere Defekte in undurchlässigen Matrices enthalten und alle Schichten eines Typs jeweils durch die gleichen Parameter charakterisiert werden; eine Verallgemeinerung auf komplexere Strukturen erscheint jedoch naheliegend. Im Fall gefüllter Defekte lassen sich die Struktur APA sowie Strukturen alternierender Schichten bezüglich stationärer Permeation als Serienschaltung der Schichten A mit gefüllten Defekten und der Teilstrukturen APA mit leeren Defekten auffassen.

Im Idealen-Laminat-Modell ist der Permeationswiderstand einer Mehrschichtstruktur bei vorgegebenen Gesamtdicken aller A- bzw. aller P-Schichten unabhängig von der Aufteilung der Materialien auf Schichten beliebiger Anzahl. Dagegen steigt der Permeationswiderstand einer Struktur alternierender Schichten im Geometrischen-Defekt-Modell bei vorgegebenen Gesamtdicken in den Grenzfällen $h_P \ll d$ und $h_P \gg d$ quadratisch bzw. linear mit der Anzahl der Schichtpaare.

Systematisch untersucht wurde im Idealen-Laminat-Modell und im Geometrischen-Defekt-Modell zudem die instationäre Permeation durch Mehrschichtstrukturen.

Die Permeationskinetik der Struktur AP wird im Idealen-Laminat-Modell durch die Bewegung der Diffusionsfront innerhalb der Schicht A bestimmt (Abbildung 5.12b, S. 153), falls der Diffusionskoeffizient der Schicht P groß gegen denjenigen der Schicht A ist; der Permeationsvorgang wird dann als diffusionsdominiert bezeichnet. Die Zeit für den Übergang in den stationären Zustand nimmt dann in etwa quadratisch mit der Schichtdicke von A zu und ist umgekehrt proportional zum Diffusionskoeffizienten dieser Schicht. Der Einfluss der Löslichkeitskoeffizienten auf das zeitliche Verhalten ist in diesem Fall vernachlässigbar (Abbildung 5.11, S. 151).

Im Geometrischen-Defekt-Modell ergibt sich für die Struktur AP mit leeren Defekten innerhalb einer undurchlässigen Matrix von A ebenfalls ein diffusionsdominiertes zeitliches

Permeationsverhalten. Die Permeationskinetik wird hier durch die Bewegung der Diffusionsfront innerhalb der Schicht P bestimmt (Abbildung 6.30, S. 229). Die Zeit für den Übergang in den stationären Zustand nimmt dabei in etwa quadratisch mit der Schichtdicke der P-Schicht zu (Abbildung 6.28, S. 227). Im Fall einer durchlässigen Matrix addieren sich die zeitabhängigen Flüsse durch die Defekte und durch die Matrix näherungsweise zum Gesamtfluss (Abbildungen 6.33a und 6.33b, S. 234).

Für die Struktur APA ist hingegen eine sorptionsdominierte Permeationskinetik typisch; der Permeationsvorgang lässt sich dabei vereinfacht als Stoffaustausch betrachten, welcher zwischen der Schicht P und den Außenbereichen der Struktur durch die beiden Schichten A erfolgt und zu einem zeitlichen Anstieg der Konzentration innerhalb von P führt (Abbildungen 5.15a, S. 160 und 6.37, S. 242). Im Idealen-Laminat-Modell wird dabei vorausgesetzt, dass der Löslichkeitskoeffizient S_P und die Durchlässigkeit der Schicht P groß gegenüber den entsprechenden Werten von A sind; im Geometrischen-Defekt-Modell mit leeren Defekten innerhalb undurchlässiger Matrizes ergibt sich eine sorptionsdominierte Permeationskinetik, wenn die Dicke h_P der Schicht P und der Defektabstand groß im Vergleich zum Defektdurchmesser d sind oder wenn dies für den seitlichen Defektabstand a gilt. Die Zeit für den Übergang in den stationären Zustand ist dann jeweils in etwa proportional zum Permeationswiderstand einer Schicht A sowie zur Stoffmenge der permeierenden Substanz, die in der Schicht P im stationären Zustand enthalten ist. Im Idealen-Laminat-Modell ist dieser Zeitraum somit proportional zu $h_A h_P (S_P/S_A)/D_A$ (Abbildung 5.14, S. 158). Im Geometrischen-Defekt-Modell ist dieser Zeitraum unter der Voraussetzung $h_P \gg d$ proportional zu $h_P a^2/(dD_P)$ (Abbildungen 6.34, S. 237 und 6.35, S. 239 für den Fall nicht-versetzter Defekte); unter der Voraussetzung $h_P \ll d$ ist der Zeitraum dagegen proportional zu a^2/D_P und weitgehend unabhängig von h_P und d (Abbildungen 6.36, S. 241 und 6.38, S. 244).

Im sorptionsdominierten Fall wurde die instationäre Permeation durch die Struktur APA mit der quasistationären Näherung beschrieben: Dazu wurde für die Schicht P eine Stoffmengenbilanz aufgestellt und dabei angenommen, dass die Permeation durch die beiden A-Schichten stets als stationär betrachtet werden kann, wobei sich die Konzentration in der Schicht P jedoch zeitlich verändert. Sowohl im Idealen-Laminat- als auch im Geometrischen-Defekt-Modell ergibt sich eine gute Übereinstimmung zwischen der Näherung und dem numerisch berechneten zeitlichen Verlauf der Permeationsrate unter den Voraussetzungen sorptionsdominierter Permeation.

Aufgrund des beschriebenen Mechanismus der sorptionsdominierten Permeation lässt sich annehmen, dass ein entsprechendes Verhalten unter den genannten Voraussetzungen auch in allgemeineren, aus A- und P-Schichten aufgebauten Strukturen auftritt, falls einige der

P-Schichten in der Struktur beidseitig von A-Schichten begrenzt werden. Die Annäherung an den Zustand stationärer Permeation wird dann durch den zeitlichen Anstieg der Konzentrationen in diesen P-Schichten bestimmt. Entsprechend sollte die quasistationäre Näherung auch auf derartige Strukturen mit sorptionsdominierter Permeation anwendbar sein. Dadurch ist es dann möglich, den zeitlichen Verlauf von Konzentrationen und Stoffflüssen sowie den Einfluss von geometrischen und Materialparametern im Idealen-Laminat- und im Geometrischen-Defekt-Modell näherungsweise analytisch zu berechnen.

Angewendet wurde die quasistationäre Näherung auf Strukturen alternierender Schichten APAP...APA im Idealen-Laminat-Modell bzw. PAPA...PAP im Geometrischen-Defekt-Modell mit leeren Defekten innerhalb undurchlässiger Matrices. Die Anwendung der Näherung auf komplexere Strukturen wie Lamine erscheint naheliegend. Aus der mit der quasistationären Näherung bestimmten analytischen Lösung wurde schließlich die Verzögerungszeit der Permeation durch Strukturen alternierender Schichten abgeleitet.

Abgesehen von konstanten Faktoren ergeben sich aus der quasistationären Näherung für die Zeiträume zum Übergang in den stationären Zustand sowie für die Verzögerungszeiten von Strukturen alternierender Schichten die gleichen Abhängigkeiten von Schichtdicken und Materialparametern wie für die Struktur APA im Idealen-Laminat- oder Geometrischen-Defekt-Modell. Zudem steigt die Verzögerungszeit in beiden Modellen bereits ab einer geringen Anzahl von Schichtpaaren AP in etwa quadratisch mit der Anzahl dieser Schichtpaare an. Es lässt sich annehmen, dass der Zeitraum zum Übergang in den stationären Zustand das gleiche Verhalten zeigt, da die Verzögerungszeit zumindest für die Strukturen AP und APA im Idealen-Laminat-Modell als Maß für diesen Zeitraum betrachtet werden kann.

Durch Anwendung kombinatorischer Überlegungen wurde die in der Literatur angegebene allgemeine Beziehung für die Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen im Idealen-Laminat-Modell auf Strukturen spezialisiert, welche aus nur zwei Schichttypen A und P aufgebaut sind. Im Grenzfall $S_P \gg S_A$ ergeben sich daraus für Strukturen alternierender Schichten die gleichen Abhängigkeiten wie aus der quasistationären Näherung. Insbesondere ist die Verzögerungszeit unter dieser Bedingung proportional zum Verhältnis zwischen den Löslichkeitskoeffizienten der Materialien P und A (Abbildung 5.5, S. 139).

Mathematisch wurde gezeigt, dass die Struktur APA im Idealen-Laminat-Modell die längste Verzögerungszeit unter allen theoretisch möglichen Strukturen mit beliebiger Schichtanzahl und -reihenfolge, aber vorgegebenen Gesamtdicken aller A- sowie aller P-Schichten besitzt. Für Strukturen alternierender Schichten wurde dieses Ergebnis durch die quasistationäre Näherung bestätigt (Abbildung 5.20, S. 176).

Auf das Geometrische-Defekt-Modell lässt sich diese Aussage jedoch nicht übertragen, da die Verzögerungszeit von Strukturen alternierender Schichten dabei im Grenzfall $h_P \ll d$ unabhängig von h_P und im Grenzfall $h_P \gg d$ proportional zu h_P ist; die Dicke der A-Schichten hat im betrachteten Modell leerer Defekte innerhalb undurchlässiger Matrizes keinen Einfluss. Im Gegensatz zum Idealen-Laminat-Modell steigt deshalb die Verzögerungszeit im Geometrischen-Defekt-Modell bei Aufteilung der Schichtmaterialien auf eine wachsende Anzahl von Schichtpaaren AP ab einer ausreichend hohen Anzahl nahezu quadratisch bzw. linear mit der Anzahl an.

Durch die Integration reaktiver Materialien in Mehrschichtstrukturen lässt sich deren Barrierewirkung deutlich verbessern: Dies wurde im Idealen-Laminat-Modell am Beispiel von Strukturen bestätigt, die aus zwei Schichttypen A und P aufgebaut sind; das Material P bindet dabei die permeierende Substanz in einer chemischen Reaktion erster Ordnung irreversibel und besitzt für die Substanz eine theoretisch unbegrenzte Kapazität. Die numerischen Simulationen zeigen, dass die instationäre und stationäre Permeationsrate durch die Reaktion in der Schicht P besonders dann signifikant verringert wird, wenn sich die Schicht P zwischen zwei Schichten A befindet, wie dies in der Struktur APA der Fall ist (Abbildung 5.21, S. 179).

Die dargestellten Ergebnisse gelten unter der Annahme, dass Sorption und Diffusion der permeierenden Substanz in der Schicht P sowie in der Matrix von A durch das Henry'sche und das Fick'sche Gesetz mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten beschrieben werden. Wie weit sich die Ergebnisse auf Materialien mit nichtlinearen Sorptionsisothermen oder Nicht-Fick'scher Diffusion übertragen lassen, wurde in der Arbeit nicht untersucht. Die folgenden Überlegungen zeigen jedoch, dass unter derartigen Voraussetzungen qualitativ und quantitativ davon abweichende Ergebnisse zu erwarten sind.

Enthält eine Mehrschichtstruktur eine Schicht mit konzentrationsabhängigem Diffusionskoeffizienten, so kann die Durchlässigkeit der Struktur, im Gegensatz zum Fall konzentrationsunabhängiger Diffusionskoeffizienten, nach Abschnitt 2.8.5, S. 87 f. von der Reihenfolge der Schichten abhängen. Eine entsprechendes Verhalten ist für Strukturen zu erwarten, welche Schichten mit nichtlinearen Sorptionsisothermen und somit konzentrationsabhängigen Löslichkeitskoeffizienten enthalten: Nach (2.24) lässt sich die Diffusion in derartigen Materialien durch einen effektiven konzentrationsabhängigen Diffusionskoeffizienten charakterisieren. Die Durchlässigkeiten und Verzögerungszeiten der aus derartigen Schichten aufgebauten Mehrschichtstrukturen hängen dann in komplexer Weise von der Reihenfolge der Schichten und von deren geometrischen und Materialparametern ab.

Nimmt beispielsweise der Löslichkeitskoeffizient $S_{\hat{P}}$ eines Materials \hat{P} mit steigendem Partialdruck zu, so folgt aus dem Partialdruckgefälle in einer Struktur $A\hat{P}$ im Fall stationärer Permeation: Der Löslichkeitskoeffizient innerhalb der Schicht \hat{P} ist in der Nähe der Grenzfläche mit der Schicht A höher als an der Oberfläche von \hat{P} , an welcher der Partialdruck $p_h = 0$ vorgegeben ist. Unter der Voraussetzung, dass stets $S_{\hat{P}} > S_A$ gilt, lässt sich die Struktur $A\hat{P}$ dann vereinfacht mit einer Struktur APA vergleichen, in welcher der Löslichkeitskoeffizient S_P von P konzentrationsunabhängig mit $S_P > S_A$ ist. Im Idealfall ist für die Struktur $A\hat{P}$ deshalb ebenso wie für APA eine lange Verzögerungszeit zu erwarten.

7.2 Folgerungen für den Aufbau von Mehrschichtfolien mit optimaler Barrierewirkung

Die in der Arbeit dargestellten Ergebnisse werden nun genutzt, um für Anwendungen wie Vakuumisolationspaneele (VIPs), organische Solarzellen (OPVCs) und organische Leuchtdioden (OLEDs) einen Schichtaufbau abzuleiten, welcher deren Barriereanforderungen optimal erfüllt. Dabei wird für die Barrierefolie jeweils eine möglichst niedrige Permeationsrate gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf während eines Zeitraums gefordert, welcher der beabsichtigten Lebensdauer des dadurch geschützten Produkts entspricht. Erreichen lässt sich dieses Ziel grundsätzlich durch eine niedrige Permeationsrate im stationären Zustand oder durch eine lange Verzögerungszeit, während der die Permeationsrate deutlich unterhalb des stationären Wertes liegt.

Für flexible OLEDs und OPVCs in tragbaren elektronischen Geräten oder in Textilien werden in der Regel Lebensdauern von wenigen Jahren gefordert [23, 27]. Unter diesen Voraussetzungen ist es sinnvoll, Schichtstrukturen hinsichtlich einer langen Verzögerungszeit zu optimieren und deren Beitrag auf die gesamte Barrierewirkung auszunutzen. In Kombination mit Materialien hoher intrinsischer Barrierewirkung sollte es dadurch möglich werden, die Lebensdauer empfindlicher OLEDs deutlich zu verlängern. Die Verkapselung von OPVCs mit derartig optimierten Strukturen ermöglicht hingegen den Einsatz kostengünstigerer Materialien, wenn deren, im Vergleich zu Hochbarrierematerialien, höhere stationäre Durchlässigkeit durch eine lange Verzögerungszeit kompensiert wird.

Deutlich längere Lebensdauern von über 20 Jahren werden hingegen für die großflächige Integration von OPVCs und VIPs in die Fassaden und Dächer von Gebäuden gefordert [8, 22, 28, 47]. Aufgrund der Ergebnisse numerischer Simulationen [55] erscheint es jedoch unwahrscheinlich, dass sich die Permeation auch durch optimierte Barrierestrukturen für derartig lange Zeiträume deutlich unterhalb des stationären Wertes halten lässt. Für derartige

Anwendungen sind deshalb Materialien mit einer hohen intrinsischen Barrierewirkung notwendig, deren Einsatz in Mehrschichtstrukturen zu einer ausreichend niedrigen stationären Permeationsrate führt.

Die Permeation von Sauerstoff durch Strukturen anorganischer und polymerer Schichten wird durch die Makrodefekte innerhalb der anorganischen Schichten bestimmt; hierfür lässt sich deshalb das Geometrische-Defekt-Modell mit undurchlässiger anorganischer Matrix anwenden (Defekttyp II und III in Tabelle 1.2). Für die Permeation von Wasserdampf spielen dagegen die Nanodefekte innerhalb der anorganischen Schichten eine wichtige Rolle, die in den betrachteten Modellen jeweils zu einer anorganischen Matrix zusammengefasst werden. Ist dabei der Beitrag der Makrodefekte an der Gesamtpermeation vernachlässigbar, so kann das Ideale-Laminat-Modell für die Permeation von Wasserdampf zugrundegelegt werden (Defekttyp I). Im allgemeineren Fall wird die Permeation von Wasserdampf hingegen durch das Geometrische-Defekt-Modell mit durchlässiger anorganischer Matrix beschrieben (Defekttyp IV und V). In der vorliegenden Arbeit wird vorausgesetzt, dass die Sorption und Diffusion der permeierenden Substanzen in allen dafür zugänglichen Phasen durch das Henry'sche und das Fick'sche Gesetz mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten beschrieben werden.

Die theoretischen Untersuchungen zum Geometrischen-Defekt-Modell zeigen, dass die Abscheidung defektarmer anorganischer Schichten der Schlüssel für eine gute Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf ist. Nur durch einen hohen Defektabstand bzw. eine geringe Defekthäufigkeit sowie durch die vollständige Vermeidung größerer Defekte lässt sich so die für die Anwendungen geforderte Barrierewirkung erzielen. Um die Wasserdampfpermeation entscheidend verringern zu können, ist zudem eine möglichst undurchlässige anorganische Matrix erforderlich. Zur Verkapselung empfindlicher OLEDs oder von OPVCs mit einer geforderten Lebensdauer von über 20 Jahren eignen sich deshalb Sputterschichten mit hoher intrinsischer Barrierewirkung. Für weniger empfindliche Produkte wie VIPs ist dagegen auch der Einsatz kostengünstigerer Aufdampfschichten möglich, wenn die Barrierewirkung der Struktur durch eine geeignete Schichtanordnung verbessert wird.

Die Wirkung von Defekten in anorganischen Schichten lässt sich durch die mehrfache Wiederholung von APA-Teilstrukturen und somit durch den Aufbau von Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten bis zu einem gewissen Grad kompensieren. Dafür erforderlich sind polymere Zwischenschichten mit niedrigem Permeationskoeffizienten, welche die Makrodefekte der aufeinanderfolgenden anorganischen Schichten voneinander entkoppeln und deren Material die Makrodefekte teilweise ausfüllt.

Durch die mehrfache Unterteilung der anorganischen und polymeren Materialien in Strukturen alternierender Schichten ergibt sich eine hohe Anzahl von Grenzflächen zwischen den beiden Materialien. Da die Füllung der Makrodefekte der anorganischen Schichten mit den polymeren Materialien von deren Grenzflächen ausgeht, werden die Makrodefekte durch diese Schichtanordnung im Idealfall vollständig gefüllt; die für das Geometrische-Defekt-Modell durchgeführten numerischen Simulationen zeigen, dass dies einen signifikanten Beitrag zur Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff liefert.

Ein vielversprechender Ansatz zur Erzielung einer hohen stationären Barrierewirkung ist der Aufbau einer Struktur APA oder von Strukturen alternierender Schichten mit polymeren Zwischenschichten geringer Dicke: Aufgrund des *Tortuous-Path-Effekts* sollten derartige Strukturen mit voneinander entkoppelten Makrodefekten sehr niedrige stationäre Durchlässigkeiten gegenüber Sauerstoff besitzen. Die numerischen Simulationen zeigen jedoch, dass eine Verringerung der Dicke der Zwischenschichten nur im Bereich sehr niedriger Schichtdicken theoretisch zu einer signifikanten Barriereverbesserung führt. Die zur vollständigen Abdeckung der Makrodefekte und somit zu deren Entkopplung in aufeinanderfolgenden anorganischen Schichten notwendige Mindestschichtdicke der polymeren Zwischenschichten setzt diesem Konzept in der Praxis deshalb eine Grenze entgegen. Eine mögliche Anwendung des Konzepts dünner Polymerschichten beschränkt sich deshalb auf Strukturen, die anorganische Schichten mit planaren Defekten im Mikrometerbereich enthalten.

Findet die Permeation durch anorganische Schichten jedoch überwiegend in Nanodefekten statt, wie dies häufig für Wasserdampf der Fall ist, so ist die Entkopplung der Makrodefekte und deren Füllung mit dem polymeren Material von geringerer Bedeutung. Im dafür geeigneten Idealen-Laminat-Modell wird der stationäre Permeationswiderstand von Strukturen anorganischer und polymerer Schichten stattdessen durch die anorganischen Schichten dominiert. Dieser Permeationswiderstand gegenüber Wasserdampf ist dann in etwa proportional zur Anzahl der anorganischen Schichten und umgekehrt proportional zu ihren Durchlässigkeiten.

Für OPVCs und OLEDs mit einer geforderten Lebensdauer von wenigen Jahren bietet sich hingegen die gezielte Optimierung der Mehrschichtstrukturen im Hinblick auf eine Verlängerung des Zeitraums instationärer Permeation an. Durch Kombination dieses Konzepts mit dem Einsatz von Materialien niedriger Durchlässigkeit lässt sich so eine besonders hohe Barrierewirkung während des genannten Zeitraums erzielen. Dazu eignen sich Strukturen mit einer Vielzahl von alternierenden anorganischen und polymeren Schichten, da die Verzögerungszeit derartiger Strukturen quadratisch mit der Anzahl der darin enthaltenen Schichtpaare AP ansteigt.

Defektarme anorganische Schichten mit möglichst undurchlässigen Matrices sind dabei die Voraussetzung nicht nur für eine hohe stationäre Barrierewirkung der Struktur, sondern auch für eine signifikant verlängerte Verzögerungszeit: Die quasistationäre Näherung zeigt, dass die Verzögerungszeit im Idealen-Laminat-Modell linear mit dem Permeationswiderstand einer anorganischen Schicht und im Geometrischen-Defekt-Modell quadratisch mit dem Defektabstand ansteigt. Im Idealen-Laminat-Modell ist die Verzögerungszeit zudem proportional zur Dicke einer Polymerschicht; für ausreichend hohe Schichtdicken gilt die gleiche Proportionalität auch im Geometrischen-Defekt-Modell. Hinsichtlich der Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff relativiert dieses Ergebnis das praktisch nur schwierig umsetzbare Konzept, die stationäre Durchlässigkeit von Strukturen alternierender Schichten durch Verringerung der Polymerschichtdicken zu minimieren. Anstatt dieses Konzept zu nutzen, ist es deshalb sinnvoll, die Polymerschichtdicke hinsichtlich einer langen Verzögerungszeit für die sich dadurch ergebenden Strukturen sowie einer technisch erreichbaren optimalen Schichtqualität auszuwählen.

Wird die Permeation von Wasserdampf in anorganischen Schichten durch die Nanodefekte dominiert und lässt sich deshalb das Ideale-Laminat-Modell auf Mehrschichtstrukturen anwenden, so zeigt die theoretische Diskussion, dass die Verzögerungszeit von Strukturen alternierender Schichten linear mit dem Löslichkeitskoeffizienten der Polymerschichten zunimmt. In Verkapselungsmaterialien für OPVCs und OLEDs ist es deshalb sinnvoll, die anorganischen Schichten durch entsprechende Polymerschichten großer Schichtdicke und somit mit hohem Aufnahmevermögen für permeierenden Wasserdampf voneinander zu trennen und dadurch die Permeationsrate für einen möglichst langen Zeitraum auf einem, im Vergleich zum stationären Zustand, niedrigen Wert zu halten.

Die Ergebnisse zur instationären Permeation im Idealen-Laminat-Modell lassen sich auch auf Strukturen anwenden, die aus Schichten von zwei Polymeren in einer alternierenden Reihenfolge aufgebaut sind. Besitzen die beiden Polymere sehr unterschiedliche Löslichkeitskoeffizienten für die permeierende Substanz, so lassen sich auch für derartige Strukturen lange Verzögerungszeiten erzielen. Die Strukturen können dadurch eine Alternative zu den in Blisterverpackungen für Arzneimittel eingesetzten Barrierepolymeren bieten [3]; Strukturen mit anorganischen Schichten sind hierfür nicht geeignet, da die Schichten bei Thermoformprozessen, die zur Herstellung der Verpackungen eingesetzt werden, beschädigt würden.

Die theoretischen Überlegungen zeigen zudem, dass die maximale Verzögerungszeit im Idealen-Laminat-Modell bei vorgegebenem Materialeinsatz mit der Struktur APA erzielt wird; aufgrund der vorgegebenen Gesamtschichtdicken sind die Schichtdicken dieser aus nur drei Schichten bestehenden Struktur relativ hoch. Auf Strukturen polymerer Schichten lässt

sich dieses Barrierekonzept unmittelbar anwenden; in coextrudierten Strukturen polymerer Schichten ergibt sich jedoch in der Praxis mit einer großen Anzahl nanoskaliger Schichten häufig eine niedrigere Durchlässigkeit, da eine derart geringe Schichtdicke hierbei zu einer verbesserten intrinsischen Barrierewirkung der Schichten führt. Die Anwendung des Barrierekonzepts auf Strukturen anorganischer und polymerer Schichten ist hingegen problematisch: Anorganische Schichten großer Dicke neigen zu ungehindertem Defektwachstum sowie zur Rissbildung, wodurch deren Barrierewirkung deutlich verringert wird.

Es ist deshalb sinnvoll, die anorganischen Schichten mehrfach durch polymere Zwischenschichten zu unterteilen und dadurch das Defektwachstum zu unterbrechen und die mechanischen Spannungen zu verringern. Dadurch ergibt sich für das gesamte anorganische Material innerhalb der Struktur ein höherer stationärer Permeationswiderstand und für die Struktur somit eine verlängerte Verzögerungszeit. Die mehrfache Unterteilung der Schichten führt zudem zu einer größeren Anzahl an Grenzflächen und dadurch zu einem höheren Anteil des mit dem polymeren Material gefüllten Defektvolumens; dies führt zu einer weiteren Vergrößerung von Permeationswiderstand und Verzögerungszeit.

Optimal nutzen lässt sich das entwickelte Konzept durch die gegenseitige Laminierung von zwei oder mehreren Folien, auf denen jeweils alternierende anorganische und polymere Schichten aufgetragen wurden. Dadurch erhält man Strukturen mit dem Aufbau Substrat / alternierende Schichten / Klebstoff / alternierende Schichten / Substrat (Abbildung 7.1a)

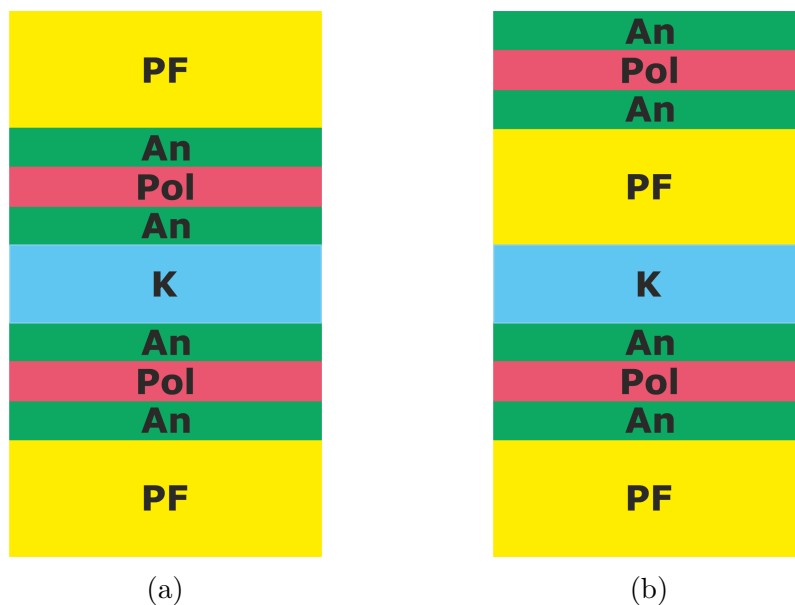


Abbildung 7.1: Beispiele für Lamine aus Barrierefolien mit Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten. PF: Polymersubstrat; An: Anorganische Schicht; Pol: Polymerschicht; K: Klebstoffschicht.

oder dem Aufbau Substrat / alternierende Schichten / Klebstoff / Substrat / alternierende Schichten (Abbildung 7.1b). In den Laminaten sind mit der Klebstoffschicht oder dem Polymersubstrat nun polymere Materialien mit relativ großen Schichtdicken beidseitig von einer größeren Anzahl anorganischer Schichten mit niedrigen stationären Durchlässigkeiten umgeben. Für derartige Lamine sind deshalb hohe stationäre Permeationswiderstände gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf in Kombination mit langen Verzögerungszeiten zu erwarten; die Lamine sind deshalb geeignete Kandidaten für den Schutz von OPVCs und OLEDs gegenüber diesen Substanzen.

Eine weitere Verbesserung der Barrierewirkung von Strukturen gegenüber Wasserdampf ist zu erwarten, wenn die Löslichkeit von Wasserdampf in Polymeren durch darin integrierte Wasserdampfabsorber wie Zeolithe und hygroskopische Salze vergrößert wird [53]: Durch den Absorber wird das Erreichen des Zustands stationärer Permeation weiter verzögert. Die optimale Position des Absorbers innerhalb der Struktur hängt dabei wesentlich von seiner Kapazität und Reaktionskinetik, sowie von der maximal zulässigen zeitabhängigen Permeationsrate ab. Die diskutierten Ergebnisse zeigen, dass die Permeationsrate während des Zeitraums, in dem der Absorber im Überschuss vorliegt, dann besonders niedrig ist, wenn die reaktiven Polymerschichten innerhalb der Strukturen beidseitig von anorganischen Schichten mit niedriger Durchlässigkeit eingeschlossen sind. Anwenden lassen sich die Erkenntnisse bei Laminaten: Die Integration der Wasserdampfabsorber in die von Strukturen alternierender Schichten umgebenen polymeren Materialien wie Klebstoffschicht oder Polymersubstrat ist hierfür besonders erfolgversprechend.

Zusammenfassend zeigen die theoretischen Ergebnisse, dass die Abscheidung alternierender anorganischer und polymerer Schichten auf Polymersubstrate oder deren Kombination mit der Laminierung von zwei oder mehreren so hergestellten Barrierefolien die optimalen Konzepte zum Aufbau flexibler Barrierematerialien darstellen, um empfindliche Produkte gegenüber Gasen und Wasserdampf schützen zu können. Strukturen alternierender Schichten besitzen dabei eine niedrige stationäre Durchlässigkeit; die Laminierung mehrerer Barrierefolien verzögert einerseits den zeitlichen Anstieg der Permeationsrate, andererseits schützt sie die Barrierschichten gegen mechanische Beschädigung. Durch den zusätzlichen Einsatz reaktiver Materialien innerhalb der Lamine lassen sich die Verzögerungszeit und somit die Lebensdauer der verkapselten Produkte weiter verlängern. Diese Erkenntnisse sind in Übereinstimmung mit dem in Tabelle 1.1, S. 15 gezeigten Aufbau technisch realisierter Barrierefolien und den in der dort angegebenen Literatur veröffentlichten experimentellen Ergebnissen.

Bei der Übertragung der Erkenntnisse auf reale Strukturen ist jedoch zu berücksichtigen, dass die theoretischen Ergebnisse für idealisierte Modelle erzielt wurden. So wurde in Strukturen mit einer unendlichen Anzahl von Defekten stets vorausgesetzt, dass die Defekte jeder anorganischen Schicht ein quadratisches Gitter bilden; in realen Schichten sind die Defekte hingegen statistisch verteilt.

Eine Einschränkung stellt die in der Arbeit betrachtete Voraussetzung dar, dass Sorption und Diffusion durch das Henry'sche und Fick'sche Gesetz mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten beschrieben werden. Während diese Annahmen für Sauerstoff in Polymeren in der Regel erfüllt sind, treten bei Wasserdampf in Polymeren und in anorganischen Materialien häufig nichtlineare Sorptionsisothermen sowie Nicht-Fick'sche Diffusion auf.

Auf welche Materialien die in der Arbeit erzielten Erkenntnisse in akzeptabler Näherung anwendbar sind, müssen experimentelle Untersuchungen zeigen. Andererseits lassen sich aus dem Vergleich experimenteller Messergebnisse mit den Vorhersagen der Theorie Schlussfolgerungen über die Gültigkeit der betrachteten Modelle ziehen.

Die Anwendbarkeit der entwickelten Theorie beschränkt sich nicht auf Strukturen anorganischer und polymerer Schichten. Von Bedeutung sind die Ergebnisse auch für die Permeation durch Laminate und coextrudierte Folien, die aus unterschiedlichen Polymeren aufgebaut sind. Aufgrund der mathematischen Äquivalenz zwischen der Diffusions- und der Wärmeleitungsgleichung können aus der entwickelten Theorie auch Aussagen über den stationären und instationären Wärmetransport durch mehrschichtige Materialien sowie über deren thermische Isolationswirkung abgeleitet werden.

Der optimale Schichtaufbau einer Barrierefolie zur Verkapselung technischer Produkte wird jedoch nicht alleine durch eine niedrige stationäre Durchlässigkeit und eine lange Verzögerungszeit gegenüber der Permeation von Sauerstoff und Wasserdampf bestimmt. Abhängig von der beabsichtigten Anwendung der Folie werden beispielsweise eine hohe optische Transparenz und eine ausreichende Stabilität unter mechanischer und thermischer Belastung gefordert [16, 19]. Diese Eigenschaften werden ebenfalls durch die Schichtreihenfolge sowie durch Schichtdicken und Materialparameter beeinflusst [16]. So kann die mechanische Belastung der Folie zur Delamination von Barrierschichten an ihrer gemeinsamen Grenzfläche führen [16]; Grenzflächen sind zudem für optische Interferenzen verantwortlich [19]. Zu einer Verringerung der optischen Transparenz und der mechanischen Flexibilität kann auch die Integration von Wasserdampfabsorbern in Polymer- oder Klebstoffschichten führen [53, 119]. Deshalb muss häufig ein Kompromiss zwischen der Barrierewirkung der Folie und ihren optischen und mechanischen Eigenschaften gefunden werden.

8 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die stationäre und instationäre Permeation gas- und dampfförmiger Substanzen durch Strukturen anorganischer und polymerer Schichten auf der Grundlage theoretischer Modelle untersucht. Dazu wurden die Strukturen im Idealen-Laminat-Modell und im Geometrischen-Defekt-Modell betrachtet. Sorption und Diffusion innerhalb der Materialien wurden durch das Henry'sche und das Fick'sche Gesetz mit konzentrationsunabhängigen Löslichkeits- und Diffusionskoeffizienten beschrieben.

Die stationäre und instationäre Diffusionsgleichung wurde für die modellierten Strukturen mit der Methode der finiten Elemente unter Nutzung des Softwarepakets *COMSOL Multiphysics* numerisch gelöst. Aus den numerischen Ergebnissen wurden vereinfachte Modelle sowie analytische Näherungslösungen für die Permeation durch Mehrschichtstrukturen abgeleitet. Die Wechselwirkung zwischen Defekten bezüglich stationärer Permeation sowie die Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen wurden zudem auf der Grundlage analytischer Modelle diskutiert. Verifiziert wurden die numerischen Ergebnisse durch Berechnungen auf Grundlage der Finite-Volumen-Methode, wozu im Rahmen der Arbeit ein Simulationsprogramm in der Programmiersprache *C* entwickelt wurde.

Im Idealen-Laminat-Modell werden die einzelnen Schichten als homogene Materialien definiert. In der Literatur wird die Verzögerungszeit der instationären Permeation durch daraus aufgebaute Mehrschichtstrukturen als Funktion der Schichtdicken und der Materialparameter der einzelnen Schichten angegeben. Durch kombinatorische Überlegungen wurde diese analytische Beziehung in der vorliegenden Arbeit auf Mehrschichtstrukturen spezialisiert, welche aus nur zwei Schichttypen aufgebaut sind. Auf dieser Grundlage wurde anschließend der Einfluss der Schichtparameter und der Reihenfolge der Schichten für Strukturen diskutiert, die aus anorganischen (A) und polymeren (P) Schichten bestehen.

Für Strukturen, in denen polymere Schichten von anorganischen Schichten umgeben sind, wurde gezeigt, dass sich die Verzögerungszeit durch Vergrößerung des Verhältnisses zwischen den Löslichkeitskoeffizienten der polymeren und anorganischen Schichten signifikant verlängern lässt; anwenden lässt sich dieses Ergebnis beispielsweise auf Strukturen alternie-

render anorganischer und polymerer Schichten. Eine besonders deutliche Wirkung zeigt sich dabei für Strukturen, in denen die Anzahl und Schichtdicken der anorganischen Schichten sowie der davon eingeschlossenen Polymerschichten hoch sind. Dabei wurde nachgewiesen, dass die Struktur APA die längste Verzögerungszeit unter allen Strukturen besitzt, die sich aus dieser Struktur durch eine Umverteilung der Schichtmaterialien theoretisch erzeugen lassen.

Numerische Simulationen zeigen, dass die instationäre Permeation durch die Strukturen APA und APAPA sorptionsdominiert ist: Der Permeationsvorgang lässt sich vereinfacht als Stoffaustausch betrachten, welcher zwischen den benachbarten polymeren Schichten oder den Außenbereichen der Struktur durch die dazwischen liegenden anorganischen Schichten erfolgt und zu einem zeitlichen Anstieg der Konzentrationen innerhalb der polymeren Schichten führt. Aufgrund dieses Verhaltens wurde das Ergebnis der analytischen Diskussion erklärt, nach der die Verzögerungszeit bei Vergrößerung der Schichtdicken oder des Verhältnisses zwischen den Löslichkeitskoeffizienten zunimmt.

Auf Grundlage dieser Erkenntnisse wurde die instationäre Permeation durch Strukturen alternierender Schichten durch die quasistationäre Näherung beschrieben: Dabei wurde vorausgesetzt, dass sich die Konzentrationen zeitlich zwar ändern, das Konzentrationsprofil innerhalb der einzelnen Schichten jedoch zu jedem Zeitpunkt linear ist. Dadurch lassen sich der zeitliche Verlauf der Permeationsrate sowie der Einfluss von geometrischen und Materialparametern näherungsweise analytisch berechnen. Besitzen die Polymerschichten einen im Vergleich zu den anorganischen Schichten hohen Löslichkeitskoeffizienten, so ergibt die Näherung für die Struktur APA eine akzeptable Übereinstimmung mit den numerischen Ergebnissen. Für Strukturen alternierender Schichten, die höchstens drei Polymerschichten oder eine sehr hohe Anzahl an Schichten besitzen, wurde die Verzögerungszeit aus dem Ergebnis der quasistationären Näherung abgeleitet: Dabei ergibt sich in diesem Grenzfall der gleiche analytische Ausdruck für die Verzögerungszeit wie durch die exakte Berechnung.

Betrachtet wurden im Idealen-Laminat-Modell auch Mehrschichtstrukturen mit reaktiven Schichtmaterialien. Dabei wurde vorausgesetzt, dass ein Teil der permeierenden Substanz in der reaktiven polymeren Schicht durch eine chemische Reaktion erster Ordnung irreversibel gebunden wird und die Schicht eine theoretisch unbegrenzte Kapazität für die Substanz besitzt. Eine signifikante Verringerung der stationären und instationären Permeationsrate aufgrund der Reaktion ergibt sich dabei für Strukturen, in denen sich die reaktive polymere Schicht zwischen zwei anorganischen Schichten oder zwischen Teilstrukturen mit niedriger stationärer Durchlässigkeit befindet.

Im Geometrischen-Defekt-Modell findet die Permeation durch anorganische Schichten bevorzugt innerhalb von Defekten oder Rissen statt, die dazu innerhalb einer undurchlässigen oder durchlässigen Matrix geometrisch definiert werden. Numerische Simulationen zeigen, dass sich der Permeationswiderstand der Struktur AP mit gefüllten Defekten näherungsweise als Serienschaltung derjenigen Widerstände betrachten lässt, welche durch die Struktur AP mit leeren Defekten sowie durch die gefüllten Defekte der anorganischen Schicht gegeben sind. Im Fall einer durchlässigen anorganischen Matrix ergibt sich der Permeationswiderstand der Struktur AP näherungsweise als Parallelschaltung der durch die Defekte sowie durch die anorganische Matrix gegebenen Widerstände.

Liegt die Dicke der Polymerschichten innerhalb der Struktur APA sowie in Strukturen alternierender Schichten unterhalb des Defektdurchmessers, so lässt sich die Durchlässigkeit dieser Strukturen im Geometrischen-Defekt-Modell durch weitere Verringerung dieser Dicke signifikant verringern; im Grenzfall kleiner Schichtdicken ist die Durchlässigkeit dabei proportional zur Schichtdicke. Ist die Schichtdicke jedoch größer als der Defektdurchmesser, so ist die Durchlässigkeit nahezu unabhängig von der Schichtdicke.

Unter Nutzung grundlegender Eigenschaften harmonischer Funktionen wurde nachgewiesen, dass der stationäre Stofffluss durch anorganische Schichten im Geometrischen-Defekt-Modell zunimmt, wenn die darin definierten Defekte vergrößert oder weitere Defekte zu diesen hinzugefügt werden. Der Fluss durch die in der Schicht bereits vorhandenen Defekte nimmt dabei jedoch ab. Dadurch wurde mathematisch gezeigt, dass sich die Defekte einer anorganischen Schicht stets gegenseitig beeinflussen. Zudem lassen sich aus der Theorie Abschätzungen für den Stofffluss durch nicht-kreisförmige Defekte gewinnen.

Numerisch berechnet wurde die instationäre Permeation durch die Struktur APA auch im Geometrischen-Defekt-Modell. Dabei wurde gezeigt, dass die Permeation dabei sorptionsdominiert ist, falls die Dicke der Polymerschicht oder der Defektabstand groß gegen den Defektdurchmesser ist. Unter diesen Voraussetzungen wurde die quasistationäre Näherung auf diese Struktur sowie auf Strukturen alternierender Schichten im Geometrischen-Defekt-Modell übertragen. Dabei zeigt sich, dass die Verzögerungszeit näherungsweise quadratisch mit der Schichtanzahl und dem Defektabstand ansteigt. Im Grenzfall kleiner Schichtdicke der Polymerschichten ist die Verzögerungszeit nahezu unabhängig von der Schichtdicke, im Grenzfall großer Schichtdicke jedoch proportional zu dieser.

Aus den theoretischen Ergebnissen wurden Erkenntnisse für den Aufbau von Mehrschichtfolien gewonnen, welcher die Barriereanforderungen von organischen Leuchtdioden und Solarzellen sowie von Vakuumisulationspaneelen optimal erfüllt. In Übereinstimmung mit dem Aufbau technisch realisierter Barrierefolien zeigt die Diskussion, dass sich niedrige stati-

onäre Permeationsraten besonders mit Strukturen alternierender anorganischer und polymerer Schichten erzielen lassen. Zum Schutz von Produkten mit geforderten Lebensdauern von wenigen Jahren ist es sinnvoll, das Konzept alternierender Schichten so zu realisieren, dass die dadurch aufgebauten Strukturen eine hohe stationäre Barrierewirkung mit einer langen Verzögerungszeit kombinieren.

Die für das Geometrische-Defekt-Modell durchgeführten numerischen Simulationen legen nahe, eine hohe stationäre Barrierewirkung gegenüber Sauerstoff durch Strukturen alternierender Schichten mit polymeren Zwischenschichten sehr geringer Schichtdicke zu erzielen. Das mit derartig dünnen Zwischenschichten jedoch nur schwierig technisch umsetzbare Konzept wird durch das Ergebnis relativiert, nach dem sich die Verzögerungszeit durch Vergrößerung der Schichtdicke deutlich verlängern lässt. Es ist deshalb sinnvoll, die Dicke der Polymerschichten in Strukturen alternierender Schichten stattdessen hinsichtlich einer langen Verzögerungszeit sowie einer optimalen Schichtqualität auszuwählen.

Die theoretische Diskussion der instationären Permeation im Idealen-Laminat-Modell zeigt, dass die Struktur APA bei vorgegebenem Materialeinsatz theoretisch die längste Verzögerungszeit gegenüber Wasserdampf besitzen sollte. Da die Barrierewirkung der sich unter diesen Voraussetzungen ergebenden anorganischen Schichten relativ hoher Schichtdicke wegen ungehinderten Defektwachstums und Rissbildung in der Realität jedoch begrenzt ist, ist es sinnvoller, die anorganischen Materialien mehrfach durch polymere Zwischenschichten zu unterteilen und dadurch Strukturen alternierender Schichten aufzubauen. Umsetzen lässt sich das durch die Diskussion nahegelegte Konzept nun durch die gegenseitige Laminierung von zwei oder mehreren Folien, welche jeweils Strukturen alternierender Schichten tragen. Durch den Aufbau derartiger Lamine lassen sich hohe stationäre Permeationswiderstände gegenüber Sauerstoff und Wasserdampf mit langen Verzögerungszeiten kombinieren. Eine weitere Verlängerung der Verzögerungszeit gelingt schließlich durch den Einsatz reaktiver Materialien innerhalb der Struktur, welche einen Teil der permeierenden Substanz binden können.

Literaturverzeichnis

- [1] RIEDEL, E. ; JANIAC, C.: *Anorganische Chemie*. Achte Auflage. Berlin : De Gruyter, 2011
- [2] ROBERTSON, G. L.: *Food Packaging: Principles and Practice*. Zweite Auflage. Boca Raton : CRC Press, 2006
- [3] BAUER, E. J.: *Pharmaceutical Packaging Handbook*. New York : Informa Healthcare, 2009
- [4] BANER, A. ; PIRINGER, O.: Preservation of Quality Through Packaging. In: PIRINGER, O. G. (Hrsg.) ; BANER, A. L. (Hrsg.): *Plastic Packaging - Interactions with Food and Pharmaceuticals*. Zweite Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, S. 1–13
- [5] LANGOWSKI, H.-C.: Permeation of Gases and Condensable Substances Through Monolayer and Multilayer Structures. In: PIRINGER, O. G. (Hrsg.) ; BANER, A. L. (Hrsg.): *Plastic Packaging - Interactions with Food and Pharmaceuticals*. Zweite Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, S. 297–347
- [6] PAGLIARO, M. ; PALMISANO, G. ; CIRIMINNA, R.: *Flexible Solar Cells*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008
- [7] CHENG, I-C. ; WAGNER, S.: Overview of Flexible Electronics Technology. In: WONG, W. S. (Hrsg.) ; SALLEO, A. (Hrsg.): *Flexible Electronics: Materials and Applications*. New York : Springer, 2009, S. 1–28
- [8] GROSSIORD, N. ; KROON, J. M. ; ANDRIESEN, R. ; BLOM, P. W. M.: Degradation mechanisms in organic photovoltaic devices. In: *Organic Electronics* 13 (2012), Nr. 3, S. 432–456
- [9] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle und Festkörper*. Dritte Auflage. Berlin : Springer, 2005

- [10] RAZYKOV, T. M. ; FERKIDES, C. S. ; MOREL, D. ; STEFANAKOS, E. ; ULLAL, H. S. ; UPADHYAYA, H. M.: Solar photovoltaic electricity: Current status and future prospects. In: *Solar Energy* 85 (2011), Nr. 8, S. 1580–1608
- [11] HEPP, A. F. ; BAILEY, S. G. ; RAFFAELLE, R. P.: Inorganic Photovoltaic Materials and Devices: Past, Present, and Future. In: SUN, S.-S. (Hrsg.) ; SARICIFTCI, N. S. (Hrsg.): *Organic Photovoltaics: Mechanisms, Materials, and Devices*. Boca Raton : CRC Press, 2005, S. 19–36
- [12] GREEN, M. A. ; EMERY, K. ; HISHIKAWA, Y. ; WARTA, W. ; DUNLOP, E. D.: Solar cell efficiency tables (Version 45). In: *Progress In Photovoltaics: Research and Applications* 23 (2015), Nr. 1, S. 1–9
- [13] STROBL, G.: *The Physics of Polymers: Concepts for Understanding Their Structures and Behavior*. Dritte Auflage. Berlin : Springer, 2007
- [14] BRÜTTING, W.: Introduction to the Physics of Organic Semiconductors. In: BRÜTTING, W. (Hrsg.): *Physics of Organic Semiconductors*. Weinheim : Wiley-VCH, 2005, S. 1–14
- [15] SCULLY, S. R. ; MCGEHEE, M. D.: Physics and Materials Issues of Organic Photovoltaics. In: WONG, W. S. (Hrsg.) ; SALLES, A. (Hrsg.): *Flexible Electronics: Materials and Applications*. New York : Springer, 2009, S. 329–371
- [16] CHOI, M. C. ; KIM, Y. ; HA, C. S.: Polymers for flexible displays: From material selection to device applications. In: *Progress in Polymer Science* 33 (2008), Nr. 6, S. 581–630
- [17] DEIBEL, C. ; DYAKONOV, V.: Sonnenstrom aus Plastik - Vielversprechende Solarzellen aus Molekülen oder Polymeren. In: *Physik Journal* 7 (2008), Nr. 5, S. 51–54
- [18] KLEIN, M. ; HEUSER, K.: Lichthimmel und Lichttapeten - Organische Leuchtdioden ermöglichen völlig neuartige Beleuchtungsanwendungen. In: *Physik Journal* 7 (2008), Nr. 5, S. 43–46
- [19] LEWIS, J. S. ; WEAVER, M. S.: Thin-Film Permeation-Barrier Technology for Flexible Organic Light-Emitting Devices. In: *IEEE Journal of Selected Topics In Quantum Electronics* 10 (2004), Nr. 1, S. 45–57

-
- [20] LEO, K. ; BLOCHWITZ-NIMOTH, J. ; LANGGUTH, O.: Vom Handy bis zum Fernseher - Organische Leuchtdioden ermöglichen neuartige Flachdisplays. In: *Physik Journal 7* (2008), Nr. 5, S. 39–42
- [21] KEMPE, M. D.: Modeling of rates of moisture ingress into photovoltaic modules. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 90 (2006), Nr. 16, S. 2720–2738
- [22] JORGENSEN, M. ; NORRMAN, K. ; KREBS, F. C.: Stability/degradation of polymer solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008), Nr. 7, S. 686–714
- [23] WALDAUF, C. ; DENNLER, G. ; SCHILINSKY, P. ; BRABEC, C. J.: Bulk Heterojunction Solar Cells for Large-Area PV Fabrication on Flexible Substrates. In: WONG, W. S. (Hrsg.) ; SALLEO, A. (Hrsg.): *Flexible Electronics: Materials and Applications*. New York : Springer, 2009, S. 373–412
- [24] LIEW, Y.-F. ; AZIZ, H. ; HU, N.-X. ; CHAN, H. S.-O. ; XU, G. ; POPOVIC, Z.: Investigation of the sites of dark spots in organic light-emitting devices. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 17, S. 2650–2652
- [25] LIM, S. F. ; WANG, W. ; CHUA, S. J.: Degradation of organic light-emitting devices due to formation and growth of dark spots. In: *Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology* 85 (2001), Nr. 2–3, S. 154–159
- [26] LIM, S. F. ; WANG, W. ; CHUA, S. J.: Understanding Dark Spot Formation and Growth in Organic Light-Emitting Devices by Controlling Pinhole Size and Shape. In: *Advanced Functional Materials* 12 (2002), Nr. 8, S. 513–518
- [27] GAUDIANA, R. ; BRABEC, C.: Organic materials: Fantastic plastic. In: *Nature Photonics* 2 (2008), Nr. 5, S. 287–289
- [28] CARCIA, P. F. ; MCLEAN, R. S. ; HEGEDUS, S.: Encapsulation of Cu(InGa)Se₂ solar cell with Al₂O₃ thin-film moisture barrier grown by atomic layer deposition. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010), Nr. 12, S. 2375–2378
- [29] CROS, S. ; BETTIGNIES, R. de ; BERSON, S. ; BAILLY, S. ; MAISSE, P. ; LEMAITRE, N. ; GUILLEREZ, S.: Definition of encapsulation barrier requirements: A method applied to organic solar cells. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95 (2011), S. S65–S69
- [30] COYLE, D. J. ; BLAYDES, H. A. ; PICKETT, J. E. ; NORTHEY, R. S. ; GARDNER, J. O.: Degradation Kinetics of CIGS Solar Cells. In: *Proceedings of the 35th IEEE Photovoltaics Specialists Conference*, IEEE, 2009, S. 001943–001947

- [31] COYLE, D. J.: Life prediction for CIGS solar modules part 1: modeling moisture ingress and degradation. In: *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 21 (2013), Nr. 2, S. 156–172
- [32] SCHAER, M. ; NÜESCH, F. ; BERNER, D. ; LEO, W. ; ZUPPIROLI, L.: Water Vapor and Oxygen Degradation Mechanisms in Organic Light Emitting Diodes. In: *Advanced Functional Materials* 11 (2001), Nr. 2, S. 116–121
- [33] WEAVER, M. S. ; MICHALSKI, L. A. ; RAJAN, K. ; ROTHMAN, M. A. ; SILVERNAIL, J. A. ; BROWN, J. J. ; BURROWS, P. E. ; GRAFF, G. L. ; GROSS, M. E. ; MARTIN, P. M. ; HALL, M. ; MAST, E. ; BONHAM, C. ; BENNETT, W. ; ZUMHOFF, M.: Organic light-emitting devices with extended operating lifetimes on plastic substrates. In: *Applied Physics Letters* 81 (2002), Nr. 16, S. 2929–2931
- [34] HAUCH, J. A. ; SCHILINSKY, P. ; CHOULIS, S. A. ; CHILDERS, R. ; BIELE, M. ; BRABEC, C. J.: Flexible organic P3HT:PCBM bulk-heterojunction modules with more than 1 year outdoor lifetime. In: *Solar Energy Materials and Solar Cells* 92 (2008), Nr. 7, S. 727–731
- [35] HAUCH, J. A. ; SCHILINSKY, P. ; CHOULIS, S. A. ; RAJOELSON, S. ; BRABEC, C. J.: The impact of water vapor transmission rate on the lifetime of flexible polymer solar cells. In: *Applied Physics Letters* 93 (2008), Nr. 10, S. 103306–1–103306–3
- [36] BURROWS, P. E. ; GRAFF, G. L. ; GROSS, M. E. ; MARTIN, P. M. ; HALL, M. ; MAST, E. ; BONHAM, C. ; BENNETT, W. ; MICHALSKI, L. ; WEAVER, M. ; BROWN, J. J. ; FOGARTY, D. ; SAPOCHAK, L. S.: Gas Permeation and Lifetime Tests on Polymer-Based Barrier Coatings. In: *Proceedings of SPIE, Organic Light-Emitting Materials and Devices IV* Bd. 4105, International Society for Optics and Photonics, 2001, S. 75–83
- [37] NISATO, G. ; BOUTEN, P. C. P. ; SLIKKERVEER, P. J. ; BENNETT, W. D. ; GRAFF, G. L. ; RUTHERFORD, N. ; WIESE, L.: Evaluating High Performance Diffusion Barriers: the Calcium Test. In: *Proceedings of the International Display Workshops/Asia Display*, 2001, S. 1435–1438
- [38] ALAM, M. ; SINGH, H. ; LIMBACHIYA, M. C.: Vacuum Insulation Panels (VIPs) for building construction industry - A review of the contemporary developments and future directions. In: *Applied Energy* 88 (2011), Nr. 11, S. 3592–3602

-
- [39] SCHWAB, H. ; HEINEMANN, U. ; BECK, A. ; EBERT, H.-P. ; FRICKE, J.: Permeation of Different Gases Through Foils used as Envelopes for Vacuum Insulation Panels. In: *Journal of Thermal Envelope & Building Science* 28 (2005), Nr. 4, S. 293–317
- [40] BAETENS, R. ; JELLE, B. P. ; THUE, J. V. ; TENPIERIK, M. J. ; GRYNNING, S. ; UVSLOKK, S. ; GUSTAVSEN, A.: Vacuum insulation panels for building applications: A review and beyond. In: *Energy and Buildings* 42 (2010), Nr. 2, S. 147–172
- [41] KWON, J.-S. ; JANG, C. H. ; JUNG, H. ; SONG, T.-H.: Effective thermal conductivity of various filling materials for vacuum insulation panels. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009), Nr. 23-24, S. 5525–5532
- [42] BOUQUEREL, M. ; DUFORESTEL, T. ; BAILLIS, D. ; KUZNIK, F.: Heat and mass transfer modeling in Vacuum Insulation Panels, towards long term thermal performance simulation. In: *Proceedings of the 12th Conference of the International Building Performance Simulation Association IBPSA*, 2011, S. 1973–1980
- [43] BOUQUEREL, M. ; DUFORESTEL, T. ; BAILLIS, D. ; RUSAOUEN, G.: Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas - A review. In: *Energy and Buildings* 54 (2012), S. 320–336
- [44] HEINEMANN, U.: Influence of water on the total heat transfer in 'evacuated' insulations. In: *International Journal of Thermophysics* 29 (2008), Nr. 2, S. 735–749
- [45] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 1: Mechanik und Wärme*. Dritte Auflage. Berlin : Springer, 2004
- [46] BOUQUEREL, M. ; DUFORESTEL, T. ; BAILLIS, D. ; RUSAOUEN, G.: Mass transfer modeling in gas barrier envelopes for vacuum insulation panels: A review. In: *Energy and Buildings* 55 (2012), S. 903–920
- [47] FRICKE, J. ; HEINEMANN, U. ; EBERT, H. P.: Vacuum insulation panels - From research to market. In: *Vacuum* 82 (2008), Nr. 7, S. 680–690
- [48] MIESBAUER, O. ; KUCUKPINAR, E. ; KIESE, S. ; CARMİ, Y. ; NOLLER, K. ; LANGOWSKI, H.-C.: Studies on the barrier performance and adhesion strength of novel barrier films for vacuum insulation panels. In: *Energy and Buildings* 85 (2014), S. 597–603
- [49] SPRENGARD, C. ; HOLM, A. H.: Numerical examination of thermal bridging effects at the edges of vacuum-insulation-panels (VIP) in various constructions. In: *Energy and Buildings* 85 (2014), S. 638–643

- [50] LANGE, J. ; WYSER, Y.: Recent Innovations in Barrier Technologies for Plastic Packaging - a Review. In: *Packaging Technology and Science* 16 (2003), Nr. 4, S. 149–158
- [51] NIELSEN, L. E.: Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. In: *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* 1 (1967), Nr. 5, S. 929–942
- [52] KIM, H. ; ABDALA, A. A. ; MACOSKO, C. W.: Graphene/Polymer Nanocomposites. In: *Macromolecules* 43 (2010), Nr. 16, S. 6515–6530
- [53] FAHLTEICH, J. ; GLAWE, A. ; VACCA, P.: Encapsulation of Organic Electronics. In: NISATO, G. (Hrsg.) ; LUPO, D. (Hrsg.) ; GANZ, S. (Hrsg.): *Organic and Printed Electronics: Fundamentals and Applications*. Boca Raton : CRC Press, 2016, S. 293–354
- [54] NENTWIG, J.: *Kunststoff-Folien: Herstellung - Eigenschaften - Anwendung*. Dritte Auflage. München : Hanser Verlag, 2006
- [55] MIESBAUER, O. ; KIESE, S. ; KUCUKPINAR, E. ; BRÖSKAMP, S. ; NOLLER, K. ; LANGOWSKI, H.-C.: *Time dependent permeation of water vapor through multilayer barrier films used for the encapsulation of organic photovoltaic modules*. LOPE-C, 6th International Conference and Exhibition for the Organic and Printed Electronics Industry, Organic and Printed Electronics Association, München, 26.-28.05.2014
- [56] BISHOP, C. A.: *Vacuum Deposition onto Webs, Films and Foils*. Zweite Auflage. Amsterdam : Elsevier, 2011
- [57] PRINS, W. ; HERMANS, J. J.: Theory of Permeation through Metal Coated Polymer Films. In: *The Journal of Physical Chemistry* 63 (1959), Nr. 5, S. 716–720
- [58] DECKER, W. ; HENRY, B.: Basic Principles of Thin Film Barrier Coatings. In: *45th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2002, S. 492–502
- [59] BRUNNER, S. ; GASSER, P. ; SIMMLER, H. ; GHAZI WAKILI, K.: Investigation of multilayered aluminium-coated polymer laminates by focused ion beam (FIB) etching. In: *Surface & Coatings Technology* 200 (2006), S. 5908–5914
- [60] AMBERG-SCHWAB, S.: Inorganic-Organic Polymers with Barrier Properties Against Water Vapor, Oxygen and Migrating Monomers. In: SAKKA, S. (Hrsg.): *Handbook of Sol-Gel Science and Technology - Volume III: Applications of Sol-Gel Technology*. Dordrecht : Kluwer, 2005, S. 455–478

- [61] MORO, L. ; VISSER, R. J.: Barrier Films for Photovoltaics Applications. In: BRABEC, C. (Hrsg.) ; DYAKONOV, V. (Hrsg.) ; SCHERF, U. (Hrsg.): *Organic Photovoltaics - Materials, Device Physics, and Manufacturing Technologies*. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, S. 491–510
- [62] ERLAT, A. G. ; YAN, M. ; KIM, T. W. ; SCHAEPKENS, M. ; LIU, J. ; HELLER, C. M. ; MCCONNELEE, P. ; FEIST, T. ; DUGGAL, A. R.: Ultra-High Barrier Coatings for Flexible Organic Electronics. In: *48th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2005, S. 116–120
- [63] AFFINITO, J. ; HILLIARD, D.: A New Class of Ultra-Barrier Materials. In: *47th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2004, S. 563–593
- [64] GRAFF, G. L. ; WILLIFORD, R. E. ; BURROWS, P. E.: Mechanisms of vapor permeation through multilayer barrier films: Lag time versus equilibrium permeation. In: *Journal of Applied Physics* 96 (2004), Nr. 4, S. 1840–1849
- [65] VOGT, B. D. ; LEE, H.-J. ; PRABHU, V. M. ; DELONGCHAMP, D. M. ; LIN, E. K. ; WU, W.-l. ; SATIJA, S. K.: X-ray and neutron reflectivity measurements of moisture transport through model multilayered barrier films for flexible displays. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 11, S. 114509–1–114509–7
- [66] SEO, S.-W. ; JUNG, E. ; LIM, C. ; CHAE, H. ; CHO, S. M.: Water permeation through organic-inorganic multilayer thin films. In: *Thin Solid Films* 520 (2012), Nr. 21, S. 6690–6694
- [67] PAETZOLD, R. ; HENSELER, D. ; HEUSER, K. ; CESARI, V. ; SARFERT, W. ; WITTMANN, G. ; WINNACKER, A.: High-sensitivity permeation measurements on flexible OLED substrates. In: *Proceedings of SPIE, Organic Light-Emitting Materials and Devices VII* Bd. 5214, International Society for Optics and Photonics, 2004, S. 73–82
- [68] NISATO, G. ; KLUMBIES, H. ; FAHLTEICH, J. ; MÜLLER-MESKAMP, L. ; WEIJER, P. van d. ; BOUTEN, P. ; BOEFFEL, C. ; LEUNBERGER, D. ; GRAEHLERT, W. ; EDGE, S. ; CROS, S. ; BREWER, P. ; KUCUKPINAR, E. ; GIROLAMO, J. de ; SRINIVASAN, P.: Experimental comparison of high-performance water vapor permeation measurement methods. In: *Organic Electronics* 15 (2014), Nr. 12, S. 3746–3755
- [69] ASH, R. ; BARRER, R. M. ; PETROPOULOS, J. H.: Diffusion in heterogeneous media: properties of a laminated slab. In: *British Journal of Applied Physics* 14 (1963), Nr. 12, S. 854–862

- [70] ASH, R. ; BARRER, R. M. ; PALMER, D. G.: Diffusion in multiple laminates. In: *British Journal of Applied Physics* 16 (1965), Nr. 6, S. 873–884
- [71] *COMSOL Multiphysics, Version 4.4, COMSOL AB.* 2013
- [72] ERLAT, A. G. ; YAN, M. ; DUGGAL, A. R.: Substrates and Thin-Film Barrier Technology for Flexible Electronics. In: WONG, W. S. (Hrsg.) ; SALLEO, A. (Hrsg.): *Flexible Electronics: Materials and Applications*. New York : Springer, 2009, S. 413–449
- [73] FAHLTEICH, J.: *Transparente Hochbarriereschichten auf flexiblen Substraten*, Technische Universität Chemnitz, Diss., 2010
- [74] FAHLTEICH, J. ; MOGCK, S. ; WANSKI, T. ; SCHILLER, N. ; AMBERG-SCHWAB, S. ; WEBER, U. ; MIESBAUER, O. ; KÜCÜKPINAR-NIARCHOS, E. ; NOLLER, K. ; BOEFFEL, C.: The Role of Defects in Single- and Multi- Layer Barriers for Flexible Electronics. In: *SVC Bulletin Fall 2014*, Society of Vacuum Coaters, 2014, S. 36–43
- [75] JAMIESON, E. H. H. ; WINDLE, A. H.: Structure and oxygen-barrier properties of metallized polymer film. In: *Journal of Materials Science* 18 (1983), Nr. 1, S. 64–80
- [76] UTZ, H.: *Barriereigenschaften aluminiumbedampfter Kunststoffolien*, Technische Universität München, Diss., 1995
- [77] HENRY, B. M. ; DINELLI, F. ; ZHAO, K. Y. ; GROVENOR, C. R. M. ; KOLOSOV, O. V. ; BRIGGS, G. A. D. ; ROBERTS, A. P. ; KUMAR, R. S. ; HOWSON, R. P.: A microstructural study of transparent metal oxide gas barrier films. In: *Thin Solid Films* 355 (1999), S. 500–505
- [78] HANIKA, M.: *Zur Permeation durch aluminiumbedampfte Polypropylen- und Polyethylenterephthalatfolien*, Technische Universität München, Diss., 2004
- [79] SHAW, D. G. ; LANGLOIS, M. G.: Use of Vapor Deposited Acrylate Coatings to Improve the Barrier Properties of Metallized Film. In: *37th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 1994, S. 240–244
- [80] FELTS, J. T.: Transparent Barrier Coatings Update: Flexible Substrates. In: *36th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 1993, S. 324–331
- [81] KESSLER, K.: *O₂- und H₂O-Permeation durch SiO_x-beschichtete PET-Folien*, ETH Zürich, Diss., 1994

- [82] TROPSHA, Y. G. ; HARVEY, N. G.: Combinatorial Barrier Effect of the Multilayer SiO_x Coatings on Polymer Substrates. In: *40th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 1997, S. 64–69
- [83] SILVA SOBRINHO, A. S. ; LATRÈCHE, M. ; CZEREMUSZKIN, G. ; KLEMBERG-SAPIEHA, J. E. ; WERTHEIMER, M. R.: Transparent barrier coatings on polyethylene terephthalate by single- and dual-frequency plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 16 (1998), Nr. 6, S. 3190–3198
- [84] HENRY, B. M. ; ERLAT, A. G. ; GROVENOR, C. R. M. ; DENG, C.-S. ; BRIGGS, G. A. D. ; MIYAMOTO, T. ; NOGUCHI, N. ; NIJIMA, T. ; TSUKAHARA, Y.: The Permeation of Water Vapor Through Gas Barrier Films. In: *44th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2001, S. 469–475
- [85] YANAKA, M. ; HENRY, B. M. ; ROBERTS, A. P. ; GROVENOR, C. R. M. ; BRIGGS, G. A. D. ; SUTTON, A. P. ; MIYAMOTO, T. ; TSUKAHARA, Y. ; TAKEDA, N. ; CHATER, R. J.: How cracks in SiO_x -coated polyester films affect gas permeation. In: *Thin Solid Films* 397 (2001), Nr. 1-2, S. 176–185
- [86] ROBERTS, A. P. ; HENRY, B. M. ; SUTTON, A. P. ; GROVENOR, C. R. M. ; BRIGGS, G. A. D. ; MIYAMOTO, T. ; KANO, A. ; TSUKAHARA, Y. ; YANAKA, M.: Gas permeation in silicon-oxide/polymer (SiO_x/PET) barrier films: role of the oxide lattice, nano-defects and macro-defects. In: *Journal of Membrane Science* 208 (2002), Nr. 1-2, S. 75–88
- [87] VASKO, K. ; NOLLER, K. ; MIKULA, M. ; AMBERG-SCHWAB, S. ; WEBER, U.: Multilayer coatings for flexible high-barrier materials. In: *Central European Journal of Physics* 7 (2009), Nr. 2, S. 371–378
- [88] PRAGER, L. ; HELMSTEDT, U. ; HERRNBERGER, H. ; KAHLE, O. ; KITA, F. ; MÜNCH, M. ; PENDER, A. ; PRAGER, A. ; GERLACH, J. W. ; STASIAK, M.: Photochemical approach to high-barrier films for the encapsulation of flexible laminary electronic devices. In: *Thin Solid Films* 570 (2014), S. 87–95
- [89] ERLAT, A. G. ; HENRY, B. M. ; INGRAM, J. J. ; MOUNTAIN, D. B. ; MCGUIGAN, A. ; HOWSON, R. P. ; GROVENOR, C. R. M. ; BRIGGS, G. A. D. ; TSUKAHARA, Y.: Characterisation of aluminium oxynitride gas barrier films. In: *Thin Solid Films* 388 (2001), Nr. 1-2, S. 78–86

- [90] YIALIZIS, A.: High Oxygen Barrier Polypropylene Films Using Transparent Acrylate- A_2O_3 and Opaque Al-Acrylate Coatings. In: *38th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 1995, S. 95–102
- [91] AFFINITO, J. D. ; GROSS, M. E. ; CORONADO, C. A. ; GRAFF, G. L. ; GREENWELL, E. N. ; MARTIN, P. M.: Polymer-Oxide Transparent Barrier Layers. In: *39th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 1996, S. 392–397
- [92] MIYAMOTO, T. ; MIZUNO, K. ; NOGUCHI, N. ; NIJIMA, T.: Gas Barrier Performances of Organic-Inorganic Multilayered Films. In: *44th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2001, S. 166–171
- [93] HENRY, B. M. ; ERLAT, A. G. ; GROVENOR, C. R. M. ; BRIGGS, G. A. D. ; MIYAMOTO, T. ; TSUKAHARA, Y.: Gas Permeation Studies of Metal Oxide/Polymer Composite Films. In: *45th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2002, S. 514–518
- [94] CHARTON, C. ; SCHILLER, N. ; FAHLAND, M. ; HOLLÄNDER, A. ; WEDEL, A. ; NOLLER, K.: Development of high barrier films on flexible polymer substrates. In: *Thin Solid Films* 502 (2006), Nr. 1-2, S. 99–103
- [95] SINGH, B. ; BOUCHET, J. ; ROCHAT, G. ; LETERRIER, Y. ; MÅNSON, J.-A. E. ; FAYET, P.: Ultra-thin hybrid organic/inorganic gas barrier coatings on polymers. In: *Surface and Coatings Technology* 201 (2007), Nr. 16, S. 7107–7114
- [96] OHISHI, T.: Gas barrier characteristics of a polysilazane film formed on an ITO-coated PET substrate. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 330 (2003), Nr. 1, S. 248–251
- [97] FAHLTEICH, J. ; AMBERG-SCHWAB, S. ; WEBER, U. ; NOLLER, K. ; MIESBAUER, O. ; BOEFFEL, C. ; SCHILLER, N.: Ultra-High Barriers for Encapsulation of flexible Displays and Lighting Devices. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* Bd. 44, Society for Information Display, 2013, S. 354–357
- [98] PERROTTA, A. ; ARESTA, G. ; BEEKUM, E. R. J. ; PALMANS, J. ; WEIJER, P. van d. ; SANDEN, M. C. M. R. d. ; KESSELS, W. M. M. E. ; CREATORE, M.: The impact of the nano-pore filling on the performance of organosilicon-based moisture barriers. In: *Thin Solid Films* 595 (2015), S. 251–257
- [99] SCHAEPKENS, M. ; KIM, T. W. ; ERLAT, A. G. ; YAN, M. ; FLANAGAN, K. W. ; HELLER, C. M. ; MCCONNELEE, P. A.: Ultrahigh barrier coating deposition on

- polycarbonate substrates. In: *Journal of Vacuum Science & Technology A* 22 (2004), Nr. 4, S. 1716–1722
- [100] LI, F. M. ; UNNIKRISHNAN, S. ; WEIJER, P. van d. ; ASSCHE, F. van ; SHEN, J. ; ELLIS, T. ; MANDERS, W. ; AKKERMAN, H. ; BOUTEN, P. ; MOL, T. van: Flexible Barrier Technology for Enabling Rollable AMOLED Displays and Upscaling Flexible OLED Lighting. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* Bd. 44, Society for Information Display, 2013, S. 199–202
- [101] MILLER, D. C. ; FOSTER, R. R. ; ZHANG, Y. ; JEN, S.-H. ; BERTRAND, J. A. ; LU, Z. ; SEGHETE, D. ; O'PATCHEN, J. L. ; YANG, R. ; LEE, Y.-C. ; GEORGE, S. M. ; DUNN, M. L.: The mechanical robustness of atomic-layer- and molecular-layer-deposited coatings on polymer substrates. In: *Journal of Applied Physics* 105 (2009), S. 093527–1–093527–12
- [102] CZEREMUSZKIN, G. ; LATRECHE, M. ; WERTHEIMER, M. R.: *Transparent support for organic light emitting device*. 2004. – Patent WO 2003005461 A9
- [103] SCHMIDT, M. ; RODLER, N. ; MIESBAUER, O. ; ROJAHN, M. ; VOGEL, T. ; DÖRFLER, R. ; KUCUKPINAR, E. ; LANGOWSKI, H.-C.: Adhesion and Barrier Performance of Novel Barrier Adhesives Used in Multilayered High-Barrier Laminates. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 26 (2012), Nr. 20-21, S. 2405–2436
- [104] SCHMIDT, M. M.: *High barrier materials for flexible and transparent encapsulation of organic electronics*, Technische Universität München, Diss., 2013
- [105] MIESBAUER, O. ; KIESE, S. ; CARMİ, Y. ; KÜCÜKPİNAR, E. ; NOLLER, K.: Development of novel opaque and transparent barrier films for VIP-encapsulation - Part-II: Barrier film production for VIPs. In: *11th International Vacuum Insulation Symposium Proceedings*, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa), 2013, S. 65–66
- [106] WUU, D.-S. ; CHEN, T.-N. ; WU, C.-C. ; CHIANG, C.-C. ; CHEN, Y.-P. ; HORNG, R.-H. ; JUANG, F.-S.: Transparent Barrier Coatings for Flexible Organic Light-Emitting Diode Applications. In: *Chemical Vapor Deposition* 12 (2006), Nr. 4, S. 220–224
- [107] ROEHRIG, M. ; MCCORMICK, F. ; RAMOS, J. ; NACHTIGAL, A. ; ANDERSON, E. ; FINLEY, S. ; PIEPER, J.: High Performance Barrier Films via Vacuum Roll Coating. In: *51st Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2008, S. 827–830

- [108] FAHLTEICH, J. ; STEINER, C. ; TOP, M. ; WYNANDS, D. ; WANSKI, T. ; MOGCK, S. ; KUCUKPINAR, E. ; AMBERG-SCHWAB, S. ; BOEFFEL, C. ; SCHILLER, N.: Roll-to-Roll Manufacturing of Functional Substrates and Encapsulation Films for Organic Electronics: Technologies and Challenges. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* Bd. 46, Society for Information Display, 2015, S. 106–110
- [109] DENNLER, G. ; LUNGENSCHMIED, C. ; NEUGEBAUER, H. ; SARICIFTCI, N. S. ; LATRÈCHE, M. ; CZEREMUSZKIN, G. ; WERTHEIMER, M. R.: A new encapsulation solution for flexible organic solar cells. In: *Thin Solid Films* 511-512 (2006), S. 349–353
- [110] ASSCHE, F. J. H. ; VANGHELUWE, R. T. ; MAES, J. W. C. ; MISCHKE, W. S. ; BIJKER, M. D. ; DINGS, F. C. ; EVERS, M. F. J. ; KESSELS, W. M. M. ; SANDEN, M. C. M. d.: A Thin Film Encapsulation Stack for PLED and OLED Displays. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* Bd. 35, Society for Information Display, 2004, S. 695–697
- [111] AKEDO, K. ; MIURA, A. ; FUJIKAWA, H. ; TAGA, Y.: Flexible OLEDs for Automobiles using SiNx/CNx:H Multi-layer Barrier Films and Epoxy Substrates. In: *Journal of Photopolymer Science and Technology* 19 (2006), Nr. 2, S. 203–208
- [112] GREENER, J. ; NG, K. C. ; VAETH, K. M. ; SMITH, T. M.: Moisture Permeability through Multilayered Barrier Films as Applied to Flexible OLED Display. In: *Journal of Applied Polymer Science* 106 (2007), Nr. 5, S. 3534–3542
- [113] WEIDNER, W. K. ; ZAMBOV, L. M. ; SHAMAMIAN, V. A. ; PERZ, S. V. ; CAMILLETTI, R. C. ; SNOW, S. A. ; LOBODA, M. J. ; CERNY, G. A.: PECVD Processed Silicon Carbide Coatings for Organic Luminescent Devices. In: *48th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2005, S. 158–162
- [114] FRAGA GARCÍA, P. ; BAUER, L. ; WINTERMANTEL, E. ; SCHLÖGL, M.: Das Zwiebelprinzip. In: *Kunststoffe* 97 (2007), Nr. 5, S. 62–64
- [115] LIN, Y. ; HILTNER, A. ; BAER, E.: A new method for achieving nanoscale reinforcement of biaxially oriented polypropylene film. In: *Polymer* 51 (2010), S. 4218–4224
- [116] CARR, J. M. ; MACKEY, M. ; FLANDIN, L. ; HILTNER, A. ; BAER, E.: Structure and transport properties of polyethylene terephthalate and poly(vinylidene fluoride-co-tetrafluoroethylene) multilayer films. In: *Polymer* 54 (2013), S. 1679–1690

- [117] BECKWITH, S. ; EDWARDS, F. B. ; RIVETT, J. ; EBNER, C. L. ; KENNEDY, T. ; MCDOWELL, R. ; SPEER, D. V.: *Multilayer film having passive and active oxygen barrier layers*. 2014. – Patent US 8815360 B2
- [118] UTZ, H. ; NAGORSKI, H.: *High-barrier retort laminates*. 2005. – Patent EP 1541334 A1
- [119] MIESBAUER, O. ; SCHEUERER, Z. ; SÄNGERLAUB, S. ; HARYANTO, C. ; NOLLER, K.: *Novel barrier films for pharmaceutical packaging containing graphene and desiccant particles*. 8. ICE Europe 2013 - International Converting Exhibition, Technical Conference, München, 19.-21.03.2013
- [120] RAMADAS, S.: *Ultra-High-Barrier Films for Solar, Display and Plastic Electronics Applications*. In: Future Photovoltaics, August 2011
- [121] ZHANG, S. ; XUE, W. ; YU, Z.: Moisture barrier evaluation of $\text{SiO}_x/\text{SiN}_x$ stacks on polyimide substrates using electrical calcium test. In: *Thin Solid Films* 580 (2015), S. 101–105
- [122] DAMERON, A. A. ; DAVIDSON, S. D. ; BURTON, B. B. ; CARCIA, P. F. ; MCLEAN, R. S. ; GEORGE, S. M.: Gas Diffusion Barriers on Polymers Using Multilayers Fabricated by Al_2O_3 and Rapid SiO_2 Atomic Layer Deposition. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008), Nr. 12, S. 4573–4580
- [123] CARCIA, P. F. ; MCLEAN, R. S. ; GRONER, M. D. ; DAMERON, A. A. ; GEORGE, S. M.: Gas diffusion ultrabarriers on polymer substrates using Al_2O_3 atomic layer deposition and SiN plasma-enhanced chemical vapor deposition. In: *Journal of Applied Physics* 106 (2009), S. 023533–1–023533–6
- [124] LIFKA, H. ; ESCH, H. A. ; ROSINK, J. J. W. M.: Thin Film Encapsulation of OLED Displays with a NONON Stack. In: *SID Symposium Digest of Technical Papers* Bd. 53, Society for Information Display, 2004, S. 1384–1887
- [125] ERLAT, A. G. ; HENRY, B. M. ; GROVENOR, C. R. M. ; BRIGGS, G. A. D. ; TSUKAHARA, Y.: Factors Affecting Water Vapor Permeation Through PET/ AlO_xN_y Films. In: *45th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2002, S. 503–508
- [126] ROSSI, G. ; NULMAN, M.: Effect of local flaws in polymeric permeation reducing barriers. In: *Journal of Applied Physics* 74 (1993), Nr. 9, S. 5471–5475

- [127] LETERRIER, Y.: Durability of nanosized oxygen-barrier coatings on polymers. In: *Progress in Materials Science* 48 (2003), Nr. 1, S. 1–55
- [128] COMYN, J.: Introduction to Polymer Permeability and the Mathematics of Diffusion. In: COMYN, J. (Hrsg.): *Polymer Permeability*. London : Chapman & Hall, 1985, S. 1–10
- [129] KOROS, W. J.: Barrier Polymers and Structures: Overview. In: KOROS, W. J. (Hrsg.): *Barrier Polymers and Structures*. Washington : American Chemical Society, 1990 (ACS Symposium Series 423), S. 1–21
- [130] ATKINS, P. W. ; PAULA, J. de: *Physikalische Chemie*. Fünfte Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2013
- [131] MORTIMER, C. E. ; MÜLLER, U. ; BECK, J.: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. Elfte Auflage. Stuttgart : Thieme, 2014
- [132] ROGERS, C. E.: Permeation of Gases and Vapours in Polymers. In: COMYN, J. (Hrsg.): *Polymer Permeability*. London : Chapman & Hall, 1985, S. 11–73
- [133] FLIESSBACH, T.: *Statistische Physik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik IV*. Vierte Auflage. München : Elsevier Spektrum Akademischer Verlag, 2007
- [134] BANER, A. ; PIRINGER, O.: Partition Coefficients. In: PIRINGER, O. G. (Hrsg.) ; BANER, A. L. (Hrsg.): *Plastic Packaging - Interactions with Food and Pharmaceuticals*. Zweite Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, S. 89–121
- [135] STERN, S. A. ; TROHALAKI, S.: Fundamentals of Gas Diffusion in Rubbery and Glassy Polymers. In: KOROS, W. J. (Hrsg.): *Barrier Polymers and Structures*. Washington : American Chemical Society, 1990 (ACS Symposium Series 423), S. 22–59
- [136] HENRY, W.: Experiments on the Quantity of Gases absorbed by Water, at different Temperatures, and under different Pressures. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 93 (1803), S. 29–42+274–276
- [137] WEINKAUF, D. H. ; PAUL, D. R.: Effects of Structural Order on Barrier Properties. In: KOROS, W. J. (Hrsg.): *Barrier Polymers and Structures*. Washington : American Chemical Society, 1990 (ACS Symposium Series 423), S. 60–91
- [138] GERTHSEN, C. ; MESCHÉDE, D. (Hrsg.): *Physik*. 21. Auflage. Berlin : Springer, 2002

- [139] NERNST, W.: Ueber die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln. In: *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften und der Georg-Augusts-Universität zu Göttingen* (1890), Nr. 12, S. 401–416
- [140] PIRINGER, O. ; BEU, T.: Transport Equations and Their Solutions. In: PIRINGER, O. G. (Hrsg.) ; BANER, A. L. (Hrsg.): *Plastic Packaging - Interactions with Food and Pharmaceuticals*. Zweite Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, S. 195–246
- [141] CRANK, J.: *The Mathematics of Diffusion*. London : Oxford University Press, 1975
- [142] PETERLIN, A.: The concentration dependence of the diffusion and permeability in a homogeneous membrane. I. The Fickian and chemical potential formulation of the diffusion current. In: *Colloid and Polymer Science* 263 (1985), Nr. 1, S. 35–41
- [143] KÖNIGSBERGER, K.: *Analysis 2*. Zweite Auflage. Berlin : Springer, 1997
- [144] EVANS, L. C.: *Partial Differential Equations*. Zweite Auflage. Neu-Delhi : American Mathematical Society, 2014 (Graduate Studies in Mathematics)
- [145] FICK, A.: Ueber Diffusion. In: *Annalen der Physik* 170 (1855), Nr. 1, S. 59–86
- [146] FOURIER, J. B. J.: *The Analytical Theory of Heat*. London : Cambridge University Press, 1878
- [147] MEHRER, H.: *Diffusion in Solids: Fundamentals, Methods, Materials, Diffusion-Controlled Processes*. Berlin : Springer, 2007 (Springer Series in Solid-State Sciences 155)
- [148] MERCEA, P.: Models for Diffusion in Polymers. In: PIRINGER, O. G. (Hrsg.) ; BANER, A. L. (Hrsg.): *Plastic Packaging - Interactions with Food and Pharmaceuticals*. Zweite Auflage. Weinheim : Wiley-VCH, 2008, S. 123–162
- [149] MEYBERG, K. ; VACHENAUER, P.: *Höhere Mathematik 2: Differentialgleichungen, Funktionentheorie, Fourier-Analyse, Variationsrechnung*. Zweite Auflage. Berlin : Springer, 1997
- [150] DEMTRÖDER, W.: *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*. Dritte Auflage. Berlin : Springer, 2004
- [151] CARSLAW, H. S. ; JAEGER, J. C.: *Conduction of Heat in Solids*. Zweite Auflage. London : Oxford University Press, 1959

- [152] EFIMOV, A. B. ; VOROB'EV, V. N.: A mixed boundary-value problem for the Laplace equation. In: *Journal of Engineering Physics* 26 (1974), Nr. 5, S. 664–666
- [153] FLIESSBACH, T.: *Elektrodynamik: Lehrbuch zur Theoretischen Physik II*. Fünfte Auflage. Spektrum Akademischer Verlag, 2008
- [154] BARRER, R. M.: *Diffusion in and through Solids*. London : Cambridge University Press, 1941
- [155] ZENER, C.: Theory of D_0 for Atomic Diffusion in Metals. In: *Journal of Applied Physics* 22 (1951), Nr. 4, S. 372–375
- [156] PERKINS, W. G. ; BEGEAL, D. R.: Diffusion and Permeation of He, Ne, Ar, Kr, and D_2 through Silicon Oxide Thin Films. In: *The Journal of Chemical Physics* 54 (1971), Nr. 4, S. 1683–1694
- [157] MÜLLER, U.: *Anorganische Strukturchemie*. Sechste Auflage. Wiesbaden : Vieweg+Teubner, 2008
- [158] ULLMAIER, H.: Introductory Remarks - Helium in Metals. In: *Radiation effects* 78 (1983), Nr. 1-4, S. 1–10
- [159] THOMAS, G. J.: Experimental studies of helium in metals. In: *Radiation effects* 78 (1983), Nr. 1-4, S. 37–51
- [160] NORTON, F. J.: Permeation of Gases through Solids. In: *Journal of Applied Physics* 28 (1957), Nr. 1, S. 34–39
- [161] BAKOS, T. ; RASHKEEV, S. N. ; PANTELIDES, S. T.: Reactions and Diffusion of Water and Oxygen Molecules in Amorphous SiO_2 . In: *Physical Review Letters* 88 (2002), Nr. 5, S. 055508–1–055508–4
- [162] DOREMUS, R. H.: Transport of oxygen in silicate glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 349 (2004), S. 242–247
- [163] KREVELEN, D. W. ; NIJENHUIS, K. te: *Properties of Polymers - Their Correlation with Chemical Structure; their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*. Vierte Auflage. Amsterdam : Elsevier, 2009
- [164] LIPSCOMB, G. G.: Unified Thermodynamic Analysis of Sorption in Rubbery and Glassy Materials. In: *AIChE Journal* 36 (1990), Nr. 10, S. 1505–1516

- [165] MEARES, P.: The Diffusion of Gases Through Polyvinyl Acetate. In: *Journal of the American Chemical Society* 76 (1954), Nr. 13, S. 3415–3422
- [166] BRANDT, W. W.: Model Calculation of the Temperature Dependence of Small Molecule Diffusion in High Polymers. In: *The Journal of Physical Chemistry* 63 (1959), Nr. 7, S. 1080–1085
- [167] DIBENEDETTO, A. T.: Molecular Properties of Amorphous High Polymers. I. A Cell Theory for Amorphous High Polymers. In: *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1 (1963), Nr. 11, S. 3459–3476
- [168] DIBENEDETTO, A. T.: Molecular Properties of Amorphous High Polymers. II. An Interpretation of Gaseous Diffusion Through Polymers. In: *Journal of Polymer Science Part A: General Papers* 1 (1963), Nr. 11, S. 3477–3487
- [169] PACE, R. J. ; DATYNER, A.: Statistical Mechanical Model for Diffusion of Simple Penetrants in Polymers. I. Theory. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 17 (1979), Nr. 3, S. 437–451
- [170] GRAHAM, T.: On the Absorption and Dialytic Separation of Gases by Colloid Septa. In: *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 32 (1866), Nr. 218, S. 401–420
- [171] WIJMANS, J. G. ; BAKER, R. W.: The solution-diffusion model: a review. In: *Journal of Membrane Science* 107 (1995), Nr. 1, S. 1–21
- [172] BRUNN, P. O. ; FABRIKANT, V. I. ; SANKAR, T. S.: Diffusion through membranes: Effect of a nonzero membrane thickness. In: *The Quarterly Journal of Mechanics and Applied Mathematics* 37 (1984), Nr. 2, S. 311–324
- [173] MERCEA, P. ; MURESAN, L. ; MECEA, V.: Permeation of gases through metallized polymer membranes. In: *Journal of Membrane Science* 24 (1985), Nr. 3, S. 297–307
- [174] MÜLLER-PLATHE, F.: Permeation of polymers - A computational approach. In: *Acta Polymerica* 45 (1994), Nr. 4, S. 259–293
- [175] LEBON, G. ; JOU, D. ; CASAS-VÁZQUEZ, J.: *Understanding Non-equilibrium Thermodynamics: Foundations, Applications, Frontiers*. Berlin : Springer, 2008
- [176] GEIM, A. K. ; NOVOSELOV, K. S.: The rise of graphene. In: *Nature Materials* 6 (2007), Nr. 3, S. 183–191

- [177] BUNCH, J. S. ; VERBRIDGE, S. S. ; ALDEN, J. S. ; ZANDE, A. M. d. ; PARPIA, J. M. ; CRAIGHEAD, H. G. ; MCEUEN, P. L.: Impermeable Atomic Membranes from Graphene Sheets. In: *Nano letters* 8 (2008), Nr. 8, S. 2458–2462
- [178] GÜNTHER, S.: *Der Prozess der plasmaunterstützten Aluminiumbedampfung und die Eigenschaften dadurch hergestellter Schichten*, Technische Universität Ilmenau, Diss., 2007
- [179] KÄÄRIÄINEN, T. ; CAMERON, D. ; KÄÄRIÄINEN, M.-L. ; SHERMAN, A.: *Atomic Layer Deposition: Principles, Characteristics, and Nanotechnology Applications*. Zweite Auflage. Hoboken : John Wiley & Sons, 2013
- [180] SCHADE, K. ; STAHR, F. ; STEINKE, O. ; STEPHAN, U.: Plasmachemische Gasphasenabscheidung – eine Technologie zur Deposition organischer und anorganischer Schichten. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 17 (2005), Nr. 3, S. 148–154
- [181] HE, X. ; ZHANG, F. ; ZHANG, X.: Effects of parylene C layer on high power light emitting diodes. In: *Applied Surface Science* 256 (2009), Nr. 1, S. 6–11
- [182] LANGOWSKI, H.-C.: *(Ultra-) Barriers for Organic Electronics*. LOPE-C, Large-area, Organic and Printed Electronics Convention, Organic and Printed Electronics Association, Frankfurt, 23.-25.06.2009
- [183] LANGOWSKI, H.-C.: Flexible Materialien mit ultrahohen Barriereigenschaften. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 14 (2002), Nr. 5, S. 297–302
- [184] HEIM, R. ; MIESBAUER, O.: *unveröffentlichte Ergebnisse*. 2012
- [185] HENRY, B. M. ; ASSENDER, H. E. ; ERLAT, A. G. ; GROVENOR, C. R. M. ; BRIGGS, G.: Gas Barrier Properties of Transparent Metal Oxide Coatings on PET Film. In: *47th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2004, S. 609–614
- [186] CZEREMUSZKIN, G. ; LATRÈCHE, M. ; WERTHEIMER, M. R.: Permeation Through Defects in Transparent Barrier Coated Plastic Films. In: *43rd Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2000, S. 408–413
- [187] LEWIS, J.: Material challenge for flexible organic devices. In: *Materials Today* 9 (2006), Nr. 4, S. 38–45

- [188] MIESBAUER, O. ; KIESE, S. ; PRUSKO, V. ; MOUFTI CHALIL, I. ; HEIDENREICH, E. ; STEINER, C. ; FAHLTEICH, J. ; NOLLER, K.: *Studies of the Dimensional Stability of Polymeric Films during Coating Processes*. AIMCAL Web Coating & Handling Conference Europe 2014 Proceedings, Association of International Metallizers, Coaters and Laminators, Cascais, 08.-11.06.2014
- [189] MIESBAUER, O. ; PFROGNER, M. ; STEINER, C. ; FAHLTEICH, J. ; NOLLER, K.: *Multilayer barrier structures on ETFE substrate films*. AIMCAL Web Coating & Handling Conference Europe 2016 Proceedings, Association of International Metallizers, Coaters and Laminators, Dresden, 30.05-02.06.2016
- [190] REICHELT, K.: Nucleation and growth of thin films. In: *Vacuum* 38 (1988), Nr. 12, S. 1083–1099
- [191] GUENTHER, K. H.: Microstructure of vapor-deposited optical coatings. In: *Applied Optics* 23 (1984), Nr. 21, S. 3806–3816
- [192] TENCH, R. J. ; CHOW, R. ; KOZLOWSKI, M. R.: What those Defects in Optical Coatings Really Look Like. In: *37th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 1994, S. 63–68
- [193] MERCEA, P. ; MURESAN, L. ; MECEA, V. ; SILIPAS, D. ; URSU, I.: Permeation of gases through poly (ethylene terephthalate) membranes metallized with palladium. In: *Journal of Membrane Science* 35 (1988), Nr. 3, S. 291–300
- [194] KITA, H.: Gas and Vapor Separation Membranes Based on Carbon Membranes. In: YAMPOLSKII, Y. (Hrsg.) ; PINNAU, I. (Hrsg.) ; FREEMAN, B. (Hrsg.): *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*. Chichester : Wiley, 2006, S. 337–354
- [195] ISRAELACHVILI, J. N.: *Intermolecular and surface forces*. Dritte Auflage. Amsterdam : Academic Press, 2011
- [196] ROSSI, G. ; ALTAVILLA, C. ; SCARFATO, P. ; CIAMBELLI, P. ; INCARNATO, L.: Durability study of transparent and flexible nanolayer barrier for photovoltaic devices. In: *Polymer Degradation and Stability* 112 (2015), S. 160–166
- [197] GRÜNIGER, A. ; ROHR, P. R.: Influence of defects in SiO_x thin films on their barrier properties. In: *Thin Solid Films* 459 (2004), Nr. 1-2, S. 308–312

- [198] LANGOWSKI, H.-C.: Flexible Barrier Materials for Technical Applications. In: *46th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2003, S. 559–565
- [199] HAAS, K. H. ; AMBERG-SCHWAB, S. ; ROSE, K. ; SCHOTTNER, G.: Functionalized coatings based on inorganic-organic polymers (ORMOCER^(R)s) and their combination with vapor deposited inorganic thin films. In: *Surface & Coatings Technology* 111 (1999), Nr. 1, S. 72–79
- [200] PARK, J. S. ; CHAE, H. ; CHUNG, H. K. ; LEE, S. I.: Thin film encapsulation for flexible AM-OLED: a review. In: *Semiconductor Science and Technology* 26 (2011), Nr. 3, S. 034001–1–034001–8
- [201] ERLAT, A. G. ; SCHAEPKENS, M. ; KIM, T. W. ; HELLER, C. M. ; YAN, M. ; MCCONNELEE, P.: Ultra-high Barrier Coatings on Polymer Substrates for Flexible Optoelectronics: Water Vapor Transport and Measurement Systems. In: *47th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2004, S. 654–659
- [202] FAHLTEICH, J. ; FAHLAND, M. ; STRAACH, S. ; GÜNTHER, S. ; SCHILLER, N.: Transparente Barrierschichten auf flexiblen Polymersubstraten. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 23 (2011), Nr. 4, S. 29–37
- [203] SCHERER, P. O. J.: *Computational Physics: Simulation of Classical and Quantum Systems*. Zweite Auflage. Cham : Springer, 2013
- [204] HABERLANDT, R. ; FRITZSCHE, S. ; PEINEL, G. ; HEINZINGER, K.: *Molekulardynamik - Grundlagen und Anwendungen*. Braunschweig : Vieweg, 1995
- [205] GATES, T. S. ; ODEGARD, G. M. ; FRANKLAND, S. J. V. ; CLANCY, T. C.: Computational materials: Multi-scale modeling and simulation of nanostructured materials. In: *Composites Science and Technology* 65 (2005), Nr. 15, S. 2416–2434
- [206] ELLIOTT, J. A.: Novel approaches to multiscale modelling in materials science. In: *International Materials Reviews* 56 (2011), Nr. 4, S. 207–225
- [207] ECKHARDT, W. ; HEINECKE, A. ; BADER, R. ; BREHM, M. ; HAMMER, N. ; HUBER, H. ; KLEINHENZ, H.-G. ; VRABEC, J. ; HASSE, H. ; HORSCH, M. ; BERNREUTHER, M. ; GLASS, C. W. ; NIETHAMMER, C. ; BODE, A. ; BUNGARTZ, H.-J.: 591 TFLOPS Multi-Trillion Particles Simulation on SuperMUC. In: KUNKEL, J. M. (Hrsg.) ; LUDWIG, T. (Hrsg.) ; MEUER, H. W. (Hrsg.): *Supercomputing. 28th International Supercomputing*

- Conference, ISC 2013, Leipzig, 16.-20.06.2013. Proceedings*, Springer, 2013 (Lecture Notes in Computer Science, Bd. 7905), S. 1–12
- [208] TAKABA, H. ; MIZUKAMI, K. ; KUBO, M. ; FAHMI, A. ; MIYAMOTO, A.: Permeation Dynamics of Small Molecules Through Silica Membranes: Molecular Dynamics Study. In: *AIChE Journal* 44 (1998), Nr. 6, S. 1335–1343
- [209] MILISCHUK, A. A. ; LADANYI, B. M.: Structure and dynamics of water confined in silica nanopores. In: *The Journal of Chemical Physics* 135 (2011), Nr. 17, S. 174709–1–174709–11
- [210] CAI, Q. ; BUTS, A. ; SEATON, N. A. ; BIGGS, M. J.: A pore network model for diffusion in nanoporous carbons: Validation by molecular dynamics simulation. In: *Chemical Engineering Science* 63 (2008), Nr. 13, S. 3319–3327
- [211] SUN, C. ; BOUTILIER, M. S. H. ; AU, H. ; POESIO, P. ; BAI, B. ; KARNIK, R. ; HADJICONSTANTINO, N. G.: Mechanisms of Molecular Permeation through Nanoporous Graphene Membranes. In: *Langmuir* 30 (2014), Nr. 2, S. 675–682
- [212] MAO, Z. ; SINNOTT, S. B.: A Computational Study of Molecular Diffusion and Dynamic Flow through Carbon Nanotubes. In: *The Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000), Nr. 19, S. 4618–4624
- [213] LANDMAN, U. ; LUEDTKE, W. D. ; BURNHAM, N. A. ; COLTON, R. J.: Atomistic Mechanisms and Dynamics of Adhesion, Nanoindentation, and Fracture. In: *Science* 248 (1990), Nr. 4954, S. 454–461
- [214] MIESBAUER, O. ; GÖTZINGER, M. ; PEUKERT, W.: Molecular dynamics simulations of the contact between two NaCl nano-crystals: adhesion, jump to contact and indentation. In: *Nanotechnology* 14 (2003), Nr. 3, S. 371–376
- [215] DUSHANOV, E. ; KHOLMURODOV, K. ; YASUOKA, K.: Molecular dynamics studies of the interaction between water and oxide surfaces. In: *Physics of Particles and Nuclei Letters* 9 (2012), Nr. 6-7, S. 541–551
- [216] PETER, C. ; KREMER, K.: Multiscale simulation of soft matter systems. In: *Faraday Discussions* 144 (2010), S. 9–24
- [217] VVEDENSKY, D. D.: Multiscale modelling of nanostructures. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 16 (2004), Nr. 50, S. R1537–R1576

- [218] NIEMINEN, R. M.: From atomistic simulation towards multiscale modelling of materials. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 14 (2002), Nr. 11, S. 2859–2876
- [219] SMITH, D. M.: Knudsen Diffusion in Constricted Pores: Monte Carlo Simulations. In: *AIChE Journal* 32 (1986), Nr. 2, S. 329–331
- [220] SEO, Y. G. ; KUM, G. H. ; SEATON, N. A.: Monte Carlo simulation of transport diffusion in nanoporous carbon membranes. In: *Journal of Membrane Science* 195 (2002), Nr. 1, S. 65–73
- [221] DREYER, J. A. H. ; RIEFLER, N. ; PESCH, G. R. ; KARAMEHMEDOVIĆ, M. ; FRITTSCHING, U. ; TEOH, W. Y. ; MÄDLER, L.: Simulation of gas diffusion in highly porous nanostructures by direct simulation Monte Carlo. In: *Chemical Engineering Science* 105 (2014), S. 69–76
- [222] PAUL, R. ; RIEGER, H.: Condensation phenomena in nanopores: A Monte Carlo study. In: *The Journal of Chemical Physics* 123 (2005), Nr. 2, S. 024708–1–024708–7
- [223] BURLAKOV, V. M. ; BRIGGS, G. A. D. ; SUTTON, A. P. ; TSUKAHARA, Y.: Monte Carlo Simulation of Growth of Porous SiO_x by Vapor Deposition. In: *Physical Review Letters* 86 (2001), Nr. 14, S. 3052–3055
- [224] REILLY, A. M. ; BRIESEN, H.: Modeling crystal growth from solution with molecular dynamics simulations: Approaches to transition rate constants. In: *The Journal of Chemical Physics* 136 (2012), S. 034704–1–034704–11
- [225] ZIEMYS, A. ; KOJIC, M. ; MILOSEVIC, M. ; KOJIC, N. ; HUSSAIN, F. ; FERRARI, M. ; GRATTONI, A.: Hierarchical modeling of diffusive transport through nanochannels by coupling molecular dynamics with finite element method. In: *Journal of Computational Physics* 230 (2011), Nr. 14, S. 5722–5731
- [226] BARRIE, J. A. ; LEVINE, J. D. ; MICHAELS, A. S. ; WONG, P.: Diffusion and Solution of Gases in Composite Rubber Membranes. In: *Transactions of the Faraday Society* 59 (1963), S. 869–878
- [227] HICKSON, R. I. ; BARRY, S. I. ; MERCER, G. N.: Critical times in multilayer diffusion. Part 1: Exact solutions. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009), Nr. 25-26, S. 5776–5783

- [228] BURGANOS, V. N. ; SOTIRCHOS, S. V.: Diffusion in Pore Networks: Effective Medium Theory and Smooth Field Approximation. In: *AIChE Journal* 33 (1987), Nr. 10, S. 1678–1689
- [229] BRAKEL, J. van ; HEERTJES, P. M.: Analysis of diffusion in macroporous media in terms of a porosity, a tortuosity and a constrictivity factor. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 17 (1974), Nr. 9, S. 1093–1103
- [230] SHEN, L. ; CHEN, Z.: Critical review of the impact of tortuosity on diffusion. In: *Chemical Engineering Science* 62 (2007), Nr. 14, S. 3748–3755
- [231] TROEH, F. R. ; JABRO, J. D. ; KIRKHAM, D.: Gaseous diffusion equations for porous materials. In: *Geoderma* 27 (1982), Nr. 3, S. 239–253
- [232] CURRIE, J. A.: Gaseous diffusion in porous media. Part 2. - Dry granular materials. In: *British Journal of Applied Physics* 11 (1960), Nr. 8, S. 318
- [233] BOVING, T. B. ; GRATHWOHL, P.: Tracer diffusion coefficients in sedimentary rocks: correlation to porosity and hydraulic conductivity. In: *Journal of Contaminant Hydrology* 53 (2001), Nr. 1, S. 85–100
- [234] CHOUDALAKIS, G. ; GOTSIS, A. D.: Permeability of polymer/clay nanocomposites: A review. In: *European Polymer Journal* 45 (2009), Nr. 4, S. 967–984
- [235] FIDELLE, T. P. ; KIRK, R. S.: A Study of Unidirectional Versus Tridirectional Heat Flux Models and the Effect of Particle Size on Heat Conduction in Composite Solids. In: *AIChE Journal* 17 (1971), Nr. 6, S. 1427–1434
- [236] BELL, G. E. ; CRANK, J.: Influence of Imbedded Particles on Steady-state Diffusion. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics* 70 (1974), S. 1259–1273
- [237] GARNIER, G. ; MAROUANI, S. ; YRIEIX, B. ; POMPEO, C. ; CHAUVOIS, M. ; FLANDIN, L. ; BRECHET, Y.: Interest and durability of multilayers: from model films to complex films. In: *Polymers for Advanced Technologies* 22 (2011), Nr. 6, S. 847–856
- [238] CZEREMUSZKIN, G. ; LATRÈCHE, M. ; SILVA SOBRINHO, A. S. ; WERTHEIMER, M. R.: A Simple Model of Oxygen Permeation Through Defects in Transparent Coatings. In: *42nd Annual Technical Conference Proceedings Society of Vacuum Coaters*, 1999, S. 176–180

- [239] CALL, F.: A new method of calculating unsteady state diffusion coefficients in porous solids. In: *Journal of Applied Chemistry* 6 (1956), Nr. 7, S. 298–300
- [240] OGATA, Y. ; SAKKA, T. ; IWASAKI, M.: Diffusion through a multilayered phase in electrochemical systems: an approach by numerical inversion of the Laplace transform. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995), Nr. 1, S. 41–47
- [241] SIEGEL, R. A.: Algebraic, Differential, and Integral Relations for Membranes in Series and Other Multilaminar Media: Permeabilities, Solute Consumption, Lag Times, and Mean First Passage Times. In: *Journal of Physical Chemistry* 95 (1991), Nr. 6, S. 2556–2565
- [242] HICKSON, R.: *Critical times of heat and mass transport through multiple layers*, University of New South Wales, Diss., 2010
- [243] VODIČKA, V.: Eindimensionale Wärmeleitung in geschichteten Körpern. In: *Mathematische Nachrichten* 14 (1955), Nr. 1, S. 47–55
- [244] WIRTH, P. E. ; RODIN, E. Y.: A Unified Theory of Linear Diffusion in Laminated Media. In: *Advances in Heat Transfer* 15 (1982), S. 283–330
- [245] MONTE, F. de: Transient heat conduction in one-dimensional composite slab. A 'natural' analytic approach. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 43 (2000), Nr. 19, S. 3607–3619
- [246] MONTE, F. de: An analytic approach to the unsteady heat conduction processes in one-dimensional composite media. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 45 (2002), Nr. 6, S. 1333–1343
- [247] ZAJEC, B.: Hydrogen permeation barrier - Recognition of defective barrier film from transient permeation rate. In: *International Journal of Hydrogen Energy* 36 (2011), Nr. 12, S. 7353–7361
- [248] JAEGER, J. C.: Conduction of heat in composite slabs. In: *Quarterly of Applied Mathematics* 8 (1950), Nr. 2, S. 187–198
- [249] FRISCH, H. L.: The Time Lag in Diffusion. In: *Journal of Physical Chemistry* 61 (1957), Nr. 1, S. 93–95
- [250] MICHELS, J. J. ; PETER, M. ; SALEM, A. ; REMOORTERE, B. van ; BRAND, J. van d.: A combined experimental and theoretical study on the side ingress of water into barrier

- adhesives for organic electronics applications. In: *Journal of Materials Chemistry C* 2 (2014), Nr. 29, S. 5759–5768
- [251] HEDENQVIST, M. S. ; JOHANSSON, K. S.: Barrier properties of SiO_x-coated polymers: multi-layer modelling and effects of mechanical folding. In: *Surface & Coatings Technology* 172 (2003), Nr. 1, S. 7–12
- [252] SCHULTHEISS, D.: *Permeation Barrier for Lightweight Liquid Hydrogen Tanks*, Universität Augsburg, Diss., 2007
- [253] NAGAI, S.: Approximation of effective moisture-diffusion coefficient to characterize performance of a barrier coating. In: *Journal of Applied Physics* 114 (2013), S. 174302–1–174302–6
- [254] HICKSON, R. I. ; BARRY, S. I. ; MERCER, G. N.: Critical times in multilayer diffusion. Part 2: Approximate solutions. In: *International Journal of Heat and Mass Transfer* 52 (2009), Nr. 25-26, S. 5784–5791
- [255] CARRANZA, S. ; PAUL, D. R. ; BONNECAZE, R. T.: Multilayer reactive barrier materials. In: *Journal of Membrane Science* 399–400 (2012), S. 73–85
- [256] ROGERS, C. E. ; STANNETT, V. ; SZWARC, M.: Permeability Valves: Permeability of Gases and Vapors through Composite Membranes. In: *Industrial & Engineering Chemistry* 49 (1957), Nr. 11, S. 1933–1936
- [257] HANIKA, M. ; LANGOWSKI, H.-C. ; PEUKERT, W.: Simulation and Verification of Defect-Dominated Permeation Mechanisms in Multiple Structures of Inorganic and Polymeric Barrier Layers. In: *46th Annual Technical Conference Proceedings*, Society of Vacuum Coaters, 2003, S. 592–599
- [258] THORSELL, T. I.: A hybrid model for diffusion through barrier films with multiple coatings. In: *Journal of Building Physics* 34 (2011), Nr. 4, S. 351–381
- [259] QUARTERONI, A. ; SACCO, R. ; SALERI, F.: *Numerische Mathematik 2*. Berlin : Springer, 2002
- [260] DAHMEN, W. ; REUSKEN, A.: *Numerik für Ingenieure und Naturwissenschaftler*. Zweite Auflage. Berlin : Springer-Verlag, 2008
- [261] ZIENKIEWICZ, O. C. ; TAYLOR, R. L.: *The Finite Element Method - Volume 1: The Basis*. Fünfte Auflage. Oxford : Butterworth-Heinemann, 2000

- [262] CROFT, D. R. ; LILLEY, D. G.: *Heat Transfer Calculations Using Finite Difference Equations*. London : Applied Science Publishers, 1977
- [263] WEBER, H.: Ueber die Besselschen Functionen und ihre Anwendung auf die Theorie der elektrischen Ströme. In: *Journal für die reine und angewandte Mathematik* 75 (1873), S. 75–105
- [264] YOVANOVICH, M. M.: Thermal Resistances of Circular Source on Finite Circular Cylinder With Side and End Cooling. In: *Journal of Electronic Packaging* 125 (2003), Nr. 2, S. 169–177
- [265] RAYLEIGH, J. W. S. B.: *The Theory of Sound - Volume II*. Cambridge : Cambridge University Press, 1896
- [266] FABRIKANT, V. I.: On the potential flow through membranes. In: *Journal of Applied Mathematics and Physics* 36 (1985), Nr. 4, S. 616–623
- [267] FABRIKANT, V. I.: Diffusion through perforated membranes. In: *Journal of Applied Physics* 61 (1987), Nr. 3, S. 813–816
- [268] BEU, T. A. ; MERCEA, P.-V.: Gas transport through metallized polymer membranes. In: *Materials Chemistry and Physics* 26 (1990), Nr. 3-4, S. 309–322
- [269] PISAREV, A. ; TSVETKOV, I. ; YARKO, S.: Hydrogen permeation through membranes with cracks in protection layer. In: *Fusion Engineering and Design* 82 (2007), Nr. 15, S. 2120–2125
- [270] MUELLER, K ; WEISSER, H: Numerical Simulation of Permeation through Vacuum-coated Laminate Films. In: *Packaging Technology and Science* 15 (2002), Nr. 1, S. 29–36
- [271] MUSGRAVE, D. S.: Finite Element Analysis Used to Model VIP Barrier Film Performance. In: *7th International Vacuum Insulation Symposium Proceedings*, Eidgenössische Materialprüfungs- und Forschungsanstalt (Empa), 2005, S. 99–104
- [272] BAEHR, H. D. ; STEPHAN, K.: *Wärme- und Stoffübertragung*. Siebte Auflage. Berlin : Springer, 2010
- [273] WHITEMAN, J. R. ; PAPAMICHAEL, N.: Treatment of Harmonic Mixed Boundary Problems by Conformal Transformation Methods. In: *Journal of Applied Mathematics and Physics* 23 (1972), Nr. 4, S. 655–664

- [274] FREITAG, E. ; BUSAM, R.: *Funktionentheorie*. Zweite Auflage. Berlin : Springer, 1995
- [275] SCHNEIDER, G. E. ; STRONG, A. B. ; YOVANOVICH, M. M.: Transient heat flow from a thin circular disk. In: *10th AIAA Thermophysics Conference Proceedings*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1975, S. 1–8
- [276] WARRICK, A. W. ; BROADBRIDGE, P. ; LOMEN, D. O.: Approximations for diffusion from a disc source. In: *Applied Mathematical Modelling* 16 (1992), Nr. 3, S. 155–161
- [277] YOVANOVICH, M. M. ; TEERTSTRA, P. ; CULHAM, J. R.: Modeling Transient Conduction from Isothermal Convex Bodies of Arbitrary Shape. In: *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 9 (1995), Nr. 3, S. 385–390
- [278] *COMSOL Multiphysics Reference Manual, Version 4.4, COMSOL AB*. 2013
- [279] MIESBAUER, O. ; LANGOWSKI, H. C.: Nanoskalige Komponenten in Barrierefolien. In: WEBER, H. (Hrsg.): *Nanotechnologie in der Lebensmittelindustrie. Zum Kenntnisstand nanoskaliger Wirkstoffcarrier in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien*. Hamburg : Behr's Verlag, 2010, S. 45–67
- [280] MIESBAUER, O. ; LANGOWSKI, H. C.: *Theoretical Studies on the Barrier Properties of Multilayer Films for the Encapsulation of Organic Electronic Devices: Stationary Permeation and Time Lag*. LOPE-C, 4th International Conference and Exhibition for the Organic and Printed Electronics Industry Proceedings, Organic and Printed Electronics Association, München, 19.-21.06.2012
- [281] CHEN, Z.: *Heat Transfer in Graphene and Anisotropic/Nonlinear Systems: Experimental and Theoretical Studies*, University of California, Berkeley, Diss., 2014
- [282] WERNER, D.: *Funktionalanalysis*. Sechste Auflage. Berlin : Springer, 2007
- [283] GOTTSTEIN, G.: *Physical Foundations of Materials Science*. Berlin : Springer, 2004
- [284] VRENTAS, J. S. ; VRENTAS, C. M.: *Diffusion and Mass Transfer*. Boca Raton : CRC Press, 2013
- [285] YASUDA, H. ; STANNETT, V.: Permeation, Solution, and Diffusion of Water in Some High Polymers. In: *Journal of Polymer Science* 57 (1962), Nr. 165, S. 907–923
- [286] AUCEJO, S. ; CATALÁ, R. ; GAVARA, R.: Interactions between water and EVOH food packaging films. In: *Food Science and Technology International* 6 (2000), Nr. 2, S. 159–164

- [287] MIESBAUER, O.: Permeation through Passive and Active Barrier Materials - A Continuum Theoretical Approach. In: LANGOWSKI, H.-C.; FRANKE, S. (Hrsg.): *7th International Conference on Simulation and Modelling in the Food and Bio-Industry 2012 (FOODSIM 2012)*, EUROSIS-ETI Publications, 2012, S. 98–103
- [288] SANAHUJA, S. ; MIESBAUER, O. ; REICHMANN, E. ; SÄNGERLAUB, S.: Modelling and Numerical Simulation of Water Vapour Sorption Kinetics in Humidity regulating Polypropylene Films containing Sodium Chloride. In: LANGOWSKI, H.-C.; FRANKE, S. (Hrsg.): *7th International Conference on Simulation and Modelling in the Food and Bio-Industry 2012 (FOODSIM 2012)*, EUROSIS-ETI Publications, 2012, S. 91–97
- [289] KÖNIGSBERGER, K.: *Analysis 1*. Dritte Auflage. Berlin : Springer, 1995
- [290] MIESBAUER, O. ; LANGOWSKI, H.-C.: *FEM-Simulation der stationären und instationären Gaspermeation durch Barrierefolien*. NDVaK, 19. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium, Beschichtung, Modifizierung und Charakterisierung von Kunststoffoberflächen, Dresdner Transferstelle für Vakuumtechnik, Dresden, 19.-20.10.2011
- [291] MIESBAUER, O. ; SCHMIDT, M. ; LANGOWSKI, H.-C.: Stofftransport durch Schichtsysteme aus Polymeren und dünnen anorganischen Schichten. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 20 (2008), Nr. 6, S. 32–40
- [292] MIESBAUER, O.: *Modellierung der Permeation von Gasen durch Barrierefolien*. THGOT, 4. Thüringer Grenz- und Oberflächentage und 1. Kolloquium "Dünne Schichten in der Optik", Innovent, Jena, 16.-18.09.2008

A Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen: Vereinfachung der allgemeinen Lösung

Die Verzögerungszeit der instationären Permeation durch Mehrschichtstrukturen wurde von *Ash et al.* [70] in der Form

$$\vartheta = \left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{h_i}{D_i} \prod_{j=0}^{i-1} K_{V,j} \right) \right)^{-1} \left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{h_i^2}{2D_i} \sum_{j=i}^N \left(\frac{h_j}{D_j} \prod_{k=0}^{j-1} K_{V,k} \right) - \frac{h_i^3}{3D_i^2} \prod_{j=0}^{i-1} K_{V,j} \right) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{h_i}{D_i} \prod_{j=0}^{i-1} K_{V,j} \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{h_j}{\prod_{k=0}^{j-1} K_{V,k}} \sum_{k=j}^N \left(\frac{h_k}{D_k} \prod_{l=0}^{k-1} K_{V,l} \right) - \frac{h_j^2}{2D_j} \right) \right) \right) \quad (\text{A.1})$$

in Abhängigkeit der Schichtanzahl N , der Schichtdicken h_i und Diffusionskoeffizienten D_i der Schichten $i \in \{1, \dots, N\}$ sowie der Verteilungskoeffizienten $K_{V,i}$ zwischen benachbarten Schichten i und $i + 1$ angegeben. Dabei wird vorausgesetzt, dass die Mehrschichtstrukturen im Idealen-Laminat-Modell beschrieben werden und für die Sorption und Diffusion innerhalb der einzelnen Schichten das Henry'sche und das Fick'sche Gesetz gelten.

Ersetzt man in der Gleichung die Verteilungskoeffizienten gemäß $K_{V,i} = S_i/S_{i+1}$ durch die Löslichkeitskoeffizienten S_i der Schichten, so vereinfachen sich die darin auftretenden Produkte $\prod_{j=0}^{i-1} K_{V,j} = \prod_{j=0}^{i-1} (S_j/S_{j+1}) = (S_0/S_1)(S_1/S_2) \cdots (S_{i-1}/S_i) = S_0/S_i$, wobei der Löslichkeitskoeffizient $S_0 = c_0/p_0$ der Gasphase durch die dort vorliegenden Größen definiert ist. Daraus folgt

$$\vartheta = \left(\sum_{i=1}^N \frac{h_i}{D_i S_i} \right)^{-1} \left(\sum_{i=1}^N \left(\frac{h_i^2}{2D_i} \sum_{j=i}^N \left(\frac{h_j}{D_j S_j} \right) - \frac{h_i^3}{3D_i^2 S_i} \right) + \sum_{i=1}^N \left(\frac{h_i}{D_i S_i} \sum_{j=i+1}^N \left(h_j S_j \left(\sum_{k=j}^N \frac{h_k}{D_k S_k} \right) - \frac{h_j^2}{2D_j} \right) \right) \right). \quad (\text{A.2})$$

Durch Umordnen der Summen erhält man schließlich (2.83)

$$\vartheta = \frac{\sum_{i=1}^N \frac{h_i^3}{6D_i^2 S_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \left(\frac{h_i^2 h_j}{2D_i D_j S_j} + \frac{h_i h_j^2}{2D_i D_j S_i} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j=i+1}^N \sum_{k=j+1}^N \frac{h_i h_j h_k S_j}{D_i D_k S_i S_k}}{\sum_{i=1}^N \frac{h_i}{D_i S_i}}. \quad (\text{A.3})$$

B Verzögerungszeit von Strukturen alternierender Schichten

Die Verzögerungszeit von Mehrschichtstrukturen, welche zwei unterschiedliche Schichttypen A und P enthalten, wird in Abschnitt 5.1.1, 126 ff. aus der allgemeinen Beziehung (2.83) für das Ideale-Laminat-Modell abgeleitet. Die Verzögerungszeiten spezieller Strukturen erhält man daraus durch Berechnung der entsprechenden Anzahlen N_{APA} und N_{PAP} von geordneten Tripeln nicht notwendig nebeneinander liegender Schichten innerhalb der Strukturen.

Im Folgenden wird gezeigt, dass die Anzahlen N_{APA} und N_{PAP} der Struktur APAP ... AP alternierender Schichten mit $N_{\text{A}} = N_{\text{P}}$ gegeben sind durch (5.7)

$$N_{\text{APA}} = N_{\text{PAP}} = N_{\text{A}} (N_{\text{A}}^2 - 1) / 6. \quad (\text{B.1})$$

Da sich die Anzahlen der Tripel unter einer Umkehrung der Struktur nicht ändern, und dabei die A-Schichten mit den P-Schichten vertauscht werden, genügt es, die Behauptung für N_{APA} zu beweisen.

Zunächst wird gezeigt, dass die Anzahl N_{AP} aller geordneten Paare AP nicht notwendig nebeneinander liegender Schichten innerhalb der Struktur alternierender Schichten durch

$$N_{\text{AP}} = N_{\text{A}} (N_{\text{A}} + 1) / 2 \quad (\text{B.2})$$

gegeben ist.

Beweis. Vollständige Induktion über N_{A} .

Induktionsanfang: Für $N_{\text{A}} = 1$ ergibt sich die Struktur AP, für die $N_{\text{AP}} = 1$ gilt in Übereinstimmung mit (B.2).

Induktionsschluss: Die Beziehung $N_{\text{AP}} = N(N + 1) / 2$ gelte für die Struktur $(\text{AP})_N$, die aus jeweils N alternierenden Schichten A und P besteht.

Somit ist die Gültigkeit der entsprechenden Beziehung $N_{AP} = (N + 1)(N + 2)/2$ für die Struktur $(AP)_N(AP)$ zu zeigen, die durch Hinzufügen jeweils einer Schicht A und P aus der Struktur $(AP)_N$ entsteht.

Durch Hinzufügen der beiden Schichten vergrößert sich die Anzahl N_{AP} um die Anzahl $N + 1$ derjenigen Paare $\widehat{A}\widehat{P}$, in denen \widehat{A} eine beliebige A-Schicht der Struktur $(AP)_N(AP)$ und \widehat{P} die hinzugekommene P-Schicht bezeichnen.

Mit der Induktionsvoraussetzung ergibt sich nun für die Struktur $(AP)_N(AP)$ die Anzahl $N_{AP} = N(N + 1)/2 + N + 1 = (N + 1)(N + 2)/2$, wie behauptet wurde. \square

Nun lässt sich (B.1) ebenfalls durch vollständige Induktion über N_A beweisen.

Beweis. Induktionsanfang: Für $N_A = 1$ ergibt sich die Struktur AP, für die $N_{APA} = 0$ gilt in Übereinstimmung mit (B.1).

Induktionsschluss: Die Beziehung $N_{APA} = N(N^2 - 1)/6$ gelte für die Struktur $(AP)_N$.

Zu zeigen ist somit, dass $N_{APA} = (N + 1)((N + 1)^2 - 1)/6$ für die Struktur $(AP)_N(AP)$ gilt.

Beim Übergang von $(AP)_N$ zu $(AP)_N(AP)$ vergrößert sich die Anzahl N_{APA} um die Anzahl derjenigen Tripel $\widehat{A}_1\widehat{P}\widehat{A}_2$, in denen $\widehat{A}_1\widehat{P}$ beliebige geordnete Paare AP nicht notwendig nebeneinander liegender Schichten der Struktur $(AP)_N$ und \widehat{A}_2 die hinzugekommene A-Schicht bezeichnen. Nach (B.2) ist diese Anzahl gleich $N(N + 1)/2$.

Mit der Induktionsvoraussetzung ergibt sich nun für die Struktur $(AP)_N(AP)$ die Anzahl $N_{APA} = N(N^2 - 1)/6 + N(N + 1)/2 = (N + 1)((N + 1)^2 - 1)/6$, wie behauptet wurde. \square

Abschließend werden alternierende Strukturen der Gestalt APAP...APA betrachtet. Wie im Folgenden gezeigt wird, ist die Anzahl N_{APA} für derartige Strukturen gleich

$$N_{APA} = N_P(N_P + 1)(N_P + 2)/6. \quad (\text{B.3})$$

Diese Beziehung wird zur Berechnung der Verzögerungszeit (5.63) dieser Strukturen genutzt.

Beweis. Die Struktur lässt sich darstellen in der Form $(AP)_{N_P}A$ und geht durch Hinzufügen einer A-Schicht aus $(AP)_{N_P}$ hervor. Für die letztere Struktur gilt $N_{APA} = N_P(N_P^2 - 1)/6$ nach (B.1).

Beim Hinzufügen der A-Schicht vergrößert sich die Anzahl N_{APA} um die Anzahl derjenigen Tripel $\widehat{A}_1\widehat{P}\widehat{A}_2$, in denen $\widehat{A}_1\widehat{P}$ beliebige geordnete Paare AP nicht notwendig nebeneinander liegender Schichten der Struktur $(AP)_{N_P}$ und \widehat{A}_2 die hinzugekommene A-Schicht bezeichnen. Nach (B.2) ist diese Anzahl gleich $N_P(N_P + 1)/2$.

Für die Struktur $(AP)_{N_P}$ A ist die Anzahl N_{APA} somit gleich $N_{APA} = N_P(N_P^2 - 1)/6 + N_P(N_P + 1)/2 = N_P(N_P + 1)(N_P + 2)/6$, wie behauptet wurde. \square

Veröffentlichungen

Buchbeiträge

Miesbauer, O. ; Langowski, H. C.: Nanoskalige Komponenten in Barrierefolien. In: Weber, H. (Hrsg.): *Nanotechnologie in der Lebensmittelindustrie. Zum Kenntnisstand nanoskaliger Wirkstoffcarrier in Lebensmitteln und Verpackungsmaterialien*. Hamburg : Behr's Verlag, 2010, S. 45-67

Miesbauer, O. ; Bott, J. ; Stramm, C. ; Müller, M. ; Barz, J. ; Amberg-Schwab, S.: Nanomaterialien in Verpackungen und Barrierefolien. In: Haas, K.-H. (Hrsg.) ; Tovar, G. (Hrsg.): *Angewandte Nanotechnologie - Beispiele aus der Fraunhofer-Allianz Nanotechnologie*. Fraunhofer Verlag, in Vorbereitung

Zeitschriftenbeiträge

Miesbauer, O. ; Schmidt, M. ; Langowski, H. C.: Stofftransport durch Schichtsysteme aus Polymeren und dünnen anorganischen Schichten. In: *Vakuum in Forschung und Praxis* 20 (2008), Nr. 6, S. 32-40

Schmidt, M. ; Rodler, N. ; Miesbauer, O. ; Rojahn, M. ; Vogel, T. ; Dörfler, R. ; Kucukpinar, E. ; Langowski, H.-C.: Adhesion and Barrier Performance of Novel Barrier Adhesives Used in Multilayered High-Barrier Laminates. In: *Journal of Adhesion Science and Technology* 26 (2012), Nr. 20-21, S. 2405-2436

Miesbauer, O. ; Kucukpinar, E. ; Kiese, S. ; Carmi, Y. ; Noller, K. ; Langowski, H.-C.: Studies on the barrier performance and adhesion strength of novel barrier films for vacuum insulation panels. In: *Energy and Buildings* 85 (2014), S. 597-603

Kiese, S. ; Kücükpinar, E. ; Reinelt, M. ; Miesbauer, O. ; Ewender, J. ; Langowski, H.-C.: A systematic approach for the accurate and rapid measurement of water vapor transmission through ultra-high barrier films. In: *Review of Scientific Instruments* 88 (2017), S. 025108-1-025108-7

Ausgewählte Konferenzbeiträge

Miesbauer, O.: Modellierung der Permeation von Gasen durch Barrierefolien. ThGOT, 4. Thüringer Grenz- und Oberflächentage und 1. Kolloquium "Dünne Schichten in der Optik", Innovent, Jena, 16.-18.09.2008

Miesbauer, O. ; Langowski, H.-C.: FEM-Simulation der stationären und instationären Gaspermeation durch Barrierefolien. NDVaK, 19. Neues Dresdner Vakuumtechnisches Kolloquium, Beschichtung, Modifizierung und Charakterisierung von Kunststoffoberflächen, Dresdner Transferstelle für Vakuumtechnik, Dresden, 19.-20.10.2011

Miesbauer, O. ; Langowski, H. C.: Theoretical Studies on the Barrier Properties of Multilayer Films for the Encapsulation of Organic Electronic Devices: Stationary Permeation and Time Lag. LOPE-C, 4th International Conference and Exhibition for the Organic and Printed Electronics Industry Proceedings, Organic and Printed Electronics Association, München, 19.-21.06.2012

Miesbauer, O.: Permeation through Passive and Active Barrier Materials - A Continuum Theoretical Approach. In: Langowski, H.-C. ; Franke, S. (Hrsg.): *7th International Conference on Simulation and Modelling in the Food and Bio-Industry 2012 (FOODSIM 2012)*, EUROSIS-ETI Publications, 2012, S. 98-103

Miesbauer, O. ; Kiese, S. ; Kucukpinar, E. ; Bröskamp, S. ; Noller, K. ; Langowski, H.-C.: Time dependent permeation of water vapor through multilayer barrier films used for the encapsulation of organic photovoltaic modules. LOPE-C, 6th International Conference and Exhibition for the Organic and Printed Electronics Industry, Organic and Printed Electronics Association, München, 26.-28.05.2014

Miesbauer, O. ; Langowski, H.-C.: Anwendung numerischer Simulationen bei der Entwicklung von Hochbarrierefolien. 10. ThGOT Thementage Grenz- und Oberflächentechnik und 4. Optik-Kolloquium "Dünne Schichten in der Optik", Leipzig, 02.-04.09.2014

Miesbauer, O.: How lag time of permeation through flexible encapsulation materials is affected by their layer structure. LOPE-C, 7th International Conference and Exhibition for the Organic and Printed Electronics Industry, Organic and Printed Electronics Association, München, 03.-05.03.2015

Miesbauer, O.: Basic principles of permeation through high-barrier films. High-Barrier Technology - cost-efficient and compatible, Freising, 16.-17.06.2015

Miesbauer, O.: Permeation Barriers - Part A: Fundamentals, Barrier Concepts, Measurement and Modelling. AIMCAL Web Coating & Handling Conference Europe 2016, Association of International Metallizers, Coaters and Laminators, Dresden, 30.05-02.06.2016

Patent

Amberg-Schwab, S. ; Noller, K. ; Weber, U. ; Miesbauer, O.: *Hochbarrierenverbunde und Verfahren zu ihrer Herstellung*. 2011 - Patent EP 2272928 A1