

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Physik-Department

Lehrstuhl für Experimentalphysik IV (E13)

**Nanostrukturierte Filme aus  
anorganisch-organischen Hybridmaterialien  
für die Photovoltaik**

Jan Perlich

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

**Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. Ralf Metzler

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. (komm. L.) Dr. Peter Müller-Buschbaum
2. Univ.-Prof. Dr. Thorsten Hugel

Die Dissertation wurde am 11.05.2009 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Physik am 25.06.2009 angenommen.



*In Erinnerung*

Werner Kirchner

1924 - 2008



Es wurden nanostrukturierte dünne Filme aus kristallinem  $\text{TiO}_2$  für Anwendungen in der Photovoltaik untersucht. Die Herstellung der dünnen Filme basiert auf einem Hybridansatz. Das über eine Sol-Gel-Synthese bereitgestellte anorganische Metalloxid wird durch die Templateigenschaften des eingesetzten organischen Block-Copolymers strukturiert. Über die Filmaufbringung mittels Schleuderbeschichtung wurden zunächst Hybridfilme (Polymer-Nanokompositfilme) hergestellt, die durch Kalzinierung in kristalline  $\text{TiO}_2$ -Filme mit maßgeschneiderter Morphologie umgewandelt werden. Die erfolgreiche Entwicklung von neuartigen Präparationsansätzen zur Adaption an bestehende Gegebenheiten im Anwendungsgebiet der Photovoltaik beinhaltet eine Route zur Feineinstellung der Morphologie sowie die Herstellung von hierarchischen Morphologien in unterschiedlichen Konfigurationen. Die strukturelle Untersuchung der einzelnen nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Filme bis hin zum funktionalen Multischichtaufbau als photovoltaische Demonstrationzelle wurde mit konventionell abbildenden Methoden, wie beispielsweise Rasterkraftmikroskopie und Elektronenmikroskopie, als auch der speziellen Kleinwinkel-Röntgenstreuungsmethode unter streifendem Einfallswinkel (GISAXS) durchgeführt.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Polymere . . . . .	5
2.1.1	Grundlagen . . . . .	6
2.1.2	Mikrophasenseparation von Diblock-Copolymeren . . . . .	14
2.1.3	Mikrophasenseparation von Triblock-Copolymeren . . . . .	17
2.2	Nanostrukturierung von dünnen Filmen durch Selbstorganisation von Diblock-Copolymeren . . . . .	19
2.2.1	Von der Volumenprobe zum dünnen Film . . . . .	20
2.2.2	Diblock-Copolymer geformte anorganische Nanostrukturen . . . . .	23
2.3	Röntgenstreuung . . . . .	27
2.3.1	Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie . . . . .	28
2.3.2	Grundlagen der Röntgenstreuung . . . . .	29
2.3.3	Spekuläre Streuung im Bereich der Totalreflexion . . . . .	31
2.3.4	Diffuse Streuung . . . . .	35
2.3.5	Störungstheorie . . . . .	37
<b>3</b>	<b>Methoden zur Charakterisierung</b>	<b>41</b>
3.1	Abbildende Techniken . . . . .	41
3.1.1	Lichtmikroskopie . . . . .	42
3.1.2	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	42
3.1.3	Elektronenmikroskopie . . . . .	50
3.2	Optische Interferenzmessung . . . . .	51
3.3	Methoden im reziproken Raum . . . . .	52
3.3.1	Röntgenreflektometrie . . . . .	52
3.3.2	Röntgenbeugung . . . . .	53
3.3.3	Röntgenstreuung unter streifendem Einfall . . . . .	54

<b>4</b>	<b>Materialien und Probenpräparation</b>	<b>61</b>
4.1	Materialien . . . . .	61
4.1.1	Block-Copolymere . . . . .	61
4.1.2	Homopolymere . . . . .	64
4.1.3	Sol-Gel-Synthese . . . . .	65
4.1.4	Substratmaterialien . . . . .	65
4.1.5	Zusammenfassung . . . . .	66
4.2	Probenpräparation . . . . .	68
4.2.1	Präparation der Lösung . . . . .	68
4.2.2	Substratreinigung . . . . .	68
4.2.3	Schleuderbeschichtung . . . . .	70
4.2.4	Kalzinierung . . . . .	71
<b>5</b>	<b>Dünne kristalline TiO<sub>2</sub>-Filme mit maßgeschneiderter Morphologie</b>	<b>73</b>
5.1	Synthese von nanostrukturierten TiO <sub>2</sub> Filmen . . . . .	73
5.1.1	Hydrolytische Sol-Gel-Synthese . . . . .	73
5.1.2	Polymer-Nanokomposit-Filme . . . . .	75
5.1.3	Kristalline TiO <sub>2</sub> -Nanostrukturen . . . . .	79
<b>6</b>	<b>Prozessparameterabhängigkeit der Synthese von TiO<sub>2</sub> Filmen</b>	<b>83</b>
6.1	Deuteriertes Lösungsmittel - Isotopeneffekt . . . . .	83
6.1.1	Experiment . . . . .	85
6.1.2	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	85
6.2	Kalzinierungsbedingungen . . . . .	87
6.2.1	Kristallinität . . . . .	87
<b>7</b>	<b>Einfluss der Substrateigenschaften auf die Morphologie</b>	<b>91</b>
7.1	Verwendung unterschiedlicher Substratmaterialien . . . . .	91
7.2	Kombinatorische Untersuchung eines FTO-Gradienten . . . . .	93
7.2.1	Experiment . . . . .	94
7.2.2	Ergebnisse . . . . .	95
7.2.3	Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Modifikation der Morphologie durch Zugabe von Homopolymer</b>	<b>101</b>
8.1	Quellen des Diblock-Copolymers mit Polystyrol . . . . .	101
8.1.1	Experiment . . . . .	103
8.1.2	Ergebnisse . . . . .	103
8.1.3	Diskussion . . . . .	114
8.2	Zusammenfassung . . . . .	115

<b>9 Herstellung hierarchischer Strukturen aus kristallinem TiO<sub>2</sub></b>	<b>117</b>
9.1 Der Schicht-für-Schicht-Ansatz zur Herstellung hierarchischer Strukturen . . . . .	117
9.2 Interpenetrierende Strukturen . . . . .	119
9.2.1 Experiment . . . . .	119
9.2.2 Ergebnisse . . . . .	121
9.3 Graduale Strukturordnung . . . . .	123
9.3.1 Experiment . . . . .	124
9.3.2 Ergebnisse . . . . .	125
9.4 Diskussion und Zusammenfassung . . . . .	128
<b>10 Selbstkapselndes nanostrukturiertes TiO<sub>2</sub> für einen funktionalen Schicht-</b>	
<b>aufbau</b>	<b>131</b>
10.1 Nanostrukturiertes TiO <sub>2</sub> in der Photovoltaik: Die Hybridsolarzelle . . . . .	131
10.2 Materialien und Probenpräparation . . . . .	133
10.2.1 Materialien . . . . .	133
10.2.2 Präparation des funktionellen Schichtaufbaus . . . . .	134
10.3 Strukturelle Charakterisierung des Schichtaufbaus . . . . .	136
10.3.1 Ergebnisse . . . . .	136
10.4 Photoelektrische Charakterisierung der Demonstrationszelle . . . . .	140
10.5 Zusammenfassung . . . . .	142
<b>11 Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>145</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>149</b>
<b>Eigene Publikationen</b>	<b>169</b>
<b>Danksagung</b>	<b>175</b>



# Kapitel 1

## Einleitung

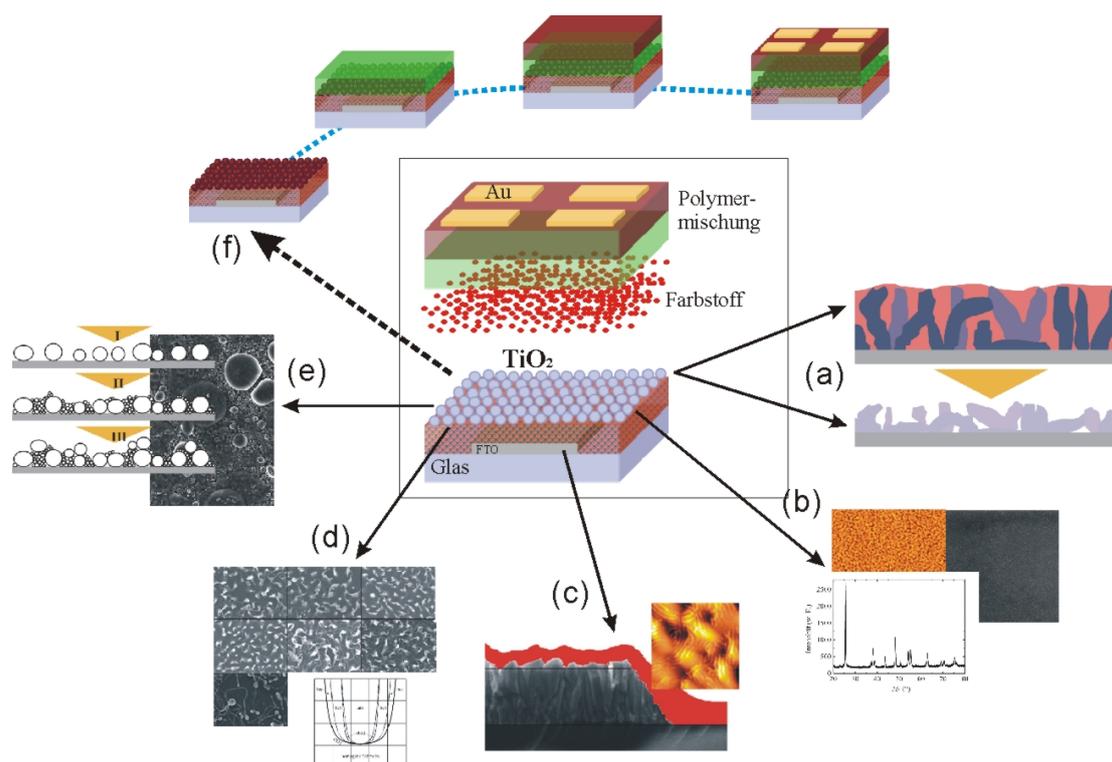
Die Herstellung von nanostrukturierten dünnen Titandioxid-Filmen hat in den letzten Jahren große Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Das ansteigende Interesse an diesem Materialsystem ist vor allem auf den physikalischen Eigenschaften und den sich daraus ergebenden Anwendungsmöglichkeiten begründet. Zu diesen vielseitigen Möglichkeiten gehören die häufigen Anwendungen bei Beschichtungen [VMK<sup>+</sup>03], in der Photokatalyse [KKZ<sup>+</sup>07, ZKMM06, VGP<sup>+</sup>03, WAG<sup>+</sup>08, Wu07, SK03, ZZZQ08], der Gassensorik [VG03, SHE07, JKLH06, Gri07, ADL06], in Lithium-Ionen-Akkumulatoren [SLP<sup>+</sup>02, WKM02, ZCZ<sup>+</sup>03, HAMM04, LDRW04, AACB05, ZLHH05, FLZ<sup>+</sup>06, NWZ<sup>+</sup>06, SKG<sup>+</sup>06] oder der Photovoltaik [Che06, Mem08, Gul08, CTC<sup>+</sup>05, SCW<sup>+</sup>05, HG00, Grä99, Grä00, Grä01a, Grä01b, Grä03, FKv04, Grä04, Ric04, FZ05, GW05, LWK<sup>+</sup>06]. Vor allem durch die in der Photovoltaik richtungweisende Entwicklung von O'Regan und Grätzel [OG91] im Jahr 1991 von auf TiO<sub>2</sub>-basierenden Farbstoff-Solarzellen wurden enorme Forschungsaktivitäten in diesem Bereich initiiert. Die dünnen TiO<sub>2</sub>-Schichten übernehmen hierbei einerseits die Funktion des „Substrates“ zur Adsorption der Farbstoffmoleküle auf der TiO<sub>2</sub>-Oberfläche und andererseits übernimmt TiO<sub>2</sub> als Medium den Transport der Elektronen [ZIO<sup>+</sup>07, KBS<sup>+</sup>07, SG06b, SG06a, SZG05, SBH<sup>+</sup>05, WZH<sup>+</sup>03]. Wie in der Photovoltaik als auch in den meisten anderen Anwendungen hängt das Leistungsvermögen, das bedeutet wie „gut“ TiO<sub>2</sub> seine Funktion erfüllen kann, signifikant von der Morphologie<sup>1</sup> des nanostrukturierten TiO<sub>2</sub> ab. Dies ist begründet durch die Tatsache, dass die gewählte Morphologie das Volumen-Oberflächen-Verhältnis definiert und folglich die für Grenzflächenreaktionen zur Verfügung stehende Oberfläche [MDC07, LG05]. In der Photovoltaik beeinflusst die Morphologie Ladungsträger-Transferrouen und folglich Rekombinationen.

---

<sup>1</sup>Die Bezeichnung der Morphologie, was begrifflich die „Lehre von den Formen“ bedeutet, umfasst die Form, Größe und Größenverteilung der Strukturen, sowie die Abstände zwischen benachbarten Strukturen. Aus diesen Informationen läßt sich ein dreidimensionales reelles Bild der vorliegenden Strukturen erstellen.

binationswahrscheinlichkeiten von Elektronen und Löchern [RMN<sup>+</sup>96, ACB99, WKKA04, RPK<sup>+</sup>04, SGN<sup>+</sup>06, THS05]. Zur Erfüllung dieser aus den unterschiedlichsten Anwendungen sich ergebenden Bedingungen ist es wichtig, dass die bevorzugte Morphologie mit einer hohen Reproduzierbarkeit und einer homogenen räumlichen Ausbreitung über makroskopische Bereiche gewährleistet ist. In photovoltaischen Anwendungen sind hierbei homogene Bedeckungen von Oberflächen im Quadratmillimeter-Bereich notwendig [PXW<sup>+</sup>04]. Neben der Morphologie, spielt die Kristallinität eine entscheidende Rolle in der Anwendung, da diese die elektronische Struktur, wie beispielsweise die Bandlücke, des TiO<sub>2</sub> festlegt [Ric04, KG98, PvF00]. Zur Polymorphie der Kristallinität von TiO<sub>2</sub> gehören eine anatase, rutil und brookite Phase, wobei anatase als thermisch metastabile Konfiguration gilt [Wel75], die bevorzugt nanoskalige Anordnungen bildet [ZB98, ZB00, dO01]. Rutil gilt im Gegensatz zu anatase als thermisch stabilere und chemisch inerte Phase, wobei brookite für gewöhnlich keine reine kristallographische Phase bildet und eher mit anatase und rutil als labile, metastabile Phase koexistiert [YWK<sup>+</sup>01, HFKI04, LWY03].

Es existiert eine Vielzahl von Veröffentlichungen über die Synthese von Materialien aus nanoskaligem TiO<sub>2</sub> mit verschiedensten Morphologien wie beispielsweise Nanopartikel, Nanokörnchen (engl.: *nanogranules*), Nanostäbe (engl.: *nanorods*), Nanodrähte (engl.: *nanowires*), Nanoröhren (engl.: *nanotubes*), Nanovesikel, Lamellen, und schaum- oder schwammartige mesoskalige Netzwerkstrukturen [PKM<sup>+</sup>09a, CMG07, POB<sup>+</sup>04, CCA<sup>+</sup>05, CKW03, THS05, WHTH06, KCHK06, MRS<sup>+</sup>03, BRW03, GCI<sup>+</sup>03]. Viele Herstellungsmethoden verwenden Titansalze oder Titanium-Alkoxide als Titaniumquellen, die während einer hydrolytischen Synthese kondensieren und Ti-O-Netzwerke mit kleinen grenzflächenaktiven Molekülen (engl.: *surfactants*) oder Block-Copolymeren als strukturvermittelnde Komponente (engl.: *structure-directing agent*, Templat) [CKW03, LWY03, CMS<sup>+</sup>05, CSG<sup>+</sup>03, AFH<sup>+</sup>02, BLCP01, SLM<sup>+</sup>97, LLL<sup>+</sup>02, AOLP02, WLHL99]. Block-Copolymere als Templat wurden hierfür weitgehend aus der Familie der Poloxamere (engl.: *plurionics*) verwendet [CKW03, LWY03, CSG<sup>+</sup>03, AAC<sup>+</sup>05, BBFS05, ZZY02]. Diese Familie umfasst die PEO-*b*-PPO-*b*-PEO Triblock-Copolymere aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Bis vor ein paar Jahren existierten nur wenige Veröffentlichungen zur Strukturierung von TiO<sub>2</sub> aus anderen Arten von Block-Copolymeren [SGB<sup>+</sup>04, WCTW05, SG04, KSR<sup>+</sup>05, KKLR04, GBS<sup>+</sup>05, SFF<sup>+</sup>02, WOD<sup>+</sup>05]. Smarsly *et al.* benutzte beispielsweise das Diblock-Copolymer PHB-*b*-PEO zur Präparation von mesoporösen kristallinen TiO<sub>2</sub>-Strukturen [SGB<sup>+</sup>04]. Wang *et al.* verwendete hingegen PS-*b*-PEO als „Strukturvermittler“ und erhielt schaumartige bikontinuierliche TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen [WOD<sup>+</sup>05]. Die Gruppe um Gutmann *et al.* verwendete das gleiche Diblock-Copolymer zur Herstellung von Polymer-Nanokompositfilmen bestehend aus geordneten TiO<sub>2</sub>-Nanopartikeln [SG04, KSR<sup>+</sup>05]. Die jüngste Arbeit aus dieser Gruppe, die sich mit diesem System befasst,



**Abbildung 1.1:** Schematische Darstellung einer Hybridsolarzelle mit hervorgehobenen Untersuchungsbereichen, die die technologisch relevanten Aspekte bei einer Block-Copolymer-unterstützten Sol-Gel-Synthese von nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filmen hervorheben. Hierzu gehören: (a) Synthese und Eigenschaften der Polymer-Nanokompositfilme, (b) maßgeschneiderte TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen und ihre Prozessparameterabhängigkeit, (c) Einfluss der Substrateigenschaften, (d) Feineinstellung durch Modifikation der Morphologie, (e) Herstellung hierarchischer Strukturen und die Erhaltung der Morphologie in einem funktionalen Schichtaufbau (f).

stammt von Cheng *et al.*, der die gewonnenen Ergebnisse eindrucksvoll in einem morphologischen Phasendiagramm zusammengefasst hat, das die möglich Vielfaltigkeit an Strukturen ausführlich zeigt [CG06, Che06]. Der eigentlichen Strukturierung liegt der Selbstorganisationsmechanismus der Block-Copolymere zugrunde, der durch eine Mikrophasenseparation des Block-Copolymers verursacht wird [BF90, SFB<sup>+</sup>96, LLL<sup>+</sup>02].

Basierend auf den gewonnenen Kenntnissen der Morphologiekontrolle durch Cheng *et al.* [CG06, Che06] und den Untersuchungen des Formationsprozesses anhand von reinen polymeren Systemen durch die Gruppe um Eisenberg [DE02, CE03, BSE01, SE04, ZE98, YZE98, ZE96, SE99, BSE01, YE96, YE98, LE01, LE03] werden in dieser Arbeit neue Ansätze der Block-Copolymer-unterstützten Sol-Gel-Synthese von nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filmen im Hinblick auf die potenzielle Anwendung in anorganisch-organischen Solarzellen, sogenannten Hybridsolarzellen, untersucht. Für die Synthese der nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filme stehen das amphiphile Diblock-Copolymer PS-*b*-PEO sowie das

Triblock-Copolymer (PEO)MA-*b*-PDMS-*b*-MA(PEO) zur Verfügung.

Zur Verdeutlichung der sich ergebenden, relevanten technologischen Aspekte der nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filme ist in Abbildung 1.1 eine schematische Darstellung einer solchen Hybridsolarzelle gezeigt. Nach der praktischen Anwendung dieser Ansätze folgte die strukturelle Charakterisierung der schleuderbeschichteten Polymer-Nanokompositfilme als Vorstufe sowie den nach einer Kalzinierung erhaltenen, technologisch relevanteren, nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filmen mit verschiedenen Streumethoden. Nach einer Einführung in die theoretischen Grundlagen dieser Arbeit (Kapitel 2), der Vorstellung der experimentellen Methoden (Kapitel 3) und der verwendeten Materialien (Kapitel 4) werden die Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung von ausgewählten, maßgeschneiderten Morphologien präsentiert (Kapitel 5, siehe Abbildung 1.1b). Das nachfolgende Kapitel 6 (siehe Abbildung 1.1a) untersucht den Einfluss von ausgewählten Prozessparametern auf die Morphologie der nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filme. Nachdem eine Verwendung der nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filme in der Photovoltaik spezielle Substrate notwendig macht, wird in Kapitel 7 (siehe Abbildung 1.1c) der Aspekt des Einflusses der Substrateigenschaften mit einer kombinatorischen Methode untersucht. Nachdem damit ein entscheidender Aspekt für die Präparation in der konkreten Anwendung betrachtet wird, behandelt das folgende Kapitel 8 (siehe Abbildung 1.1d) eine neue Möglichkeit der Veränderung der Morphologie über das Quellen des Templatpolymers durch die Zugabe eines Homopolymers. Hierdurch wird das ternäre Phasendiagramm [CG06] mit der Einführung eines weiteren Freiheitsgrades zu einem quasi quarternären Phasendiagramm. Zur Vergrößerung der Oberfläche und zur besseren Ausnutzung des effektiven Filmvolumens wird in Kapitel 9 (siehe Abbildung 1.1e) der Schicht-für-Schicht-Ansatz eingeführt, mit dem hierarchische Strukturen aus interpenetrierenden Morphologien sowie eine graduale Strukturanordnung realisiert werden. Unter der Verwendung eines neuartigen Triblock-Copolymers als Templatpolymer wird abschließend in Kapitel 10 (siehe Abbildung 1.1f) die Morphologie des nanostrukturierten TiO<sub>2</sub> in einem funktionalen Schichtaufbau als Funktion des Präparationsschrittes untersucht. Abschließend werden in Kapitel 11 die erzielten Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick über zukünftige Untersuchungen gegeben.

# Kapitel 2

## Theoretische Grundlagen

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die der Arbeit zugrundeliegenden theoretischen Grundlagen gegeben und die daraus ableitbaren Konzepte werden im Hinblick auf das Ziel dieser Arbeit vorgestellt. Zu Beginn werden die materiellen Grundlagen dieser Arbeit, die Polymere (Kapitel 2.1) vorgestellt, wobei in Kapitel 2.1.2 insbesondere die spezielle Gruppe der Block-Copolymere behandelt wird. Nach einer detaillierten Beschreibung der Eigenschaften wird eine Verbindung zur aktuellen Untersuchung der nanostrukturierten, anorganischen Materialien (Kapitel 2.2.2) über die Fähigkeit der Selbstorganisation der Diblock-Copolymere hergestellt (Kapitel 2.2). Der zweite Teil des Kapitels (2.3) stellt die Theorie der Streumethoden vor, welche ein Hauptbestandteil der Charakterisierung der nanostrukturierten, dünnen Filme sind. Hierbei werden vor allem wichtige Aspekte hinsichtlich der verwendeten Röntgenstreuungsmethode betrachtet. Zum Abschluss wird eine kurze Einführung in die mathematische Beschreibung des physikalischen Streuprozesses gegeben (Kapitel 2.3.5).

### 2.1 Polymere

Der Ursprung des Wortes *Polymer* liegt im Griechischen und ist aus den Wörtern  $\text{πολυ}$  (poly), was „viel“ bedeutet, und  $\text{μέρος}$  (meros), was „Teil“ bedeutet, zusammengesetzt [Ged95]. Demnach bestehen Polymere, die auch als Makromoleküle bezeichnet werden, aus einer großen Anzahl von molekularen Einheiten, die über kovalente Bindungen miteinander verbunden sind. Gewöhnlich werden organische Verbindungen als Polymere bezeichnet, die Kohlenstoffatome zusammen mit Stickstoff, Sauerstoff und Halogenen enthalten [Str97]. Zur Unterscheidung der Polymere von anderen Kettenmolekülen wird eine generelle Einteilung der Moleküle anhand ihres Molekulargewichts  $M_w$  wie folgt vorgenommen: Mikromoleküle ( $M_w < 1,000$  g/mol), Oligomere ( $M_w \approx 1,000 - 10,000$  g/mol) und Makromoleküle ( $M_w > 10,000$  g/mol) [JKSS96]. Polymere werden gewöhnlich über

einen Polymerisierungsprozess hergestellt, bei dem reaktive niedermolekulare Moleküle, sogenannte *Monomere*, miteinander reagieren und langkettige Moleküle bilden. Die Monomere bilden somit den Grundbaustein bzw. die kleinste Baueinheit eines Polymers [Eli90].

### 2.1.1 Grundlagen

Die Anzahl der Monomere in einer einzelnen Polymerkette wird als Polymerisationsgrad  $N$  bezeichnet. Anstatt eines einheitlichen Polymerisationsgrades resultiert aus dem Polymerisationsprozess eine Mischung von Makromolekülen mit unterschiedlichen Molekulargewichten. Folglich ist für eine komplette Charakterisierung die Ermittlung der Verteilungsfunktion des Molekulargewichts notwendig, die gewöhnlich mit der Gelpermeationschromatographie (engl.: *gel permeation chromatography*, GPC) bestimmt wird. Mit dem Molekulargewicht  $M$  und der Einführung der Verteilungsfunktion  $p(M)$  als Anzahldichte ergibt sich für das zahlengemittelte Molekulargewicht (Zahlenmittel)  $M_n$  die allgemeine Beziehung

$$M_n = \int p(M)M dM \quad (2.1)$$

In dieser Beschreibung wird  $M$  als kontinuierliche Variable behandelt und ist für hohe Polymerisationsgrade gültig ( $N \geq 10,000$ ). Für  $N < 10,000$  wird eine Änderung von  $M$  in diskreten Schritten betrachtet, wobei die „Schrittgröße“ dem Molekulargewicht des Monomers  $M_M$  entspricht. Aus diesem Grund kann Gleichung 2.1 vereinfacht werden zu

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i N_A}{n} \quad (2.2)$$

In dieser Repräsentation beschreiben  $M_i$  das Molekulargewicht und  $n_i$  die Anzahl des  $i$ -ten Makromoleküls mit  $n = \sum n_i$ . Desweiteren ist  $w_i = \sum n_i M_i$  die Gesamtmasse der  $i$ -ten Makromoleküle und  $N_A$  die Avogadrokonstante.

Neben dem Zahlenmittel  $M_n$  des Molekulargewichts wird außerdem das gewichtsgemittelte Molekulargewicht (Gewichtsmittel)  $M_w$  angegeben, welches in der allgemeinen Form geschrieben werden kann

$$M_w = \frac{\int p(M)M \cdot M dM}{\int p(M)M dM} \quad (2.3)$$

Die Vereinfachung für  $N < 10,000$  ergibt demnach

$$M_n = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i} \quad (2.4)$$

Für eine Molekulargewichtsverteilung mit einer endlichen Breite ist  $M_w$  immer größer als  $M_n$ . Das Verhältnis aus Gewichts- und Zahlenmittel definiert die Breite der Molekulargewichtsverteilung und wird als Polydispersität  $P$  bezeichnet. Es gilt:

$$P := \frac{M_w}{M_n} \quad (2.5)$$

Die Polydispersität ist abhängig vom Syntheseprozess des Polymers. Für eine Polydispersität  $P = 1$  lautet die Bezeichnung *monodispers* und tritt nur bei natürlichen Biopolymeren auf, wie beispielsweise Zellulose, Proteinen, Lipiden und Nukleinsäuren [FB07].

### Konstitution

Die *Konstitution* eines Makromoleküls gibt Auskunft über die Art und die Anordnung der Monomere und die dadurch bedingte Molekularstruktur. Polymere, die einen einzigen Typ als Grundbaustein, das Monomer, haben, werden als *Homopolymer* bezeichnet. Sogenannte *Copolymere* bestehen grundsätzlich aus mehr als einer Art von Monomer. Wenn die Anordnung der Monomere zufällig ist, wird das spezielle Polymer als *statistisches Copolymer* bezeichnet. Das *alternierende Copolymer* hingegen verfügt über eine abwechselnde Anordnung der Monomere. Wenn längere Sequenzen einer Art von Monomeren in Blöcken vorliegen, wird dieses Makromolekül als *Block-Copolymer* bezeichnet. Im speziellen Fall, dass nur zwei längere Sequenzen von zwei verschiedenen Monomerarten vorliegen oder zwei Homopolymere über eine kovalente Bindung miteinander verbunden sind, wird das Makromolekül als *Diblock-Copolymer* bezeichnet. Sind drei Blöcke vorhanden, wird es mit Triblock-Copolymer bezeichnet. Die verschiedenen Arten der Makromoleküle sind schematisch in Abbildung 2.1 zusammengefasst.

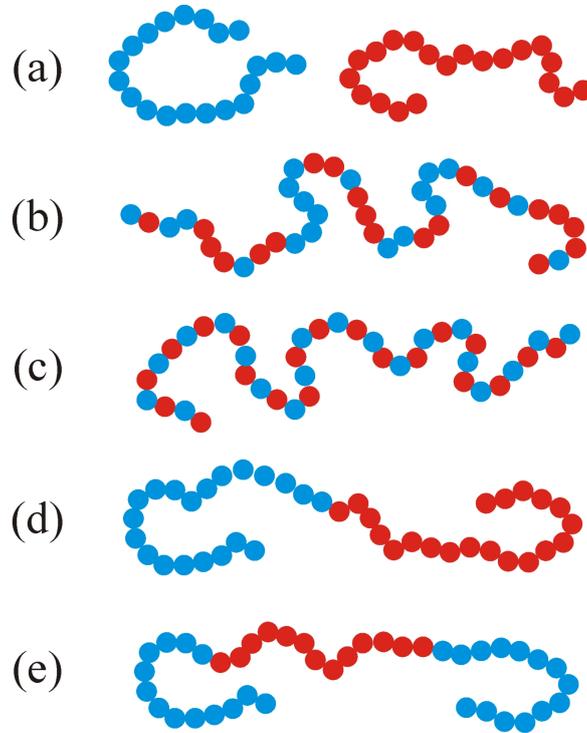
### Konfiguration

Die *Konfiguration* beschreibt die räumliche Anordnung der Atome innerhalb des Moleküls und geht damit auf die chemische Bindung der Atome zurück. Die Konfiguration eines Polymers kann bei einer vorliegenden Doppelbindung nur durch Bindungsbruch erreicht werden. Die zwei herkömmlichen Bezeichnungen der Polymerkonfiguration sind *cis* und *trans*. Von einer *cis*-Konfiguration wird gesprochen, wenn die Substituenten auf der gleichen Seite einer Kohlenstoff-Doppelbindung sind. *Trans* bezeichnet die Konfiguration für den Fall, dass die Substituenten auf gegenüberliegenden Seiten der Doppelbindung liegen. Die *Taktizität* beschreibt zusätzlich die in bestimmten Intervallen wiederkehrende Anordnung von Seitenketten in einem Polymer. Prinzipiell kann Taktizität nur bei Polymeren auftreten, die aus asymmetrischen Monomeren aufgebaut sind. Bei der Taktizität wird zwischen drei Grundtypen unterschieden: im *isotaktischen* Fall liegt eine einheitliche Anordnung der Restatome vor, *ataktisch* bezeichnet hingegen eine zufällige räumliche Anordnung der Restatome und *syndiotaktisch*, wenn die „Restatome“ alternierend angeordnet sind [Str97].

### Konformation

Anordnungen, die aufgrund der Rotation von zwei durch eine Einfachbindung verbun-

dene Atome relativ zueinander existieren, werden als *Konformation* der Molekülkette bezeichnet. Die Einteilung in die drei allgemeinen Arten der Konformation basiert auf der potenziellen Energie in Abhängigkeit des Torsionswinkels und werden mit *cis*, *trans* und *gauche* bezeichnet.



**Abbildung 2.1:** Schematische Darstellung der verschiedenen Makromoleküle aus zwei verschiedenen Monomerarten. Die roten und blauen Kreise repräsentieren jeweils Monomere der selben Art. (a) Homopolymere, (b) statistisches Copolymer, (c) alternierendes Copolymer, (d) Diblock-Copolymer und (e) Triblock-Copolymer. Zur Vereinfachung wird nur der zentrale Teil der Kette gezeigt.

### Glasübergangstemperatur $T_g$

Die *Glasübergangstemperatur*  $T_g$  kennzeichnet bei einem Temperaturanstieg die Temperatur, bei der das Polymer von einem glasartigen Zustand zu einem viskosen Zustand übergeht. Unterhalb von  $T_g$  liegt das Polymer deshalb in Form einer unterkühlten Flüssigkeit vor. Im Gegensatz befindet sich das Polymer über  $T_g$  in einem „gummiartigen“ Zustand. Thermodynamisch definiert  $T_g$  einen scheinbaren Phasenübergang zweiter Ordnung [Don92]. Der Glasübergangsprozess kann anhand der Molekulartheorie und der „Freies Volumen“-Theorie beschrieben werden [Bow04, CT59, TC61, KH79, KAHR79]. Nach der Molekulartheorie besitzen die Polymerketten bei einer Temperatur über  $T_g$  eine Vielzahl an Freiheitsgraden und die Mobilität, verschiedene mögliche Konformationen durch die Rotation um Einzelbindungen einzunehmen. Bei Temperaturen unterhalb

$T_g$  hingegen sind diese Freiheitsgrade eingefroren und das Polymer verhält sich wie ein glasartiger Festkörper. In der Betrachtung der „Freies Volumen“-Theorie wird davon ausgegangen, dass für Konformationsänderungen der Polymerkette „freies“ Volumen zur Verfügung stehen muss, in das sich die Kettensegmente hineinbewegen können. Bei einer Temperaturerniedrigung, ausgehend von Temperaturen  $T > T_g$ , können sich die Moleküle zur Reduktion des freien Volumens nur noch lokal reorganisieren. Wenn die Temperatur an  $T_g$  herankommt, wird die Bewegung stark verlangsamt und verhindert, dass sich die Moleküle innerhalb der Zeitdauer der Temperaturerniedrigung reorganisieren. Als Resultat kontrahiert das Volumen für  $T < T_g$  ähnlich dem eines gewöhnlichen Festkörpers.

Die Glasübergangstemperatur der Polymere ist abhängig von der molekularen Architektur des Makromoleküls, der Struktur des Monomers als Grundbaustein bzw. Wiederholeinheit und dem Vorhandensein anderer chemischer Komponenten [FF50]. Desweiteren spielen auch spezielle physikalische Bedingungen eine signifikante Rolle und so wurde beispielsweise eine Veränderung von  $T_g$  in Abhängigkeit der Filmdicke von Polymerfilmen beobachtet [FD01, KK00], da in diesem Fall sogenannte Oberflächeneffekte hinzukommen.

Im Allgemeinen existiert eine Vielzahl von empirischen Auswahlregeln basierend auf der Annahme, dass verschiedene molekulare Einheiten (verschiedene Monomerarten) gesonderte Anteile zu  $T_g$  beitragen. Anhand der *Fox-Flory*-Beziehung [Fox56] wird die Glasübergangstemperatur  $T_g$  einer binären Polymermischung geschrieben als

$$\frac{1}{T_g} = \frac{f_A}{T_g^A} + \frac{f_B}{T_g^B} \quad (2.6)$$

mit den Volumenanteilen  $f_A$  und  $f_B$  der Polymerkomponenten A bzw. B in der binären Mischung, sowie die Glasübergangstemperaturen  $T_g^A$  und  $T_g^B$  der Homopolymere A und B in purer Form. Diese Schreibweise vernachlässigt die resultierende chemische Bindung zwischen den Polymerkomponenten in der Mischung und darf deshalb nur als grobe Näherung zur Abschätzung der zu erwartenden Glasübergangstemperatur betrachtet werden. In der Literatur existieren diesbezüglich zahlreiche Modifikationen [KB61, KB78, PBP79], wobei die in Gleichung 2.6 aufgeführte Form, eine der bekanntesten ist. Die exakte  $T_g$  des Polymers als Volumenprobe wird gewöhnlich experimentell über die Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: *differential scanning calorimetry*, DSC) bestimmt (siehe Kapitel 4.1.1).

### Phasenseparation

Ein großer Teil von anwendungsbezogener Forschung befasst sich mit der Untersuchung von Polymermischungen, da das Mischen eine Möglichkeit der Kombination von verschiedenen Eigenschaften der polymeren Mischungskomponenten bietet. Im Allgemeinen ist es recht schwierig, die tatsächlichen Eigenschaften einer Polymermischung vorherzusagen. In

diesem Sinn gilt es somit zunächst zu verstehen, unter welchen Bedingungen zwei Polymerkomponenten eine homogene Phase oder eine zweiphasige Struktur bilden. Hierbei ist von Interesse, wie diese Strukturentwicklung abläuft und kontrolliert werden kann. Flory und Huggins [Flo42, Hug42a, Hug42b, Hug42c] stellten eine allgemeine Formulierung auf, die (basierend auf thermodynamischen Beschreibungen) die Mischeigenschaften von zwei Polymeren behandelt. Diese Eigenschaften von zwei Polymerkomponenten werden über die Änderung der *Gibbs'schen Freien Energie* betrachtet [Flo42, Hug42a, Hug42b, Hug42c]. Hierzu wird eine Mischung aus einem Homopolymer A mit Stoffmenge  $n_A$  und Volumen  $V_A$  und einem Homopolymer B mit Stoffmenge  $n_B$  und Volumen  $V_B$  betrachtet. Die Mischung resultiert in einem Gesamtvolumen  $V = V_A + V_B$ . Das Phasenverhalten der binären Polymermischung ist abhängig von der Mischbarkeit der beiden Polymerkomponenten A und B und wird thermodynamisch über die Änderung der freien Energie der Polymermischung beschrieben. Die allgemeine thermodynamische Bedingung für die Mischbarkeit der Polymerkomponenten A und B wird über die Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie  $\Delta G_{mix}$  der Mischung (engl.: *mixture*) ausgedrückt durch

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} \quad (2.7)$$

mit den Änderungen der Mischungsenthalpie  $\Delta H_{mix}$  und Mischungsentropie  $\Delta S_{mix}$ , sowie der Mischungstemperatur  $T$ . Die freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_{mix}$  wird durch die freien Enthalpien der Komponenten in separiertem Zustand  $G_A$  und  $G_B$  und der Enthalpie  $G_{AB}$  im gemischten Zustand ausgedrückt durch

$$\Delta G_{mix} = G_{AB} - (G_A + G_B) = \Delta G_{lok} - T \Delta S_t \quad (2.8)$$

wobei entsprechend der Flory-Huggins Theorie [Flo42, Hug42a, Hug42b, Hug42c]  $\Delta G_{mix}$  als die Summe der Änderung der translatorischen Entropie  $\Delta S_t$  und lokalen Änderung der Enthalpie  $\Delta G_{lok}$  als Hauptanteile beschrieben wird.  $\Delta S_t$  beschreibt beim Mischen den Anstieg der Entropie durch die Bewegung der Massezentren aller Polymermoleküle und  $\Delta G_{lok}$  repräsentiert die Veränderung lokaler Wechselwirkungen und die Bewegung der Monomere. Die van-der-Waals-Wechselwirkung unter gleichen Monomeren der Polymerketten ist attraktiver als unter verschiedenartigen Monomeren. Folglich ist die Enthalpieänderung  $\Delta G_{lok} > 0$  und somit wird ein Entmischen bevorzugt. Andererseits verursacht der Anstieg der Mischungsentropie eine Bevorzugung des Mischzustandes, da  $\Delta G_{mix}$  aufgrund von Gleichung 2.7 abnimmt. Die lokale Änderung der Enthalpie  $\Delta G_{lok}$  wird ausgedrückt durch

$$\Delta G_{lok} = RT \frac{V}{v_c} \chi f_A f_B \quad (2.9)$$

mit der molaren Gaskonstante  $R$ , den Volumenanteilen  $f_A = V_A/V$  und  $f_B = V_B/V$  (Gesamtvolumen  $V$ ) der Polymerkomponenten A und B, dem molaren Volumen  $v_c$  einer monomeren Referenzeinheit und dem sogenannten Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter

$\chi$ , dessen Größe die Wechselwirkung der beiden Polymere beschreibt.  $\chi$  ist dimensionslos und bestimmt auf empirische Weise die Veränderung der lokalen freien Enthalpie eines Referenzvolumens, das häufig als das von einem Monomer eingenommene Volumen betrachtet wird. Nach der Flory-Huggins Theorie wird die Änderung der Translationsentropie  $\Delta S_t$  ausgedrückt durch

$$\frac{\Delta S_t}{R} = -n_A \ln f_A - n_B \ln f_B \quad (2.10)$$

Für  $\Delta G_{mix}$  wird durch die Kombination der Gleichungen 2.8, 2.9 und 2.10 die Beziehung

$$\Delta G_{mix} = RT (n_A \ln f_A + n_B \ln f_B + n_c \chi f_A f_B) \quad (2.11)$$

gefunden, wobei  $n_c = V/v_c$  die Stoffmenge der monomeren Referenzeinheit ist. Unter Verwendung des Polymerisationsgrades  $N_A$  und  $N_B$  und der molaren Volumina  $v_A$  und  $v_B$  der Polymere lässt sich Gleichung 2.11 schreiben als

$$\Delta G_{mix} = RT n_c \left( \frac{f_A}{N_A} \ln f_A + \frac{f_B}{N_B} \ln f_B + \chi f_A f_B \right) \quad (2.12)$$

Diese Gleichung ist als Flory-Huggins-Gleichung bekannt und verdeutlicht, dass zwei Polymere nur für den Fall  $\chi < 0$  mischbar sind. Für  $\chi > 0$  tritt der Fall des Entmischens und einer Phasenseparation ein. Aus Gleichung 2.7, 2.12 und unter Verwendung der Schreibweise der molaren Volumina ergibt sich für die Änderung der Mischungsentropie

$$\Delta S_{mix} = -\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial T} = -RV \left( \frac{f_A}{v_A} \ln f_A + \frac{f_B}{v_B} \ln f_B + \frac{f_A f_B}{v_c} \frac{\partial(\chi T)}{\partial T} \right) \quad (2.13)$$

und für die Änderung der Mischungsenthalpie

$$\Delta H_{mix} = \Delta G_{mix} + T \Delta S_{mix} = RT \frac{V}{v_c} f_A f_B \left( \chi - \frac{\partial(\chi T)}{\partial T} \right) \quad (2.14)$$

Diese beiden Gleichungen zeigen, dass  $\chi$  einen entropischen Anteil, gegeben durch

$$\chi_S = \frac{\partial \chi T}{\partial T} \quad (2.15)$$

und einen enthalpischen Anteil, gegeben mit

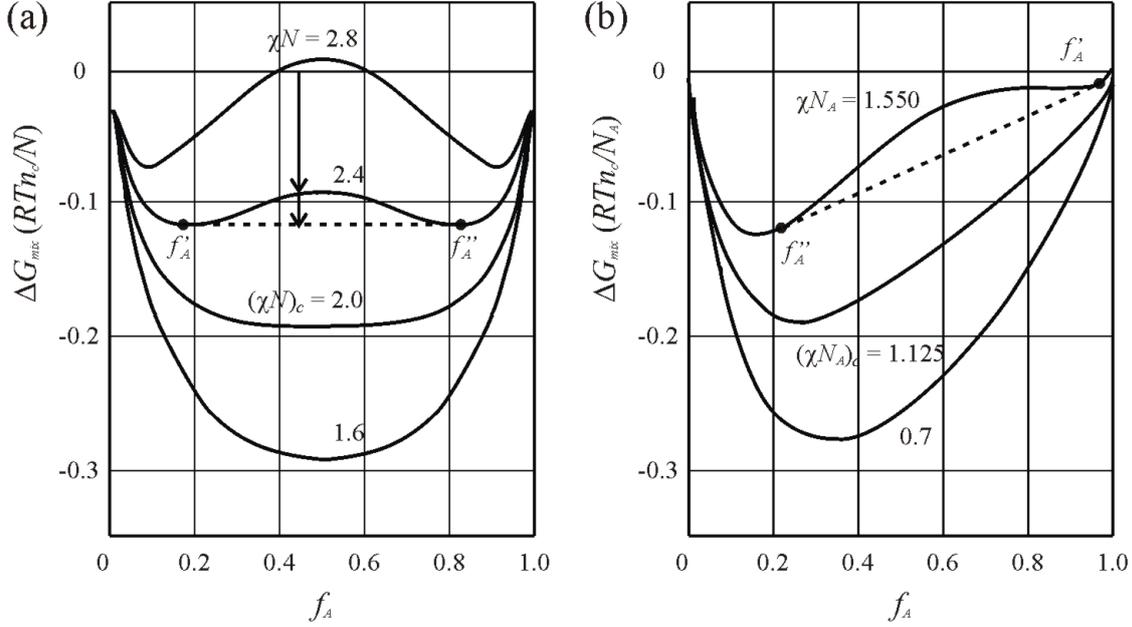
$$\chi_H = \chi - \frac{\partial \chi T}{\partial T} = -T \frac{\partial \chi}{\partial T} \quad (2.16)$$

besitzt.  $\chi$  ist demnach definiert als

$$\chi = \chi_H + \chi_S \quad (2.17)$$

Gleichung 2.15 zeigt, dass für eine völlig enthalpische, lokale Wechselwirkung  $\chi$  eine Temperaturabhängigkeit der Form

$$\chi \propto \frac{1}{T} \quad (2.18)$$



**Abbildung 2.2:** Gibbs'sche freie Mischungsenthalpie  $\Delta G_{mix}$  einer symmetrischen (a) binären Mischung ( $N_A = N_B = N$ ) und einer asymmetrischen (b) binären Mischung mit  $N_B = 4N_A$  berechnet für die abgebildeten Werte. Die Kontaktpunkte mit der Tangente bei den Volumenanteilen  $f'_A$  und  $f''_A$  ergeben die Mischungszusammensetzungen der Gleichgewichtsphasen auf der Binodalen. Nach [Str97].

besitzen muss. Für diesen Fall gilt, dass

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_t \quad (2.19)$$

und die Mischungsenthalpie ist demzufolge gegeben durch

$$\Delta H_{mix} = RT \frac{V}{v_c} \chi f_A f_B = RT n_c \chi f_A f_B \quad (2.20)$$

Da eine Zunahme der Kettenlänge oder des Molekulargewichts der Polymere die translatorische Entropie verringert und somit  $v_A, v_B \rightarrow \infty$  gilt, ergibt sich  $\Delta S_t = 0$ . In diesem Fall bestimmt  $\chi$  die Mischbarkeit. Positive Werte für  $\chi$  führen zu Inkompatibilität bzw. Entmischung. Wenn  $\chi$  negativ ist, sind die Polymerkomponenten mischbar. Bei der Betrachtung einer symmetrischen binären Mischung mit identischem Polymerisationsgrad der Polymerkomponenten mit  $N_A = N_B = N$  und der Verwendung von  $n_c/N = n_A + n_B$  ergibt sich aus Gleichung 2.12

$$\Delta G_{mix} = RT(n_A + n_B)(f_A \ln f_A + f_B \ln f_B + \chi N f_A f_B) \quad (2.21)$$

Da die Parameter  $n_A, n_B, f_A, f_B$  und  $n_c$  konstant sind, wird das Phasenverhalten ausschließlich durch  $\chi N$  bestimmt. Die Abhängigkeit von  $\Delta G_{mix}$  als Funktion von  $f_A$  für Phasendiagramme mit verschiedenen Wechselwirkungsparametern  $\chi N$  ist in Abbildung 2.2

gezeigt. Für ein verschwindendes  $\chi$  ( $\chi \rightarrow 0$ ) existieren nur negative Werte von  $\Delta G_{mix}$  für alle  $f_A$  mit einem Minimum bei  $f_A = 0,5$ . In diesem Fall liegt perfekte Mischbarkeit vor, aufgrund der zugehörigen relativ geringen entropischen Kräfte  $\Delta S_t$ . Für negative  $\chi N$  sinkt  $\Delta G_{mix}$  weiter und repräsentiert perfekte Mischbarkeit. Eine Änderung des Phasenverhaltens wird für positive  $\chi N$  beobachtet, indem die Kurven ihre Form ändern und für Wechselwirkungsparameter  $\chi N > (\chi N)_c$  ein Maximum bei  $f_A = 0,5$  ausbilden. Dies führt zu einem neuen Phasenverhalten, bei dem sogar für negative  $\Delta G_{mix}$  nicht unbedingt eine homogene Mischung entsteht. Verdeutlicht wird das anhand eines Beispiels mit  $\chi N = 2,4$  und einem Volumenanteil der Mischungskomponente A mit  $f_A = 0,45$  in Abbildung 2.2a. Mit  $\chi N > (\chi N)_c$  zeigt die Phasenkurve zwei Minima bei unterschiedlichen Volumenanteilen  $f'_A$  und  $f''_A$  zur Reduzierung von  $\Delta G_{mix}$  und ein Maximum im Zentrum. Demzufolge existiert Mischbarkeit bei  $f'_A$  und  $f''_A$ , und Phasenseparation tritt im zentralen Bereich der Mischungslücke auf.

Der kritische Wert für  $\chi N$ , der den Bereich perfekter Mischbarkeit separiert, wird aus dem Bereich der Mischungslücke berechnet. Die zweite Ableitung von  $\Delta G_{mix}$  muss für den kritischen Wert  $\chi N$  für  $f_A = 0,5$  verschwinden und es folgt

$$\frac{\partial^2 \Delta G_{mix}(f_A = 0,5)}{\partial f_A^2} = 0 \quad (2.22)$$

Die zweite Ableitung ergibt sich zu

$$\frac{1}{(n_A + n_B)RT} \frac{\partial^2 \Delta G_{mix}}{\partial f_A^2} = \frac{1}{f_A} + \frac{1}{1-f_A} - 2\chi N \quad (2.23)$$

und daraus der kritische Wert von

$$\chi N = 2 \quad (2.24)$$

Folglich tritt Mischung bei

$$\chi < \chi_c = \frac{2}{N} \quad (2.25)$$

auf, und die Mischungslücke wird bei

$$\chi > \chi_c \quad (2.26)$$

gefunden. Hochmolare Polymere ( $N \rightarrow \infty$ ) sind aufgrund Gleichung 2.25 nicht mischbar, da  $\chi_c \rightarrow 0$  folgt. Dies stimmt mit der obengemachten Schlussfolgerung überein, dass für positive Werte von  $\chi$ , Polymere mit hohem Molekulargewicht entmischen. Die Grenzlinie zwischen einphasigem und zweiphasigem Bereich wird *Binodale* genannt. Die Binodale wird durch die Zusammensetzungen  $f'_A$  und  $f''_A$  der Gleichgewichtsphasen mit den Minima der freien Mischungsenthalpie der Mischungslücke bestimmt. Die Zusammensetzung der Binodalen für ein gegebenes  $\chi N$  wird über die erste Ableitung hergeleitet.

Sie ist gegeben mit

$$\frac{\partial \Delta G_{mix}}{\partial f_A} = 0 \quad (2.27)$$

und resultiert in

$$\chi N = \frac{1}{1 - 2f_A} \ln \frac{1 - f_A}{f_A} \quad (2.28)$$

Abbildung 2.2b zeigt das Phasendiagramm einer binären Mischung mit ungleichen Polymerisationsgraden,  $N_A \neq N_B$ . Für diesen allgemeinen Fall wird der kritische Wert  $\chi_c$  errechnet mit

$$\chi_c = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{\sqrt{N_A}} + \frac{1}{\sqrt{N_B}} \right)^2 \quad (2.29)$$

Der kritische Wert, der den Beginn der Mischungslücke kennzeichnet, ist bestimmt durch

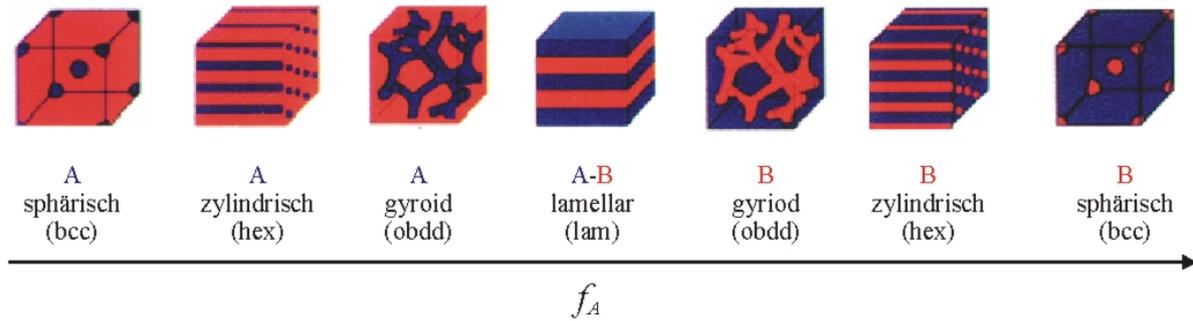
$$f_{A,c} = \frac{\sqrt{N_B}}{\sqrt{N_A} + \sqrt{N_B}} \quad (2.30)$$

### 2.1.2 Mikrophasenseparation von Diblock-Copolymeren

Soweit befasst sich die Diskussion mit der Mischung von zwei Homopolymeren, die in zwei verschiedene makroskopische Phasen separieren. Wenn zwei chemisch unterschiedliche Monomere über chemische Bindungen miteinander verbunden sind entsteht ein sogenanntes *Block-Copolymer*. Die Struktur der Verbindung resultiert in verschiedenen Konstitutionen der Block-Copolymere und wurde bereits in Kapitel 2.1.1 (Abbildung 2.1) vorgestellt. Hinsichtlich der Verwendung von Block-Copolymeren in den experimentellen Untersuchungen wird das Konzept der *Mikrophasenseparation* anhand der Diblock-Copolymere vorgestellt.

Die Blöcke unterschiedlicher chemischer Spezies können nicht makroskopisch separiert werden, da sie über eine kovalente Bindung verbunden sind. Im Gegensatz zur binären Polymermischung findet eine Segregation mit phasenseparierten Domänen auf mesoskopischer Längenskala statt. Die Längenskala entspricht der Größe der einzelnen Blöcke. Aufgrund der einheitlichen Größe der Domänen können diese regelmäßig angeordnet werden und bilden geordnete mesoskopische Gitter. Diese Art der Phasenseparation in Block-Copolymeren wird als *Mikrophasenseparation* bezeichnet. Eine theoretische Beschreibung und experimentelle Untersuchung der Mikrophasenseparation in Block-Copolymeren wurde wegweisend von Bates und Fredrickson [BF90] erarbeitet. Abbildung 2.3 zeigt die aus der Mikrophasenseparation resultierenden mesoskopischen Gitterstrukturen in Abhängigkeit des Volumenanteils  $f_A$ . Der Volumenanteil  $f_A$  des Blocks A in einem A-*block*-B (kurz: A-*b*-B) Diblock-Copolymer wird bestimmt über die Polymerisationsgrade zu

$$f_A = \frac{N_A}{N_A + N_B} \quad (2.31)$$



**Abbildung 2.3:** Verschiedene Klassen der mikrophasenseparierten mesoskopischen Strukturen in Diblock-Copolymeren der allgemeinen Form A-*b*-B in Abhängigkeit des Volumenanteils  $f_A$  des A-Blocks. Nach [Str97].

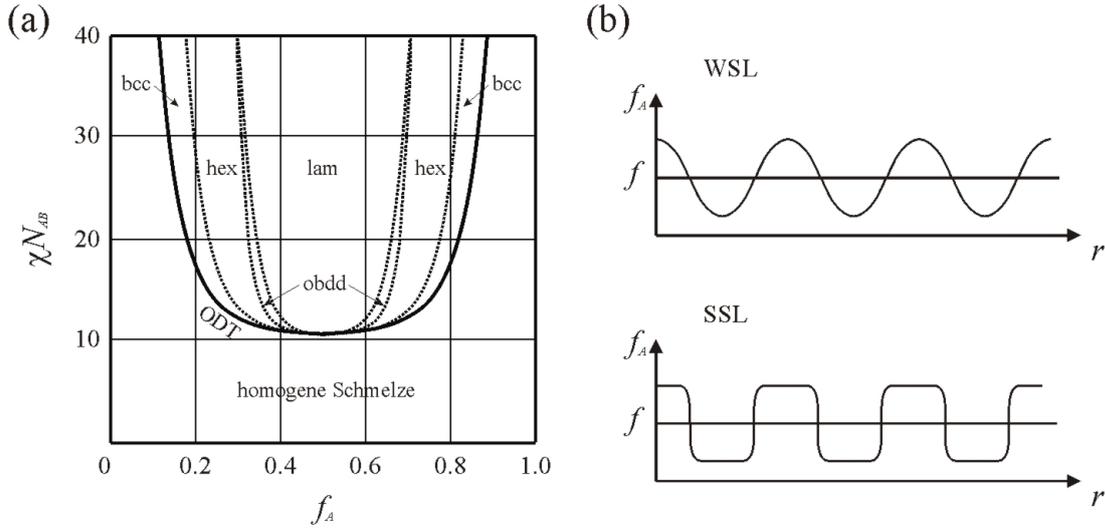
und damit sind die Gitterstrukturen direkt mit dem Polymerisationsgrad korreliert ( $f_A \propto N_A$ ). Für  $N_A \ll N_B$ , sphärische Domänen des Blocks A eingebettet in die Matrix aus B formen ein raumzentriertes kubisches Gitter (engl.: body-centered cubic lattice, bcc). Für größere Werte von  $N_A$ , jedoch  $N_A < N_B$ , besitzen die A-Domänen eine zylindrische Form und sind in einer hexagonalen Gitterstruktur angeordnet. Lamellare Anordnung der Domänen ergibt sich unter symmetrischen Bedingungen für  $N_A \approx N_B$  ( $f_A \approx f_B \approx 0.5$ ). Für  $N_A > N_B$  sind die Phasen invertiert und die A-Blöcke bilden die aufnehmende Matrix. Zusätzlich bilden sich unter speziellen Bedingungen periodische Strukturen, bei denen beide Phasen mit der Symmetrie eines Diamantgitters kontinuierlich und gegenseitig durchdringend sind. Diese sogenannten bikontinuierlichen Gyroidstrukturen (engl.: ordered bicontinuous double diamond, obdd) existieren nur in einem engen Bereich zwischen dem zylindrischen und dem lamellaren Regime.

Diblock-Copolymere verhalten sich teilweise wie binäre Polymermischungen und unter bestimmten Bedingungen kann auch eine homogene Phase gefunden werden. Im Gegensatz zu den binären Mischungen zeigen Diblock-Copolymere jedoch stabileres Verhalten über einen größeren Bereich. Im Fall einer symmetrischen Polymermischung ( $N_A = N_B$ ) beginnt das Entmischen bei einem kritischen Wert  $(\chi N_A)_c = 2$ . Im Gegensatz dazu tritt Phasenseparation bei Diblock-Copolymeren bestehend aus den gleichen Polymerarten, mit denselben Volumenanteilen und Polymerisationsgraden, erst bei einem Wert

$$(\chi N_A)_c = 10.5 \quad (2.32)$$

auf [Str97].

Das schematische Phasendiagramm eines Diblock-Copolymers ist in Abbildung 2.4 gezeigt und unterscheidet sich signifikant vom Phasendiagramm einer binären Mischung (siehe Abbildung 2.2). Das Phasendiagramm stellt das Produkt  $\chi N_{AB}$ , wobei  $N_{AB} = N_A + N_B$



**Abbildung 2.4:** (a) Schematische Darstellung eines Phasendiagramms eines Diblock-Copolymers der Form A-b-B über dem *strong segregation limit* (SSL)  $\chi N_{AB} \gg 10.5$ . Die durchgezogene Linie (ODT-Linie) beschreibt die Grenze zwischen homogener Phase und den mikrophasenseparierten Zuständen am *weak segregation limit* (WSL). Die gestrichelten Linien repräsentieren die Grenzen zwischen verschiedenen Strukturarten von geordneten mesoskopischen Domänen. (b) Eindimensionale Konzentrationsprofile des A-Blocks bei WSL und SSL.  $f_A$  und  $f$  sind die lokalen bzw. stoichiometrischen (makroskopischen) Volumenanteile des A-Block. Nach [Str97].

den Gesamtpolymerisationsgrad beschreibt, als Funktion des Volumenanteils  $f_A$  (Gleichung 2.31) des A-Blocks dar. Obwohl die Phasenseparationslinie ähnlich aussehend der Binodalen ist, gibt es den grundsätzlichen Unterschied, dass in einer binären Mischung zwei Komponenten existieren, im Fall des Diblock-Copolymers jedoch nur eine Komponente. Folglich stellt die Linie die Phasengrenze zwischen einer homogenen Phase und einer Phase aus mikrophasenseparierten Strukturen dar. Sie enthält keine Information über die innere Zusammensetzung der Mikrophasen. Der Übergang von einer homogenen Schmelze zu einer heterogenen Schmelze aus geordneten mikrophasenseparierten Domänen wird *order-disorder transition* (ODT, Ordnung-Unordnung-Übergang) bezeichnet.

Für den Fall eines monodispersen symmetrischen Diblock-Copolymers tritt ODT bei einem kritischen Wert  $(\chi N_{AB})_c \approx 10.5$  auf. Das Phasenverhalten in verschiedenen Bereichen von  $\chi N$  mit  $f_A = 0.5$  kann folgendermaßen zusammengefasst werden [BF90]:

- $\chi N_{AB} \ll 10.5$ : Die Wechselwirkungen zwischen den Blöcken A und B sind gering und eine homogene Schmelze existiert. Die Polymerketten sind ungestreckt und durch eine Gaussverteilung beschreibbar. Der Gyrationradius  $R_g$  der Ketten skaliert über den Polymerisationsgrad mit  $R_g \propto N_{AB}^{1/2}$ .
- $\chi N_{AB} < 10.5$ : Die Schmelze bleibt ungeordnet, jedoch treten bereits Block-Dichte-

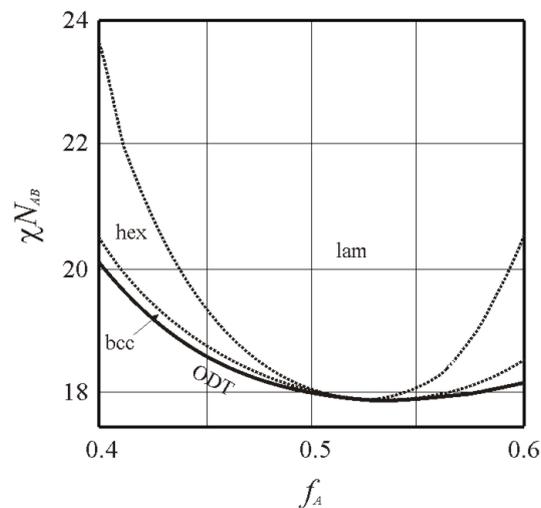
fluktuationen auf und es wird eine Abweichung des Schwerpunkts vom „Großknäuel“ von ungefähr 15 % beobachtet.  $R_g$  steigt dadurch an und verhält sich wie  $R_g \propto N_{AB}^{0.72}$ .

- $\chi N_{AB} \cong 10.5$ : Dieser enge Bereich wird als *weak segregation limit* (WSL, schwache Segregationsgrenze) bezeichnet [Lei80, Ma76]. Die Abstoßung zwischen den Blöcken ist so groß, dass das System Phasenseparation zeigt. Die Schmelze des symmetrischen Diblock-Copolymers ist einem Phasenübergang 2. Ordnung ausgesetzt und geht von der ungeordneten Schmelze zur lamellar geordneten mikrophasenseparierten Struktur über. Das eindimensionale Konzentrationsprofil im Bereich des WSL, dargestellt in Abbildung 2.4b, zeigt den typischen sinusförmigen Konzentrationsverlauf für Block A. Bei diesem Übergang wächst die lamellare Struktur kontinuierlich mit ansteigendem  $\chi N_{AB}$  (oder sinkender Mischungstemperatur  $T$ ). Die Gitterkonstante bzw. der Lamellenabstand  $D$  verhält sich wie  $D \approx 3.2R_g \propto N_{AB}^{1/2}$  bei ODT. Weitere Untersuchungen [Bra75, FH87] haben gezeigt, dass  $\chi N_{AB}$  von einem Ginzburg-Parameter  $\bar{N} \propto M_w$  kontrolliert wird [Ma76], und sich eine Kettenlängenabhängigkeit  $(\chi N_{AB})_{ODT} = 10.5 + 41.0\bar{N}^{-1/3}$  ergibt [Bin87].
- $\chi N_{AB} \gg 10.5$ : Dieser Bereich wird als *strong segregation limit* (SSL, starke Segregationsgrenze) bezeichnet, in der die steigende Unverträglichkeit die Grenzfläche zwischen den Blöcken verkleinert [Hel75, HW76, HW82]. Folglich entstehen gutentwickelte, „komponentenreine“ Mikrodomänen. Die Wechselwirkungsenergie ist an der Kontaktfläche zwischen beiden Blöcken A und B lokalisiert, wobei das System bestrebt ist, die Fläche zu minimieren. Dies geschieht unter dem Zustand der Inkompressibilität und mit einer Einbuße an Entropie aufgrund der Streckung der Ketten [HW82, Sem85]. Das abgebildete Konzentrationsprofil (Abbildung 2.4b) zeigt einen rechteckigen Verlauf. Die Größe der Strukturen skaliert mit  $D \propto \chi^{1/6} N_{AB}^{2/3}$  [Sem85, OK86, WKM<sup>+</sup>94].

### 2.1.3 Mikrophasenseparation von Triblock-Copolymeren

Wie in Abbildung 2.1e schematisch dargestellt, handelt es sich bei A-b-B-b-A (kurz: ABA) Triblock-Copolymeren um spezielle Block-Copolymere, bestehend aus drei, miteinander kovalent verbundenen Monomeren, die jedoch nur zwei verschiedenen Monomerarten zuzuordnen sind. Die spezielle Folge ABA präsentiert die Separation der beiden identischen Blöcke A durch einen Block der Monomerart B. Die Mikrophasenseparation von Triblock-Copolymeren wird in verschiedensten Literaturstellen detailliert diskutiert [Mat00, KSGP06, AA06]. Darunter auch Mayes und de la Cruz [MO89], die sich ausführlich mit einer Beschreibung der Mikrophasenseparation in Multiblock-Copolymer-schmelzen befassen.

Im Gegensatz zu Diblock-Copolymeren (Vgl. Abbildung 2.4a) weist das in Abbildung 2.5 dargestellte Phasendiagramm eines symmetrischen Triblock-Copolymers eine signifikante Asymmetrie auf, die in ausgeprägterer Form für asymmetrische Spezies zu beobachten ist. Anhand der Betrachtung von identischen Zusammensetzungen aus den Blöcken A und B ( $f_A = f'_A$  und  $1 - f_B = f'_A$ ) ist es vom entropischen Aspekt her schwieriger, zwei A-Blöcke in Domänen zu lokalisieren als einen einzelnen B-Block. Der Grund hierfür liegt in der Deformation des zentralen B-Blocks, hervorgerufen durch die Aufnahme von „außenliegenden“ A-Blöcken in ausgezeichnete A-Domänen. Bei  $f_A = 0.5$  beispielsweise weist das Phasendiagramm des Diblock-Copolymers einen direkten Übergang von der ungeordneten zur lamellaren Struktur auf. Jedoch für symmetrische Triblock-Copolymere lassen sich beim Übergang bei gleicher Zusammensetzung ( $f_A = 0.5$ ) enge Phasenbereiche von sphärischen (bcc) und zylindrischen (hex) Strukturen erkennen. Somit ist kein direkter Übergang zur lamellaren Phase möglich. Für asymmetrische Triblock-Copolymere nimmt die Größe dieser Bereiche sogar zu.



**Abbildung 2.5:** Ausschnitt eines Phasendiagramms eines symmetrischen Triblock-Copolymers der Form A-b-B-b-A. Die durchgezogene Linie (ODT-Linie) beschreibt die Grenze zwischen homogener Phase und den mikrophasenseparierten Zuständen am *weak segregation limit* (WSL). Die gestrichelten Linien repräsentieren die Grenzen zwischen verschiedenen Strukturarten von geordneten mesoskopischen Domänen.  $f_A$  ist der lokale Volumenanteil des A-Blocks. Nach [MO89].

## 2.2 Nanostrukturierung von dünnen Filmen durch Selbstorganisation von Diblock-Copolymeren

Bisher wurde das Phasenverhalten der Block-Copolymer-Schmelze als unendlich ausgedehnte Volumenprobe (engl.: *bulk*) in Abwesenheit jeglicher Grenzen, wie beispielsweise durch umgebende Luft oder feste Substratoberflächen gegeben, diskutiert. Bei der Betrachtung einer Diblock-Copolymer-Schmelze in Kontakt mit einer festen Wand (Substrat) oder freien Grenzfläche (Luft) tragen diese äußeren Veränderungen zur freien Oberflächenenergie des Systems bei. In der Betrachtung der Mittleren-Feldtheorie (engl.: *mean field theory*) beschreibt Fredrickson [Fre87] das Konzentrationsprofil  $f_A(r)$  des Block-Copolymers im Gleichgewichtszustand entlang der Oberflächennormalen als oszillatorisch. Der Grund hierfür liegt in der Affinität eines der beteiligten Blöcke A oder B für das Grenzflächenmedium, sogar bei Temperaturen, bei denen die ungeordnete Phase vorliegt. Das Verhalten des Konzentrationsprofils  $f_A(r)$  des Blocks A im Abstand  $r$  von der Oberfläche wird beschrieben durch [Fre87, ARSM89]

$$f_A(r) \propto \bar{f}_A + f \exp\left(\frac{-r}{\xi}\right) \cos\left(\frac{r}{D} + \delta\right) \quad (2.33)$$

mit  $\bar{f}_A$  als mittlere Konzentration des Blocks A, der Korrelationslänge  $\xi = 2R_g(\chi N + \chi N_S)^{-1/2}$ , der Domänenperiode  $D = 4\pi R_g(\chi N - \chi N_S + 8\sqrt{3})^{-1/2}$  und  $\delta$  als Phasenverschiebung der Konzentrationsmodulation.

Ein wichtiger und sehr anwendungsorientierter Fall wird durch Diblock-Copolymere in der Form von dünnen Filmen dargestellt. Diese dünnen Filme werden gewöhnlich auf festen Substraten mit Schleuderbeschichtung, Tauchbeschichtung und dem Lösungsgießen hergestellt. Zur Herstellung von dünnen Filmen mit homogenen Filmdicken im nm-Bereich (10 - 500 nm) wird vorzugsweise die Schleuderbeschichtung verwendet [Sch97]. Bei dieser Methode wird eine zur Bedeckung der Oberfläche großzügig ausreichende Lösungsmenge aus Polymer und (flüchtigem) Lösungsmittel auf die horizontalausgerichtete Oberfläche des Substrats gegeben. Sofort mit dem Aufbringen der Lösung beginnt die Verdampfung des Lösungsmittels und somit ist ein natürlicher Anstieg der Polymerkonzentration in der Lösung zu verzeichnen. Das auf einem Drehteller befestigte Substrat mit Lösung wird auf die gewünschte Rotationsfrequenz beschleunigt. Die an der Grenzfläche von Flüssigkeit (Lösung) und Substrat wirkenden Adhensionskräfte und die Zentrifugalkräfte resultieren in einer starken Scherbeanspruchung der Flüssigkeit. Folglich wird der Großteil der Lösung durch den radialen Flüssigkeitsfluss von der Substratoberfläche schnell entfernt. In der Endphase des konstanten Rotationsvorganges wird die Ausdünnung des Films durch das Verdampfen des Lösungsmittels dominiert. Der Verdampfungsprozess verursacht an der Flüssigkeit/Luft-Grenzfläche einen schnelleren Anstieg der Polymerkonzentration und so-

mit bildet sich ein Konzentrationsgradient durch den Flüssigkeitsfilm. Nach der Verdampfung des Großteils an Lösungsmittel bildet sich ein einheitlicher, fester Polymerfilm. Durch die Kontrolle der Rotationsfrequenz, Konzentration der Lösung und die Dauer des Schleudervorgangs wird eine gut definierte Filmdicke mit kleinstmöglicher Rauigkeit hergestellt. Allerdings liegt der durch Schleuderbeschichtung hergestellte Polymerfilm in einem Nicht-Gleichgewichtszustand mit einer Restmenge an Lösungsmittel vor. Mit anderen Worten, aufgrund der sehr kurzen Zeitskala in der der Film gebildet wird, wird die Morphologie der Polymerketten eingefroren. Weitere Details des Filmentstehungsprozesses können in zahlreichen Literaturstellen gefunden werden [Law88, Sch97, GMS99].

Alle in dieser Arbeit untersuchten dünnen Filme wurden durch Schleuderbeschichtung hergestellt. Der folgende Abschnitt soll nun einen Überblick über die oberflächen-induzierte Anordnung der mikrophasenseparierten Domänenstrukturen und ihre Ausrichtung innerhalb der dünnen Filme auf einem festen Substrat geben.

### 2.2.1 Von der Volumenprobe zum dünnen Film

Aus den bisher beschriebenen Bedingungen können zwei Ursachen identifiziert werden, die für den Fall des dünnen Polymerfilms die Mikrophasenseparationseigenschaften in Abhängigkeit des Wechselwirkungsparameters  $\chi$  und des Volumenanteils  $f_A$  (siehe Abbildung 2.4) signifikant beeinflussen. Hierzu zählt vom prozesstechnischen Standpunkt die Methode der Filmherstellung über die Schleuderbeschichtung. Die weitere physikalische Ursache stellt zum einen das Vorhandensein einer Barriere in Form eines festen Substrates dar. Desweiteren ergibt sich, durch die Beschränkung des Volumens der Schmelze durch die Verwendung einer endlichen Lösungsmenge, eine erhebliche „Störung“ durch die Luftgrenzfläche.

Wenn sich die Block-Copolymerschmelze somit zwischen einer festen Barriere und einer freien Grenzfläche befindet, wie im Fall des dünnen Films auf einem festen Substrat, dann tritt an beiden Grenzflächen eine bevorzugte Segregation der Blöcke auf. Die Oberflächenfelder propagieren von beiden Grenzflächen ausgehend und verursachen eine Ordnung der Domänen an der Filmoberfläche sogar über dem Ordnung-Unordnungs-Übergang [ARSM89, MRA<sup>+</sup>92]. Verschiedene Publikationen zeigen außerdem, dass kein wirklicher Ordnung-Unordnungs-Übergang existiert, sondern vielmehr ein Übergang von einer partiell geordneten zu einer vollständig geordneten Phase. Demzufolge zeigen diese Filme mikrophasenseparierte Strukturen sofort nach der Preparation ohne weitere Maßnahmen zur Gleichgewichtsherstellung, wie beispielsweise thermisches Ausheilen (engl.: *thermal annealing, tempering*) des Films [MS98a]. Die Entropie der Kettenkonformation an den Grenzflächen und die Affinität der verschiedenen Blöcke der Copolymerschmelze in Richtung der Grenzflächen bestimmen die interne und externe Morphologie des dünnen

Films. Demzufolge beeinflusst die Filmdicke stark die Morphologie [MJ97, FBM<sup>+</sup>00]. Für den einfachen Fall der lamellaren Morphologie eines Diblock-Copolymers können vier relevante Filmdickenbereiche betrachtet werden (Filmdicke  $l >$  Periode der Lamellen  $D$ ,  $l \cong D$ ,  $D/2 < l < D$  und  $l \leq D/2$ ), die in Abhängigkeit der Affinität der beiden Blöcke zur Substratoberfläche unterschiedliches Verhalten bei der Art der Ausrichtung der lamellaren Phasen im dünnen Film zeigen. Da diese Morphologie unter den vorliegenden experimentellen Bedingungen ohne Bedeutung ist, wird für eine detaillierte Beschreibung auf [CAR90, RCDM89, SHB99, MBWS05] verwiesen.

Im Vergleich zur lamellaren Morphologie weist die hexagonale Anordnung von zylindrischen Domänen ein viel komplexeres Verhalten auf. Hierbei bricht die Substratoberfläche, unabhängig von der Orientierung der Mikrodomänen zur Oberfläche, jegliche Symmetrie der Volumenstruktur und die Mikrodomänenstruktur muss entsprechend angepasst werden. Daraus resultiert eine Vielzahl an Abweichungen von der „ungestörten“ Volumenstruktur in Oberflächenschichten und in dünnen Filmen. Hierzu gehören die Bildung eines sehr dünnen Benetzungsfilms der Oberfläche durch eine Domänen- bzw. Blockart (engl.: *wetting layer*), sphärische Mikrodomänen, perforierte Lamellen, Zylinder mit Verjüngung oder andere [KHL<sup>+</sup>02, HBvS00]. Im Allgemeinen sind jedoch die für die oberflächeninduzierte Anordnung verantwortlichen Mechanismen analog zu denen der lamellaren Phase [KHL<sup>+</sup>02, HBvS00, KR01]. Eine parallele Anordnung der Zylinder zur Oberfläche tritt dann auf, wenn im Falle  $l > D$  ein Block eine Affinität zur Substratoberfläche hat. Außerdem hängt ein Auftreten von Löchern und Inseln des dünnen Films von den Benetzungseigenschaften beider Blöcke ab. Wenn die Hauptkomponente die Oberfläche benetzt, können sich Inseln und Löcher bilden. Wenn im Gegenzug die Minderkomponente die Grenzschichten benetzt, bildet sich somit eine ebene Filmoberfläche [SKSB]. Für die Bildung von Löchern und Inseln bei symmetrischen und asymmetrischen Diblock-Copolymeren können zwei verschiedene Mechanismen verantwortlich gemacht werden. Zunächst die Nukleierung und das langsame Wachsen von Inseln, gefolgt von einer spontanen Entwicklung der Oberflächenstrukturen durch Vergrößerung (engl.: *coarsening*), die einer zweidimensionalen spinodalen Entmischung ähnelt. Eine abnehmende Filmdicke als Einschränkung des Filmvolumens verursacht ein stärker werdendes Zusammenspiel zwischen den intrinsischen Längenskalen der Volumenstrukturen, wie beispielsweise der Strukturperiode  $D$ , und der Filmgeometrie. Für den Fall  $l \approx D$  wird theoretisch eine senkrechte Orientierung der Zylinderdomänen bezüglich der Oberfläche vorhergesagt [HBvS00], was sich auch experimentell beobachten lässt [MJ97, KHL<sup>+</sup>02, MBWS05]. Wenn keine Affinität zwischen den einzelnen Blöcken und der Oberfläche besteht, tritt die senkrechte Ausrichtung der Domänen bei allen Filmdicken auf [HBvS00]. In diesem Zusammenhang seien jedoch auch Untersuchungen [Pot04] erwähnt, die zeigen, dass das

Molekulargewicht des Diblock-Copolymers eine entscheidende Rolle auf die Orientierung der Domänen hat. So verursacht beispielsweise ein hohes Molekulargewicht des symmetrischen Diblock-Copolymers eine senkrechte Orientierung, hingegen niedriges Molekulargewicht eine parallele Orientierung der Domänen. Eine komplette Umwandlung der zylindrischen Morphologie in eine nicht-zylindrische Morphologie kann jedoch auch für  $l \gg D$  und bei der starken Bevorzugung der Oberfläche durch einen bestimmten Block auftreten. Diese Polymer-Oberflächen-Wechselwirkung erhöht signifikant die Gesamtkontaktfläche des Blocks und führt zu einem Zylinder-Lamellen oder Zylinder-Katenoid-Lamellen-Übergang [HBvS00, KHL<sup>+</sup>02].

Für die technologische Anwendung von dünnen Filmen ist das Vorliegen der Strukturen in einer periodischen Anordnung sehr wichtig, da so vorliegende Längenskalen (vertikal und horizontal) effizient „funktionalisiert“ werden können. Folglich ist eine senkrechte Anordnung der Polymerdomänen im dünnen Film wichtig. Eine gezielte Ausrichtung der Domänenstruktur in dünnen Filmen aus Block-Copolymeren, wie beispielsweise eine senkrechte Anordnung von zylindrischen Domänen, kann durch die folgenden Methoden erreicht werden:

- *Oberflächenfeld-Effekt*: Wie bereits in den vorherigen Abschnitten erwähnt, spielt die Oberflächenenergie des Substrates, und die daraus resultierende Affinität eines Blockes zur Substratoberfläche, eine sehr wichtige Rolle bei der Orientierung der Domänenstruktur. Theorie [Pot04] und Experiment [KWM<sup>+</sup>96, MLH<sup>+</sup>97] zeigen, dass eine stabile senkrechte Orientierung bei gleichartiger oder neutraler Wechselwirkung beider Blöcke mit der Oberfläche möglich ist. Diese energetische Oberflächeneigenschaft wird hauptsächlich über das Aufbringen eines statistischen Copolymers oder einer selbstorganisierten Monolage mit geeigneter Zusammensetzung auf die Substratoberfläche erreicht [PYKN00]. Zum anderen kann durch eine chemische Vorbehandlung der Substratoberfläche, wie beispielsweise mit Fluorwasserstoffsäure (HF), eine definierte Hydrophobizität der Oberfläche gegenüber beiden (hydrophoben) Blöcken eingestellt werden [WLC00]. Beide Methoden führen in gleichem Maße zu einer senkrechten Orientierung von Lamellen und Zylindern über einen großen Filmdickenbereich.
- *Verdampfung des Lösungsmittels*: Die Lösungsmittelverdampfung bei der Herstellung eines dünnen Films ist ein unidirektionaler Prozess, der bei der Selbstorganisation eine senkrechte Orientierung vorantreibt. Bei dem natürlichen Prozess der Lösungsmittelverdampfung bildet sich ein vertikaler Lösungsmittelgradient im Film, wobei die Lösungsmittelkonzentration in Richtung der Polymer-Substrat-Grenzfläche zunimmt. Dieser Gradient führt zu einer ansteigenden Ordnung an der freien Polymeroberfläche, und eine sogenannte Ordnungsfront (Vgl. ODT) parallel zur Polyme-

roberfläche und Polymer-Substrat-Grenzfläche propagiert schnell (in Abhängigkeit der Verdampfungsrate) in den Film hinein. Die Herstellung des Films unter einer zusätzlichen Lösungsmitteldampf-atmosphäre an der freien Polymeroberfläche führt zur Reduktion des Lösungsmittelgradienten und Verlangsamung der propagierenden Ordnungsfront. Die Filmstrukturen werden somit nicht sofort eingefroren, sondern es kann sich ein geordneter Gleichgewichtszustand der Domänenstruktur ausbilden [KL98]. Dies kann auch durch das Aussetzen des Films einer solchen Atmosphäre nach der Herstellung erfolgen, wobei der Film im Lösungsmitteldampf ausgeheilt wird (engl.: *solvent annealing*) [NS03]. Durch die Verwendung eines selektiven Lösungsmittels kann die Größe und der Abstand der Domänen kontrolliert werden [PXW<sup>+</sup>04, PK05].

- *Externe Felder*: Diese Methoden umfassen gerichtete Einwirkungen auf den Film während der tatsächlichen Präparation von außen. Bei der Ausrichtung mittels elektrischer Felder wirken diese entgegen der Grenzflächenwechselwirkungen und verursachen eine Ausrichtung der Mikrodomänen des dünnen Films [MLU<sup>+</sup>96, TDR00, TDRK00, TSK<sup>+</sup>00]. Hierbei sind jedoch die Polymerkonzentration, dielektrischen Konstanten, Temperatur und der ursprüngliche Anordnungsgrad entscheidend. In der Praxis wird der Film zwischen zwei parallelen Elektroden unter Lösungsmitteldampf ausgeheilt und eine entsprechende Elektrodenspannung angelegt. Ähnliches geschieht bei Einwirkung eines mechanischen Feldes auf die Block-Copolymerschmelze in der Form von Scherkräften [KOT<sup>+</sup>98] oder thermischen Feldern auf den Film mit der Anwendung von Temperaturgradienten [HGK<sup>+</sup>99a].

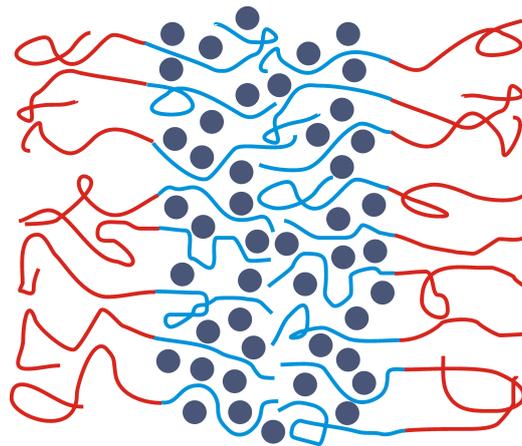
Neben diesen gebräuchlichen Methoden zur gezielten Anordnung der Mikrodomänenstrukturen lassen sich auch Methoden wie Graphoepitaxie [SYK01] oder chemische Strukturierung des Substrates [HGK<sup>+</sup>99b]. Es gilt hier jedoch noch einmal herauszustellen, dass der natürliche Verdampfungsprozess des Lösungsmittels und somit eine dadurch induzierte Orientierung im dünnen Film bei allen Methoden in Erscheinung tritt.

### 2.2.2 Diblock-Copolymer geformte anorganische Nanostrukturen

Mit dem Verständnis der durch die Mikrophasenseparation hervorgerufenen Selbstorganisation von Block-Copolymeren in dünnen Filmen und den daraus resultierenden geordneten organischen Strukturen keimte der Gedanke, diese regelmäßigen Anordnungen auch anorganischen Materialien „aufzuprägen“. Die langreichweitige Ordnung resultiert vom signifikanten energetischen Zuwachs für die Block-Copolymere durch Mikrophasenseparation und Bildung von kontinuierlichen Morphologien. Eine bis heute gebräuchliche

Methode verwendet präparierte dünne Filme aus Diblock-Copolymeren mit ausgewählten Morphologien aus senkrecht zur Oberfläche stehenden hexagonal angeordneten Zylindern oder parallelen Lamellen eines Blockes umgeben bzw. alternierend mit dem jeweils anderen Block (siehe Abbildung 2.3). Mit einem selektiven Lösungsmittel wird anschließend eine Blockart entfernt, wobei im Fall der hexagonalen Zylinder eine Polymermatrix mit zylindrischen Löchern resultiert. Diese Löcher werden anschließend mit dem gewünschten anorganischen Material über Aufdampf- oder Sputtermethoden „aufgefüllt“ [SKT<sup>+</sup>07]. Im letzten Schritt wird die umgebende Polymermatrix entfernt, und es resultiert eine regelmäßige Struktur mit hexagonalen Zylindern aus anorganischem Material. Diese Prozessart kommt beispielsweise zur Herstellung von mesoporösem Siliziumdioxid und einer Vielzahl von Metallen und Metalloxiden zur Anwendung [TSK<sup>+</sup>00, KJS<sup>+</sup>01, Ham03]. Hierbei agieren Diblock-Copolymere auch als Maske, wobei beispielsweise die zylindrischen Löcher im Film ein selektives Ätzen der darunterliegenden Oberfläche ermöglichen. Dieser Prozess bringt jedoch auch die Randbedingung mit sich, dass die charakteristischen Strukturgrößen senkrecht und parallel zur Oberfläche vorliegen müssen, was die erreichbaren Morphologien auf obengenannte einschränkt. Nur unter diesen geometrischen Bedingungen ist eine vollständige „Befüllung“ des Templats von oben gewährleistet [SKT<sup>+</sup>07, Hil05]. Es existieren jedoch auch Versuche mit gyroiden bzw. bikontinuierlichen Morphologien in dünnen Filmen, wobei die „Kanäle“ einer Blockart selektiv mit einem Lösungsmittel entfernt werden. Das hergestellte Templat besteht aus der Polymerart eines Blockes durchzogen mit Kanälen in der Größe der anderen Blockdomänen. Diese Kanäle werden nun mit einer anorganischen Partikellösung befüllt und nachfolgende Prozesse entfernen wiederum die umgebende Matrix bzw. transformieren das Füllmaterial in eine feste Phase [Hil05, CHL<sup>+</sup>99]. Es resultiert eine dreidimensionale Netzstruktur.

Der relativen geometrischen bzw. morphologischen Einschränkung dieser Methode steht jedoch der Vorteil entgegen, dass die durch den Volumenanteil und die Molekulargewichte der Blöcke gewählte Morphologie weitgehend ungestört durch die nachfolgenden Auffüllprozesse ist. Eine flexiblere Auswahl der Morphologie sowie eine Reduzierung der Prozessschritte zur fertigen anorganischen Struktur waren sicherlich Gründe für die Einführung einer alternativen Syntheseroutine. Templin *et al.* und Yang *et al.* führten ein neuartiges Materialsystem ein, wo anorganische Nanopartikel erhalten aus einer Sol-Gel-Synthese einen ausgewählten Block eines amphiphilen Copolymers Quellen [TFD<sup>+</sup>97, YZM<sup>+</sup>98]. Zwischen den Sol-Gel-Nanopartikeln und dem Copolymer bilden sich Wasserstoffbindungen, womit die Nanopartikel durch diese selektive Kopplung von den strukturgebenden Eigenschaften des Copolymers profitieren. Templin *et al.* untersuchte verschiedene Mengen von anorganischen Komponenten, um lamellare und hexagonal zylindrische Morphologien zu realisieren. Yang *et al.* erweiterte diese Methode auf eine



**Abbildung 2.6:** Schematische Darstellung der inneren Struktur eines Diblock-Copolymer/Nanopartikel Hybridmaterials. Die anorganischen Nanopartikel werden selektiv in einen Block des Diblock-Copolymers inkorporiert und tragen maßgeblich zur thermodynamisch gesteuerten Mikrophasenseparation bei.

Vielzahl von Metalloxiden wie beispielsweise  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  oder  $\text{SnO}_2$ . Neuere Untersuchungen befassen sich zum einen mit einer besseren Steuerung der Synthese von solchen mesoporösen Metalloxiden, da diese Synthese mit einer unbevorzugten schnellen Reaktionskinetik des Sol-Gel-Prozesses einhergeht [CSG<sup>+</sup>03, CMC<sup>+</sup>04]. Zum anderen nimmt die Entwicklung von Materialsystemen mit hoher thermischer Robustheit einen hohen Stellenwert ein, um eine Synthese von hochkristallinen Materialien ohne den Kollaps der Strukturen zu ermöglichen [FWB<sup>+</sup>07, LOW<sup>+</sup>08].

Eine schematische Darstellung der sogenannten Hybridstruktur aus einem Diblock-Copolymer und anorganischen Nanopartikeln ist in Abbildung 2.6 gezeigt. Die Kombination des Mesophasen-formenden Diblock-Copolymers und den nanoskopischen anorganischen Partikeln führt zu einer signifikanten Veränderung der bedeutenden thermodynamischen Kenngrößen des resultierenden strukturell geordneten Hybridmaterials. Eine direkte Projektion der in Kapitel 2.1.1 vorgestellten theoretischen Beschreibung auf die „Hybridmischung“ ist dadurch nicht mehr gegeben. Charakteristische Eigenschaften der Nanopartikel, wie beispielsweise der Durchmesser, das Verhältnis von anorganischem Material zum Copolymer, sowie die Wechselwirkung mit Block A und B, verursachen mit ihrer Berücksichtigung einen stark anwachsenden Parameterraum. Die Möglichkeit der Beschreibung einer solchen Hybridmischung stellt die Kombination einer selbstkonsistenten Feldtheorie (engl.: *self-consistent field theory*, SCFT) für Polymere und einer Dichtefunktional-Theorie (engl.: *density functional theory*, DFT) für Nanopartikel dar [TGMB01]. Angewandt auf die Diblock-Nanopartikel-Hybridmischung identifiziert diese Methode neue Morphologien durch Selbstorganisation, in denen sich Partikel als auch Polymere spontan mesoskopisch und periodisch anordnen.

Das Modellsystem besteht aus der Mischung einer AB Diblock-Copolymer-Schmelze mit  $N_A = N_B = N$  und festen sphärischen Partikeln mit identischem Radius  $R$ . In der SCF-Theorie werden Vielkörper-Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Segmenten ersetzt durch die Wechselwirkung jedes Segments mit einem gemittelten Feld verursacht durch die anderen Segmente. Im Folgenden werden mit  $w_A(\vec{r})$  und  $w_B(\vec{r})$  die von den Segmenten A und B am Ort  $\vec{r}$  gefühlten gemittelten Felder bezeichnet.  $w_P(\vec{r})$  bezeichnet das Feld für die Partikel. Nach [TGMB01] ist die freie Energie gegeben durch

$$W = W_e + W_D + W_P \quad (2.34)$$

mit  $W_e$  als die enthalpischen Wechselwirkungen beschreibend,  $W_D$  als entropische freie Energie des Diblocks und  $W_P$  als entropische freie Energie der Partikel. Für  $W_e$  gilt weiter

$$W_e = \frac{1}{V} \int d\vec{r} [\chi_{AB} N f_A(\vec{r}) f_B(\vec{r}) + \chi_{BP} N f_B(\vec{r}) f_P(\vec{r}) + \chi_{AP} N f_A(\vec{r}) f_P(\vec{r})] \quad (2.35)$$

mit dem Systemvolumen  $V$ , den Wechselwirkungsparametern  $\chi_{AP, BP}$  zwischen den entsprechenden Copolymersegmenten und den Partikeln, sowie dem Volumenanteil  $f_P$  der Partikel. Für  $W_D$  ist gegeben mit

$$W_D = (1 - f_P) \ln \left[ \frac{V(1 - f_P)}{Q_D} \right] - \frac{1}{V} \int d\vec{r} [w_A(\vec{r}) f_A(\vec{r}) + w_B(\vec{r}) f_B(\vec{r})] \quad (2.36)$$

wobei  $Q_D$  die Partitionsfunktion (engl.: *partition function*) eines einzelnen Diblocks in Abhängigkeit der Felder  $w_A(\vec{r})$  und  $w_B(\vec{r})$  ist. Der letzte Term für  $W_P$  in Gleichung 2.34 wird ausgedrückt durch

$$W_P = \frac{f_P}{\alpha} \ln \left( \frac{V f_P}{Q_P \alpha} \right) - \frac{1}{V} \int d\vec{r} w_P(\vec{r}) \rho_P(\vec{r}) + \frac{1}{V} \int d\vec{r} \rho_P(\vec{r}) \Psi_{hs} [\bar{f}_P(\vec{r})] \quad (2.37)$$

mit der Partitionsfunktion  $Q_P$  eines einzelnen Partikels in Abhängigkeit des Feldes  $w_P(\vec{r})$ . Der letzte Term von Gleichung 2.37 beschreibt die überschüssige (nicht-ideale) sterische freie Energie der Partikel durch DFT [TGMB01]. Hierbei ist  $\Psi_{hs}$  die Carnahan-Starling-Funktion der überschüssigen sterischen freien Energie einer „Flüssigkeit“ aus harten Kugeln (engl.: *hard sphere fluid*), gewichtet mit der lokal gemittelten Partikeldichte  $\bar{f}_P(\vec{r})$ . Der lokale Partikel-Volumenanteil  $f_P(\vec{r})$  ist mit der dimensionslosen Massenmittelpunkt-Verteilung  $\rho_P(\vec{r})$  verbunden über

$$f_P(\vec{r}) = \frac{4\alpha}{3\pi R^3} \int_{|\vec{r}'| < R} d\vec{r}' \rho_P(\vec{r} + \vec{r}') \quad (2.38)$$

mit dem Partikel-Diblock-Volumenverhältnis  $\alpha$

$$\alpha = \frac{4\pi R^3 \rho_0}{3N} = \frac{4\pi}{3} \left( \frac{R}{R_g} \right)^3 \bar{N}^{1/2} \quad (2.39)$$

In der Polymerschmelze gilt hierbei  $R \equiv aN^{1/2}$  (siehe Kapitel 2.1.2) mit der statistischen Segmentlänge  $a$  ( $a_A \approx a_B = a$ ) und entsprechend dem freien Kettenmodell der invariante Polymerisationsgrad  $\bar{N} = a^6 \rho^2 N$ .

Das System ist somit über sieben Parameter bestimmt:  $\chi_{AB}N$ ,  $\chi_{AP}N$ ,  $\chi_{BP}N$ ,  $\bar{N}$ ,  $f$ ,  $R$  und  $f_P$ . Typische Berechnungen nehmen  $\chi_{AB}N \approx 20$  an, was einem ausreichend hohen Wert zur Gewährleistung der Mikrophasenseparation der Diblöcke entspricht. Desweiteren wird eine Affinität zwischen den Partikeln und einem der Blöcke (A) modelliert, in dem die Partikel chemisch identisch zu A behandelt werden, und konsequenterweise  $\chi_{AP} = 0$  und  $\chi_{BP} = \chi_{AB}$  gilt. Partikel sind somit vorzugsweise in den A-Domänen lokalisiert, und die Anordnung des Materials wird als Funktion von  $f_P$  und  $R$  untersucht [HGB00, TGMB01]. Variationen der Größe und des Volumenanteils der Partikel können ausgenutzt werden, um die Verteilung der Partikel innerhalb des Hybridmaterials zu beeinflussen. So wird beispielsweise unter den gegebenen Modellbedingungen für größere Partikel mit  $R = 0.3R_{g,A}$  eine Selbstorganisation in eine geordnete „Kern-Mantel“-Struktur, bei der die Partikel im Kern von Segment B vorliegen. Für den Fall eines abnehmenden Volumenanteils  $f_P$  der Partikel verliert das System Konformationsentropie, da sich die bestimmten Kettensegmente ausdehnen müssen, um die Partikel aufzunehmen. Kleinere Partikel ordnen sich bei sehr kleiner Konzentration bevorzugt in der Nähe der Grenzflächen an. Für ansteigende Konzentrationen mit  $f_P > 0.2$  verteilen sich die Partikel jedoch einheitlich entlang des A-Blocks.

Eine Erweiterung der vorgestellten Beschreibung für den allgemeineren Fall eines asymmetrischen Diblock-Copolymers mit  $N_A \neq N_B$  ist in [TGMB02] zu finden. Nichtsdestotrotz gilt hervorzuheben, dass die vorgestellte Beschreibung unter den Bedingungen einer Hybridmaterialschmelze anwendbar ist und hierfür die Anordnung der Partikel vorher sagt. Jedoch für den weitaus komplexeren Fall eines dünnen Films mit der physikalischen Beschränkung der Schmelze durch zwei Grenzflächen spielen die bereits obengenannten Effekte (siehe Kapitel 2.2.1) eine entscheidende Rolle für die Ausbildung der Morphologie des dünnen Hybridfilms. Die detaillierte empirische Beschreibung der Anordnung der nanoskaligen Partikel zu anorganischen Strukturen in dünnen Filmen bezüglich der in dieser Arbeit verwendeten Materialien erfolgt in Kapitel 5.1.

## 2.3 Röntgenstreuung

Die hergestellten Nanostrukturen in der Form von dünnen Filmen wurden hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften mit Röntgenstreuungsmethoden in Reflexionsgeometrie charakterisiert. Die spekuläre und diffuse Streuung der Röntgenstrahlen stellt vertikale und laterale Strukturinformationen des dünnen Films und ihre räumliche Verteilung bereit. In

diesem Abschnitt werden die den Röntgenstremethoden grundlegenden physikalischen Prozesse kurz vorgestellt. Eine detaillierte Abhandlung der Röntgenstreuung an dünnen (Polymer-)Filmen lässt sich hier finden [Tol99], aus der auch die folgenden Beschreibungen entnommen sind.

### 2.3.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Röntgenwellen können als ebene elektromagnetische Wellen über ihren elektrischen Feldvektor  $E(\vec{r})$  am Ort  $\vec{r}$  im Vakuum ausgedrückt werden durch

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k}_i \vec{r}) \quad (2.40)$$

mit der Amplitude des elektromagnetischen Feldvektors  $\vec{E}_0$  und dem einfallenden Wellenvektor  $k_i$ . Wenn die Röntgenwellen in ein Medium mit einem ortsabhängigen Brechungsindex  $n(\vec{r})$  eindringen, lässt sich hierfür die Lösung der inhomogenen Maxwellgleichung über die *Helmholtz-Gleichung* ausdrücken und die Wellenausbreitung ist gegeben durch

$$\Delta \vec{E}(\vec{r}) + k^2 n^2(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (2.41)$$

mit der Wellenzahl  $k = 2\pi/\lambda$  des Wellenvektors und der Wellenlänge  $\lambda$ .

In der Betrachtung des Mediums als ein Ensemble aus  $Z$  Atomen je Elementarzelle als  $Z$  harmonische Oszillatoren mit Resonanzfrequenzen  $w_j$ , wird der Brechungsindex  $n(\vec{r})$  geschrieben als [Jam82]

$$n^2(\vec{r}) = 1 + Z \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_{j=1}^Z \frac{f_j}{w_j^2 - w^2 - 2iw\eta_j} \quad (2.42)$$

mit der Frequenz  $w$  der einfallenden und damit anregenden elektromagnetischen Welle. Außerdem ist  $e$  die Ladung und  $m$  die Masse eines Elektrons,  $\eta_j$  die Dämpfungsfaktoren und der Atomformfaktor  $f_j$  entspricht der Schwingungsdispersion der Elektronen des jeweils  $j$ -ten Atoms. Die dispersion  $f_j$  ist eine komplexe Größe und gegeben über

$$f_j(\vec{q}, \lambda) = f_j^0(\vec{q}, \lambda) + f_j'(\lambda) + i f_j''(\lambda) \quad (2.43)$$

wobei  $f_j'(\lambda)$  und  $f_j''(\lambda)$  die Dispersionskorrekturen in der Dipolnäherung des Atomformfaktors sind [Wil92].  $f_j^0(\vec{q}, \lambda)$  wird über die Anzahl der Elektronen  $Z_j$  approximiert und die Summation erfolgt über alle  $j$  Atome einer Elementarzelle:  $f_j^0(\vec{q}, \lambda) \approx f_j^0(\vec{q} = 0) = Z_j$ . Im Fall von Polymeren bezeichnet die Elementarzelle das Monomer als Untereinheit.

Da die Phasengeschwindigkeit  $v_{Ph}$  von Röntgenstrahlung in Polymeren größer als im Vakuum ist, ist der Brechungsindex  $n(\vec{r})$  im Medium geringfügig kleiner als eins und Gleichung 2.42 wird ersetzt durch [Jam82]

$$n(\vec{r}) = 1 - \delta(\vec{r}) + i\beta(\vec{r}) \quad (2.44)$$

mit der Dispersion [Fei89]

$$\delta(\vec{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\vec{r}) \sum_{j=1}^Z \frac{f_j^0 + f_j'(E)}{M_j} \quad (2.45)$$

und dem Absorptionsanteil

$$\beta(\vec{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho(\vec{r}) \sum_{j=1}^Z \frac{f_j''(E)}{M_j} = \frac{\lambda}{4\pi} \mu(\vec{r}) \quad (2.46)$$

Hierbei sind  $r_e = e^2/4\pi\epsilon_0 mc^2 = 2.82 \cdot 10^{-5} \text{Å}$  der klassische Elektronenradius,  $M_j$  die relative Atommasse,  $\rho(\vec{r})$  die Massendichte und  $\mu(\vec{r})$  der lineare Absorptionskoeffizient. Für die Brechung an einer einzelnen Vakuum/Medium-Grenzfläche ergibt sich für das Brechungsgesetz folgende Schreibweise

$$\cos\alpha_i = (1 - \delta)\cos\alpha_t \quad (2.47)$$

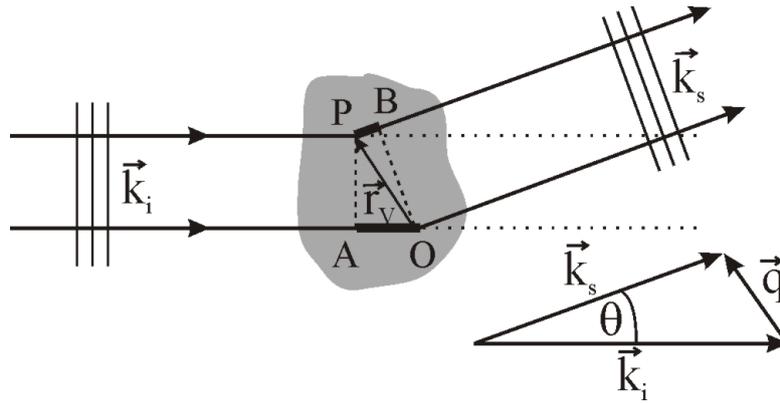
wobei die Winkel  $\alpha_i$  und  $\alpha_t$  den Einfallswinkel sowie den Brechungswinkel bezüglich der Grenzflächenebene bezeichnen. Da der Brechungsindex eines Mediums kleiner als eins ist, tritt bei streifendem Einfall der Röntgenstrahlen externe Totalreflexion (engl.: *external total reflection*) an der Grenzfläche auf. Für die Bestimmung des kritischen Einfallswinkels  $\alpha_c$  gilt die Bedingung des Grenzwinkels, bei der der Röntgenstrahl an der Grenzfläche gerade noch nicht reflektiert wird und der gebrochene Strahl das Medium parallel zur Oberfläche propagiert. Hierfür gilt  $\alpha_t = 0$  und mit sehr kleinen Einfallswinkeln (typischerweise  $\alpha_i \leq 1^\circ$ ) lässt sich die Kosinuentwicklung nutzen. Angewandt auf Gleichung 2.47 ergibt sich

$$\cos\alpha_c \approx 1 - \frac{\alpha_c^2}{2} \approx 1 - \delta \quad \Rightarrow \quad \alpha_c \approx \sqrt{2\delta} \quad (2.48)$$

Aus den Gleichungen 2.45 und 2.48 ist eindeutig erkennbar, dass mit  $\alpha_c \propto \rho(\vec{r})$  eine direkte Materialabhängigkeit des kritischen Winkels vorliegt. Eine Beschreibung der wechselwirkungsrelevanten Kenngrößen kann demnach neben dem Brechungsindex direkt über die Massendichte erfolgen.

### 2.3.2 Grundlagen der Röntgenstreuung

Eine schematische Darstellung des Streuprozesses in Transmissionsgeometrie ist in Abbildung 2.7 gezeigt. Eine mit einem Wellenvektor  $\vec{k}_i$  einlaufende Röntgenwelle trifft auf ein Partikel mit zwei Streuzentren in den Punkten P und O. Aufgrund der Elektronendichteveriationen im Inneren des Partikels werden die Wellen um einen Winkel  $\theta$  von der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung abgelenkt. Die gestreute Röntgenwelle ist nun mit



**Abbildung 2.7:** Schematische Zeichnung der Streuung an einem einzelnen Partikel. Die Röntgenwelle mit Wellenvektor  $\vec{k}_i$  trifft auf den Körper und wird um den Winkel  $\theta$  an Streuzentren in den Punkten P und O gestreut. Die gestreute Welle besitzt den Wellenvektor  $\vec{k}_s$ .  $\vec{r}_V$  ist der Verschiebungsvektor und  $\vec{q}$  der Streuvektor gegeben über  $\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i$ .

dem Wellenvektor  $\vec{k}_s$  charakterisiert. Anhand der Streugeometrie mit den Wellenvektoren  $\vec{k}_i$  und  $\vec{k}_s$  ist der sogenannte Streuvektor  $\vec{q}$  definiert durch

$$\vec{q} = \vec{k}_s - \vec{k}_i \quad (2.49)$$

vom Betrag

$$q = |\vec{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (2.50)$$

Das elektrische Feld der einlaufenden Welle erzeugt Dipoloszillationen der Atome. Die dadurch beschleunigten Ladungen erzeugen wiederum Sekundärwellen der gleichen Frequenz jedoch unterschiedlicher Phase. Dieser Phasenunterschied wird durch die unterschiedlichen Laufwege der Wellen zu den im Partikel verankerten Ladungen verursacht. Die Phasenverschiebung  $\delta$  wird anhand der in Abbildung 2.7 gezeigten Streugeometrie errechnet mit

$$\delta = |\overline{PB}| - |\overline{AO}| = \vec{r}_V \cdot (-\vec{k}_i) + \vec{r}_V \cdot (\vec{k}_s) = \vec{q} \cdot \vec{r}_V \quad (2.51)$$

mit dem Verschiebungsvektor  $\vec{r}_V$ .

Die Streuamplitude  $A(\vec{q})$  wird über die Fourier-Transformation der Elektronendichteverteilung  $\varrho(\vec{r})$  des „Streuers“, wie im Beispiel das Partikel, bestimmt. Wenn  $\varrho(\vec{r})$  die Anzahl der Elektronen pro Elementarzelle am Ort  $\vec{r}$  sind, dann enthält die Elementarzelle  $dV$  am Ort  $\vec{r}$  eine Anzahl  $\varrho(\vec{r})dV$  Elektronen. Die Streuamplitude des gesamten bestrahlten Volumens  $V$  ist somit gegeben durch

$$A(\vec{q}) = A_e \int_V \varrho(\vec{r}) \exp(i\vec{q}\vec{r}) d\vec{r} \quad (2.52)$$

wobei  $A_e$  die Streuamplitude eines einzelnen Elektrons ist. Sollte das Partikel über ein Symmetriezentrum verfügen, so wird die gestreute Intensität ausgedrückt durch [GF55]

$$I(\vec{q}) = I_e(\vec{q})S(\vec{q})^2 \quad (2.53)$$

mit dem sogenannten *Strukturfaktor*  $S(\vec{q})$  und der zur Streuamplitude  $A_e$  gehörenden Streuintensität  $I_e(\vec{q}) \propto A_e^2$ . Die gestreute Intensität ist somit proportional zum Quadrat des Strukturfaktors. Der Strukturfaktor des Partikels ist definiert als das Verhältnis der Gesamtstreuamplitude  $A(\vec{q})$  zur Amplitude der durch ein einzelnes Elektron unter identischen Bedingungen gestreuten Intensität  $A_e$ .  $S(\vec{q})^2$  ist abhängig von der Form, der Oberfläche und der verfügbaren gesamten Elektronen des Partikels.

Die Betrachtung eines einzelnen Partikels unter den hier gegebenen experimentellen Bedingungen ist jedoch eine Seltenheit, und es wird vielmehr ein Ensemble von Partikeln behandelt werden. Im Fall eines Ensembles von  $K$  zentrosymmetrischen statistisch angeordneten Partikeln wird Gleichung 2.53 umgeformt zum Ausdruck [NBTL00]

$$I(\vec{q}) \propto I_e(\vec{q})NP(\vec{q})S(\vec{q}) \quad (2.54)$$

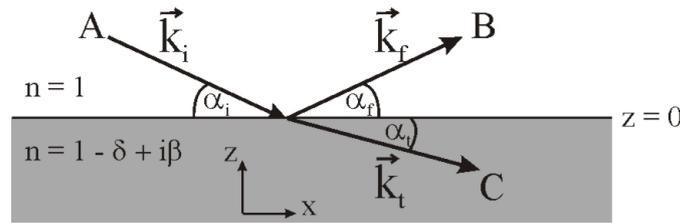
mit dem sogenannten Formfaktor  $P(\vec{q})$ , der hier die Form der Partikel, wie beispielsweise sphärisch, zylindrisch, etc., ausdrückt. Nachdem in Gleichung 2.53 Strukturfaktor  $S(\vec{q})$  die Anordnung der Elektronen zum eigentlichen Partikel beschreibt (Ensemble von Elektronen), resultiert  $S(\vec{q})$  in Gleichung 2.54 aus der praktischen Beschreibung der Elektronendichteschwankungen der Partikel zueinander und somit ihrer strukturellen Anordnung.

### 2.3.3 Spekuläre Streuung im Bereich der Totalreflexion

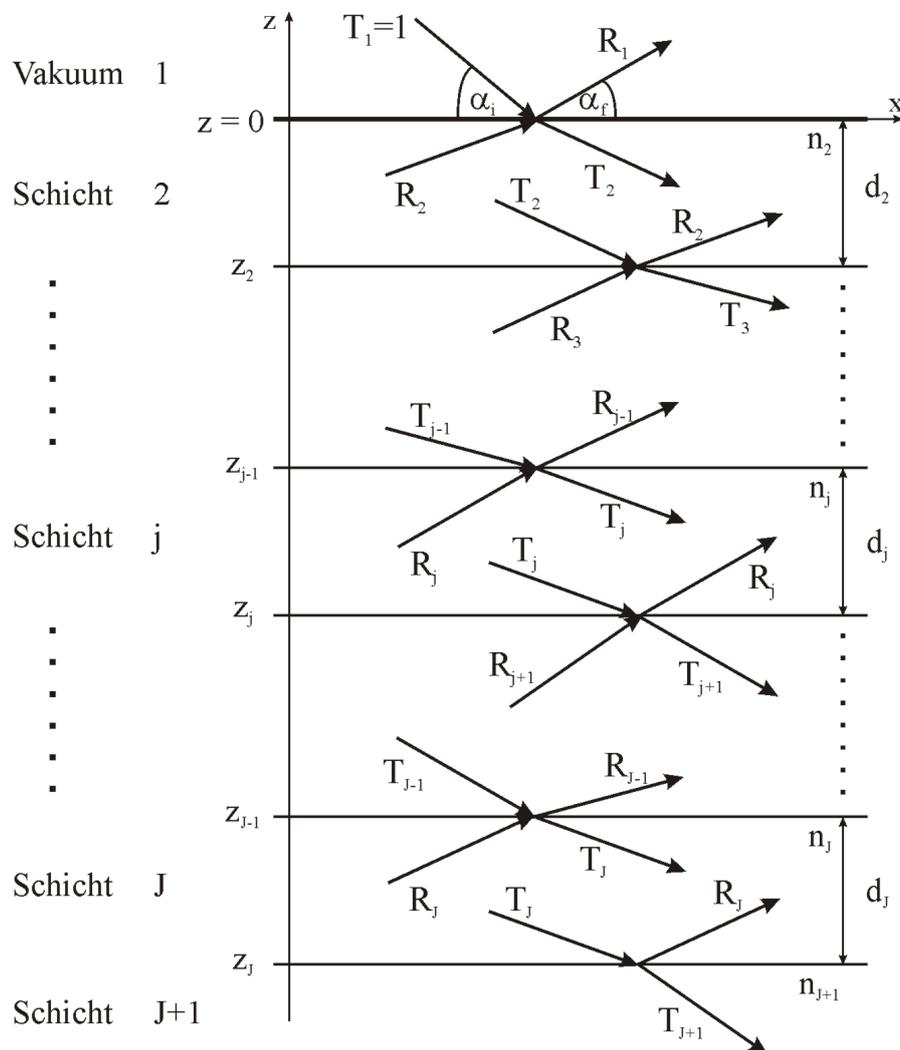
#### Streuung an glatten Grenzflächen

Wir betrachten eine elektromagnetische Welle im Vakuum, gegeben durch  $E_i(\vec{r}) = (0, A, 0)\exp(i\vec{k}_i\vec{r})$  mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_i = k(\cos \alpha_i, 0, -\sin \alpha_i)$ , die unter einem streifenden Einfallswinkel  $\alpha_i$  auf eine glatte Oberfläche eines Mediums mit dem Brechungsindex  $n$  (siehe Gleichung 2.44) fällt. Dieser Fall ist schematisch in Abbildung 2.8 dargestellt. Die elektrischen Feldvektoren der reflektierten und transmittierten bzw. gebrochenen Teilwellen sind gegeben mit  $E_f(\vec{r}) = (0, B, 0)\exp(i\vec{k}_f\vec{r})$  mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_f = k(\cos \alpha_i, 0, \sin \alpha_i)$  und  $E_t(\vec{r}) = (0, C, 0)\exp(i\vec{k}_t\vec{r})$  mit  $\vec{k}_t = (k_{t,x}, 0, k_{t,z})$  definiert durch das Brechungsgesetz. Röntgenwellen liegen typischerweise in einer s-Polarisation vor, was bedeutet, dass der elektrische Feldvektor der linear polarisierten Welle beim Auftreffen in  $y$ -Richtung zeigt und somit senkrecht zur  $x$ - $z$ -Streuebene steht. Demzufolge ergibt sich an der Oberfläche bei  $z = 0$  aus dem Verhältnis der entsprechenden Streuamplituden für den Reflexionskoeffizienten [BBA<sup>+</sup>93]

$$r_S = \frac{B}{A} = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (2.55)$$



**Abbildung 2.8:** Eine ebene elektromagnetische Welle mit Wellenvektor  $\vec{k}_i$  trifft auf die Oberfläche unter einem sehr kleinen Einfallswinkel  $\alpha_i$ . Eine Teilwelle wird mit einem Wellenvektor  $\vec{k}_f$  unter einem Winkel  $\alpha_f = \alpha_i$  reflektiert. Die andere Teilwelle wird in das Medium gebrochen und mit einem Wellenvektor  $\vec{k}_t$  unter einem Winkel  $\alpha_t$  transmittiert.



**Abbildung 2.9:** Schematische Darstellung eines Streumediums bestehend aus  $J - 1$  Schichten mit  $J$  glatten Grenzschichten zwischen einem Substrat (Schicht  $J + 1$ ) und Vakuum ( $j = 1$  Schicht). Jede Grenzfläche  $j$  ist die untere Begrenzung der Schicht  $j$ .  $T_j$  und  $R_j$  bezeichnen die Amplituden der transmittierten und reflektierten, ebenen Teilwelle in der jeweiligen Schicht  $j$ . Nach [HKO<sup>+</sup>93].

und Transmissionskoeffizienten

$$t_S = \frac{C}{A} = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (2.56)$$

mit  $k_{i,z} = k \sin \alpha_i$  und  $k_{t,z} = nk \sin \alpha_t = k(n^2 - \cos^2 \alpha_i)^{1/2}$ .

Die Intensität der reflektierten Welle ergibt sich aus  $R_F = |r_S|^2$ , die im Bereich der Kleinwinkelstreuung mit Fresnel-Reflektivität  $R_F$  bezeichnet wird und in diesem Fall gegeben ist über

$$R_F = \frac{(\alpha_i - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha_i + p_+)^2 + p_-^2} \quad (2.57)$$

mit

$$p_{+/-}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} \pm (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right\} \quad (2.58)$$

die den reellen und imaginären Teil des Transmissionswinkels  $\alpha_t = p_+ + ip_-$  darstellen. Gleichung 2.57 ist für die Streuung an nur einer Grenzfläche anwendbar. Aus praktischen und anwendungsbezogenen Gesichtspunkten ist jedoch die Untersuchung und Beschreibung von mehrlagigen Schichtsystemen von Relevanz. Entweder handelt es sich dabei um tatsächlich separierte Schichten oder eine einzelne Schicht mit der Dicke des Mediums jedoch mit variierendem Brechungsindex. Folglich muss die Streuung an allen vorliegenden Grenzschichten betrachtet werden. Hierzu wird ein mehrlagiges Schichtsystem angenommen, das aus  $J$  Grenzschichten an den Positionen  $z_j \leq 0$  besteht. Eine schematische Darstellung ist in Abbildung 2.9 gezeigt. Eine elektromagnetische Welle trifft unter einem Winkel  $\alpha_i$  auf die Oberfläche. Die auslaufende reflektierte Teilwelle besitzt einen Winkel von  $\alpha_f$ . Schicht 1 ist das Vakuum und die Grenzschicht befindet sich bei  $z_1 = 0$ . Die letzte Grenzschicht befindet sich bei  $z_J$  mit dem darunterliegenden semi-infiniten Substrat (Schicht  $J + 1$ ). Der Brechungsindex jeder Schicht der Dicke  $d_j = z_{j-1} - z_j$  ist gegeben durch  $n_j = 1 - \delta_j + i\beta_j$ . Die Amplitude der reflektierten und transmittierten Teilwellen sind mit  $R_j$  und  $T_j$  bezeichnet und die dazugehörigen Wellenvektoren innerhalb der Schicht  $j$  mit  $\vec{k}_{i,j}$  und  $\vec{k}_{f,j}$ . Mit der Annahme einer normalisierten Amplitude der einfallenden Welle ( $T_1 = 1$ ) und der Kontinuität der tangentialen Komponenten der elektrischen und magnetischen Feldvektoren an der Grenzschicht wird das Verhältnis  $X_j$  der Amplitude der reflektierten Teilwelle zur transmittierten Teilwelle mit dem Rekursionsansatz nach Parratt [Par54] ausgedrückt durch

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = \exp(-2ik_{z,j}z_j) \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1}\exp(2ik_{z,j+1}z_j)}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1}\exp(2ik_{z,j+1}z_j)} \quad (2.59)$$

wobei

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad (2.60)$$

der Fresnelkoeffizient der Grenzfläche  $j$  (siehe Gleichung 2.55) ist mit  $k_{z,j} = k(n_j^2 - \cos^2 \alpha_j)^{1/2}$  als  $z$ -Komponente des Wellenvektors in Schicht  $j$ . Für eine Eindringtiefe der Röntgenstrahlen die kleiner als die Dicke des Substrates ist, tritt keine Reflexion vom Substrat auf. Somit kann  $R_{J+1} \equiv T_{J+1} = 0$  als Bedingung vor Beginn des Rekursionsverfahrens gesetzt werden. Die spekulär reflektierte Intensität  $R$  kann unter Verwendung von Gleichung 2.59 nach  $J$  Iterationen berechnet werden durch

$$R_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} \{T_j r_{j+1,j} \exp[-i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j] + R_j \exp[-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j]\} \quad (2.61)$$

$$T_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} \{T_j \exp[i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j] + R_j r_{j+1,j} \exp[i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j]\} \quad (2.62)$$

mit dem Fresnelkoeffizienten  $t_{j+1,j} = 1 + r_{j+1,j}$  der Grenzschicht  $j$ . Gleichung 2.61 wird verwendet, um die Reflektivität von einem mehrlagigen Medium zu berechnen.

### Streuung an rauen Grenzflächen

Die bisher vorgestellte Beschreibung der Reflektivität über Gleichung 2.61 betrachtet ein idealisiertes Schichtsystem mit glatten Oberflächen und Grenzflächen mit scharfen Schichtübergängen. Von natürlichen Schichtsystemen ist jedoch weitreichend bekannt, dass Oberflächen und Grenzflächen über eine definierte Rauigkeit verfügen. Um Rauigkeitseffekte in der Beschreibung der Reflektivität und Transmission zu berücksichtigen wird der innerhalb einer einzelnen Schicht konstante Brechungsindex  $n_j$  durch einen kontinuierlich variierenden Brechungsindex  $n_j(x, y, z)$  ersetzt. Dies entspricht demzufolge einer kontinuierlichen Variation der Elektronendichteverteilung  $\rho(x, y, z)$ . Bei der Betrachtung der spekulären Reflektivität mit einem Impulsübertrag  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ , der nur eine  $z$ -Komponente besitzt, das eindimensionale Brechungsindexprofil wird ausgedrückt durch

$$n_j(z) = \int \int n_j(x, y, z) dy dx \quad (2.63)$$

Der Einfluss der Rauigkeit auf die spekulär reflektierte Intensität wird über eine Mittelung der Gleichungen 2.61 und 2.61 senkrecht zur Oberfläche approximiert [SLW<sup>+</sup>92]. Mit der Annahme, dass eine raue Grenzschicht aus einem Ensemble von glatten Grenzschichten besteht, die jedoch entlang  $z$  verschoben sind und die Koordinaten  $z_j + z$  besitzen, erfolgt die Beschreibung der Rauigkeit über den Mittelwert der  $z$ -Koordinate

$$\mu_j = \int z P_j(z) dz \quad (2.64)$$

der mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte  $P_j(z)$  gewichtet ist.  $P_j(z)$  gibt somit an, mit welcher Häufigkeit eine glatte Schicht bei der Koordinate  $z$  auftritt. Daraus berechnet sich die

quadratische Rauigkeit

$$\sigma_j^2 = \int (z - \mu_j)^2 P_j(z) dz \quad (2.65)$$

die dem *rms*-Wert der Rauigkeit  $\sigma_{rms}$  (engl.: *root-mean-squared roughness*) entspricht. Die modifizierten Fresnelkoeffizienten für ein mehrlagiges Schichtsystem mit rauen Grenzschichten können daraus approximiert werden mit

$$r_{j,j+1}^{rau} = r_{j,j+1} \exp(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2) \quad (2.66)$$

$$t_{j,j+1}^{rau} = t_{j,j+1} \exp \left\{ (k_{z,j} - k_{z,j+1})^2 \frac{\sigma_j^2}{2} \right\} \quad (2.67)$$

Der Faktor  $\exp(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2)$  in Gleichung 2.66 ist als *Névo-Croce*-Faktor bekannt [NC80].

### 2.3.4 Diffuse Streuung

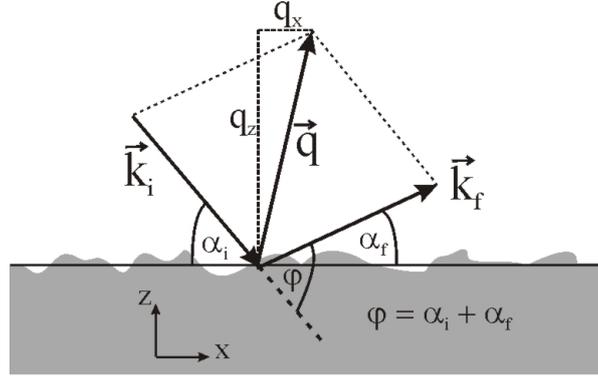
Spekuläre Streuung erfüllt die bekannte Bedingung  $\alpha_f = \alpha_i$ , wobei unter der Bedingung  $\alpha_f \neq \alpha_i$  auftretende Streuung als nicht-spekuläre oder diffuse Streuung bezeichnet wird. Das bereits verwendete Koordinatensystem bleibt unverändert, jedoch gilt es noch einmal herauszustellen, dass die *x-y*-Ebene durch die Probenoberfläche definiert wird mit der *x*-Achse in Richtung der einlaufenden Röntgenwelle. Folglich ist die *z*-Achse senkrecht zur Oberfläche orientiert. Für diese Bedingungen lassen sich die Komponenten des Streuvektors  $\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)^T$  schreiben als [Tol99]

$$q_x = \frac{2\pi}{\lambda} (\cos \Psi \cos \alpha_f - \cos \alpha_i) \quad (2.68)$$

$$q_y = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \Psi \cos \alpha_f) \quad (2.69)$$

$$q_z = \frac{2\pi}{\lambda} (\sin \alpha_i + \sin \alpha_f) \quad (2.70)$$

mit dem zur *x-z*-Ebene definierten horizontalen Streuwinkel  $\Psi$ . Für spekuläre Streuung im Bereich der Totalreflexion (entlang der Streuebene) gilt für diese Komponenten  $q_x = q_y = 0$  und  $q_z \neq 0$  und folglich ein Erhalt von tiefensensitiven Informationen. Gleichung 2.66 zeigt deutlich, dass raue Grenzschichten die spekulär reflektierte Intensität signifikant dämpfen. Die fehlende Intensität streut mit Ausfallswinkeln  $\alpha_f \neq \alpha_i$  und kommt somit der nicht-spekulären Streuung im Bereich der Totalreflexion oder der diffusen Streuung zugute. Bei nicht-spekulärer Streuung gilt im Allgemeinen für die parallele Komponente  $\vec{q}_{\parallel} = (q_x, q_y)^T \neq 0$ , womit in der Oberflächenebene liegende Strukturen untersucht werden. Abbildung 2.10 zeigt schematisch die Streugeometrie in der spekulären Streuebene (*x-y*-Ebene) mit dem Streuvektor  $\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  und seinen Komponenten.



**Abbildung 2.10:** Streugeometrie in der spekulären Streuebene. Die Wellenvektoren der einfallenden und gestreuten Wellen sind  $\vec{k}_i$  bzw.  $\vec{k}_f$  mit den Einfalls- und Ausfallwinkeln  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$ . Der Streuwinkel ist mit  $\varphi$  bezeichnet.

Mit Verwendung der *kinematischen Streutheorie*, auch bekannt als *Bornsche Näherung* erster Ordnung, wird der diffuse Anteil der reflektierten Welle beschrieben. Hierbei liegen die Grenzen der Anwendbarkeit der Methode bei der Vorlage von Medien mit perfekten Zuständen, da diese Mehrfachstreuung und Brechung hervorrufen, sowie in der Nähe des kritischen Winkels  $\alpha_f \approx \alpha_c$ , jedoch nicht für  $\alpha_i > \alpha_c$  in der die Reflektivität stark abnimmt. Damit liegt der Geltungsbereich der kinematischen Näherung im sogenannten schwachen Streuregime, wo der Streuquerschnitt klein ist.

Die Streufunktion  $S(\vec{q})$  wird durch das Betragsquadrat der räumlichen Fouriertransformierten beschrieben. Für die über das beleuchtete Streuvolumen integrierte Streufunktion  $S(\vec{q})$  gilt

$$S(\vec{q}) = \int \int \varrho(\vec{r})\varrho(\vec{R})\exp\{i\vec{q}(\vec{R} - \vec{r})\} d\vec{r}d\vec{R} \quad (2.71)$$

mit der Elektronendichte  $\varrho$  an den Orten  $\vec{r}$  und  $\vec{R}$ . Des Weiteren wird die Elektronendichte  $\varrho(\vec{r})$  ausgedrückt über die Höhenfunktion der Grenzschicht  $\tilde{z}(x, y)$  durch

$$\varrho(\vec{r}) = \Delta\varrho H[z - t(x, y)] \quad (2.72)$$

mit der Heaviside-Stufenfunktion  $H(z) = 0$  für  $z \leq 0$  und  $H(z) = 1$  für  $z > 0$ .  $\Delta\varrho = \varrho_2 - \varrho_1$  stellt den Elektronendichtekontrast an der Grenzschicht zweier Medien dar. Durch Einsetzen von Gleichung 2.72 in Gleichung 2.71 und Separation der Streufunktion in einen spekulären  $S_{spek}(\vec{q})$  sowie einen diffusen  $S_{diff}(\vec{q})$  Term, ergibt sich mit der *rms*-Rauigkeit  $\sigma$  [SSGS88]

$$S(\vec{q}) = S_{spek}(\vec{q}) + S_{diff}(\vec{q}) \quad (2.73)$$

mit

$$S_{spek}(\vec{q}) = \left(\frac{\Delta\varrho}{q_z}\right)^2 \exp(-q_z\sigma)^2 \delta(\vec{q}_{||}) \quad (2.74)$$

und

$$S_{diff}(\vec{q}) = \left( \frac{\Delta\rho}{q_z} \right)^2 \exp(-q_z\sigma)^2 \int [\exp(q_z^2 C(\vec{r}_{\parallel}) - 1)] \exp(-i\vec{q}_{\parallel}\vec{r}_{\parallel}) d\vec{r}_{\parallel} \quad (2.75)$$

wobei  $C(\vec{r}_{\parallel})$  die Autokorrelationsfunktion mit  $\vec{r}_{\parallel} = \vec{r} - \vec{R}$  ist und konvergiert für  $(\vec{r}_{\parallel}) \rightarrow \infty$  gegen Null.

Die Delta-Funktion  $\delta(\vec{q}_{\parallel})$  beschränkt die spekuläre Streufunktion  $S_{spek}(\vec{q})$  auf den tatsächlich spekulären Streufall und ergibt durch Faltung der Streufunktion mit der Auflösungsfunktion des experimentellen Messaufbaus eine Gauß-Funktion. Im spekulären als auch diffusen Anteil von  $S(\vec{q})$  ist in der kinematischen Näherung die durch die Rauigkeit ausgelöste Dämpfung im exponentiellen Argument  $(q_z\sigma)^2$  ähnlich dem *Névo-Croce*-Korrekturfaktor (siehe Gleichung 2.66) mit  $k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2$ . Des Weiteren ist anhand der Gleichungen 2.74 und 2.75 zu erkennen, dass die Streuteile  $S_{spek}(\vec{q})$  bzw.  $S_{diff}(\vec{q}) \propto \Delta\rho$  sind, womit bei Systemen mit hohem Dichtekontrast an der Grenzfläche benachbarter Medien eine spekuläre bzw. ausgeprägte diffuse Streuung auftritt. Außerdem ist  $S_{diff}(\vec{q}) \propto \tilde{C}(\vec{r}_{\parallel})$ , der Fouriertransformierten, solange  $q_z\sigma \ll 1$  gilt.

### 2.3.5 Störungstheorie

Die kinematische Näherung und somit Gleichung 2.75 verlieren für Winkel  $\alpha_i \approx \alpha_c$  oder  $\alpha_f \approx \alpha_c$  ihre Gültigkeit. Einen Ausweg aus diesem Dilemma bietet die Verwendung der *Distorted Wave Born Approximation* (DWBA), bei der es sich um eine Störungstheorie handelt [HKO<sup>+</sup>93, Hol94]. Die grundlegende Idee der von Vineyard [Vin82] eingeführten und von Sinha [SSGS88] erweiterten DWBA ist, dass ein inhomogenes mehrlagiges reales Schichtsystem mit Grenzflächenrauigkeit in ein perfekt geordnetes System mit glatten Grenzschichten und in einen Störanteil zerlegt wird. Der Störanteil beschreibt die auftretenden Inhomogenitäten und Rauigkeiten des mehrlagigen Schichtsystems. Diese Separation ermöglicht die unabhängige Berechnung beider Anteile. Wie die Bezeichnung als Störungstheorie schon suggeriert, betrachtet die DWBA-Beschreibung mit den auftretenden Inhomogenitäten und Rauigkeiten kleine Störungen vom idealen System und deren Einfluss auf den Streuprozess. Grundlegend ist der über die kinematische Näherung ermittelte diffuse Streuquerschnitt (siehe Gleichung 2.75) sehr ähnlich dem mit DWBA ermittelten. Der Unterschied liegt jedoch in den Fresnel-Transmissionskoeffizienten, die in der modifizierten Schreibweise als Funktionen von  $\alpha_i$  und  $\alpha_f$  lauten

$$t_i(\alpha_i) = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z;i}} \quad (2.76)$$

$$t_f(\alpha_f) = \frac{2k_{f,z}}{k_{f,z} + k_{t,z;f}} \quad (2.77)$$

mit den Wellenvektoren  $k_{i,z} = k \sin \alpha_i$ ,  $k_{f,z} = k \sin \alpha_f$ ,  $k_{t,z;i} = nk \sin \alpha_{t,i} = k(n^2 - \cos^2 \alpha_i)^{1/2}$  und  $k_{t,z;f} = nk \sin \alpha_{t,f} = k(n^2 - \cos^2 \alpha_f)^{1/2}$ . Hierbei wird nun ein Beitrag der Brechung an den Grenzschichten dadurch berücksichtigt, dass der senkrechte Streuvektor im Vakuum  $q_z = k_{f,z} + k_{i,z}$  durch  $q_{z,t} = k_{t,z;f} + k_{t,z;i}$  im entsprechenden Medium ersetzt wird. Daraus ergibt sich für die Intensität  $I_{diff}$  der diffus gestreuten Röntgenwelle an einer einzelnen Grenzschicht [SSGS88]

$$I_{diff} \propto |t_i(\alpha_i)|^2 S(\vec{q}) |t_f(\alpha_f)|^2 \quad (2.78)$$

mit der Streufunktion

$$S(\vec{q}) = \frac{\Delta \rho^2}{|q_{z,t}|^2} \exp \left\{ - [(q_{z,t})^2 + (q_{z,t}^*)^2] \frac{\sigma^2}{2} \right\} \\ \times \int \left[ \exp \left\{ |q_{z,t}|^2 C(\vec{R}) \right\} - 1 \right] \exp(-i\vec{q}_{\parallel} \vec{R}) d\vec{R} \quad (2.79)$$

Ein deutliches Merkmal der diffusen Streuung ist, dass Maxima der Intensität bei Winkeln  $\alpha_i = \alpha_c$  oder  $\alpha_f = \alpha_c$  beobachtet werden. Diese Maxima werden durch die Transmissionsfunktionen  $t_i(\alpha_i)$  und  $t_f(\alpha_f)$  in Gleichung 2.78 verursacht und werden als *Yoneda-Maxima* [Yon63] bezeichnet. Für  $q_{z,t} \rightarrow q_z$  und  $t_{i,f} \rightarrow 1$ , was der Fall für große Einfallswinkel und Ausfallswinkel ist ( $\alpha_i, \alpha_f > 3\alpha_c$ ), reduzieren sich die Gleichungen 2.78 und 2.79 zur Lösung der kinematischen Näherung (siehe Gleichung 2.75).

Holý *et al.* [Hol94] hat die DWBA-Beschreibung der diffusen Einfachstreuungsprozesse auf mehrlagige Schichtsysteme erweitert. Es wird dabei ebenso von der beschriebenen Störungstheorie ausgegangen und der Zusammenhang zwischen der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion und dem diffusen Streuquerschnitt hergestellt. Der Ausdruck für die Intensität  $I_{diff}(\vec{q})$  der diffus gestreuten Röntgenwelle eines mehrlagigen Schichtsystems wird ausgedrückt durch

$$I_{diff}(\vec{q}) = \frac{\Pi k^2}{8\pi^2} \sum_{j,k=1}^J (n_j^2 - n_{j+1}^2)(n_k^2 - n_{k+1}^2)^* \\ \times \sum_{m,n=0}^3 \tilde{G}_j^m \tilde{G}_k^{n*} \exp \left\{ -\frac{1}{2} [q_{z,j}^m \sigma_j]^2 + (q_{z,k}^{n*} \sigma_k)^2 \right\} S_{jk}^{mn}(\vec{q}) \quad (2.80)$$

wobei  $\Pi$  die beleuchtete Fläche ist.  $S_{jk}^{mn}(\vec{q})$  ist gegeben über

$$S_{jk}^{mn}(\vec{q}) = \frac{1}{q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*}} \int \left[ \exp \left\{ q_{z,j}^m q_{z,k}^{n*} C_{jk}(\vec{R}) \right\} - 1 \right] \exp(-i\vec{q}_{\parallel} \vec{R}) d\vec{R} \quad (2.81)$$

$q_{z,j}^m$  und  $q_{z,k}^n$  sind die senkrechten Impulsübertragsvektoren innerhalb der Schichten  $j$  und  $k$ .  $G_j^m$  und  $G_k^n$  repräsentieren die Wellenfunktionen an den entsprechenden Grenzschichten mit  $m$  und  $n$  als Permutationsnummern. Weitere Details zur Beschreibung der

präsentierten Größen können in den Arbeiten von Holý und Baumbach [HKO<sup>+</sup>93, Hol94] gefunden werden. Hierbei ist hervorzuheben, dass die laterale Beschreibung der Grenzschichten über die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktionen  $C_j(\vec{R}) = C_{jj}(\vec{R})$  im Ausdruck der Streuintensität Beachtung findet.



# Kapitel 3

## Methoden zur Charakterisierung

Die dünnen Filme wurden hinsichtlich ihrer strukturellen, optischen und photoelektrischen Eigenschaften charakterisiert. Den Schwerpunkt bilden hierbei die strukturellen Charakterisierungsmethoden, welche in abbildende Techniken im Realraum (Kapitel 3.1) und Methoden im reziproken Raum (Kapitel 3.3) unterteilt werden können. Die abbildenden Techniken umfassen Lichtmikroskopie (Kapitel 3.1.1), Rasterkraftmikroskopie (Kapitel 3.1.2) und Elektronenmikroskopie (Kapitel 3.1.3) mit deren Hilfe primär die Oberflächentopographie ermittelt wurde. Zur schnellen Bestimmung der Filmdicke wurden optische Interferenzmessungen (Kapitel 3.2) durchgeführt. Durch die Ergänzung mit Methoden aus dem reziproken Raum (Kapitel 3.3), mit Streutechniken von Röntgenstrahlen, können Informationen aus dem Inneren der Filme zerstörungsfrei gewonnen werden. Die in Kapitel 3.3.3 vorgestellte Kleinwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall ermöglicht hierbei die Strukturparameter innerhalb des Films zu bestimmen. Die Erweiterung des Messbereichs zu großen Streuwinkeln ermöglicht in dieser Streugeometrie die Bestimmung von intrinsischen Materialeigenschaften wie die Kristallinität des dünnen Films. In diesem Bezug wird in Kapitel 3.3.2 auch die Röntgenbeugung zur Bestimmung der Kristallinität von Volumenproben aus identischem Material vorgestellt. Die strukturelle Charakterisierung wird durch die Verwendung von Röntgenreflektometrie (Kapitel 3.3.1) komplettiert.

### 3.1 Abbildende Techniken

Abbildende Techniken sind Methoden des Realraums aus denen Informationen über Strukturen direkt abgelesen und interpretiert werden können. In Abhängigkeit von der Art und Wellenlänge der verwendeten Messsonde sind verschiedene Strukturgrößen zugänglich. Mit der klassischen Lichtmikroskopie sind Strukturinformationen im  $\mu\text{m}$ -Bereich bestimmbar. Durch die Verwendung von Elektronenstrahlen anstelle des Lichts, kann die Auflösung und Vergrößerung stark erhöht werden, da die Elektronen eine viel kleinere de-Broglie-

Vergrößerung	Num. Apertur	Auflösung [ $\mu\text{m}/\text{px}$ ]	Bildgröße [ $\mu\text{m}^2$ ]
5 $\times$	0.13	2.6	1300 $\times$ 975
100 $\times$	0.75	0.13	65 $\times$ 49

**Tabelle 3.1:** Kenngrößen der zur Untersuchung verwendeten Objektive: Vergrößerung, numerische Apertur, Auflösung und Bildgröße.

Wellenlänge haben. Hiermit sind Strukturinformationen im nm-Bereich zugänglich. Die Methoden liefern somit ein Abbild der Oberfläche und lokale Höheninformationen bis hin zur Auflösungsgrenze, jedoch keine Höhenverteilung der Strukturen. Im Rahmen der Arbeit wurden diese beiden Techniken vor allem als schnelle und qualitative Charakterisierungsmethoden verwendet. Um Informationen über die Höhenverteilung zu erlangen wurde die Rasterkraftmikroskopie verwendet. Aus der aufgezeichneten Oberflächentopographie wurden laterale und vertikale Strukturgrößen im nm-Bereich und deren statistische Verteilungen bestimmt.

### 3.1.1 Lichtmikroskopie

Um die dünnen Filme zunächst qualitativ zu beurteilen wurden Übersichtsbilder von der Probenoberfläche aufgenommen. Hierfür wurde ein Lichtmikroskop des Typs Axiolab A der Firma Zeiss im Auflichtmodus verwendet. Als Lichtquelle diente ein HAL 100 dessen Leuchtkraft über das Vorschaltgerät SNT gesteuert wurde. Beide Geräte stammen ebenfalls von der Firma Zeiss. Objektive des Typs Zeiss Epiplan mit Vergrößerungen von 5-fach und 100-fach wurden zur Abbildung der Oberfläche verwendet. Die damit erzeugten Mikroskopbilder wurden mit einer CCD-Kamera vom Typ KP-D50 Color der Firma Hitachi aufgenommen und über eine Framegrabberkarte an die rechnerinstallierte Software Flashpoint 128 übermittelt. Die konstante Aufnahmebildgröße betrug somit  $500 \times 375 \text{ px}^2$ . In Abhängigkeit von der Vergrößerung des verwendeten Objektivs ergaben sich verschiedene abbildbare Flächengrößen auf der Probenoberfläche, hier Bildgröße genannt, und somit verschiedene Auflösungen. Die Auflösung der Pixel wurde mit Hilfe eines Kalibriergitters bestimmt und die abbildungsspezifischen Kenngrößen der Objektive sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

### 3.1.2 Rasterkraftmikroskopie

Die Rasterkraftmikroskopie (RKM oder engl.: *scanning force microscopy*, SFM) ist eine abbildende Methode des Realraums und wurde für die Untersuchung der Oberflächenstrukturen der Nanokompositfilme verwendet [BRGW82, BRGW83, BQG86, BR99, Bon01,

MBH04]. RKM bietet nicht nur die Möglichkeit der Abbildung der Oberfläche, sondern auch der Ermittlung von lateralen und vertikalen Strukturgrößen als auch die Art (hart oder weich) des abgebildeten Materials. Die prinzipielle Funktionsweise besteht darin, dass eine Tastspitze (engl.: *probe tip*) sehr nah an die Probenoberfläche gebracht, und damit die Wechselwirkung zwischen der Tastspitze und der Oberfläche untersucht wird. Genauer betrachtet wechselwirken die einzelnen Atome der Probenoberfläche mit dem Frontatom der Tastspitze und ermöglichen somit eine detaillierte Ermittlung und lokale Abbildung der Oberflächeneigenschaften bis hin zu atomarer Auflösung [MBH04].

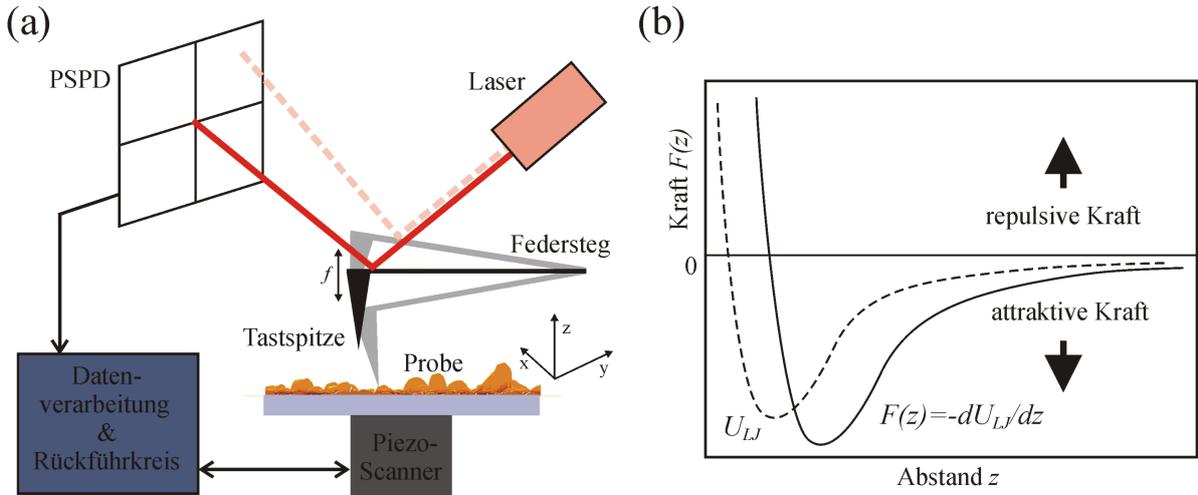
Im Folgenden wird zunächst die grundsätzliche Funktionsweise von RKM erläutert. Nach der Vorstellung der allgemeinen Betriebsarten eines RKM-Instruments werden der experimentelle Aufbau des verwendeten Instruments und die durchgeführten Messungen genauer beschrieben. Der letzte Abschnitt befasst sich mit der quantitativen Auswertung der aufgenommenen Oberflächentopographie hinsichtlich Rauigkeit und statistischer Verteilung der lateralen Strukturgrößen.

### Funktionsweise

Abbildung 3.1a zeigt den schematischen Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Es besteht aus fünf wesentlichen Komponenten: dem Tastkopf aus einer scharfen Tastspitze montiert auf einem Federsteg (engl.: *cantilever*); einer Methode zur Detektierung der Auslenkung des Tastkopfes; einem elektronischen Rückführkreis (engl.: *feedback loop*); einem Anzeigesystem, das die gemessenen Daten in ein Bild umwandelt; einem mechanischen Scan-System.

Die Tastspitze befindet sich am Ende des Federsteges. Die Kräfte zwischen Tastspitze und Probe lenken den Tastkopf aus. Diese Auslenkung wird optisch detektiert und in ein elektronisches Signal umgewandelt, aus dem ein Bild der Oberfläche konstruiert wird. Die optische Detektierung besteht aus einem auf die Rückseite des Tastkopfes fokussierten Laserstrahl und der Messung der Verschiebung des reflektierten Strahls auf einer positions-sensitiven Vier-Quadranten-Photodiode (engl.: *photo-sensitive photodiode*, PSPD). Die erzeugten Signale werden von einem elektronischen Rückführkreis aufgenommen und verarbeitet. Der Rückführkreis wird verwendet um die Auslenkung des Tastkopfes zu kontrollieren und die Bewegung des piezoelektrischen Scanners zu steuern. Die Probe ist auf einem Piezo-Scanner montiert, der die Probe unter der Tastspitze während des Rastervorgangs in allen drei Raumrichtungen bewegt.

Im Folgenden wird nun ein kurzer Überblick über die beim Rastervorgang zwischen Tastspitze und Probenoberfläche wirkenden intermolekularen Kräfte gegeben. Für eine eingehende Behandlung dieses Themas sei auf die ausführliche Arbeit von Israelaschvili [Isr06] verwiesen.



**Abbildung 3.1:** (a) Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Die Probe liegt auf dem Piezo-Scanner. Der über der Probe befindliche, flexible Federsteg mit der Tastspitze an der Unterseite fährt beim Rastern der Oberfläche in x- oder y-Richtung die Oberflächenkonturen nach. Durch Detektion des reflektierten Laserstrahls über die Vier-Quadranten-Photodiode (PSPD) wird der Ablenkung gemessen, aus der die Oberflächenrekonstruktion resultiert. (b) Das *Lennard-Jones-Potential*  $U_{LJ}$  in Abhängigkeit des Abstandes  $z$  annähernder Objekte und die daraus resultierenden anziehenden und abstoßenden Kraftbereiche  $F(z)$ .

Zunächst ist festzustellen, dass das RKM die Kräfte zwischen makroskopischen Körpern und nicht zwischen einzelnen Atomen misst. Folglich ist die wirkende Gesamtkraft größer als die intermolekularen Kräfte und wirksam über viel größere Abstände. Des Weiteren führt die Annäherung der Tastspitze an die Oberfläche zur Deformation des makroskopischen Körpers und verursacht eine Erhöhung der Kontaktfläche. Diese Erhöhung resultiert wiederum in zusätzlichen Beiträgen zur wirkenden Gesamtkraft. Die Beiträge zur wirkenden Gesamtkraft können in drei Gruppen eingeteilt werden: Oberflächenkräfte  $F_O$ , Kräfte durch die Deformation  $F_D$  und elastische Kräfte des Federsteges  $F_F$ .

Ein elementarer Bestandteil der Wechselwirkung einer flachen, starren Oberfläche mit einer scharfen, starren Spitze unter Vakuum ist das Paarpotential zwischen Atomen an der Spitze und der Körperoberfläche. Bei größeren Abständen  $z$  von  $1 \text{ nm} \leq z \leq 30 \text{ nm}$  sind die wirkenden Kräfte attraktiv und werden über das *van-der-Waals*-Paarpotential beschrieben [Isr06].

$$U_{vdW,Paar}(z) = -\frac{A}{z^6} \quad (3.1)$$

Hierbei ist  $A$  die Wechselwirkungskonstante resultierend aus Polarisierbarkeit und Dipolmoment der Moleküle und  $z$  der Abstand zwischen zwei Atomen. Drei verschiedene Anteile tragen zum *van-der-Waals*-Potential bei: *Keesom*-Wechselwirkung, *Debye*-

Wechselwirkung und *London*-Wechselwirkung. Gewöhnlich dominiert der *London*- oder Dispersions-Anteil. Für die Zuordnung der atomaren Wechselwirkung zur resultierenden Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche muss über alle intermolekularen Wechselwirkungen der einzelnen Atome der Spitze und Oberfläche summiert werden. Für ein sphärisches Oberflächenpotenzial, als Näherung für die resultierende Wechselwirkung zwischen Spitze und Oberfläche, ist der attraktive Anteil gegeben durch

$$U_{vdW}(z) = -\frac{A_H R}{6z} \quad (3.2)$$

mit der materialspezifischen *Hamaker*-Konstante  $A_H$ , dem Spitzenradius  $R$  und  $z$  als Abstand der ebenen Oberfläche vom nahegelegendsten Atome der Spitze. Die attraktive Kraft ergibt sich damit zu

$$F_{vdW}(z) = -\frac{\partial A_H R}{\partial 6z} = -\frac{A_H R}{6z^2} \quad (3.3)$$

Die *van-der-Waals*-Kraft ist abhängig vom Medium zwischen Spitze und Oberfläche. Unter normalen Umgebungsbedingungen enthält die Atmosphäre Wasser, was zur Kondensation an der Kontaktposition führen kann und somit auch Kapillarkräfte berücksichtigt werden müssen. Die Betrachtungen hierzu können andernorts gefunden werden [Isr06].

Bei kleineren Abständen von  $z < 1$  nm dominieren die repulsiven Kräfte. Diese haben die Ursache in der auftretenden Überlappung der Elektronenwolken der Atome, was im Widerspruch mit dem *Paulischen* Ausschlussprinzip ist. Das Potenzial der repulsiven Wechselwirkung zwischen zwei Molekülen wird durch ein Potenzgesetz (engl.: *power law*)  $\propto z^{-n}$  mit  $n > 9$  beschrieben. Für eine komplett starre Spitze, mit nach  $\propto z^{-12}$  wechselwirkenden Atomen, verhält sich das repulsive Potenzial wie  $U \propto z^{-7}$ .

Unter Berücksichtigung des attraktiven und repulsiven Anteils des Wechselwirkungspotenzials und unter der idealisierten Annahme von zwei wechselwirkenden Atomen kann das resultierende Wechselwirkungspotenzial geschrieben werden als

$$U_{LJ}(z) = \frac{B}{z^{12}} - \frac{A}{z^6} \quad (3.4)$$

mit dem Koeffizienten  $B$ , das als *Lennard-Jones*-Potenzial  $U_{LJ}$  bekannt ist (siehe Abbildung 3.1b). Danach überwiegen in großer Entfernung die attraktiven Kräfte, jedoch ab einer bestimmten Entfernung zweier Atome zueinander beginnt der repulsive Anteil zu überwiegen und steigt sehr schnell an.

Kräfte aufgrund der Deformation der Probenoberfläche  $F_D$  treten insbesondere bei „weichem“ Probenmaterial auf. Die bisherige Betrachtung einer starren Oberfläche und Tastspitze ist daher nur eine gute Näherung für die Tastspitze, jedoch nicht für signifikant, durch die Tastspitze, verformte Probenoberflächen von beispielsweise organischem Probenmaterial. Für eine detaillierte Abhandlung hierfür soll ebenfalls auf [Isr06] verwiesen

werden.

Die über die Auslenkung des Tastkopfes erzeugte Federkraft  $F_F$  gleicht die beschriebenen Wechselwirkungskräfte zwischen Probenoberfläche und Tastspitze aus und stellt somit die „Verbindung“ der auftretenden Kraftgruppen dar. Die Federkraft  $F_F$  verhält sich dabei direkt proportional zur Auslenkung  $\Delta Z_F$  nach dem *Hookeschen* Gesetz mit

$$F_F = k\Delta Z_F \quad (3.5)$$

wobei  $k$  die Federkonstante des Tastkopfes ist. Die Auslenkung des Tastkopfes  $\Delta Z_F$  resultiert demnach aus der Kombination von Deformationskraft  $F_D$  und der mit  $F_S$  zusammengefassten Oberflächenkräfte und somit ergibt sich die Kräftebilanz zu

$$F_F = F_D + F_S \quad (3.6)$$

### Betriebsmodi

Das RKM kann in zwei grundlegenden Betriebsarten verwendet werden: dem statischen Modus, oder auch Kontaktmodus (engl.: *contact mode*, CM), und dem dynamischen Modus. Dem dynamischen Modus gehören der sogenannte *tapping mode* (TM) und der *non-contact mode* (NCM) an. Die Wahl der Betriebsart richtet sich nach den zu untersuchenden Oberflächeneigenschaften, die mit der Art des Probenmaterials korreliert sind.

1. Der Kontaktmodus ist eine statische Betriebsart, bei der die Tastspitze beim Rastervorgang in sehr kleinem Abstand zur Probenoberfläche ist. Wie anhand von Abbildung 3.1b erkennbar ist, findet die Wechselwirkung von Tastspitze und Probenoberfläche im repulsiven Bereich des Potentials statt. Für den „Kontakt“ von Tastspitze und Probenoberfläche ist deshalb eine statische Auflagekraft notwendig. Während des Rastervorgangs der Oberfläche verändert sich die Tastkopfauslenkung aufgrund des Oberflächenprofils. Der Rückführkreis sorgt jedoch für eine Beibehaltung der Auslenkung durch die Veränderung der Piezo-Spannungen. Bezüglich der Kräftebilanz auf den Tastkopf bedeutet dies, dass mit einer statischen Auflagekraft der Tastspitze auf der Oberfläche die resultierende Kraft bei gemessener Auslenkung des Tastkopfes verursacht durch eine Topographieänderung und die bekannte Federkonstante des Tastkopfes ermittelt wird. Die Vorteile der Messung im Kontaktmodus liegen in der hohen erreichbaren Rastergeschwindigkeit. Der Kontaktmodus ist zudem der einzige Modus, der die Möglichkeit bietet, eine atomare Auflösung der Oberfläche zu erreichen. Jedoch birgt der direkte „Kontakt“ von Tastspitze und Probenoberfläche den Nachteil, dass die wirkenden hohen lateralen Kräfte (Scherkräfte) aber auch vertikalen Kräfte vor allem bei weichen Proben Beschädigungen der Oberflächenstrukturen verursachen können.

2. Im *tapping mode* berührt die Tastspitze periodisch die Probenoberfläche. Hierfür wird der Tastkopf mit einer Frequenz unterhalb seiner Resonanzfrequenz angeregt und schwingt mit einer Amplitude von ungefähr 20 bis 100 nm. Während des Rastervorgangs berührt die Tastspitze die Oberfläche für einen minimalen Zeitraum der Periodendauer. Analog zum Kontaktmodus findet durch das Annähern der Spitze bis zum „Kontakt“ eine repulsive Wechselwirkung statt. Durch die Wirkung der repulsiven Kraft kommt es zu einer Verschiebung der Resonanzfrequenz und Änderung der Auslenkungsamplitude. Durch die Art und Weise wie die Tastspitze die Oberfläche berührt, spielt das Elastizitätsmodul des Probenmaterials eine entscheidende Rolle für die Veränderung der Auslenkungsamplitude und der Verschiebung der Resonanzfrequenz. Die Verschiebung zwischen der anregenden Frequenz und der resultierenden Frequenz wird als Phase  $\phi$  detektiert und als zweidimensionales Phasenbild angezeigt. Die Phasenverschiebung variiert im Bereich von  $0 \leq \phi \leq \pi$  [ZIKE93]. Infolge des materialspezifischen Elastizitätsmoduls ist ein besonders hoher Phasenkontrast zwischen „härteren“ und „weicheren“ Materialien zu beobachten [CASE98, GTCG98]. Jedoch auch bei geringerem Kontrast, wie beispielsweise bei der Untersuchung von separierten Mikrophasenstrukturen in Filmen aus Block-Copolymeren, ist dieser Modus anwendbar. Die laterale Auflösung im *tapping mode* ist ungefähr 1 nm. Durch die gewollte Berührung der Oberfläche besteht jedoch auch hier die Möglichkeit einer Beschädigung der Oberflächenstrukturen vor allem bei weichem Probenmaterial.
  
3. Der dynamische *non-contact mode* erlaubt die Aufnahme von Topographiebildern [MWM02]. In diesem Modus wurden alle in dieser Arbeit präsentierten Messungen durchgeführt, da dies ohne die bereits angesprochenen Tastspitzen-induzierten Beschädigungen der Probenoberfläche, die gewöhnlich unter CM- und TM-Bedingungen auftreten, möglich ist. Hierbei ist das erwähnte Phasenbild ein Indikator, ob wirklich ein kontaktloser Rastervorgang stattfindet, somit zerstörungsfrei, oder ob die Tastspitze die Oberfläche berührt. Im *non-contact mode* gilt eine konstante Phasenbeziehung mit  $\phi = \pi/2$ . Für den Rastervorgang einer Oberfläche unter exakten NCM-Bedingungen wird deshalb ein „kontrastloses“ Phasenbild, ohne Information, detektiert. Unter NCM-Bedingungen wird der Tastkopf mit einer Frequenz knapp oberhalb seiner Resonanzfrequenz angeregt und schwingt mit einer Amplitude von nur noch 50 bis 200 Å oberhalb der Probenoberfläche, berührt diese jedoch zu keinem Zeitpunkt. Folglich liegt der Arbeitsbereich vollständig im attraktiven Bereich des Wechselwirkungspotenzials (Abbildung 3.1b). Durch die attraktive Kraft verschiebt sich die Resonanzfrequenz zu kleineren Frequenzen, was wiederum einer Abnahme der Schwingungsamplitude entspricht. Über den Rückführkreis wird gewährleistet,

dass die Schwingungsamplitude und der Tastspitzen-Oberflächen-Abstand während des gesamten Rastervorgangs konstant gehalten werden. Aus den hierfür benötigten Spannungen zur Steuerung des Piezo-Scanners wird das Topographiebild erstellt. Unter idealen Bedingungen wird eine laterale Auflösung von ungefähr 1 bis 5 nm erreicht. Zu erwähnen ist jedoch auch, dass die NCM-Bedingungen sehr sensitiv auf die Neigung und Krümmung der Probenoberfläche sind, und somit eine Aufrechterhaltung vor allem über größere Rasterbereiche nur schwer gewährleistet ist. Dies resultiert auch in einer niedrigen Rastergeschwindigkeit ( $\leq 1\text{Hz}$ ).

### Experimenteller Aufbau

Für die Messungen stand ein Rasterkraftmikroskop vom Typ AutoProbe CP Research von ThermoMicroscopes (Fa. Veeco, USA), betrieben unter Labor-Umgebungsbedingungen zur Verfügung. Um einen schwingungsfreien Standort zu gewährleisten, ist das RKM auf einem aktiv gedämpften Tisch aufgestellt, welcher sich wiederum auf einem als Tiefpassfilter arbeitenden Spezialtisch befindet. Die zu untersuchende Probe wird auf dem manuell höhenverstellbaren Probenhalter magnetisch fixiert, indem auf der Rückseite der Probe ein Metallplättchen angebracht wird. Mit der Wahl des Anbringpunktes auf der Rückseite der Probe wird grob der gewünschte Rasterbereich festgelegt. Der Probenhalter ist auf einen piezoelektrischen  $100\ \mu\text{m}$ -Scanner montiert. Der maximale laterale Rasterbereich ist ungefähr  $90\ \mu\text{m}$  mit einer Auflösung von  $0,25\ \text{\AA}$ . Vertikal kann die Probe bei manuell voreingestellter Höhe  $7,5\ \mu\text{m}$  mit einer Auflösung von  $0,025\ \text{\AA}$  gefahren werden. Somit konnten über einen weiten Längenbereich auf der Oberfläche Strukturgrößen vom nm- bis zum  $\mu\text{m}$ -Bereich erfasst werden. Die aufgenommenen Topographiebilder wurden in Rasterbereichen von  $1 \times 1\ \mu\text{m}^2$  bis  $8 \times 8\ \mu\text{m}^2$  aufgenommen. Jedes dieser Bilder besteht aus 256 Linien, wobei jede Linie wiederum 256 Datenpunkte enthält. Das Rastern erfolgt sowohl in  $x$ - als auch  $y$ -Richtung.

Als Tastkopf ist ein auf einem Keramikchip (engl.: *chip carrier*) montierter Federsteg angebracht, an dessen Ende sich an der Unterseite die Tastspitze befindet. Der Steg hat eine Dreiecksform, wodurch bei lateralen Rasterbewegungen eine ausreichende Stabilisierung gewährleistet ist. Der gesamte Tastkopf besteht aus  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , wobei die Rückseite des Steges mit Gold beschichtet ist, um eine höhere Intensität des reflektierten Laserstrahls an der positions-sensitiven Photo-Diode (PSPD) zu erreichen. Die Tastspitze hat eine konische Form und einen Öffnungswinkel von  $10^\circ$  am Scheitelpunkt. Damit ergibt sich ein Radius des Tastspitzenendes von ungefähr 10 nm was eine hochauflösende Abbildung der Oberfläche ermöglicht.

Für die Durchführung der Messungen standen zwei Typen von Tastköpfen zu Verfügung: Ultralever Typ ULNC-A (non-contact type A) mit einer Federkonstanten  $k_A = 0,26\ \text{N/m}$  und Resonanzfrequenz  $f_{R,A} = 80\ \text{kHz}$  bzw. Typ ULNC-B (non-contact type B) mit einer

Federkonstanten  $k_B = 0,40$  N/m und Resonanzfrequenz  $f_{R,B} = 90$  kHz<sup>1</sup>.

### Auswertung der Messdaten

Die aufgezeichneten Bilder der Probenoberfläche sind Rohdaten (engl.: *raw image*), die möglicherweise Artefakte enthalten, die nicht zur tatsächlichen Proben topographie gehören. Diese Artefakte, wie Neigung und Krümmung der Oberfläche, haben eine natürliche Ursache, können jedoch ein falsches Höhenbild der Oberflächenstrukturen erzeugen. Ein Neigungsartefakt wird dadurch verursacht, dass die Probenoberfläche nicht parallel zur Rasterebene ist. Der Krümmungsartefakt hat eine Krümmungsbewegung des Piezo-Scanners beim Rastern der Oberfläche als Ursache. Das spezielle Bildbearbeitungsprogramm PSI ProScan Image Processing (Park Scientific Instruments, IP Vers. 1.3) wurde benutzt um die Artefakte mittels einer Ebnungsfunktion (engl.: *flattening*) zu beseitigen. Die so „geebneten“ Aufnahmen sind die Grundlage zur Extraktion von strukturellen Informationen. Filter, wie beispielsweise der Wiener-Filter zur Entfernung von periodischem Rauschen verursacht durch mechanische Vibrationen oder elektrisches Rauschen in der Hauptrasterichtung, wurden nur zur Präsentation der Rasteraufnahmen verwendet.

Aus den bearbeiteten Rohdaten können einzelne Strukturlängen abgelesen werden, jedoch sind diese ohne jegliche statistische Relevanz. Um statistisch relevante laterale Strukturinformation zu erhalten, wurde die mittlere spektrale Leistungsdichte (engl.: *power spectral density*, PSD) aus den Rasteraufnahmen berechnet [BP71]. Zunächst wird hierfür die zweidimensionale Fouriertransformation des Höhenprofils berechnet, womit sich eine zweidimensionale Intensitätsverteilung im reziproken Raum ergibt. Im Fall einer isotropen Intensitätsverteilung resultiert die PSD-Funktion aus einer radialen Mittelung dieser zweidimensionalen Intensitätsverteilung. Die PSD-Funktionen werden für alle Topographiebilder einer Probe mit unterschiedlichen Rasterbereichen erstellt und miteinander zu einer sogenannten Master-Kurve überlagert [GMS99]. Jedes PSD-Segment dieser Kurve steht für einen Rasterbereich und damit hochaufgelösten Längenbereich der Oberflächenstrukturen. Damit repräsentiert die Master-Kurve die Statistik der lateralen Längen im reziproken Raum eines untersuchten Oberflächenbereichs. Maxima in der PSD-Funktion bzw. Master-Kurve entsprechen der prominentesten lateralen Strukturgröße. Die Master-Kurve ist vergleichbar mit den horizontalen Schnitten der zweidimensionalen Streuintensität der GISAXS-Messungen (siehe Kapitel 3.3.3).

Die statistische Schwankung der vertikalen Strukturgrößen der Oberfläche (Höhe) wird über die elementare statistische Größe der quadratischen Rauigkeit, (*rms*-Rauigkeit)  $\sigma_{rms}$  ausgedrückt [Rus94]. Sie berechnet sich aus der Standardabweichung der Funktion des

---

<sup>1</sup>Bei den angegebenen Werten handelt es sich um die Herstellerangaben der Fa. ThermoMicroscopes. Experimentell wurden Resonanzfrequenzen in den Bereichen  $55 \text{ kHz} \leq f_{R,A} \leq 70 \text{ kHz}$  bzw.  $60 \text{ kHz} \leq f_{R,B} \leq 75 \text{ kHz}$  gefunden.

Höhenprofil  $z_i(\vec{r})$  am Ort  $\vec{r} = (x, y)$  von der mittleren Höhe  $\bar{z}$  aus  $n$  Messpunkten:

$$\sigma_{rms} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n [z_i(\vec{r}) - \bar{z}]^2} \quad \text{mit} \quad \bar{z} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n z_i(\vec{r}) \quad (3.7)$$

Die *rms*-Rauigkeit eines repräsentativen Rasterbereichs wurde mit Hilfe von IP 1.3 ermittelt, wobei jeweils der gesamte Rasterbereich der RKM-Aufnahme berücksichtigt wurde. Zum sinnvollen Vergleich verschiedener Proben untereinander wurde die Rauigkeit jeweils von gleich großen Rasterbereichen ermittelt.

### 3.1.3 Elektronenmikroskopie

Das Rasterelektronenmikroskop (REM oder engl.: *scanning electron microscope*, SEM) wurde für eine schnelle Charakterisierung der Oberfläche verwendet, die hauptsächlich auf einer einfachen qualitativen Beurteilung der hergestellten Morphologien beruhte [RH98, Mic08]. Jedoch können den aufgenommenen Bildern auch laterale Strukturgrößen und Korrelationslängen entnommen werden. Die hochauflösenden Abbildungen wurden mit Geräten vom Typ Zeiss LEO 1530 Gemini und Zeiss NVision 40 im sogenannten *top-down*-Modus, auf die Oberfläche „von oben hinabblickend“, aufgenommen. Die verwendeten Elektronenmikroskope arbeiteten im Feldemissionsmodus. Demnach wurden nur geringe Beschleunigungsspannungen von 1 bis 5 kV und Arbeitsabstände (engl.: *working distance*, WD) von 1 bis 5 mm verwendet. Aufgrund der physikalischen Eigenschaften der nanostrukturierten kristallinen Filme war keine zusätzliche Probenpräparation notwendig.

In einem Elektronenmikroskop werden elektrostatische und elektromagnetische Linsen verwendet, um ein Abbild der Oberfläche zu formen. Zu diesem Zweck wird ein Elektronenstrahl ähnlich kontrolliert fokussiert, wie das Licht durch die Glaslinsen eines Lichtmikroskops. In einem Feldemissions-REM (engl.: *field emission scanning electron microscope*, FESEM) werden Elektronen von einer Feldemissionsquelle emittiert und durch einen elektrischen Feldgradienten beschleunigt. Innerhalb der Hochvakuumsäule werden diese sogenannten Primärelektronen durch komplexe Anordnungen elektronischer Linsen fokussiert und abgelenkt, um einen dünnen Elektronenstrahl zu erzeugen. Der fokussierte Elektronenstrahl wird zeilenweise in einem rechteckigen Bereich über die Probenoberfläche geführt („gerastert“). Der „Elektronenhagel“ trifft dabei punktuell auf die Probenoberfläche und erzeugt neben Sekundärelektronen und rückgestreuten Elektronen auch Röntgenstrahlung und Kathodolumineszenz. Das vorgestellte REM wurde konventionell im Modus zur Detektion der Sekundärelektronen verwendet, da diese topographische Merkmale wiedergeben. Je kleiner hierbei der Einfallswinkel des Elektronenstrahls im Bezug zur Probenoberfläche und je höher ein bestimmter Punkt der Probe sind, desto

mehr Sekundärelektronen sind in der Lage den Detektor zu erreichen und desto heller wird ein Bildpunkt im endgültigen Bild erscheinen. Das endgültige REM-Bild bildet somit die veränderliche Intensität des Signals in einer Position des Bildes ab, zu der die Position des Elektronenstrahls auf der Probenoberfläche gehört, wo das Signal erzeugt wurde. Die Berücksichtigung all dieser Informationen resultiert in einer Art dreidimensionaler Strukturdarstellung der Oberfläche.

## 3.2 Optische Interferenzmessung

Für eine schnelle Bestimmung der Filmdicke wurde auch das Dünnschicht-Messsystem F20 von Filmetrics Inc. verwendet [Fil06]. Die Messmethode basiert auf dem Prinzip der Interferenz an dünnen Filmen. Im Fall eines dünnen Films auf einem Substrat wird auf den Film einfallendes Licht an der Ober- und Unterseite reflektiert [Fil06, Hea91]. Die gesamte reflektierte Intensität ist die Summe der Intensität dieser zwei Einzelreflexionen. In der Wellenbetrachtung stellt das einfallende Licht eine Welle dar, die beim Auftreffen auf die Ober- und Unterseite ganz oder teilweise reflektiert wird. Als Resultat der Reflexionen können sich diese beiden Wellen in Abhängigkeit ihrer Phasenbeziehung konstruktiv oder destruktiv interferieren. Die Phasenbeziehung ist gegeben durch die Differenz der zurückgelegten optischen Weglängen der beiden reflektierten Wellen, welche wiederum durch die Filmdicke  $d$ , die optischen Konstanten des Films  $n$  und  $k$  sowie die Wellenlänge des Lichts  $\lambda$  bestimmt ist. Reflektierte Wellen sind gleichphasig und interferieren somit konstruktiv wenn der optische Lichtweg gleich oder ein ganzzahliges Vielfaches der Lichtwellenlänge ist. Umgekehrt sind reflektierte Wellen gegenphasig und interferieren somit destruktiv, wenn der optische Lichtweg um eine halbe Lichtwellenlänge verschieden vom gleichphasigen Fall ist. Aus diesen qualitativen Aspekten lässt sich einfach ableiten, dass die reflektierte Intensität eines dünnen Films periodisch mit der reziproken Wellenlänge des Lichts variiert [Fil06, Hea91]. Die Form der Funktion  $R(\lambda)$ , das heißt die Amplitude und Periodizität, wird bestimmt durch die Filmdicke, optische Konstanten und andere Eigenschaften, wie z.B. die Rauigkeit der Grenzschichten.

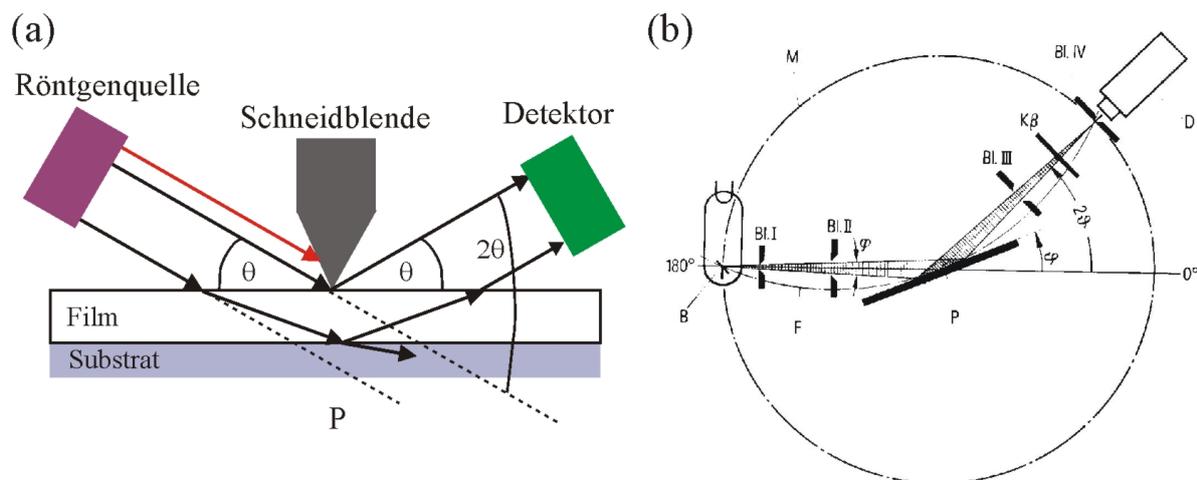
Für die Messungen wurde die Größe des Lichtpunktes auf der Oberfläche in einem Bereich von 500  $\mu\text{m}$  bis 1 cm eingestellt. Der Lichtstrahl trifft hierbei senkrecht auf die Oberfläche und der optische Lichtweg ist somit parallel zur Filmdicke. Messtechnisch ist so gewährleistet, dass die reflektierten Strahlen wieder ordnungsgemäß in den Messkopf einkoppeln und der Strahl nicht um einen unbekanntem Winkel verkippt ist, was zu Messfehlern führt. Die charakteristischen Intensitätsoszillationen im Reflexionsspektrum wurden in einem Bereich von 200 bis 1100 nm analysiert. Die Verwendung von Licht mit Wellenlängen vom nahen UV-Bereich bis zum Infrarot-Bereich ermöglicht die Bestim-

mung der Filmdicken von 10 nm bis 50  $\mu\text{m}$ . In der Praxis wurde hierfür ein softwareimplementiertes mathematisches Modell zur Beschreibung der optischen Konstanten mit einer sehr geringen Anzahl an einstellbaren Parametern verwendet. Die zu untersuchenden Filmeigenschaften werden dadurch bestimmt, dass zunächst Reflexionsspektren basierend auf Probewerten von Filmdicke und  $n$  und  $k$  Modellparametern berechnet werden. Diese Probewerte werden dann solange angepasst, bis die berechnete mit der gemessenen Reflexionskurve übereinstimmt [Fil06].

### 3.3 Methoden im reziproken Raum

#### 3.3.1 Röntgenreflektometrie

Messungen mit Röntgenreflektometrie (engl.: *X-ray reflectometry*, XRR) wurden zur Bestimmung von Filmdicken und Rauigkeiten an einem Reflektometrie-modifizierten Siemens D5000 Pulverdiffraktometer durchgeführt. Die Modifikation umfasst eine Vakuum-Probenaufnahme, einen Tantalum-Schneidblenden-Kollimator (engl.: *knife-edge collimator*, KEC) und einen automatischen Strahlabsorber und erlaubt damit die Durchführung von Röntgenreflexionsmessungen. Die Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge von  $\lambda_X = 1.54 \text{ \AA}$  (Cu- $K_\alpha$ -Strahlung) wurden in einer Röntgenröhre mit Kupferanode bei einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 30 mA erzeugt. Für eine passende Divergenz wurde der Strahl mittels eines Schlitzsystems kollimiert. Die Strahlweite wurde auf 12 mm eingestellt. Ein Graphit-Monochromator wurde in den reflektierten Strahlengang vor den Detektor (Szintillationszähler) integriert, mit dem Ziel Cu- $K_\beta$ -Strahlung und in der Probe entstehende Fluoreszenzstrahlung herauszufiltern. Der automatische Strahlabsorber reduzierte die Intensität um einen Faktor von 100, verhinderte damit die Sättigung des Detektors und minimiert so Fehler der Zählrate. Diese Bedingungen ermöglichen die Messung im Bereich der Totalreflexion, wobei die Messung außerhalb dieses Bereichs ohne den Absorber automatisch fortgesetzt wurde. Hiermit konnte eine Unterbrechung der Messung und manuelle Steuerung vermieden werden. Die Messungen der Proben wurden im  $\theta/2\theta$ -Modus durchgeführt, der in Abbildung 3.2a dargestellt ist. Hierbei erfüllen einfallender und ausfallender Röntgenstrahl die spekulare Reflexionsbedingung mit  $\alpha_i = \alpha_f = \theta$  und der Detektor befindet sich um einem Winkel  $2\theta$  zur Richtung des einfallenden Strahls gedreht. Das Goniometer wurde mit einer maximalen Winkelauflösung von  $\Delta\theta = 0.01^\circ$  betrieben. Dies entspricht einer Auflösung von  $\Delta q_z = 0.0007 \text{ \AA}^{-1}$  im reziproken Raum. Die XRR-Messungen wurden in einem Bereich von  $0 \text{ \AA}^{-1} \leq q_z \leq 0.427 \text{ \AA}^{-1}$  ( $0^\circ \leq \theta \leq 3^\circ$ ) im reziproken Raum durchgeführt. Um eine Biegebeanspruchung der dünnen Si-Wafer-Substrate verursacht durch den Unterdruck der Vakuum-Probenaufnahme zu vermeiden, wurden Proben mit diesen Substraten zunächst auf einer ca. 3 mm dicken Glasplatte mit



**Abbildung 3.2:** (a) Schematische Zeichnung der Reflexion des unter einem Winkel  $\theta = \alpha_i$  einfallenden Röntgenstrahls an der Oberfläche der Probe und der Grenzfläche zwischen Film und Substrat. Die Schneidblende definiert dabei die Probenausleuchtung. Der reflektierte Strahl hat nach der Reflexionsbedingung  $\alpha_i = \alpha_f$  den gleichen Winkel  $\theta$ . Demnach hat der Detektor eine Winkelposition von  $2\theta$  bezüglich des einfallenden Strahls. (b) Die Fokussierung des Röntgenstrahls erfolgt nach Bragg-Brentano: Brennfleck (B), die Probe (P) und die Detektorblende (IV) liegen auf dem Fokussierungskreis (F). Der Brennfleck und die Detektorblende liegen wiederum auf dem Messkreis (M). Der austretende Röntgenstrahl wird mittels der Blenden I und II kollimiert. Aus [Sie89].

Vakuumpfett fixiert. Diese Kombination wurde danach auf der Vakuum-Probenaufnahme befestigt und somit eine Verbiegung des Substrates einschließlich des dünnen Films verhindert. Diese Vorgehensweise ist ausschlaggebend für präzise XRR-Messungen, da für den Röntgenstrahl unter den gegebenen geometrischen Bedingungen, ein dünner „gebogener“ Film erscheint, als hätte der Film eine uneinheitliche Dicke. Die letztendlich gemessene reflektierte Intensität als Funktion des Detektorwinkels  $I_d(2\theta)$  wurde umgeformt zu  $R_X(q_z)$ , was die Röntgenreflexion normalisiert auf das Maximum der Totalreflexion repräsentiert. Die Datenanalyse zur Extraktion der Filmdicke und Rauigkeit der Grenzschichten wurde mit den Reflektivitätssimulations- und Analyseprogrammen Parratt und Motofit durchgeführt [Par54, Nel06].

### 3.3.2 Röntgenbeugung

Die Kristallinität des  $\text{TiO}_2$  als Syntheseprodukt in Pulverform wurde mittels Röntgendiffraktometrie (engl.: *X-ray diffractometry*, XRD) bestimmt. Verwendet wurde hierzu ein Pulverdiffraktometer vom Typ Siemens D500, das als Vorgängermodell des oben genannten Reflektometrie-modifizierten D5000 gilt (Kapitel 3.3.1). Der Aufbau beider Geräte ohne Berücksichtigung der XRR-Modifikationen ist somit identisch (siehe Ab-

bildung 3.2b). Die Erzeugung der Röntgenstrahlen mit einer Wellenlänge von  $\lambda_X = 1.54 \text{ \AA}$  (Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung) erfolgt in einer Röntgenröhre mit Kupferanode bei einer Spannung von 40 kV und einem Strom von 40 mA. Die Fokussierung erfolgt nach Bragg-Brentano, wie in Abbildung 3.2b gezeigt, wobei der Brennfleck (B), die Probe (P) und die Detektorblende (IV) auf dem Fokussierungskreis (F) liegen. Brennfleck und Detektorblende liegen wiederum auf dem Messkreis (M). Der austretende Röntgenstrahl wird mittels der Blenden I und II kollimiert und damit eine Strahlweite von ungefähr 12 mm eingestellt. Ein Nickel-Absorber wird in den gebeugten Strahlengang vor den Detektor (Szintillationszähler) integriert, um entstehende Cu-K $_{\beta}$ -Strahlung herauszufiltern. Der Absorber agiert somit als Monochromator. Das Goniometer wurde mit einer maximalen Winkelauflösung von  $\Delta\theta = 0.01^\circ$  betrieben und ist von der Detektorblende (IV) abhängig. Dies entspricht einer Auflösung von  $\Delta q_z = 0.0007 \text{ \AA}^{-1}$  im reziproken Raum. Die XRD-Messungen wurden auch im  $\theta/2\theta$ -Modus durchgeführt, da mit der Erfüllung der Reflexionsbedingung ( $\alpha_i = \alpha_f$ ) immer ein Maximum an gebeugter Intensität auf dem Detektor gewährleistet werden kann. Die Messgeometrie und Bezeichnung der Winkel folgt der Darstellung in Abbildung 3.2. Wie bereits bei der Vorstellung der Streumethoden in Kapitel 2.3 beschrieben, verursachen die geordneten Gitterstrukturen von Kristallen eine Beugung der Röntgenstrahlung. In einem vereinfachten Modell kann die Röntgenbeugung als die Reflexion des Röntgenstrahls an einem Stapel von parallelen äquidistanten atomaren Ebenen betrachtet werden. Es wird angenommen, dass an jeder Ebene ein kleiner Anteil dieses Strahls „reflektiert“ wird. Wenn diese reflektierten Strahlen aus einem Kristall so austreten, dass sie nicht destruktiv interferieren, kann ein gebeugter Röntgenstrahl beobachtet werden. Die Bedingung bei der die reflektierten Strahlen konstruktiv interferieren ist durch die Bragg-Bedingung gegeben [Bra13]. Aus dieser Bedingung unter Berücksichtigung der verwendeten Wellenlänge und den Dimensionen der Gitterstrukturen im  $\text{\AA}$ -Bereich sind Beugungsreflexe bei sehr großen Winkeln anzunehmen. Im Vergleich mit zu erwartenden Beugungsreflexen für kristallines TiO $_2$  aus publizierten Untersuchungen wurde der Winkelbereich zur Aufnahme der Diffraktogramme auf  $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$  festgelegt.

### 3.3.3 Röntgenstreuung unter streifendem Einfall

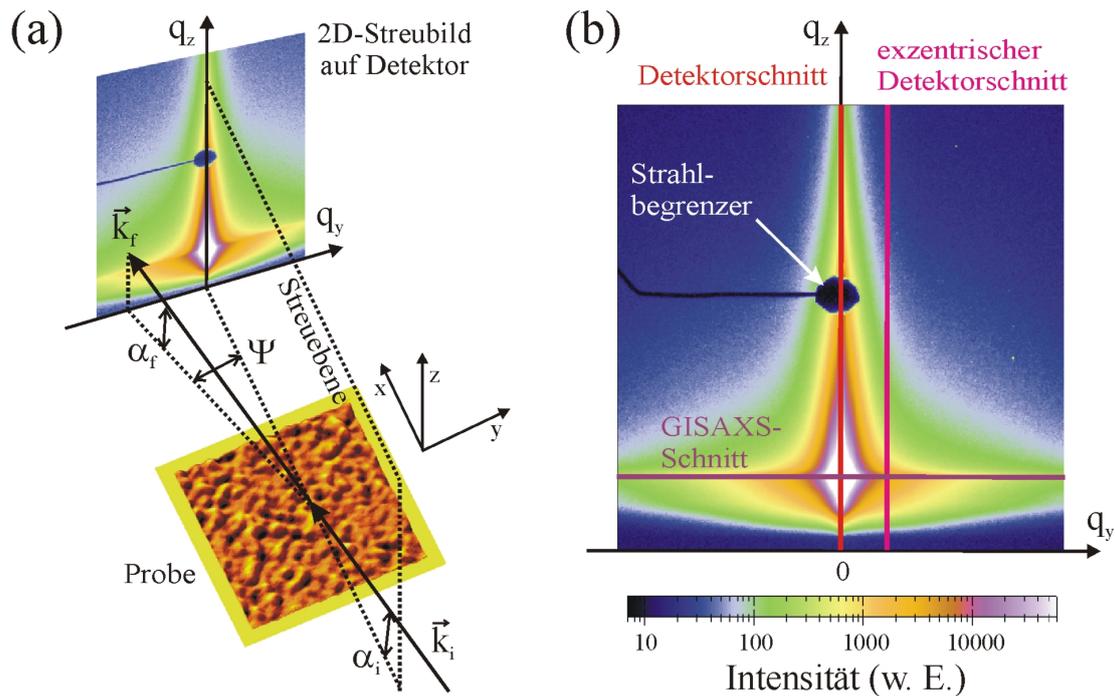
#### Kleinwinkelröntgenstreuung

Die Methode der Kleinwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall (engl.: *grazing incidence small angle X-ray scattering*, GISAXS) komplementiert die strukturelle Charakterisierung im reziproken Raum durch den Zugang zur gesamten Morphologie der Nanostrukturen und bildet als Streumethode den Hauptbestandteil der strukturellen Untersuchungen. Wie bereits im Kapitel 2.3 zur allgemeinen Wechselwirkung von Röntgenstrah-

lung mit Materie und ihrer Streuung an dünnen, nanostrukturierten Filmen erläutert, stellt die Röntgenstrahlung als Messsonde nicht nur eine hohe Oberflächensensitivität zur Verfügung, sondern ermöglicht über ihre natürlichen Eigenschaften in den Film hineinzusehen. In dieser Weise erlangen wir den Zugang zu Strukturen im Inneren des Films, die für RKM und FESEM unter identischen Bedingungen „unsichtbar“ bleiben [MS08]. Im Kontext der hier vorgestellten Untersuchungen der Morphologien an nanostrukturierten Titandioxidschichten sind Informationen ihrer inneren Struktur von sehr großem Interesse. Die Untersuchungen mit GISAXS geschehen zerstörungsfrei, kontaktlos und ohne der Notwendigkeit einer speziellen Probenpräparation. Damit ist GISAXS auch für in-situ Experimente verwendbar, bei denen zum Beispiel kinetische Untersuchungen der strukturellen Entwicklung als Funktion der Zeit durchgeführt werden. Weitere Argumente für eine Anwendung sind die Materialelektivität und exzellente Messstatistik, da aufgrund der Strahlgröße auf der Probe über makroskopische Bereiche gemittelt wird, jedoch Strukturinformation auf Nanometerskala erhalten werden. RKM und FESEM sind dabei wichtige Komplementärmethoden, da sie die Größenordnungen der Korrelationslängen der Oberflächenstrukturen als auch den notwendigen Input für das Modellieren der GISAXS-Daten bereitstellen.

Der grundlegende experimentelle Aufbau der GISAXS-Streugeometrie ist schematisch in Abbildung 3.3a gezeigt. Für die Messungen wurde das Koordinatensystem so gewählt, dass die  $x$ - $y$ -Ebene durch die Probenoberfläche definiert ist, wobei die  $x$ -Achse entlang der Richtung des Röntgenstrahls orientiert ist. Folglich ist die  $z$ -Achse senkrecht zur Oberfläche orientiert. In der Betrachtung der Röntgenstrahlen als Röntgenwellen fallen diese mit dem Wellenvektor  $\vec{k}_i$  und der Wellenlänge  $\lambda$  innerhalb der Streuebene ( $x$ - $z$ -Ebene) unter einem Einfallswinkel  $\alpha_i$  auf die Probe. Dort werden die Röntgenwellen an den Strukturen der Probe gestreut und treten mit einem Wellenvektor  $\vec{k}_f$  unter dem Ausfallswinkel  $\alpha_f$  aus. Hierbei ist die Ablenkung des Röntgenstrahls aus der Streuebene in  $y$ -Richtung mit dem Winkel  $\Psi$  gegeben. Der abgelenkte Strahl erreicht den Detektor, auf dem die gestreute Intensität erfasst wird. Die Transformation der Vektorkomponenten des Impulsübertragsvektors  $\vec{q} = (q_x, q_y, q_z)^T = \vec{k}_f - \vec{k}_i$  für den Übergang vom Ortsraum zum reziproken Raum ist durch die bereits aus Kapitel 2.3.4 bekannten Gleichungen 2.68, 2.69, 2.69 gegeben. Im Fall der spekularen Streuung, mit  $\alpha_i = \alpha_f$  und  $\Psi = 0$ , gilt für die Komponenten des Wellenvektors  $q_x = q_y = 0$  und  $q_z \neq 0$  und folglich werden tiefensensitive Informationen erhalten. Für nicht-spekulare Streuung, für den diffusen Streubeitrag, ergibt sich im allgemeinen die laterale Komponente  $\vec{q}_{||} = (q_x, q_y)^T \neq 0$ , womit laterale Strukturen der Probe Beachtung finden.

Abbildung 3.3b zeigt ein 2D-Streubild für die Komponenten  $q_y$  und  $q_z$  des Impulsübertragsvektors  $\vec{q}$ . Die Komponente  $q_x$  wird wegen  $q_y \gg q_x$  und  $q_z \gg q_x$  vernachlässigt. Die Vertei-



**Abbildung 3.3:** (a) Schema des grundlegenden experimentellen Aufbaus der GI(U)SAXS-Streugeometrie: Die Probenoberfläche ist horizontal ausgerichtet. Der Röntgenstrahl trifft unter einem konstanten Einfallswinkel  $\alpha_i$  auf die Probe. Der gestreute Strahl wird durch den Ausfallswinkel  $\alpha_f$  und den horizontalen Streuwinkel  $\Psi$  charakterisiert. Ein 2D-Detektor zeichnet das Streubild auf. (b) Das zweidimensionale Streubild enthält die  $q_y$ -Abhängigkeit entlang der horizontalen Achse und die  $q_z$ -Abhängigkeit entlang der vertikalen Achse. Die Verteilung der Streuintensität auf dem Detektor ist auf logarithmischer Skala im darunterliegenden Farbprofil präsentiert. Das aufgenommene Streubild zeigt diffuse Streuung mit einem breiten Yoneda-Maxima und dem spekularen Maxima, verdeckt durch den Strahlbegrenzer. Aus den markierten Schnitten des Streubildes werden strukturelle Informationen der Probe extrahiert (siehe Text).

lung der Streuintensität auf dem Detektor ist in logarithmischer Skala im darunterliegenden Farbprofil präsentiert. Helle Bereiche stehen hierbei für hohe und dunkle Bereiche für niedrige Streuintensität. Der starke lokale Intensitätsabfall in der Mitte des Streubildes wird durch einen punktförmigen Strahlbegrenzer (engl.: *beam stop*) vor dem Detektor verursacht, der die hohe Intensität des spekulär reflektierten Strahls blockiert. Die Intensität im unteren Drittel des Streubildes hebt sich stark hervor, wobei es sich um das sogenannte Yoneda-Maxima handelt. Für eine quantitative Auswertung der zweidimensionalen Intensitätsverteilung werden Schnitte durchgeführt, die eine Projektion der Intensität auf eine Komponente des Impulsübertragsvektors  $\vec{q}$  darstellen [Mül03a]. Representativ hierfür sind diese Schnitte in Abbildung 3.3b eingezeichnet. Aus dem vertikalen Detektorschnitt (engl.: *detector cut*) entlang der Streuebene und dem exzentrischen vertikalen Detektorschnitt (engl.: *off-detector cut*) jeweils bei konstantem  $q_y$  werden zunächst Strukturinformationen

senkrecht zur Probenoberfläche, z.B. korrelierte Rauigkeit, extrahiert. Horizontale Schnitte bei konstantem  $q_z$  werden auch als GISAXS-Schnitte oder im Englischen viel treffender mit *out-of-plane cuts* bezeichnet. Hierbei erfolgt der Schnitt entlang der  $q_y$ -Richtung und somit „heraus“ aus der Streuebene. Die GISAXS-Schnitte geben damit Auskunft über laterale Strukturinformationen, wie z.B. Geometrie, Größenverteilung und räumliche Korrelation der detektieren Objekte [SMP<sup>+</sup>95, Mül03a, LPP<sup>+</sup>05]. Zur Verbesserung der Statistik wird jeweils die Intensität über einige Detektorlinien integriert. Die dominanten lateralen Längen werden durch eine vereinfachte mathematische Modellierung der GISAXS-Schnitte ermittelt, die die Form- und Strukturfaktoren sowie die Auflösungsfunktion des GISAXS-Experiments berücksichtigt (siehe Kapitel 2.3.2). Die Auflösungsfunktion ist durch die größte nachweisbare laterale Strukturgröße der Probe definiert und durch den Abstand von Probe und Detektor  $L_{SD}$  sowie die verwendete Röntgenoptik gegeben. In gewöhnlichen GISAXS-Experimenten wird die Auflösung so gewählt, dass eine Abbildung von Streubeiträgen von großen Strukturen, wie beispielsweise Löcher in einem Film mit intrinsischen kleinen Strukturen, vermieden wird. Die Form- und Strukturfaktoren werden in der Form von Lorentz-Verteilungsfunktionen angenommen, mit der eine mögliche Polydispersität und Abweichungen vom idealen Nächster-Nachbar-Abstand Betrachtung finden. Die zugrundeliegende theoretische Beschreibung der Streuvorgänge im Rahmen der Störungstheorie ist in Kapitel 2.3.5 beschrieben [SMP<sup>+</sup>95].

Die GI(U)SAXS-Experimente wurden an der Synchrotron-Messstation BW4 des DORIS III Speicherringes am DESY HASYLAB (Hamburg) durchgeführt [RDD<sup>+</sup>06]. Synchrotronstrahlung mit einer Wellenlänge von  $\lambda_{BW4} = 1.38 \text{ \AA}$  und einem typischen Proben-Detektor-Abstand von  $L_{SD} = 2 \text{ m}$  wurde verwendet. Der Abstand  $L_{SD}$  ist maßgeblich für die laterale Auflösungsgrenze der GISAXS-Experimente und liegt unter den gegebenen Bedingungen mit einem endlich ausgedehnten Flächendetektor ( $A_{Mar} = 16.2 \times 16.2 \text{ cm}^2$ ) bei  $\Delta q_{y,GISAXS} = 1,46 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}$ . Da für die charakteristische laterale Strukturgröße im Realraum  $\Lambda \propto 1/q_{y,\Lambda}$  und des Weiteren für einen horizontalen Streuwinkel nach Gleichung 2.69  $\Psi_\Lambda \propto q_{y,\Lambda}$  gilt, ist für eine Auflösung von größeren Strukturgrößen eine hochaufgelöste Messung der gestreuten Intensitäten bei kleinen Streuwinkeln von Bedeutung. Dies wird effektiv durch eine Vergrößerung des Proben-Detektor-Abstandes erreicht, da hiermit Röntgenstrahlen mit (ultra-) kleinen Streuwinkeln auf „große“ Entfernung sehr gut separiert werden. Diese Modifikation des GISAXS-Aufbaus mit einer Vergrößerung des Proben-Detektor-Abstandes um das bis zu 7-fache (eingeschränkt durch die Länge der Messkammer) wird Ultra-Kleinwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall (engl.: *grazing incidence ultra-small angle X-ray scattering*, GIUSAXS) genannt. Der Abstand für die GIUSAXS-Messungen auf  $L_{SD(U)} = 13 \text{ m}$  erhöht, was die Auflösungsgrenze nach  $\Delta q_{y,GIUSAXS} = 3.0 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$  verschiebt. Einfallswinkel wurden im Bereich  $0.4^\circ \leq$

$\alpha_i \leq 0.8^\circ$  realisiert. Die Strahldivergenz wird mittels zweier Kreuzschlitzsysteme abgestimmt. Um eine moderate Strahlgröße im Mikrometerbereich zu erhalten, wurden Berylliumbrechungsinsen (engl.: *Beryllium compound refractive lenses*, Be-CRLs) verwendet [RDD<sup>+</sup>06]. Zusätzlich wurden evakuierte Strahlrohre (engl.: *flighttubes*) eingesetzt, um den Intensitätsverlust des Strahls durch Streuung an Luft zu minimieren. Diese Maßnahme gewinnt bei ansteigenden  $L_{SD}$ -Werten an Bedeutung. Der verwendete Detektor ist vom Typ MarCCD 165 von Marresearch GmbH (Norderstedt) mit einer Größe von  $2048 \times 2048$  Pixeln bei einer Pixelgröße von  $79.1 \times 79.1 \mu\text{m}^2$ . Um die hohe Intensität des direkten Strahls auf dem Detektor zu blockieren, wurde ein Dioden-Strahlbegrenzer vor dem Detektor platziert mit dem die Strahlintensität gemessen wurde. Zusätzlich bestand die Möglichkeit der Verwendung weiterer beweglicher Strahlbegrenzer in punkt- oder stabartiger Form, um die spekulär reflektierte Intensität oder hohe Intensität in der Streuebene auf dem Detektor komplett zu blockieren. So konnten längere Zählzeiten realisiert werden. Die verwendeten Einfallswinkel und die sich daraus ergebenden ausgeleuchteten Flächen auf der Probe sind neben den wesentlichen Eigenschaften der Messstation in Tabelle 3.2 zusammengefasst.

### Weitwinkelröntgenstreuung

Die Weitwinkelröntgenstreuung unter streifendem Einfall (engl.: *grazing incidence wide angle X-ray scattering*, GIWAXS) ist eine Röntgenbeugungsmethode die aufgrund der Messgeometrie hervorragend für die Untersuchung der Kristallinität von Oberflächen und dünnen Filmen geeignet ist. Eine weitere Bezeichnung der Methode, die eher der stattfindenden Beugung gerecht wird, lautet Röntgenbeugung unter streifendem Einfall (engl.: *grazing incidence X-ray diffraction*, GIXD) [Fei89, Dos92, AM01]. Vor allem bei der Untersuchung von sehr dünnen Filmen steht dem Röntgenstrahl im Vergleich zur konventionellen Pulverdiffraktometrie (XRD) eine nur sehr geringe Materialmenge entgegen. Analog zu GI(U)SAXS ermöglicht der sehr geringe Einfallswinkel einen großen effektiven Weg innerhalb des Materials zurückzulegen um somit die Anzahl der Streuereignisse zu maximieren. Damit der einfallende Röntgenstrahl sowie der gebeugte Strahl die auftretenden große Weglängen im Material zurücklegen können, sind hochintensive Röntgenstrahlen von Synchrotronstrahlungsquellen notwendig. Analog zu XRD und basierend auf der Bragg-Gleichung sind Streuereignisse von einem Kristallgitter bei sehr großen Winkeln zu erwarten [Bra13]. Die typische Anordnung eines GISAXS-Detektors (beamline BW4) mit einem vertikalen Streuwinkelbereich von bis zu  $5^\circ$  ist zur Beobachtung von Beugungsreflexen ungeeignet.

Kenngrößen	GISAXS	GIUSAXS	GIWAXS
	BW4	BW4	BW2
Wellenlänge $\lambda$ [Å]	1.38	1.38	1.24
Einfallswinkel $\alpha_i$ [°]	0.48 - 0.72	0.52	0.25
Abstand $L_{SD}$ [m]	1.83 - 2.06	13.18	0.95
Strahlgröße (h×v) [ $\mu\text{m}$ ]	(65×35)	(400×400)	(3000×500)
Footprint $l_{foot}$ [mm]	4.2 - 2.8	44.2	115
Detektortyp	CCD	CCD	Szintillationszähler
Detektorgröße [mm <sup>2</sup> ]	162×162	162×162	3 mm
Pixelgröße [ $\mu\text{m}^2$ ]	79.1×79.1	79.1×79.1	3 mm

**Tabelle 3.2:** Technische Kenngrößen der zur Untersuchung verwendeten Messstationen für GI(U)SAXS und GIWAXS: Wellenlänge  $\lambda$ , Einfallswinkel  $\alpha_i$ , Strahlgröße am Probenort(horizional×vertikal), Footprint auf Probenoberfläche, verwendeter Detektortyp, Detektorgröße und Pixelgröße im Detektor. Am GIWAXS-Instrument wird die aktive Detektorfläche und somit die Pixelgröße über eine vorgelagerte Schlitzblende definiert. Für die durchgeführten Experimente wurde eine Schlitzblende von 3 mm verwendet.

Zur Bestimmung der Kristallinität von dünnen Titandioxidfilmen wurde GIWAXS an der Synchrotron-Messstation BW2 des DORIS III Speicherringes am DESY HASYLAB (Hamburg) durchgeführt [DSS<sup>+</sup>95, BN04]. Die Probenoberfläche ist hierbei vertikal ausgerichtet, und die Probe befand sich in einem mit Helium gespülten Zylinder mit transparentem Kaptonmantel. Die Heliumspülung bringt eine Verbesserung hinsichtlich der Intensität, da Streuereignisse an Luftmolekülen reduziert werden. Da der Zylinder jedoch nur ungefähr 1/5 des Strahlweges einnahm, war die Verbesserung erkennbar jedoch nicht signifikant. Der Detektor kann in der vertikalen Streuebene in einem  $2\theta$ -Bereich von  $\pm 150^\circ$  verfahren werden. Die Veränderung des Einfallswinkels wird durch die Verdrehung des gesamten abgebildeten Aufbaus um seine vertikale Achse erreicht und ist im Bereich von  $\pm 19^\circ$  möglich. Das zusätzliche Herausdrehen des Detektors aus der vertikalen Streuebene mit dem sogenannten *take-off* Winkel ist in einem Bereich von  $-15^\circ$  bis  $+90^\circ$  möglich. Letztendlich ermöglicht ein Blendensystem die Definition der Größe des einfallenden und ausfallenden Strahls. Für die Messungen wurde Röntgenstrahlung mit einer konstanten Energie von  $E_{BW2} = 10$  keV verwendet, was einer Wellenlänge von  $\lambda_{BW2} = 1.24$  Å entspricht. Die wesentlichen Eigenschaften der Messstation sind wiederum in Tabelle 3.2 zusammengefasst.



# Kapitel 4

## Materialien und Probenpräparation

Das folgende Kapitel stellt im ersten Teil die zur Präparation der dünnen Filme verwendeten Materialien vor. Hierzu gehören die zwei verwendeten Block-Copolymere (Kapitel 4.1.1), die zur Modifikation verwendeten Homopolymere (Kapitel 4.1.2) und die Komponenten der Sol-Gel-Synthese (Kapitel 4.1.3). Abschließend werden die Substrate vorgestellt (Kapitel 4.1.4). Im zweiten Teil werden die einzelnen Präparationsschritte erklärt. Es erfolgt zunächst die Beschreibung der Lösungsherstellung (Kapitel 4.2.1) und der angewendeten Reinigungsart in Abhängigkeit der Substrate (Kapitel 4.2.2), bevor in Kapitel 4.2.3 die eigentliche Herstellung der dünnen Filme mittels Schleuderbeschichtung beschrieben wird. Das letzte Kapitel (4.2.4) stellt als abschließenden Prozessschritt die Kalzinierung der Polymer-Nanokomposit-Filme vor.

### 4.1 Materialien

#### 4.1.1 Block-Copolymere

##### PS-*b*-PEO

Das asymmetrische Diblock-Copolymer Polystyrol-*block*-Polyethylenoxid (PS-*b*-PEO) wurde von der Firma Polymer Source Inc. (Montreal, Canada) erworben. Abbildung 4.1a zeigt die chemische Strukturformel von PS-*b*-PEO. Für die Bezeichnung Polyethylenoxid (PEO) wird häufig auch der Ausdruck Polyethylenglykol verwendet. Es handelt sich um ein amphiphiles Diblock-Copolymer und besteht sowohl aus einem hydrophilen (PEO) als auch einem hydrophoben (PS) Block. Das gesamte Diblock-Copolymer hat eine zahlengemittelte molare Masse von  $M_n = 25400$  g/mol und setzt sich aus den molaren Masseanteilen der Blöcke mit  $M_n(\text{PS}) = 19000$  g/mol und  $M_n(\text{PEO}) = 6400$  g/mol zusammen. Die Polydispersität beträgt  $P = 1,05$ . Mit bekannter molarer Masse der Monomere lässt sich der Polymerisationsgrad des PS-Blocks zu  $N = 182$  und  $M = 61$  bestimmen. Das Block-

verhältnis wird über den Volumenanteil des PEO-Blocks ausgedrückt und errechnet sich nach Gleichung 2.31 zu  $f_{PEO} = M/(N + M) = 0,25$ . Dieser Volumenanteil resultiert bei gegebenem *Flory-Huggins*-Wechselwirkungsparameter  $\chi$  in einer Mikrostruktur aus hexagonal orientierten Zylindern aus PEO eingebettet in die PS-Matrix (Vgl. Abbildung 2.3). Die gegebenen Kenngrößen des verwendeten Diblock-Copolymers sind noch einmal in Tabelle 4.1 zusammengefasst. Als „gutes“ Lösungsmittel für beide Blöcke des Diblock-Copolymers wurde 1,4-Dioxan (99+ %, Acros Organics) verwendet [Che06, CG06].

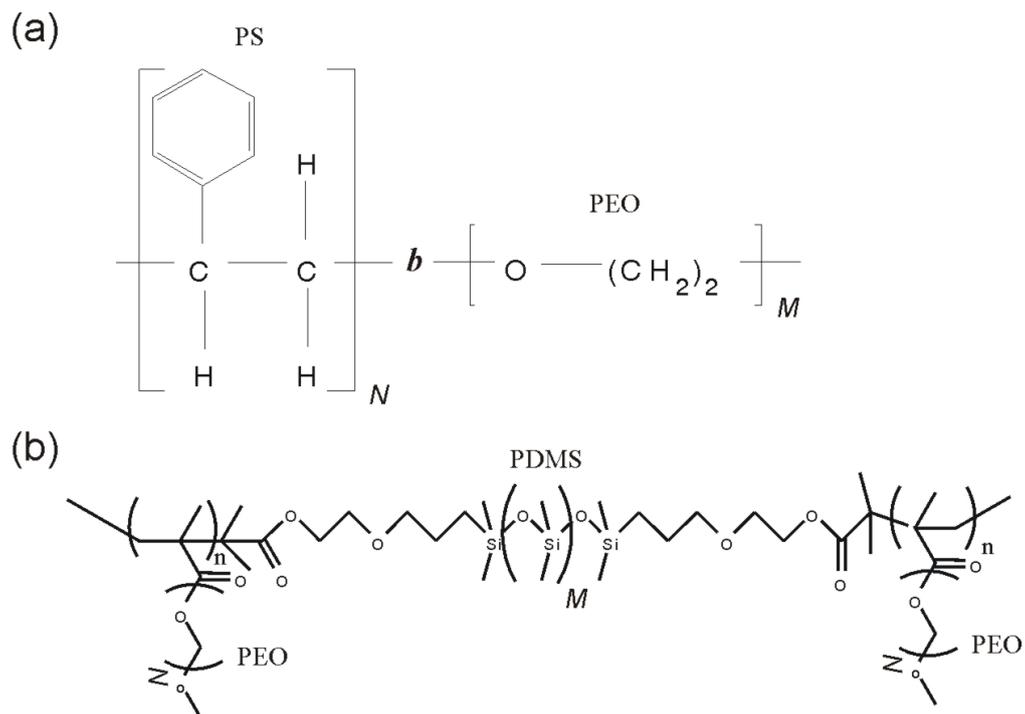
### **(PEO)MA-*b*-PDMS-*b*-MA(PEO)**

Das Triblock-Copolymer Poly(ethylenglykol)methylethermethacrylat-*block*-Polydimethylsiloxan-*block*-Poly(ethylenglykol)methylethermethacrylat, im Weiteren vereinfacht bezeichnet mit (PEO)MA-*b*-PDMS-*b*-MA(PEO), wurde von unseren Kollaborationspartnern vom Max-Planck Institut für Polymerforschung (MPIP) in Mainz durch Atomtransfer-Radikalpolymerisation (ATRP) aus Polyethylenglykolmethylether ((PEO)MA, Sigma-Aldrich) nach der Präparation eines PDMS-Makroinitiators synthetisiert [Mem08, MWL<sup>+</sup>09]. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 4.1b gezeigt. Eine detaillierte Beschreibung der Synthese und nachfolgenden Charakterisierung des Triblock-Copolymers lassen sich hier [Mem08] nachlesen. An dieser Stelle sollen die für die Verwendung relevantesten Eigenschaften vorgestellt werden.

Die aus [Mem08] entnommene, zahlengemittelte molare Masse des synthetisierten Triblock-Copolymers, ermittelt mit GPC, ist ungefähr  $M_n = 9300$  g/mol mit einer Polydispersität von  $P = 1,68$ . Anhand des Vergleichs der integrierten Intensitätspeaks von Messungen mit Kernspinresonanzspektroskopie (engl.: *nuclear magnetic resonance*, NMR) wurde für die (PEO)MA-Blöcke eine molare Masse von  $M_n((PEO)MA) = 2000$  g/mol bestimmt. Daraus ergibt sich ein Polymerisationsgrad von  $N((PEO)MA) = 5$ . Die molare Masse des (PEO)MA-Monomers entspricht 8 Wiederholeinheiten der PEO-Ketten. Folglich enthält das Triblock-Copolymer kurze Methacrylat-Ketten mit kurzen PEO-Seitengruppen. Zur Übersicht sind die Kenngrößen des Triblock-Copolymers in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die durchgeführten Messungen mit DSC zur Bestimmung der Glasübergangstemperatur zeigen zwei  $T_g$ -Werte, die den Glasübergangstemperaturen (siehe Tabelle 4.1) der zugehörigen Homopolymere entsprechen. Dies verifiziert das Vorhandensein von phasenseparierten Block-Copolymeren. Der Beweis hierfür wurde mittels SAXS-Messungen erbracht und zeigt eine hexagonal gepackte zylindrische Mikrodomänen-Morphologie bei Raumtemperatur [Mem08].

Copolymer	Block	$M_M$	$M_n$	$M_w$	$N, M$	$P$	$T_g$ [°C]
Diblock	PS	104	19000	20100	182	1,06	-
	PEO	105	6400	6700	61	1,05	-
Triblock	(PEO)MA	476	2000	3360	5	1,68	-67
	PDMS	-	5300	8900	-	1,68	-136

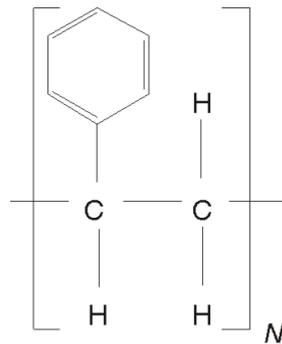
**Tabelle 4.1:** Ausgewählte Eigenschaften der verwendeten Block-Copolymere: die molare Masse der Monomere  $M_M$ , das Anzahlmittel  $M_n$  und das Gewichtsmittel  $M_w$  in der Einheit [g/mol], der Polymerisationsgrad  $N$  und die Polydispersität  $P$ , sowie die Glasübergangstemperatur  $T_g$ .



**Abbildung 4.1:** Strukturformeln der Block-Copolymere Polystyrol-*block*-Polyethylenoxid (a) und Poly(ethylenglykol)methylethermethacrylat-*block*-Polydimethyl-siloxan-*block*-Poly(ethylenglykol)methylethermethacrylat (b). Chemische Strukturformel des Triblock-Copolymers aus [Mem08].

Homopolymer	$M_M$	$M_n$	$M_w$	$N$	$P$	$T_g$ [°C]
PS	104	2210	2320	21	1,05	46

**Tabelle 4.2:** Zusammenfassung von ausgewählten Eigenschaften des verwendeten Homopolymers: die molare Masse der Monomere  $M_M$ , das Anzahlmittel  $M_n$  und das Gewichtsmittel  $M_w$  in der Einheit [g/mol], der Polymerisationsgrad  $N$  und die Polydispersität  $P$ , sowie die Glasübergangstemperatur  $T_g$ .



**Abbildung 4.2:** Strukturformel des Homopolymers Polystyrol.

### 4.1.2 Homopolymere

Zur Modifikation der Templateigenschaft des Diblock-Copolymers, mittels selektivem Quellen eines Blockes, wurde ein Homopolymer verwendet, das vom Aspekt der Polymerart mit dem Majoritätsblock des Diblock-Copolymers identisch ist.

Für das Templatsystem, basierend auf dem Diblock-Copolymer PS-*b*-PEO, wurde vollständig deuteriertes Polystyrol (PSS Polymer Standards Service, Mainz) verwendet [Pan06]. Die Deuterierung ermöglicht Neutronenstreuungsmessungen mit einem erhöhten Streukontrast zwischen den Polymermaterialien. Die chemische Strukturformel ist in Abbildung 4.2a zu sehen. Das PS hat eine gewichtsgemittelte molare Masse  $M_w = 2320$  g/mol mit einer Polydispersität  $P = 1,05$  und einem Polymerisationsgrad  $N = 21$ . Aufgrund dieser relativ kleinen Anzahl von Wiederholeinheiten der Monomere im Vergleich zu handelsüblichem langkettigem PS ( $N > 10,000$ ) ist die Glasübergangstemperatur  $T_g = 46$  °C (Vgl.  $T_{g\infty} \approx 100$  °C). Das Verhältnis der Gewichtsmittel von PS-Block zu PS-Homopolymer ist  $M_w(\text{Block})/M_w(\text{PS}) = 8,2$ . Das Polymer lag bei der Verarbeitung in fester Form vor. Ausgewählte Eigenschaften sind in Tabelle 4.2 zusammengefasst.

### 4.1.3 Sol-Gel-Synthese

Wie bereits in Kapitel 2.2.2 im Detail beschrieben werden über die Sol-Gel-Synthese Titandioxid-Nanopartikel von einem ausgewählten Block des Block-Copolymers aufgenommen. Der natürliche Mechanismus der Mikrophasenseparation der Block-Copolymere und damit die Bildung von Mizellen in Lösung überträgt die Anordnung der separierten Blöcke auf die durch die Synthese gekoppelten Nanopartikel. Um dies experimentell zu erreichen sind folgende chemische Bestandteile der Sol-Gel-Synthese erforderlich.

#### Sol-Gel-Precursor

Der sogenannte Sol-Gel-Precursor als Vorstufe (engl.: *precursor*) des Titandioxids wurde in Form von Titan(IV)-isopropylat ( $C_{12}H_{28}O_4Ti$ , 97%, Sigma-Aldrich), auch Titanetetra-isopropoxid (TTIP) genannt, verwendet [Che06, CG06].

#### Lösungsmittel

Als selektives Lösungsmittel der Sol-Gel-Synthese wurde konzentrierte Salzsäure (HCl, p.a., min. 37%, Riedel-de Haën) verwendet [Che06, CG06].

### 4.1.4 Substratmaterialien

#### Silizium

Die Wahl von einkristallinem Silizium als Substratmaterial hat den entscheidenden Vorteil, dass es sich um Substrate mit einer wohldefinierten und ausführlich untersuchten Oberfläche handelt. Aufgrund der hohen gewährleisteten Qualitätsstandards der Zulieferer sind die Fertigungsschwankungen von über große Zeiträume hergestellten Chargen minimal. Als Ausgangsmaterial für die Siliziumsubstrate dienten deshalb einkristalline (100) Siliziumwafer (Fa. Si-Mat, Bor p-dotiert) mit einem Durchmesser von 100 mm und einer Dicke von  $(0,525 \pm 0,025)$  mm. Nach Wahl der Probengröße wurden die Abmessungen auf der Rückseite mit einem Diamantschneider angeritzt und der Wafer an einer erhöhten Bruchkante entlang der angeritzten Linie gebrochen. Das als Standard verwendete „Schnittmuster“ ergab sechs Probenstücke mit einer Größe von ungefähr  $24 \times 48$  mm<sup>2</sup>. Anschließend wurden diese mit der sauren Reinigung behandelt.

#### Glas

Als Glassubstrate dienten Standard-Objektträger (nach ISO-Norm 8037/1) der Firma Roth mit den Dimensionen  $76 \times 26 \times 1$  mm<sup>3</sup> (Länge  $\times$  Breite  $\times$  Höhe). Die Reinigung wurde in saurer Lösung durchgeführt.

## FTO

Im Hinblick auf die potenzielle Anwendung der dünnen Titandioxid-Filme in der Photovoltaik wurden außerdem Substrate aus transparentem Elektrodenmaterial verwendet. Es handelte sich dabei um Glasträger, die mit einer fluorierten Zinnoxidschicht (engl.: *fluorine doped tin oxide*, FTO) beschichtet sind. Der Vorteil in der Verwendung von FTO anstatt der häufig verwendeten Elektrode aus ITO (engl.: *indium tin oxide*, ITO) liegt hauptsächlich in der höheren Hitzebeständigkeit des FTO-Materials. Damit ist gewährleistet, dass die beschichteten Substrate durch die Kalzinierung nicht angegriffen und verändert werden. Zum Einsatz kamen FTO-Substrate der Hersteller Solaronix S.A. (Schweiz) und Hartford Glass Co., Inc. (USA) deren Kenngrößen in Tabelle 4.3 zusammengefasst sind. Beide Chargen an FTO-Substraten lagen in vorgeschrittener Form in den Dimensionen  $24 \times 24 \times 2,5 \text{ mm}^3$  vor, wobei die FTO-Schicht die gesamte Oberseite des Glas-Trägermaterials bedeckt. Zur Definition einer photoelektrisch aktiven Fläche für eine spätere photoelektrische Untersuchung wurde das FTO mittels eines Nassätzprozesses teilweise entfernt. Eine definierte FTO-beschichtete Fläche wurde hierfür mit einem Tesa-Klebestreifen abgeklebt, der hinterher rückstandslos entfernt werden konnte. Zum Ätzen wurde eine Paste bestehend aus Zinkstaub (Fa. Roth) und deionisiertem Wasser hergestellt, die dann auf die nicht-abgeklebten Flächen aufgetragen wurde. Ein leichtes Betropfen dieser Bereiche mit konzentrierter Salzsäure löste eine sichtbare Reaktion aus. Die nötige Dauer der Einwirkung zur vollständigen Entfernung des FTO wurde im Vorhinein mittels Widerstandsmessung mit einem Handmultimeter an einer Testprobe überprüft. Nach der ermittelten Einwirkungsdauer wurde das Substrat mit deionisiertem Wasser gespült und der Klebestreifen entfernt.

Kenngrößen	Solaronix S.A.	Hartford Glass Co., Inc.
Trägermaterial	Boroaluminosilikatglas	Glas
Spezifikation	TCO10-10	TEC15
Oberflächenwiderstand [ $\Omega/\text{sq}$ ]	10	15
FTO-Dicke [nm]	650	400
Sonnenlicht-Transmission [%]	80%	70%

**Tabelle 4.3:** Kenngrößen der verwendeten FTO-Substrate: Trägermaterial, Spezifikation, Oberflächenwiderstand, Dicke des FTO und Sonnenlicht-Transmission.

### 4.1.5 Zusammenfassung

In den bisherigen Kapiteln über die verwendeten Materialien wurden die jeweils spezifischen physikalischen Eigenschaften dieser Materialien vorgestellt. Die Kenntnis dieser

Eigenschaften ist hauptsächlich für die Probenpräparation und dem damit gewählten Präparationsresultat von Bedeutung. Für die Messdatenauswertung der Streumethoden sind jedoch weitere physikalische Kenngrößen der Materialien notwendig.

In Tabelle 4.4 sind für die Auswertung der Röntgenstreudaten, in Abhängigkeit der benutzten Synchrotron-Messstation (engl.: *synchrotron beamline*) und dazugehörigen verwendeten Wellenlänge  $\lambda$  die Dispersions-  $\delta$  und Absorptionskoeffizienten  $\beta$  der einzelnen Materialien und ihr kritischer Winkel  $\alpha_c$  angegeben. Die Dispersions- und Absorptionskoeffizienten sowie die Dichte lassen sich über die materialspezifischen Atomformfaktoren [ITC74] und Dispersionskorrekturen über Gleichung 2.45 bzw. Gleichung 2.46 berechnen. Die Berechnung der kritischen Winkel erfolgt über Gleichung 2.48. Die damit aus Tabelle 4.4 zu berechnenden Differenzen der kritischen Winkel verschiedener Materialien resultieren in der Unterscheidbarkeit dieser Materialien bei der Auswertung der Streudaten.

Beamline	Material	$\rho_0$ [kg/m <sup>3</sup> ]	$\delta$	$\beta$	$\alpha_c$ [°]
<b>BW2:</b> $\lambda = 1,24 \text{ \AA}$	Si	2330	$4,907 \cdot 10^{-6}$	$1,137 \cdot 10^{-7}$	0,1795
	SiOC	1260	$2,641 \cdot 10^{-6}$	$3,461 \cdot 10^{-8}$	0,1317
	SiO <sub>2</sub>	2200	$4,613 \cdot 10^{-6}$	$5,991 \cdot 10^{-8}$	0,1740
	TiO <sub>2</sub>	3895	$7,656 \cdot 10^{-6}$	$3,742 \cdot 10^{-7}$	0,2242
<b>BW4:</b> $\lambda = 1,38 \text{ \AA}$	Si	2330	$6,078 \cdot 10^{-6}$	$1,408 \cdot 10^{-7}$	0,1998
	SiO <sub>2</sub>	2200	$5,714 \cdot 10^{-6}$	$7,420 \cdot 10^{-8}$	0,1937
	SiOC	1260	$3,271 \cdot 10^{-6}$	$4,286 \cdot 10^{-8}$	0,1465
	TiO <sub>2</sub>	3895	$9,483 \cdot 10^{-6}$	$4,635 \cdot 10^{-7}$	0,2495
	FTO	7000	$1,574 \cdot 10^{-5}$	$1,312 \cdot 10^{-6}$	0,3215
	Au	19320	$3,729 \cdot 10^{-5}$	$3,681 \cdot 10^{-6}$	0,4948
	PS	1048	$2,905 \cdot 10^{-6}$	$3,7265 \cdot 10^{-9}$	0,1381
	PDMS	970	$2,713 \cdot 10^{-6}$	$2,557 \cdot 10^{-8}$	0,1335
	PEO	1130	$3,177 \cdot 10^{-6}$	$6,597 \cdot 10^{-9}$	0,1444
	P3HT	1100	$3,834 \cdot 10^{-6}$	$2,742 \cdot 10^{-8}$	0,1587

**Tabelle 4.4:** Massendichte  $\rho_0$ , Dispersions-  $\delta$  und Absorptionskoeffizient  $\beta$ , sowie kritischer Winkel  $\alpha_c$  der verwendeten Materialien entsprechend der eingesetzten Wellenlänge  $\lambda$  an den entsprechenden Synchrotron-Messstationen BW2 und BW4.

## 4.2 Probenpräparation

### 4.2.1 Präparation der Lösung

Das folgende Kapitel gibt einen grundlegenden Überblick über die Zubereitung der Lösung. Details über verwendete Konzentrationen des Polymers und Komponenten der Sol-Gel-Synthese werden jeweils in den entsprechenden experimentellen Kapiteln erwähnt. Die Lösungen wurden in verschließbaren 20 ml Rollrandgläsern (Fa. Roth) angesetzt. Eine Reinigung der Rollrandgläser erfolgte durch Spülung mit dem jeweils verwendeten Lösungsmittel. Nach gründlicher Spülung wurde das Glas vollständig entleert und mittels gasförmigem Stickstoffstrahl getrocknet. Bis zur Verwendung wurden die entsprechenden Gläser mit einem Kunststoffdeckel verschlossen aufbewahrt. Zur Präparation der Polymerlösung wurde die benötigte Menge des Polymers im Rollrandglas abgewogen und das entsprechende Volumen des Lösungsmittels (1,4-Dioxan für PS-*b*-PEO) bzw. Lösungsmittelgemisches (Tetrahydrofuran (THF) mit Isopropanol für (PEO)MA-*b*-PDMS-*b*-MA(PEO)) mit einer Pipette hinzugegeben. Die Rollrandgläser wurden mittels Kunststoffdeckel verschlossen und zur Reduzierung von Verdunstung des Lösungsmittels mit Parafilm versiegelt. Die so angefertigten Lösungen wurden bis zum vollständigen Auflösen des Polymers mittels eines Magnetrührers gerührt. Um etwaige Verunreinigungen der Lösung zu beseitigen wurde die Polymerlösung vor der Weiterverarbeitung mit einem PTFE-Filter (Porengröße 0,2  $\mu\text{m}$ ) gefiltert. Für die anschließende Sol-Gel-Synthese wurden unter weiterem Rühren die zuvor bestimmten Mengen an TTIP und HCl gleichzeitig tropfenweise (ca. 5 Tropfen/min) der Polymerlösung zugegeben. Nach Beendigung der Zugabe wurde das Rollrandglas wieder verschlossen und die Polymer-Sol-Gel-Lösung abschließend für 1 h gerührt.

#### Beimischung eines Homopolymers

Die Beimischung von PS zum Diblock-Copolymer PS-*b*-PEO in gewählter Menge erfolgte in Pulverform. Beide Polymere wurden nacheinander im gereinigten Rollrandglas abgewogen und anschließend das entsprechende Volumen des Lösungsmittels zur Polymermischung hinzugegeben [PSA<sup>+</sup>07]. Vor der abschließenden Sol-Gel-Synthese erfolgte eine Filterung dieser Polymerlösung.

### 4.2.2 Substratreinigung

Nach der Auswahl der geeigneten Substrate legt die Reinigung der Substrate den Grundstein für eine erfolgreiche Probenpräparation. Untersuchungen über Präparationsresultate dünner Filme in Abhängigkeit unterschiedlichster Reinigungsparameter liegen in zahlrei-

chen Publikationen vor [BMM<sup>+</sup>06, Mül03b, LKL<sup>+</sup>05]. Ziel der Reinigung ist die Herstellung einer für den Präparationsprozess standardisierten und wohldefinierten Substratoberfläche.

### Saure Reinigung

Die saure Reinigung wird umgangssprachlich auch Piranha-Reinigung genannt und dient vorrangig zur Entfernung von organischen Verbindungen auf der Substratoberfläche. Hierbei werden diese Verbindungen durch die saure Lösung oxidiert und gehen somit in Lösung. Die Bildung einer Caroschen Säure als Zwischenprodukt liefert letztendlich naszierenden Sauerstoff [Hol95]. Die Anwendung erfolgte vor der Schleuderbeschichtung der Glasobjektträger und der Silizium-Wafer. Bei letzteren vor allem im Hinblick auf die Entfernung von Rückständen der verwendeten Schleifmaterialien bei der Waferherstellung. Das „Säurebad“ bestand aus 45 ml deionisiertem Wasser, 70 ml Wasserstoffperoxid ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%) und 165 ml Schwefelsäure ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 96%), beide von der Firma Roth (Karlsruhe) und wurden in der aufgezählten Reihenfolge in ein Gefäß gegeben. Dieses Gefäß befindet sich in einem Wasserbad und die saure Lösung wird dort während der Reinigung konstant auf einer Temperatur von 80 °C gehalten. Die Substrate werden dann in geeigneten Probenhaltern aus Glas oder Teflon (Polytetrafluorethylen, PTFE) für 15 min in das Säurebad gegeben, wobei die saure Lösung die Substrate vollständig bedeckt [Mül03b, MHR<sup>+</sup>04]. Nach der hintereinanderfolgenden Entnahme der gereinigten Substrate wurden diese ausgiebig mit deionisiertem Wasser gespült um etwaige Säurereste zu entfernen. Zur Trocknung der gespülten Substrate wurde ein gasförmiger Stickstoffstrahl verwendet.

### Reinigung der FTO-Substrate

Im Hinblick auf die potenzielle Anwendung der dünnen Titandioxid-Filme in der Photovoltaik wurden außerdem Substrate aus transparentem und elektrisch-leitendem Elektrodenmaterial verwendet. Es handelt sich dabei um Glasträger, die mit FTO beschichtet waren. Die grundlegenden Eigenschaften der verwendeten FTO-Substrate wurden bereits in Tabelle 4.3 vorgestellt. Aufgrund der FTO-Schicht konnten diese Substrate nicht der nasschemischen Behandlung in saurem Medium unterzogen werden, da dies zu einem Anätzen der FTO-Schicht bis hin zur Entfernung dieser geführt hätte. Zunächst wurde mit Hilfe eines herkömmlichen Handmultimeters die FTO-beschichtete Seite des Glasträgers bestimmt und markiert. Nachfolgend wurden die Substrate aufeinanderfolgenden Spülungen mit verschiedenen Lösungsmitteln unterzogen. Begonnen wurde mit einer wässrigen Lösung des Präzisionsreinigungspulvers Alconox ( $c = 20 \text{ mg/ml}$ ). Anschließend folgte der Reihe nach die Spülung mit deionisiertem Wasser, Aceton, Ethanol und Isopropanol. Daraufhin wurden die gespülten Glasträger für 15 min. in einem Ultra-

schallbad in Isopropanol belassen und bei Herausnahme erneut mit Isopropanol gespült. Die abschließende Trocknung der gereinigten Substrate erfolgte mit dem Stickstoffstrahl.

### 4.2.3 Schleuderbeschichtung

Zur Herstellung der dünnen Polymer-Nanokomposit-Filme auf den verschiedenen Substraten wurde die Schleuderbeschichtung (engl.: *spin-coating*, *spin-casting*) verwendet. Als Gerät diente ein Schleuderbeschichter der Firma Süss Microtec Lithography GmbH vom Typ Delta 6 RC TT. Zur Beschichtung wird das gereinigte Substrat auf einer rotierbaren Halterung (engl.: *chuck*) mit Hilfe eines Vakuums möglichst symmetrisch zur Rotationsachse horizontal fixiert. Die vorbereitete Lösung wird auf der Substratoberfläche gleichmäßig verteilt, bis diese luftblasenfrei und vollständig benetzt ist. Direkt nach dem erfolgreichen Aufbringen wurde der Schleuderbeschichter gestartet um ein Verdunsten des Lösungsmittels und eine damit verbundene Konzentrationszunahme zu vermeiden. Es wurden folgende Einstellungen des Schleuderbeschichters gewählt: Rotationsfrequenz  $\omega = 2000 \text{ min}^{-1}$  (Herstellerangabe:  $\omega_{IST} = 1971 \text{ min}^{-1}$ ), Beschleunigungsstufe 9 (langsamste Beschleunigung auf  $\omega$ ) und Haltezeit der Rotationsfrequenz  $T = 30 \text{ s}$ . Unter Berücksichtigung der in Kapitel 2.2 im Detail beschriebenen Prozesse der Filmentstehung beim Schleuderbeschichten bildet sich ein dünner, ebener und homogener Polymer-Nanokomposit-Film auf dem Substrat aus. Die Abhängigkeit der Filmdicke  $d$  von den gewählten Herstellungsparametern lässt sich über folgende empirische Beziehung beschreiben [Sch97]

$$d = A \left( \frac{1950 \text{ min}^{-1}}{\omega} \right)^{1/2} \left( \frac{c_0}{20 \text{ g/l}} \right) \left( \frac{M_w}{100 \text{ kg/mol}} \right)^{1/4} \quad (4.1)$$

mit dem Gewichtsmittel des Molekulargewichts  $M_w$ , der Anfangskonzentration  $c_0$  und dem Faktor  $A$ , der durch die Eigenschaften des Polymer-Lösungsmittel-Sol-Gel-Systems, die spezifische Funktionsweise des Schleuderbeschichters und die Umgebungsbedingungen bestimmt ist. Dieser Ansatz geht von einer über den ersten Schritt der Filmentstehung (Vgl. Kapitel 2.2) konstanten Anfangskonzentration bzw. konstanter Dichte der Lösung aus, sowie von einer zum Rand des Substrates hin laminaren Strömung der Lösung [Lai79]. Desweiteren findet die Viskosität der Lösung erst über einer kritischen Konzentration Beachtung, was experimentell zu einer schnelleren Dickenzunahme in Abhängigkeit der Konzentration als in Gleichung 4.1 führt. Für die hier vorgestellten Untersuchungen wurde die Konzentration der Lösung so angepasst, dass die tatsächlichen Dicken der Polymer-Nanokomposit-Filme in einem Bereich von  $40 \text{ nm} \leq d \leq 70 \text{ nm}$  lagen. Aufgrund der Sensitivität der Sol-Gel-Komponenten und des beteiligten chemischen Syntheseprozesses gegenüber der herrschenden relativen Luftfeuchte wurde die Schleuderbeschichtung unter Zuhilfenahme eines „Stickstoffzeltes“ durchgeführt. Hierbei befindet sich der gesamte

Templatpolymer	PS- <i>b</i> -PEO)	(PEO)MA- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> -MA(PEO)
Gasatmosphäre	Luft	Stickstoff (96%, Spülung unter 0.1 bar)
Heizrate $\Delta T$ [K/min]	6.25	6.25
Haltetemperatur $T_h$ [°C]	400	450
Haltdauer $\tau_h$ [h]	4	4

**Tabelle 4.5:** Standardbedingungen der Kalzinierung in Abhängigkeit der Templatpolymere PS-*b*-PEO und (PEO)MA-*b*-PDMS-*b*-MA(PEO): Gasatmosphäre, Heizrate, Haltetemperatur und Haltdauer.

Schleuderbeschichter in einem von Stickstoff gefülltem Zelt aus transparenter Folie. Hiermit konnte eine Reduzierung der relativen Luftfeuchte in der Präparationsumgebung um bis zu 50 % und reproduzierbare Probenumgebungsbedingungen erzielt werden.

#### 4.2.4 Kalzinierung

Die Kalzinierung bedeutet die Wärmebehandlung der Proben bei hohen Temperaturen und stellt den letzten Prozessschritt zur Herstellung von dünnen kristallinen TiO<sub>2</sub>-Filmen dar. Die primäre Funktion der Kalzinierung ist hierbei die Umwandlung des im Polymer-Nanokomposit-Film amorph vorliegende Titanoxid in kristallines TiO<sub>2</sub> mit anataser Kristallphase [Che06, CG06]. In Abhängigkeit vom verwendeten Templatpolymer (PS-*b*-PEO oder (PEO)MA-*b*-PDMS-*b*-MA(PEO)) wurden unterschiedliche Kalzinierungsbedingungen gewählt, welche in Tabelle 4.5 zusammengefasst sind. Beim verwendeten Diblock-Copolymer führen diese zu einem vollständigen Veraschen beider Blöcke, PS und PEO. Bei der Verwendung des Triblock-Copolymers hingegen, wird damit nur der (PEO)MA-Block verascht. Der PDMS-Block wird in eine Keramik der Gruppe des Silizium-Oxikarbid (SiO<sub>x</sub>C) umgewandelt [Mem08, MWL<sup>+</sup>09]. Für die Kalzinierung wurden die Substrate mit den Polymer-Nanokomposit-Filmen bei Zimmertemperatur in einen Rohrofen vom Typ F70-500 (Fa. GERO Hochtemperaturöfen GmbH) verbracht und unter den gegebenen Bedingungen (Tabelle 4.5) kalziniert. Bei automatischer Abschaltung nach Prozessende wurden die Proben bis zum Abkühlen auf Zimmertemperatur im Rohrofen belassen.



# Kapitel 5

## Dünne kristalline TiO<sub>2</sub>-Filme mit maßgeschneiderter Morphologie

Nachdem in den vorhergehenden Kapiteln die theoretischen Grundlagen (siehe Kapitel 2) und experimentellen Methoden (siehe Kapitel 3 und 4) dargelegt wurden, soll das nun folgende Kapitel die grundlegenden Aspekte bei der Präparation der dünnen kristallinen TiO<sub>2</sub>-Filme mit maßgeschneiderter Morphologie erläutern.

### 5.1 Synthese von nanostrukturierten TiO<sub>2</sub> Filmen

#### 5.1.1 Hydrolytische Sol-Gel-Synthese

Jeweils einzelne amphiphile Block-Copolymere<sup>1</sup> wurden als strukturvermittelnde Komponente (Templatpolymer) verwendet, und durch einen sogenannten „gutes-schlechtes-Lösungsmittelpaar“ (engl.: *good-poor solvent pair*) hervorgerufenen Phasenseparationsprozess, gekoppelt mit einer Sol-Gel-Chemie, die Polymer-Nanokompositfilme herstellt [Che06, CG06, Mem08]. Im Folgenden wird nun anhand des Diblock-Copolymers als Templatpolymer und der zugehörigen Synthese-Komponenten der erste Schritt zur Herstellung von nanostrukturierten dünnen TiO<sub>2</sub>-Filmen, der hydrolytischen Sol-Gel-Synthese, beschrieben.

Das PS-*b*-PEO Diblock-Copolymer mit dem PEO-Block als Minoritätskomponente wurde zunächst in einem für beide Blöcke „guten“ bzw. nicht-selektiven Lösungsmittel (1,4-Dioxan) gelöst. Nach vollständiger Lösung des polymeren Ausgangsmaterials wurden ausgewählte Mengen des selektiven Lösungsmittels (HCl) und des Metalloxid-Ausgangsmater-

---

<sup>1</sup>Hierbei handelt es sich um Block-Copolymere bei denen ein Block bzw. eine Polymerart hydrophile, der andere Block jedoch hydrophobe Eigenschaften aufweist.

ials bzw. Sol-Gel-Precursors (TTIP) simultan zugegeben. HCl als selektives Lösungsmittel ist ein „schlechtes“ Lösungsmittel für den PS-Block des Diblock-Copolymers, was folglich nach der Zugabe zu einer Erhöhung der Grenzflächenenergie zwischen dem PS-Block und den Lösungsmitteln resultiert und zur Formierung von Mizellen in der Polymer/Sol-Gel-Lösung führt. Die Größe und Form der Mizellen in der Lösung wird hierbei bestimmt durch die Grenzflächenwechselwirkungen zwischen den PS-Blockdomänen und dem den PS-Domänen umgebenden Lösungsmitteln, die Wechselwirkung zwischen benachbarten PEO-Domänen sowie dem Dehnungsgrad der Polymerketten innerhalb der PS-Domänen [SE04, ZE98].

Zusätzlich zum HCl beeinflusst die Sol-Gel-Komponente TTIP auch die Morphologie der Mizellen in der Lösung, da das TTIP in die hydrophilen PEO-Domänen über koordinative Bindungen (Donator-Akzeptor-Bindung) inkorporiert wird. Desweiteren verursacht die Hydrolyse und Kondensation von TTIP chemisch reaktive PEO-Domänen, da die  $\text{TiO}_2$ -Verbindungen auf der Oberfläche der PEO-Domänen in der Lage sind kovalente Ti-O-Bindungen mit anderen  $\text{TiO}_2$ -Verbindungen auf der Oberfläche von benachbarten PEO-Domänen zu formen. Dieser Mechanismus ist von besonderer Wichtigkeit, da die Morphologie der Mizellen in der Lösung ein Resultat des dynamischen Gleichgewichts ist, in dem Mizellen kontinuierlich verschmelzen und wieder auseinanderbrechen. Infolgedessen bilden sich permanente kovalente Ti-O-Bindungen zwischen benachbarten PEO-Domänen, wenn zwei Mizellen verschmelzen. Als Ergebnis dieses komplexen Kräftegleichgewichts werden unterschiedliche Morphologien der Mizellen durch eine Anpassung der relativen Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten (HCl und TTIP) und des nicht-selektiven Lösungsmittels (1,4-Dioxan) erreicht. Auch ein Transformationsprozess von Mizellen zu invertierten Mizellen in der Lösung ist möglich, da das Hauptlösungsmittel 1,4-Dioxan beide Blöcke gut löst und somit das Spektrum von potenziellen Morphologien in der Lösung signifikant vergrößert. Verglichen mit anderen Ansätzen, in denen hydrophobe Hauptlösungsmittel verwendet wurden und daraus Mizellen mit hydrophilen Kernen und hydrophoben Koronas entstehen [SLM<sup>+</sup>97, LLL<sup>+</sup>02, AOLP02, SG04, KSR<sup>+</sup>05], ermöglicht das hier vorgestellte System mit 1,4-Dioxan die Formierung von Mizellen mit PEO- oder PS-Kernen.

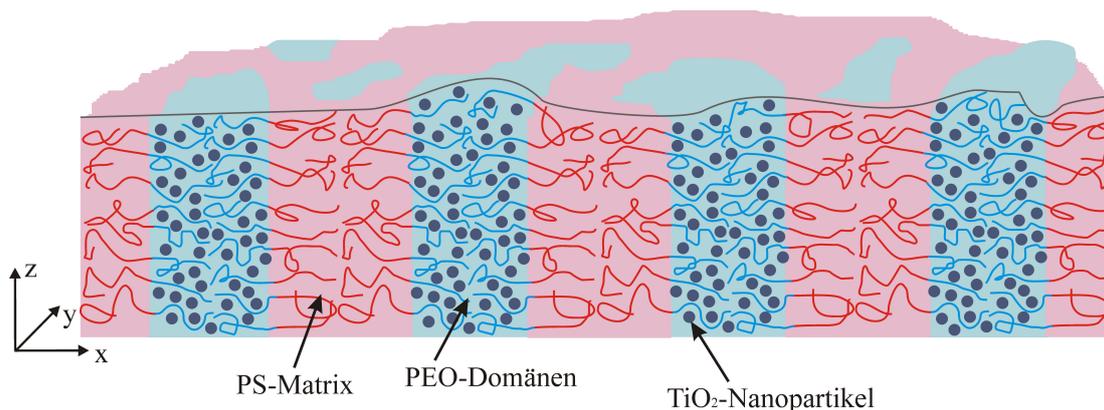
Die Ausbildung von Mizellen in Lösung in Abhängigkeit der verwendeten Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten (verschiedene Morphologien) als auch die Entwicklung der Aggregatgröße mit der Reaktionszeit wurden für das System PS-*b*-PEO/Sol-Gel ausführlich von Cheng [Che06] anhand von Dynamischer Lichtstreuung (DLS) untersucht. Die daraus extrahierten Werte und Verteilungen für die hydrodynamischen Radien  $r_H$  der Aggregate wurden im Anschluss mit den sich ergebenden Morphologien im Polymer-Nanokompositfilm korreliert. Prinzipiell lassen sich für alle Morphologien zwei hydrodynamische Ra-

dien extrahieren:  $r_{H,1}$  als die Größe der TiO<sub>2</sub>-Precursorteilchen und  $r_{H,2}$  als Größe der mizellaren Aggregate. Die Ergebnisse über die Entwicklung der Aggregatgröße mit der Reaktionszeit zeigen, dass die Größen  $r_{H,1}$  und  $r_{H,2}$  in der Lösung nach 3 h Reaktionszeit nahezu unverändert sind. Die weitere Analyse nach 5, 25 und 50 h zeigt eine zunehmende Veränderung der Größen sowie Verteilungen, woraus abzulesen ist, dass sich die vormals kleineren mizellaren Aggregate zu großen Mizellen verschmelzen. Experimentell wird dies auch durch eine Trübung der Polymer/Sol-Gel-Lösung beobachtet. Die Weiterverarbeitung einer solchen Lösung resultiert in einer Morphologie des Polymer-Nanokompositfilms mit Mikrostrukturen.

Eine Untersuchung mit eingeschränkten Gewichtsanteilen der Sol-Gel-Komponenten für das System (PEO)MA-*b*-PDMS-*b*-MA(PEO)/Sol-Gel wurde von Memesa [Mem08] durchgeführt. Aus den DLS-Messungen nach einer Stunde Reaktionszeit der Lösung unter Streuwinkeln von 30° bis 150° wurden zwei Zerfallprozesse identifiziert. Ein schneller Prozess mit einer konstanten Streuintensität ( $dI(q)/dq = 0$ ) ist dabei der Diffusion von einzelnen TiO<sub>2</sub>-Precursorteilchen ( $r_H = 2.3$  nm) zuzuordnen. Der langsame Prozess wird begründet durch die bevorzugte TiO<sub>2</sub>-Precursor-PEO-Wechselwirkung, die zur Formierung von Mizellen mit  $r_H = 110$  nm führt. Die zeitlich gemittelte Streuintensität  $I(q)$  zeigte eine Abhängigkeit vom Streuvektor  $q$  ( $dI(q)/dq \neq 0$ ). Abschließend durchgeführte DLS-Messungen zur zeitlichen Stabilität der kolloidalen Lösung nach 24 h Reaktionszeit zeigten ein identisches Verhalten [Mem08], womit zumindest diese kolloidale Lösung innerhalb 24 h stabiler als die obige PS-*b*-PEO-basierende zu sein scheint. Aus der wirkenden Reaktionszeit und damit beobachtbaren Veränderung der Aggregatgröße in Lösung ergibt sich ein nicht zu unterschätzender Freiheitsgrad während der Präparation.

### 5.1.2 Polymer-Nanokomposit-Filme

Im nächsten Schritt wird die Polymer/Sol-Gel-Lösung mittels Schleuderbeschichtung (siehe Kapitel 4.2.3) auf das entsprechende vorgereinigte Substrat aufgebracht. Es formt sich ein Polymer-Nanokompositfilm bestehend aus dem organischen Block-Copolymer-Templat und dem anorganischen TiO<sub>2</sub> in amorpher Phase. Ein oberflächennaher Ausschnitt der inneren Struktur eines Polymer-Nanokompositfilms ist in Abbildung 5.1 gezeigt. Die gewählte Darstellung suggeriert eine nahezu regelmäßige Anordnung der PEO-Domänen eingebettet in die PS-Matrix. Die TiO<sub>2</sub>-Nanopartikel wurden nur in die gebildeten Phasen aus den PEO-Domänen inkorporiert. In Betrachtung der Oberfläche zeigt sich jedoch, dass die mikroseparierten Phasen unterschiedliche Größen und Formen haben. Sofern bei der Polymer/Sol-Gel-Lösung makroskopisch noch von einer homogenen Verteilung der mizellaren Aggregate ausgegangen werden kann, so unterliegt die Anordnung der resultierenden Phasen im Polymer-Nanokompositfilm dem Einfluss der vorliegenden

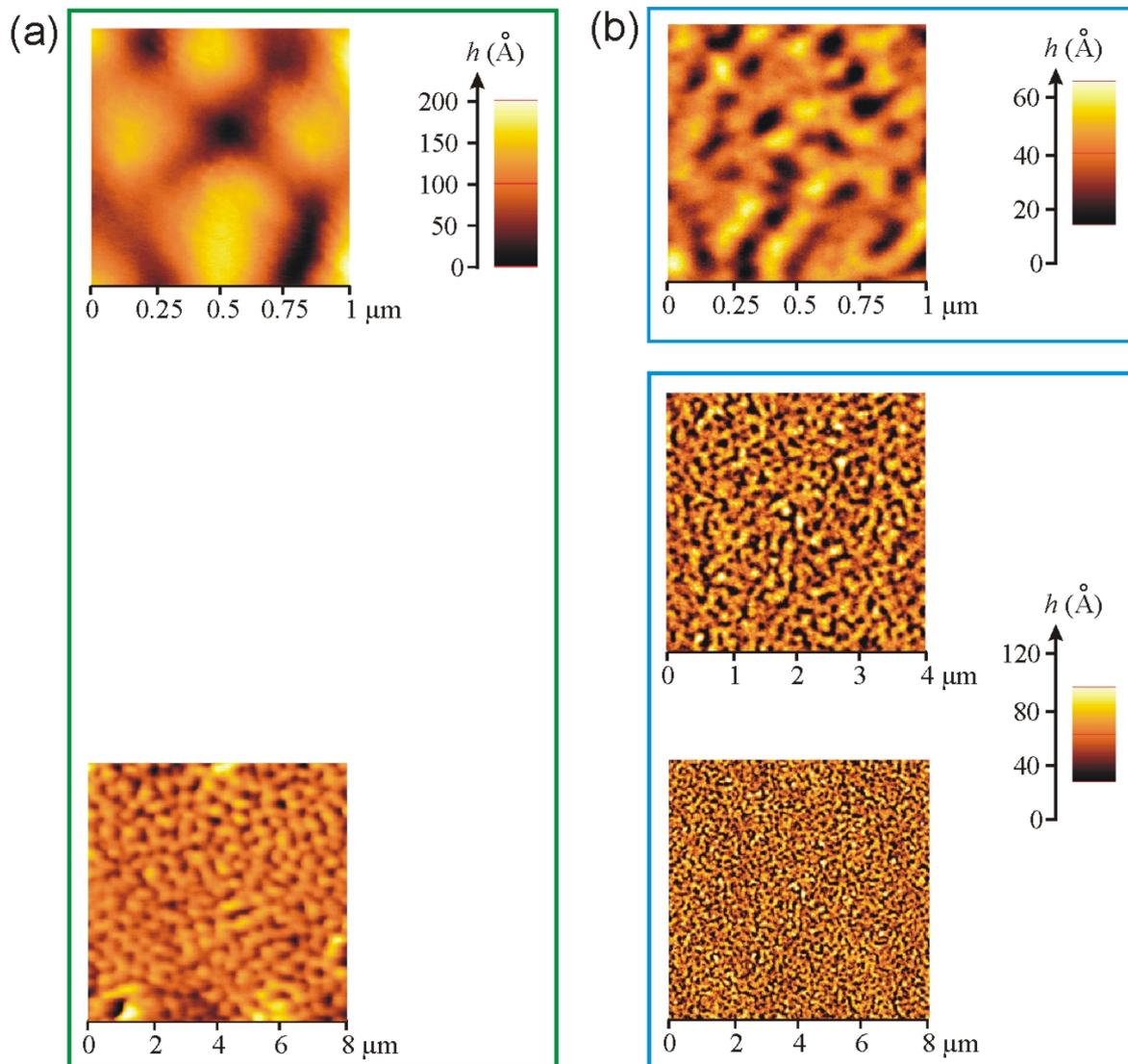


**Abbildung 5.1:** Schematische Darstellung der inneren Struktur für einen Ausschnitt des Polymer-Nanokompositfilms. Die PEO-Domänen innerhalb des dünnen Films inkorporieren die  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikel und sind eingebettet in die PS-Matrix als Majoritätskomponente des Diblock-Copolymers.

physikalischen Beschränkungen durch die Substratwand sowie die Grenzfläche zur umgebenden Luft (siehe Kapitel 2.2.1). Durch das Vorhandensein dieser oberen Grenzfläche besteht die Möglichkeit eines Anordnungsprozesses hervorgerufen durch die Verdampfung des enthaltenen Lösungsmittels. Weitere Details hierzu wurden bereits in Kapitel 2.2.1 erläutert.

Für die Anwendung von FESEM stellt die elektrisch isolierende Polymer-Nanokompositsschicht ein Hindernis dar, womit eine hochaufgelöste Abbildung der Oberfläche ohne zusätzliche Modifikationen der Oberfläche nicht möglich ist. Abbildung 5.2a zeigt die RKM-Topographiebilder in verschiedenen Rasterbereichen für einen relativ dicken Polymer-Nanokompositfilm auf einem Si-Substrat mit einer effektiven Filmdicke von  $d_{NK} = 160$  nm und einer Rauigkeit  $\sigma_{rms} = 2.6$  nm in dem Rasterbereich  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$ . Für die Herstellung der Lösung wurden folgende Gewichtsanteile des Lösungsmittels und der Sol-Gel-Komponenten gewählt:  $w_{1,4} = 0.992$ ,  $w_{TTIP} = 0.004$  und  $w_{HCl} = 0.004$ . Die Farbkodierung der Höhenskale ist so gewählt, dass die Topographie des Polymer-Nanokompositfilms ausreichend zur Geltung kommt. Aufgrund der Filmdicke entspricht der Höhenwert  $h = 0$  nm nicht der Substratoberfläche. Die Topographie ist im präsentierten Rasterbereich homogen und es können typische laterale Längen der oberflächlichen Strukturen von  $\Lambda_T = 300$  nm identifiziert werden.

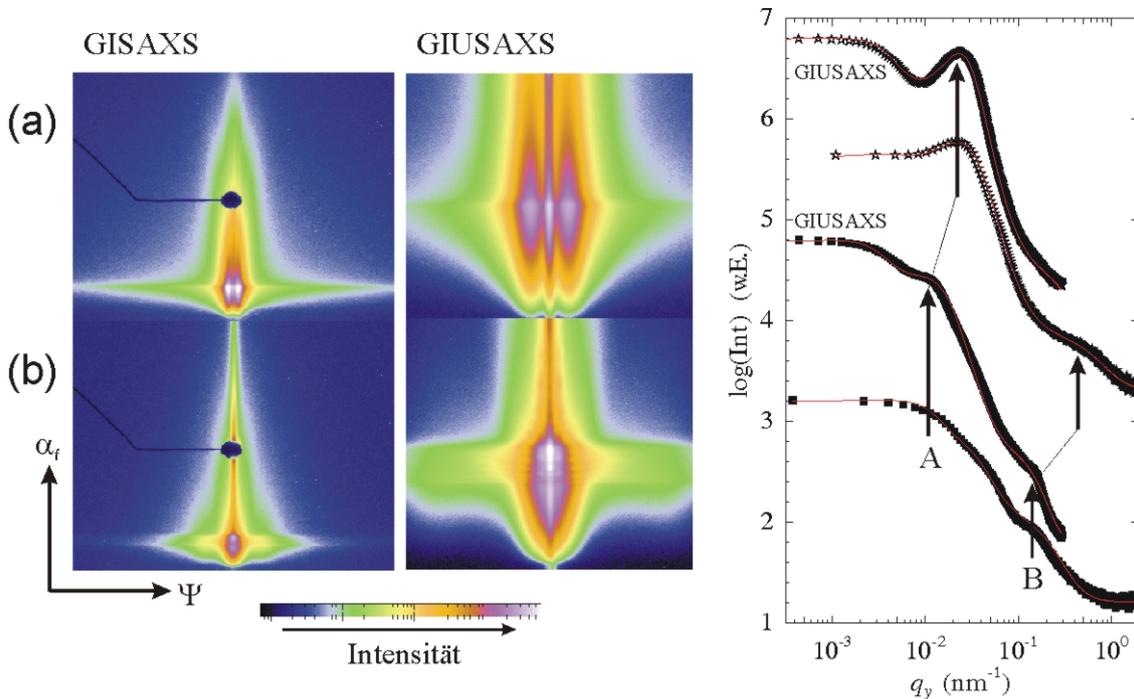
Um strukturelle Informationen aus dem Inneren des Polymer-Nanokompositfilms zu erhalten, wurden GISAXS- und GIUSAXS-Messungen durchgeführt. Abbildung 5.3b zeigt zunächst die 2D-Streubilder der Messungen des Polymer-Nanokompositfilms. Die Verteilung der gestreuten Intensität konzentriert sich um die vertikale Streuebene. Die Untersuchung mit GIUSAXS bei der geometrisch bedingt nur die Intensitätsbeiträge mit kleinen Streuvektoren Beachtung finden, offenbart eine Modulation der Intensität entlang der ver-



**Abbildung 5.2:** RKM-Topographiebilder in den Rasterbereichen  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ,  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  und  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  eines unkalzinierten Polymer-Nanokompositfilms (a) und des kristallinen TiO<sub>2</sub>-Films nach der Kalzinierung (b). Die eingezeichneten Rahmen zeigen die Zuordnung der jeweiligen Höhenskalen zu den Topographiebildern an. Die Strukturhöhen steigen mit zunehmender Helligkeit der Strukturen an.

tikalene Streuebene. Zur quantitativen Auswertung wurden GISAXS-Schnitte am kritischen Winkel von TiO<sub>2</sub> durchgeführt, die in Abbildung 5.3 dargestellt sind. Die durch die Streudaten erhaltenen Informationen des Polymer-Nanokompositfilms sind in Abhängigkeit der strukturellen Größenordnung entweder mit GISAXS oder GIUSAXS mit hoher Auflösung nachweisbar. Zur Extrahierung von charakteristischen lateralen Längen wurden die GI(U)SAXS-Schnitte über eine mathematische Beschreibung mittels einer Faltung aus analytischen Funktionen modelliert (siehe Kapitel 2.3.5 und Kapitel 2.3.5). Damit lassen

sich zwei char-



**Abbildung 5.3:** 2D-Streubilder der GISAXS- und GIUSAXS-Messungen des unkalzinierten Polymer-Nanokompositfilms (b) und des kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Films nach der Kalzinierung (a). Das spekuläre Maxima wurde mit einem kleinen Strahlbegrenzer blockiert. Außerdem sind die zugehörigen GISAXS- und GIUSAXS-Schnitte in Höhe des kritischen Winkels von  $\text{TiO}_2$  ( $\alpha_c = 0.25^\circ$ ) dargestellt. Die Schnitte sind zur Übersichtlichkeit entlang der Ordinate verschoben und zeigen jeweils Schnitte der GISAXS- als auch GIUSAXS-Messung. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Fits basierend auf der mathematischen Modellierung. Die zwei charakteristischen Längen sind mit A und B gekennzeichnet.

akteristische Längen extrahieren, die mit  $\Lambda_A$  und  $\Lambda_B$  bezeichnet werden, und es ergibt sich für die kleinere laterale Länge  $\Lambda_B = (85 \pm 5)$  nm. Die größere charakteristische laterale Länge  $\Lambda_A$  lässt sich genauer mit GIUSAXS nachweisen, und es ergibt sich  $\Lambda_A = (640 \pm 20)$  nm. In den RKM-Topographiebildern lässt sich die größere charakteristische Länge  $\Lambda_A$  eindeutig identifizieren. Aus dieser Beobachtung kann auch geschlossen werden, dass  $\Lambda_B$  der „unsichtbaren“ inneren Struktur des Polymer-Nanokompositfilms zuzuordnen ist.

Wie bereits erwähnt ist eine gut definierte Modulation der Intensität am Yoneda-Maxima zu beobachten [APS<sup>+</sup>08]. Zur Verdeutlichung sind in Abbildung 5.4 der Detektorschnitt bei  $q_y = 0$  sowie exzentrische Detektorschnitte an verschiedenen Positionen des horizontalen Streuvektors  $q_y$  dargestellt, woraus eine Modulation eindeutig hervorgeht. Da der Detektorschnitt Informationen entlang der Oberflächennormalen enthält, entspricht der beobachtete Effekt einer Korrelation zwischen den zwei Grenzflächen aus Si-Substrat/Pol-

polymer-Nanokompositfilm und TiO<sub>2</sub>/Luft [MGL<sup>+</sup>98, MS98b, KMBS99]. Für ein Probensystem, wie beispielsweise aus Polymer-Nanokompositfilm und Si-Substrat, mit unkorrelierten Grenzflächen streuen diese Grenzflächen unabhängig voneinander und die diffusen Streubeiträge der einzelnen Grenzflächen überlagern sich. Im vorliegenden Fall des Polymer-Nanokompositfilms ist die langreichweitige Rauigkeit bzw. Welligkeit der Grenzflächen teilweise oder vollständig korreliert und verursacht die Streuung mit partieller Kohärenz, der resonanten diffusen Streuung. Die in diesem Fall diffus gestreuten Wellen von verschiedenen Grenzflächen konzentrieren die Intensität in engen Bereichen und erscheinen als Modulationen der Intensität in den Detektorschnitten.

Aufgrund der Konformation der Polymerketten im Inneren des Polymer-Nanokompositfilms lassen sich nicht alle lateralen Strukturgrößen des Rauigkeitsspektrums des Substrates durch den Film replizieren. Ein Grad der Qualität für die Rauigkeitsreplikation ist die kritische Grenzlänge  $R_c$  (engl.: *cutoff length*).  $R_c$  ist definiert als die kleinste laterale Strukturgröße, die durch den Film wiedergegeben werden kann. Folglich wird vom Film jede laterale Strukturgröße  $R$  mit  $R > R_c$  weitergegeben. Die kritische Grenzlänge  $R_c$  wird aus dem Abfall der Modulationsintensität als Funktion des Streuvektors  $q_y$  ermittelt. Demnach wurden exzentrische Detektorschnitte aus dem zugehörigen 2D-Streubild ausgewählt und in Abbildung 5.4 für verschiedene Positionen  $q_y$  dargestellt. Es ist ein Abfall der Amplitude der Modulationen mit ansteigendem Streuvektor  $q_y$  beobachtbar. Die kritische Grenzlänge  $R_c$  wird nach [MGL<sup>+</sup>01] berechnet über

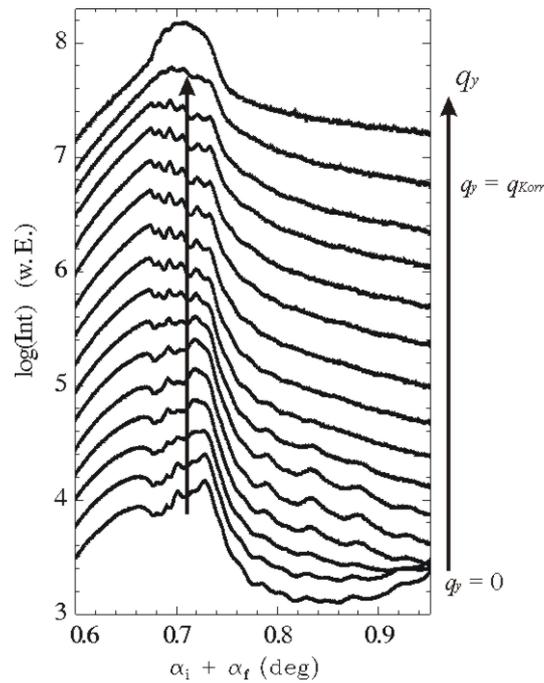
$$R_c = \frac{2\pi}{\Delta q_{Korr}} \quad (5.1)$$

mit  $\Delta q_{Korr}$  als laterale Propagationlänge (entlang  $q_y$ ) der Modulationen entstanden aus der Rauigkeitsreplikation oder Wellenleitereffekten im reziproken Raum der GISAXS-Daten.

Mit Gleichung 5.1 ergibt sich eine kritische laterale Grenzlänge für den vorliegenden Polymer-Nanokompositfilm von  $R_c = 133$  nm.

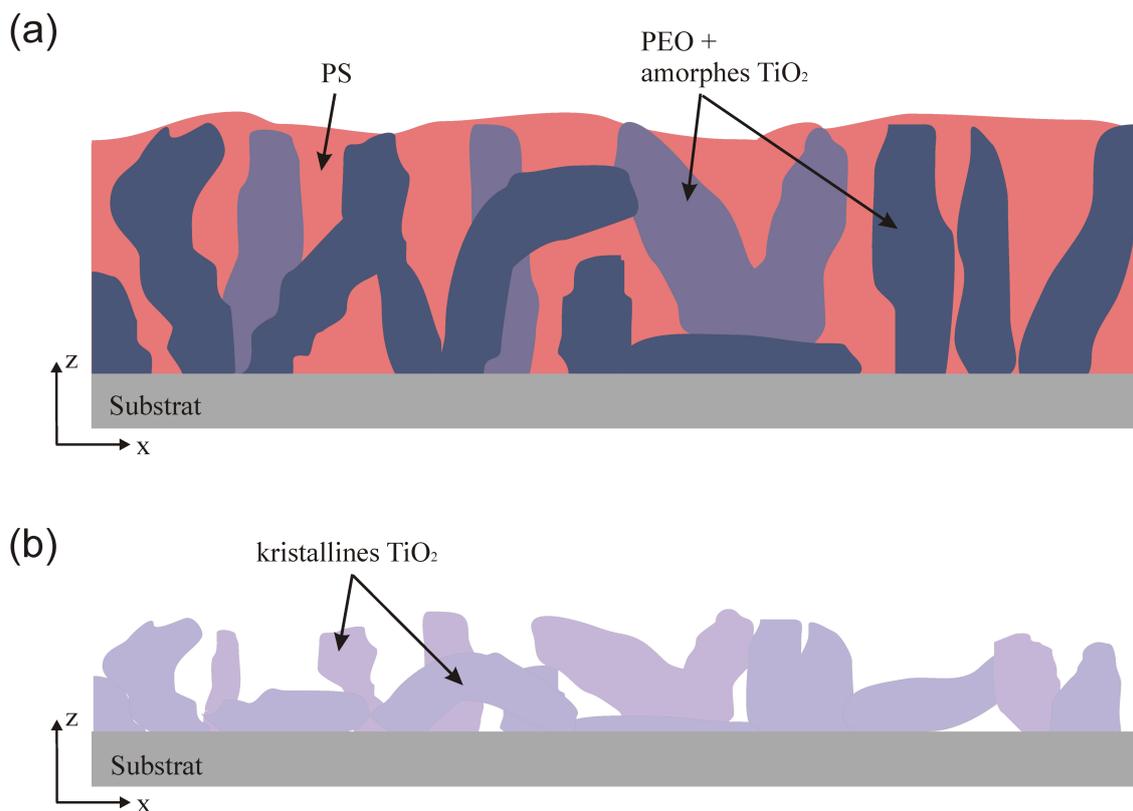
### 5.1.3 Kristalline TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen

Dünne kristalline TiO<sub>2</sub>-Filme werden durch die Kalzinierung (siehe Kapitel 4.2.4) des Polymer-Nanokompositfilms erhalten und stellen das technologisch relevante Material beispielsweise für die Photovoltaik dar. Der stattfindende Prozess der Kalzinierung ist schematisch in Abbildung 5.5 dargestellt. Abbildung 5.5a zeigt wiederum die innere Struktur des Polymer-Nanokompositfilms auf einem Substrat. Die Kalzinierung entfernt alle vorhandenen polymeren Phasen, zu denen die umgebende PS-Matrix als auch die PEO-Domänen gehören, wie in Abbildung 5.5b dargestellt. Desweiteren findet die Umwandlung des inkorporierten amorphen TiO<sub>2</sub> in die kristalline anatase Phase statt, die technologisch



**Abbildung 5.4:** Darstellung des Detektorschnitts bei  $q_y = 0$  sowie exzentrischen Detektorschnitten bei verschiedenen Positionen des horizontalen Streuvektors  $q_y$ . Die gestreute Intensität ist gegen den Streuwinkel  $\varphi = \alpha_i + \alpha_f$  aufgetragen. Für ein besseres Verständnis sind die Schnitte entlang der vertikalen Achse ohne Beibehaltung des Maßstabs verschoben. Die Modulation verschwindet mit ansteigendem  $q_y$ . Keine Modulation tritt mehr an der Position  $q_y = q_{Korr}$  auf. Der Wert für  $\Delta q_{Korr}$  ergibt direkt die laterale Grenzlänge  $R_c$  über Gleichung 5.1. Die Propagation der Modulation ist durch den Pfeil angedeutet.

von Relevanz ist. Das Wegfallen des strukturunterstützenden Templatpolymers führt zu einem Kollaps der  $\text{TiO}_2$ -Morphologie und durch den Materialverlust der inkorporierenden PEO-Domänen zu einem Schrumpfen der Morphologie. Der Kollaps ist je nach Art der Morphologie mehr oder weniger ausgeprägt [Che06]. Dem Mechanismus des Schrumpfens und somit einer Verkleinerung der  $\text{TiO}_2$ -Strukturen wirkt eine Struktur-Agglomeration entgegen, die durch das Schrumpf-induzierte Zusammenrücken der Strukturen begünstigt wird. Einen ersten Aufschluss des realen Verhaltens bei der Kalzinierung bieten die RKM-Topographiebilder in Abbildung 5.2b. Der Vergleich der Topographie vor und nach der Kalzinierung zeigt eine durch die Kalzinierung verursachte Reduktion der typischen lateralen Längen auf ungefähr  $1/3$  des Ausgangswertes. Qualitativ betrachtet bleibt die typische Topographie jedoch unverändert. Aus dem RKM-Topographiebild mit einem Rasterbereich von  $8 \times 8 \mu\text{m}^2$  lässt sich eine Rauigkeit von  $\sigma_{rms}^k = (1.7 \pm 0.1) \text{ nm}$  ermitteln. Zur Korrelation der charakteristischen Größen der Morphologie vor und nach der Kalzinierung wurden auch am kalzinierten  $\text{TiO}_2$ -Film GISAXS- und GIUSAXS-Messungen durchgeführt. Die aufgenommenen 2D-Streubilder sind in Abbildung 5.3a gezeigt. Ein Unterschied zu den Streubildern des Polymer-Nanokompositfilms ist eindeutig erkennbar, da



**Abbildung 5.5:** Schematische Darstellung der Morphologie des Polymer-Nanokompositfilms (a) vor der Kalzinierung mit Bereichen bestehend aus PEO und  $\text{TiO}_2$ -Nanopartikeln eingebettet in die PS-Matrix. (b) Nanostrukturierter, kristalliner  $\text{TiO}_2$ -Film nach der Kalzinierung und Entfernung der polymeren Phasen. Hervorzuheben ist der durch die Kalzinierung hervorgerufene Kollaps und das Schrumpfen der Strukturen.

der dünne Film aus nanostrukturiertem  $\text{TiO}_2$  eine breite Verteilung der Streuintensität aufweist und somit das Vorhandensein von lateral angeordneten Strukturen verifiziert. Im Fall des Polymer-Nanokompositfilms, obwohl dieser einen höheren Wert der Rauigkeit aufweist und somit diffuse Streuung begünstigt, wird durch die Zusammensetzung des Films diffuse Streuung an der Oberfläche unterdrückt. Das die kalzinierten Strukturen eine langreichweitige Ordnung aufweisen wird durch das Vorhandensein von Seitenmaxima zum klassischen Yoneda-Maximum im GIUSAXS-Streubild deutlich. Aus den zugehörigen GI(U)SAXS-Schnitten lassen sich in der Fortsetzung zum Polymer-Nanokompositfilm wiederum zwei charakteristische Längen identifizieren.  $\Lambda_B$  als die kleinere Länge von beiden wird aus der Modellierung extrahiert zu  $\Lambda_B = (40 \pm 5)$  nm und ist nur noch mit der GISAXS-Messung auflösbar. Die charakteristische laterale Länge  $\Lambda_A$  wurde aus dem signifikanten Maxima im 2D-Streubild der GIUSAXS-Messung zu  $\Lambda_A = (270 \pm 5)$  nm bestimmt. Die Abnahme der charakteristischen lateralen Längen mit der Kalzinierung ist auf die dabei stattfindenden Prozesse zurückzuführen. Durch die RKM-Topographiebilder

erfolgt die Zuordnung der charakteristischen lateralen Längen als Form- (B) und Struktur-faktoren (A) der hergestellten TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen.

Wie von Cheng [Che06] eindrucksvoll vorgestellt und in diesem Kapitel experimentell demonstriert, ermöglicht die Syntheseroute eine reproduzierbare Herstellung von ausgewählten Morphologien von kristallinen TiO<sub>2</sub>-Filmen. In den folgenden Kapiteln bildet diese Syntheseroute die Grundlage für die Entwicklung von neuartigen Ansätzen, die durch existierende Gegebenheiten motiviert sind und denen es lohnt nachzukommen. Zur strukturellen Charakterisierung der Syntheseergebnisse wird vor allem die Streumethode GISAXS herangezogen, die prädestiniert für die Untersuchung von dünnen, nanostrukturierten Filmen ist.

## Kapitel 6

# Prozessparameterabhängigkeit der Synthese von $\text{TiO}_2$ Filmen

Diese nun folgenden Untersuchungen komplementieren die von Cheng [Che06] bereits unternommenen Experimente zum Einfluss verschiedener Parameter auf die Morphologie und Kristallinität. Hierzu gehörten der Einflüsse der Copolymer-Konzentration, der Sol-Gel-Reaktionszeit, der Feuchtigkeit während der Herstellung sowie die Höhe der gewählten Kalzinierungstemperatur [Che06, CG06]. Vor allem der Aspekt der Copolymer-Konzentration stellt hierbei eine große Wichtigkeit dar, da hierdurch in Konsequenz die Filmdicke des Polymer-Nanokompositfilms und dem resultierenden kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Filme beeinflusst wird. Cheng [Che06] fand hierbei heraus, dass die Veränderung der Copolymer-Konzentration im Allgemeinen nur zu geringfügigen morphologischen Veränderungen führt.

Obwohl mit der steigenden Anzahl an gefundenen Parametern, die Realisierung einer reproduzierbaren Herstellung der dünnen nanostrukturierten Filme scheinbar unlösbar wird, ermöglicht eine genaue Kenntnis der entsprechenden Parameter jedoch ihre gezielte Hinzuziehung als weitere Freiheitsgrade zum Maßschneidern der Morphologie. Im Folgenden werden zwei weitere Aspekte bezüglich der Auswirkung auf die Morphologie und Kristallinität der nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Filme untersucht: der Einfluss der Verwendung deuterierten Lösungsmittels auf die Morphologie und der Heizrate aus den herrschenden Kalzinierungsbedingungen auf die Kristallinität.

### 6.1 Deuteriertes Lösungsmittel - Isotopeneffekt

Der Isotopeneffekt der  $\text{TiO}_2$ -Filme bezeichnet die Unterschiede in deren physikalische Eigenschaften, die davon herrühren, dass der Wasserstoff in der chemischen Struktur des zur Präparation verwendeten Lösungsmittels 1,4-Dioxan ( $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_6$ ) in Form des einen

oder des anderen Isotops vorliegt. In diesem konkreten Fall werden die Einflüsse auf die Morphologie der nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Filme durch die Verwendung von vollständig deuteriertem 1,4-Dioxan ( $\text{C}_4\text{D}_8\text{O}_6$ ) untersucht. Hierbei wurde jedes Wasserstoffatom mit einem Deuteriumatom substituiert. Es besteht weitläufig die Annahme, dass dadurch die chemischen Eigenschaften der Verbindungen erhalten bleiben und lediglich die physikalischen Eigenschaften einer Veränderung unterliegen. Diese Veränderung wird im Gegenzug gezielt zur Untersuchung der chemischen Verbindungen eingesetzt.

Die Deuterierung ist in der Polymerphysik die gebräuchlichste Methode zur Modifizierung von Polymeren, um beispielsweise mit Neutronenstreuexperimenten ihre innere Struktur aufzuklären [Pan06, MMM<sup>+</sup>09]. Hierbei wird die Eigenschaft genutzt, dass der Streuquerschnitt von Deuterium wesentlich größer als von Wasserstoff ist. Da sich der Neutronenstreukontrast zwischen Polymeren und verwendeten Lösungsmitteln kaum unterscheidet, wird durch die Verwendung von deuteriertem Lösungsmitteln beispielsweise der Nachweis der verbleibenden Lösungsmittelmenge in einem Polymerfilm erbracht [PKM<sup>+</sup>09b]. Weitere Anwendungen sind in der organischen Chemie, wo über teildeuterierte Moleküle Reaktionsmechanismen mit Infrarot-, NMR- und Massenspektroskopie untersucht werden.

Die Untersuchungen des Isotopeneffekts am vorliegenden System können nun von zwei verschiedenen Standpunkten motiviert werden. Einerseits besteht die Möglichkeit der Untersuchung der hergestellten Filme mit Neutronenstremethoden um beispielsweise den Lösungsmittelgehalt der Polymer-Nanokompositfilme zu ermitteln. Für die Bestimmung ist jedoch eine Korrelierung der Messungen mit beiden Isotopen notwendig, wobei hierfür die Bedingung herrscht, dass die Morphologie der Polymer-Nanokompositfilme unverändert bleibt und somit kein Isotopeneffekt existiert. Andererseits bedeutet die Existenz eines Isotopeneffekts das Vorhandensein eines weiteren Freiheitsgrades, der zum Maßschneidern der Morphologie hinzugezogen werden kann. Hierzu lässt sich neben anderen [Ber87, ESU05, GKB<sup>+</sup>93], die polymere Isotopeneffekte untersuchen, eine interessante Untersuchung von Bronstein *et al.* [BKC<sup>+</sup>06] finden, in der die Morphologie von einem anorganisch-organischen Hybridsystem mit PS-*b*-PEO-Mizellen untersucht wird. Folglich ein ähnliches System, wie das in dieser Arbeit vorliegende. Die Untersuchung der Verwendung von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  in Lösung ergibt, dass ein Isotopeneffekt vorliegt, der nicht nur die Größe der Mizellen, sondern auch die gesamte Morphologie der mizellaren Lösung beeinflusst. Desweiteren ergab sich, dass die mizellare Morphologie unabhängig von der Inkorporation von anorganischen Nanopartikeln in einer  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung ist, jedoch in einer  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung eine solche Abhängigkeit vorliegt. Wird nun angenommen, dass die hergestellte Lösung mit einer bestimmten mizellaren Morphologie über die Schleuderbeschichtung auf einen Polymer-Nanokompositfilm übertragen wird, so ist zu erwarten, dass

dieser auch unterschiedliche Morphologien aufweist.

### 6.1.1 Experiment

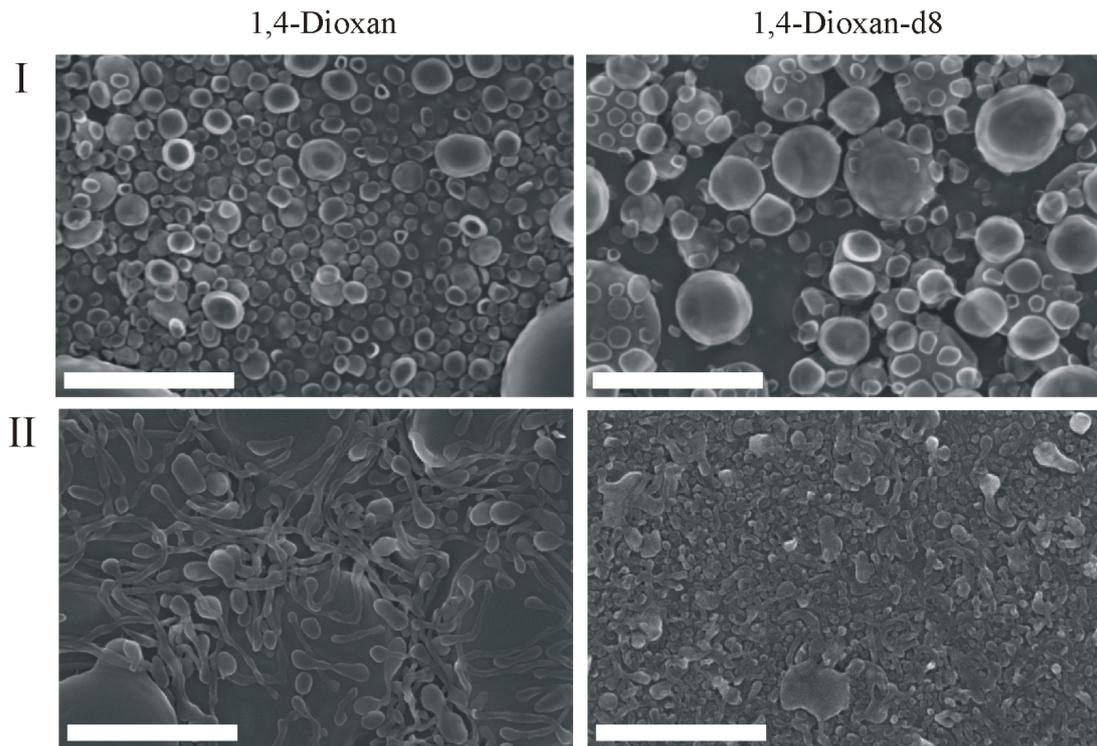
Die Herstellung der untersuchten nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Filme erfolgte nach der in Kapitel 4.2 erläuterten Probenpräparation. Die Grundlage bildet das Diblock-Copolymer PS-*b*-PEO, das mit einer Konzentration von  $c_{Poly} = 16.857$  mg/ml in Lösung vorlag. Für die Sol-Gel-Synthese wurden die Gewichtsanteile der Komponenten TTIP und HCl zum (protonierten) 1,4-Dioxan bzw. vollständig deuterierten 1,4-Dioxan (1,4-Dioxan-d8, 99 %, Deutero GmbH, Kastellaun), wie in Tabelle 6.1 angegeben, verwendet. Mit diesen Konzentrationen wurden zwei Probensätze angefertigt, wobei für die Polymer/Sol-Gel-Lösung des zweiten Probensatzes anstatt des protonierten 1,4-Dioxan das vollständig deuterierte 1,4-Dioxan benutzt wurde. Die präparierten Lösungen wurden mittels Schleuderbeschichtung unter Standardbedingungen (siehe Kapitel 4.2.3) auf Si-Substrate aufgebracht und anschließend kalziniert. Hierbei wurde besonders darauf geachtet, dass identische Präparationsbedingungen bei der Herstellung herrschen. Die sich ergebenden effektiven Filddicken der unkalzinierten Polymer-Nanokompositfilme, sowie der kalzinierten  $\text{TiO}_2$ -Filme wurden mittels optischer Interferenzmessungen zu den Werten, wie in Tabelle 6.1 angegeben, bestimmt .

Sol-Gel-Prozess	$w_{1,4}$	$w_{TTIP}$	$w_{HCl}$	$d_I, d_I^{d8}$ [nm]	$d_I^k, d_I^{k,d8}$ [nm]
I	0.912	0.044	0.044	165, 94	33, 37
II	0.94	0.029	0.031	143, 163	28, 35

**Tabelle 6.1:** Gewichtsanteile  $w$  von 1,4-Dioxan, TTIP und HCl verwendet für die Präparation der Polymer/Sol-Gel-Lösungen I und II, sowie die effektiven Filddicken der Polymer-Nanokompositfilme und kalzinierten  $\text{TiO}_2$ -Filme.

### 6.1.2 Ergebnisse und Diskussion

Die kalzinierten  $\text{TiO}_2$ -Filme wurden mit FESEM untersucht und die aufgenommenen Bilder der Probenoberflächen sind in Abbildung 6.1 gezeigt. Die kalzinierten Filme (I und II) aus der 1,4-Dioxan-Lösung weisen wie erwartet anhand ihrer gewählten Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten unterschiedliche Morphologien auf [Che06, CG06]. Morphologie I wird als Nanogranulat bzw. Nanokörnchen bezeichnet und Morphologie II hat vielmehr die Form von kurzen Nanodrähten und Nanodraht-Aggregaten. Unter Beibehaltung der Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten jedoch einer Verwendung von 1,4-Dioxan-d8



**Abbildung 6.1:** FESEM-Bilder in Draufsicht der kalzinierten  $\text{TiO}_2$ -Filme basierend auf den Polymer/Sol-Gel-Lösungen I und II mit 1,4-Dioxan und 1,4-Dioxan-d8. Der Maßstab in den beiden Bildern entspricht einer Länge von  $1 \mu\text{m}$ .

ergeben sich nunmehr ähnliche Morphologien, wie in Abbildung 6.1 zu sehen ist. Das Nanogranulat (I) ist immer noch als solches zu identifizieren, jedoch hat die Größe der einzelnen Nanokörnchen um das 2- bis 3-fache zugenommen. Die kurzen Nanodrähte und Nanodraht-Aggregate sind unter Verwendung des deuterierten Lösungsmittels signifikant kleiner geworden und die Morphologie entspricht nun eher Nanoaggregaten in verschiedenen Formen.

Obwohl die Grundlage unserer Ergebnisse der bereits kalzinierte  $\text{TiO}_2$ -Film ist, sind Rückschlüsse auf den Polymer-Nanokompositfilm und die mizellare Polymer/Sol-Gel-Lösung möglich. Aufgrund der hohen Reproduzierbarkeit des Kalzinierungsprozesses kann davon ausgegangen werden, dass bereits verschiedene Morphologien im Polymer-Nanokompositfilm vorliegen, die aus den Morphologien der mizellaren Polymer/Sol-Gel-Lösungen resultieren. Im Fall von morphologisch identischen mizellaren Polymer/Sol-Gel-Lösungen werden im Umkehrschluss identische  $\text{TiO}_2$ -Filme erwartet. Der mizellare Isotopeneffekt für pure polymere Systeme als auch Hybridsysteme ist in der wissenschaftlichen Literatur bestens dokumentiert [Ber87, ESU05, GKB<sup>+</sup>93, BKC<sup>+</sup>06]. Aus diesen geht hervor, dass für Block-Copolymere in wässriger Lösung größere Mizellen in  $\text{H}_2\text{O}$ -Lösung als in  $\text{D}_2\text{O}$ -Lösung beobachtet werden. Dieses Verhalten wird auf die stärkeren Wasserstoff-

brückenbindungen zwischen hydrophilen Blocksegmenten und dem D<sub>2</sub>O verglichen mit denen zwischen hydrophilen Blocksegmenten und H<sub>2</sub>O [GKR<sup>+</sup>99] zurückgeführt. Diese Wechselwirkung beeinflusst beides, die Mizellengröße als auch die Aggregation der Mizellen.

Damit gilt abschließend festzustellen, dass der Isotopeneffekt als gezieltes Mittel und somit weiterer Freiheitsgrad verwendet werden kann um eine gewünschte Morphologie der nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filme herzustellen.

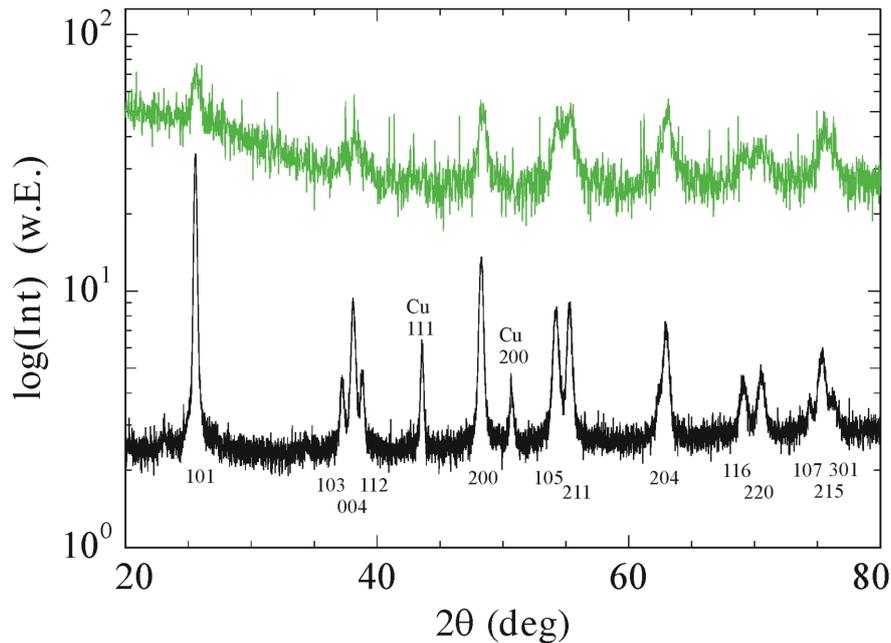
## 6.2 Kalzinierungsbedingungen

### 6.2.1 Kristallinität

#### XRD

Im Folgenden soll zunächst nachgewiesen werden, dass durch die Kalzinierung anatas kristallines TiO<sub>2</sub> hergestellt werden kann. Hierfür wurden zwei Proben hergestellt. Die präparierte Lösung wurde auf einen gereinigten Si-Wafer aufgetropft, bis dessen Oberfläche vollständig bedeckt war. Danach wurde die Lösung solange trocknen gelassen, bis ein fester Film zurückblieb. Die Proben wurden danach unter den Standardbedingungen (siehe Kapitel 4.2.4) kalziniert. Das so erhaltene Pulver wurde von dem Substrat entfernt und mit einem Pulverdiffraktometer gemessen.

Bei Probe I handelt es sich um pures TTIP, das nach dem Trocknen kalziniert wurde. Das zugehörige Diffraktogramm ist in Abbildung 6.2 (schwarze Kurve) gezeigt und weist alle bekannten Reflexe für rein anatases TiO<sub>2</sub> auf [JCP97]. Die zwei zusätzlichen, identifizierten Kupferreflexe stammen hingegen vom Halter, in dem sich das Pulver bei der Messungen befindet. Das kalzinierte, pure TTIP gibt jedoch keinen Aufschluss darüber, ob die Kalzinierung des TTIP inkorporiert in ein Block-Copolymer ein identisches Ergebnis ergibt. Die XRD-Messung benötigt größere Mengen an Material, um geeignete Diffraktogramme aufzunehmen. In der herkömmlichen Herstellung über die Schleuderbeschichtung der Polymer/Sol-Gel-Lösung und anschließender Kalzinierung zu einem kristallinen TiO<sub>2</sub>-Film (siehe Kapitel 4.2.4) steht jedoch nicht genügend Material zur Verfügung, um ein hochaufgelöstes Diffraktogramm zu messen. Aus diesem Grund behilft man sich mit einer anderen Methode und lässt die Polymer/Sol-Gel-Lösung einfach eintrocknen. Die Kalzinierung entfernt danach jegliche polymere Bestandteile und wandelt das inkorporierte amorphe TiO<sub>2</sub> in kristallines TiO<sub>2</sub> um. Für die Polymer/Sol-Gel-Lösung wurden folgende Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten verwendet:  $w_{1,4} = 0.652$ ,  $w_{HCl} = 0.025$  und  $w_{TTIP} = 0.323$  bei einer Polymerkonzentration des Diblock-Copolymers von  $c_{Poly} = 75.3$  g/l. Das aufgenommene Diffraktogramm ist auch in Abbildung 6.2 (grüne Kurve) dargestellt. Im Vergleich zum kalzinierten TTIP weist das Pulver, was viel eher



**Abbildung 6.2:** Pulver Diffraktogramme von kalziniertem TTIP (schwarze Kurve) und kalziniertem  $\text{TiO}_2$ -Film durch Lösungsgießen präpariert (grüne Kurve).

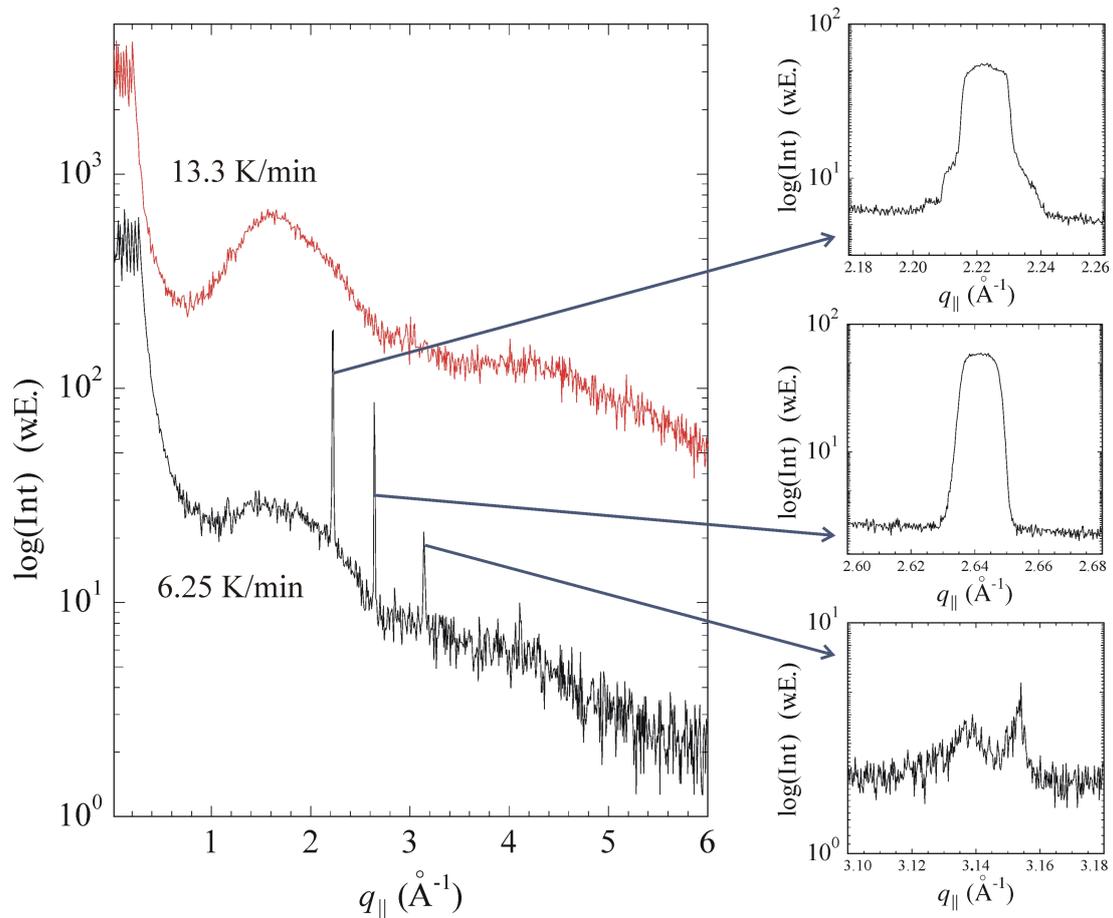
dem resultierenden Material nach der Kalzinierung eines Polymer-Nanokompositfilms entspricht, keine scharfen Reflexe auf. Jedoch befinden sich Intensitätsmaxima an den erkennbaren Stellen des klassischen anatase  $\text{TiO}_2$ -Diffraktogramms. Somit ist nachgewiesen, dass die Syntheseroutine  $\text{TiO}_2$ -Filme mit anatase kristallinem Polymorph ergibt. Als Gegenargument bei diesen Messungen lässt sich jedoch die technologische Relevanz eines solchen eingetrockneten Films entgegenbringen. Es ist zu erwarten, dass die Kalzinierung eines dünnen Polymer-Nanokompositfilms mit in eine Polymermatrix eingebetteten amorphen  $\text{TiO}_2$ -Partikeln anders abläuft.

## GIWAXS

Um eine fundierte Aussage über die Kristallinität in einem dünnen Film zu machen, ist eine andere Röntgenbeugungsmethode notwendig, die die Möglichkeit hat, mehr Information aus dem Inneren eines dünnen Films zu sammeln. Dies ist gegeben durch einen streifenden Einfall, womit der effektive Weg im Film maximiert wird sowie einem hochintensiven Röntgenstrahl [DSS<sup>+</sup>95, BN04]. Die hierfür angefertigten Proben basieren auf einer Polymer/Sol-Gel-Lösung aus dem Triblock-Copolymer mit folgenden Mengen:  $m_{Poly} = 40$  mg,  $m_{THF} = 3$  g,  $m_{Isop} = 1$  g,  $m_{HCl} = 0.04$  g und  $m_{TTIP} = 0.05$  g. Die Lösungen wurden mittels Schleuderbeschichtung auf Glas-Substrate aufgebracht. Anhand dieser Serie mit identischen Polymer-Nanokompositfilmen wurde der Einfluss der Heizra-

te bei der Kalzinierung untersucht. Abbildung 6.3 zeigt die gemessenen Beugungsreflexe in der Probenebene als Funktion des Streuvektors  $q_{\parallel}$  für dünne  $\text{TiO}_2$ -Filme nach einer Kalzinierung bei  $T_h = 450$  °C für eine Haltezeit von  $\tau_h = 4$  h [MWL<sup>+</sup>09]. Für einen Film wurde die Standard-Heizrate  $\Delta T_0 = 6.25$  K/min gewählt. Der andere Film wurde einer Heizrate  $\Delta T_1 = 13.3$  K/min ausgesetzt. Das Diffraktogramm des unter Standard-Bedingung kalzinierten Films weist drei signifikante Reflexe auf, wie in den hochauflösenden Reflex-Messungen gezeigt. Bei zwei Reflexen handelt es sich um Einzelreflexe bei  $q_{\parallel}^I = 2.223 \text{ \AA}^{-1}$  und  $q_{\parallel}^{II} = 2.642 \text{ \AA}^{-1}$  sowie einen relativ schwachen Doppelreflex zentriert um  $q_{\parallel}^{III} = 3.145 \text{ \AA}^{-1}$ . Zusätzlich wird im Bereich  $1.0 \text{ \AA}^{-1} \leq q_{\parallel} \leq 2.6 \text{ \AA}^{-1}$  ein breiter Intensitätsbuckel beobachtet, der indiziert, dass amorphes Material im Probensystem vorhanden ist, wobei es sich hierbei um das amorphe Glassubstrat handelt. Die obere Kurve ( $\Delta T_1 = 13.3$  K/min) weist keine signifikanten Reflexe auf, jedoch einen stärkeren amorphen Intensitätsbuckel. Diese resultiert wiederum vom Glas-Substrat. Der  $\text{TiO}_2$ -Film, der einer größeren Heizrate ausgesetzt war, weist somit keine Kristallinität auf. Da es sich um polykristallines Material handeln sollte, bei dem die Kristallite statistisch orientiert sind, sollten in jeder Raumrichtung Reflexe beobachtbar sein.

Im Vergleich mit den Pulver-Diffraktogrammen aufgenommen mit XRD, ergibt sich eine recht gute Übereinstimmung mit dem anatasen (101)-Reflex und dem GIWAXS-Reflex bei  $q_{\parallel}^I = 2.223 \text{ \AA}^{-1}$ . Die weiteren GIWAXS-Reflexe lassen sich weder anderen anatasen noch rutilen Reflexen zuordnen.



**Abbildung 6.3:** In der Probenebene aufgenommene GIWAXS Intensitätsprofile von nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Filmen nach einer Kalzinierung mit einer Haltetemperatur  $T_h = 450 \text{ }^\circ\text{C}$  für eine Haltedauer von  $\tau_h = 4 \text{ h}$ . Die Kalzinierung wurde mit zwei verschiedenen Heizraten von  $\Delta T_0 = 6.25 \text{ K/min}$  und  $\Delta T_1 = 13.3 \text{ K/min}$  durchgeführt. Die hochauflösten Messungen der entsprechenden Beugungsreflexe sind rechts dargestellt.

# Kapitel 7

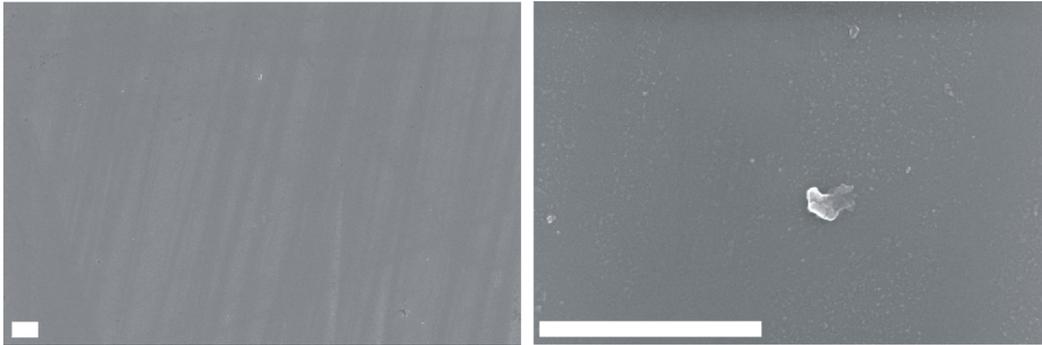
## Einfluss der Substrateigenschaften auf die Morphologie

### 7.1 Verwendung unterschiedlicher Substratmaterialien

In vorhergehenden Kapitel 6 wurde die Abhängigkeit einiger Prozessparameter der Synthese von nanostrukturierten kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Filmen erläutert, die Einflüsse auf die Morphologie sowie Kristallinität der  $\text{TiO}_2$ -Filme haben können. Im Folgenden soll nun ein weiterer, oft vernachlässigter Aspekt der Filmherstellung mit einer definierten Morphologie betrachtet werden.

Um eine Präparation der  $\text{TiO}_2$ -Filme so reproduzierbar wie möglich durchzuführen, wird meist auf Substrate aus Si-Wafern (siehe Kapitel 7) mit einer bestimmten einkristallinen Struktur zurückgegriffen. Der entscheidende Vorteil bei der Verwendung ist das Vorliegen des Ausgangsmaterials vom Hersteller in einem gut definierten Status. Meistens ist nur eine „Reinigung“ erforderlich, mit deren Wahl eine weitere oberflächliche Definition der Beschaffenheit geschehen kann. Unter diesen Aspekten sind Si-Wafer die erste, unbedenkliche Substratwahl. Eine FESEM-Draufsicht auf eine ungereinigte und glatte Si-Oberfläche mit unterschiedlichen Vergrößerungen ist in Abbildung 7.1 gezeigt. Die sichtbaren kleinen Strukturen und das größere Partikel zeigen oberflächliche Verunreinigungen und Rückstände. Das streifenartige Muster im linken Bild repräsentiert den zurückbleibenden Film von Schleifmitteln nach der Herstellung. All diese Substanzen lassen sich beispielsweise durch eine chemische Nassreinigung entfernen (siehe Kapitel 4.2.2).

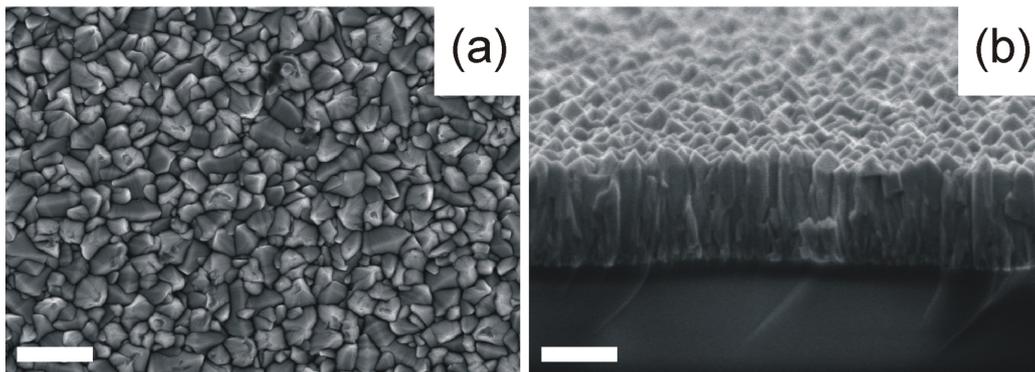
Im Hinblick auf die potenzielle Anwendung in der Photovoltaik und der Präparation von funktionalen Hybrid-Schichtsystemen muss jedoch auf andere Substratmaterialien zurückgegriffen werden, um einer bestimmten Funktion des Bauteils gerecht zu werden.



**Abbildung 7.1:** FESEM-Bilder in Draufsicht der typischen Oberfläche eines ungereinigten Si-Substrates. Der Maßstab in den beiden Bildern entspricht einer Länge von  $1 \mu\text{m}$ . Die sichtbaren Strukturen und das größere Partikel zeigen oberflächliche Verunreinigungen und Rückstände, die beispielsweise durch eine chemische Nassreinigung entfernt werden können.

Im funktionalen Aspekt der Photovoltaik muss der nanostrukturierte  $\text{TiO}_2$ -Film auf einer transparenten Elektrode aufgebracht sein, durch die das Sonnenlicht hindurchfallen kann. Diese Aufgabe kann von Si-Substraten offensichtlich nicht erfüllt werden. Das gebräuchliche, auch hier verwendete Substratmaterial ist FTO (siehe Kapitel 4.1.4), was eine besondere Oberflächenbeschaffenheit aufweist. Eine typische FTO-Oberfläche ist in Abbildung 7.2 gezeigt. Im Gegensatz zur Oberfläche des Si-Substrates weist die FTO-Oberfläche durch eine Anordnung von Kristalliten eine große Rauigkeit auf. Aufgrund der ausgeprägten Rauigkeit ist zu vermuten, dass das sich bildende Strömungsfeld der aufgetragenen viskosen Lösung während der Schleuderbeschichtung signifikant von dem auf dem Si-Substrat abweicht. Die Kristallitspitzen stellen für die strömende Flüssigkeit Hindernisse dar, was sich auf den bildenden Polymer-Nanokompositfilm im Ganzen auswirkt. Daraus resultieren möglicherweise unterschiedliche Morphologien, als die des Polymer-Nanokompositfilms auf der glatten Si-Oberfläche. Als weiterer Aspekt kommt hinzu, dass die Polarität zwischen Polymer/Sol-Gel-Lösung und FTO, Polymer/Sol-Gel-Lösung und Si aber auch Polymer/Sol-Gel-Lösung und Glas unterschiedlich ist. Dies beeinflusst zusätzlich die Ausbildung der Morphologie des Polymer-Nanokompositfilms. Damit ist festzustellen, dass unter identischen Präparationsbedingungen eine identische Überführung einer ausgewählten Morphologie des Polymer-Nanokompositfilms und nachfolgend des kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Films auf verschiedene Substrate unwahrscheinlich ist.

Zur genauen Überprüfung dieser These ist es nun nicht einfach möglich identische Lösungen herzustellen, die dann auf verschiedene Substrate zu geben und mittels Schleuderbeschichtung in Polymer-Nanokompositfilme zu überführen. Die Schwierigkeit bestünde darin, sofern Polymer/Sol-Gel-Lösung auch nur aus einer Herstellung verwendet würde, absolut identische Bedingungen für die unterschiedlichen Substrate während der Herstellung zu

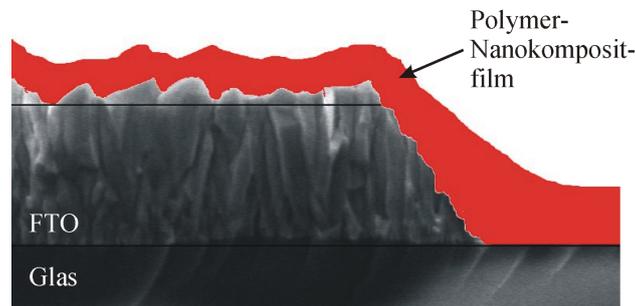


**Abbildung 7.2:** FESEM-Bilder der typischen Morphologie mit markanten Zinnoxid-Kristalliten der FTO-Schicht in der Draufsicht (a) und der Seitenansicht (b). Der Maßstab in den beiden Bildern entspricht einer Länge von 500 nm.

schaffen. Ist dies nicht gewährleistet, so können beobachtet Effekte keiner eindeutigen Ursache zugeordnet werden, da die Unsicherheit in den Herstellungsbedingungen präsent ist. Der nun im Folgenden präsentierte Untersuchungsansatz mit einer optimalen Minimierung der präparativen Unsicherheiten soll erläuterte These eindrucksvoll beweisen [MPA<sup>+</sup>07].

## 7.2 Kombinatorische Untersuchung eines FTO-Gradienten

In dieser Untersuchung werden die Strukturen eines Polymer-Nanokompositfilms auf dem FTO-beschichteten Glassubstrat durch eine kombinatorische Methode charakterisiert. Mit praktischem Hinblick auf die potenzielle Anwendung von TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen stellt dieser Präparationsschritt den ersten wichtigen Schritt zur Herstellung der Anode eines photovoltaischen Bauteils dar. Anstatt einer einfachen homogenen FTO-Schicht auf dem Glassubstrat wird ein Dickengradient zwischen der FTO-Schicht und der blanken Glasoberfläche untersucht. Hierfür wurde ein Teil der FTO-Schicht durch einen chemischen Nassätzprozess entfernt, was in einem keilförmigen Gradienten zwischen der intakten FTO-Schicht und der blanken Glasoberfläche resultiert. Abbildung 7.2b zeigt die charakteristische zylinderartige Morphologie der Zinnoxidkristalle an einer Position der intakten FTO-Schicht. Die sich damit ergebende Fragestellung beinhaltet den möglichen Einfluss der Dickenänderung dieser FTO-Schicht auf die Morphologie des Polymer-Nanokompositfilms. Zur Verdeutlichung der Schichtbedingungen ist in Abbildung 7.3 eine schematische Darstellung des Polymer-Nanokompositfilms auf dem keilförmigen FTO-Gradienten gezeigt.



**Abbildung 7.3:** Schematische Darstellung des keilförmigen FTO-Gradienten beschichtet mit einem Polymer-Nanokompositfilm.

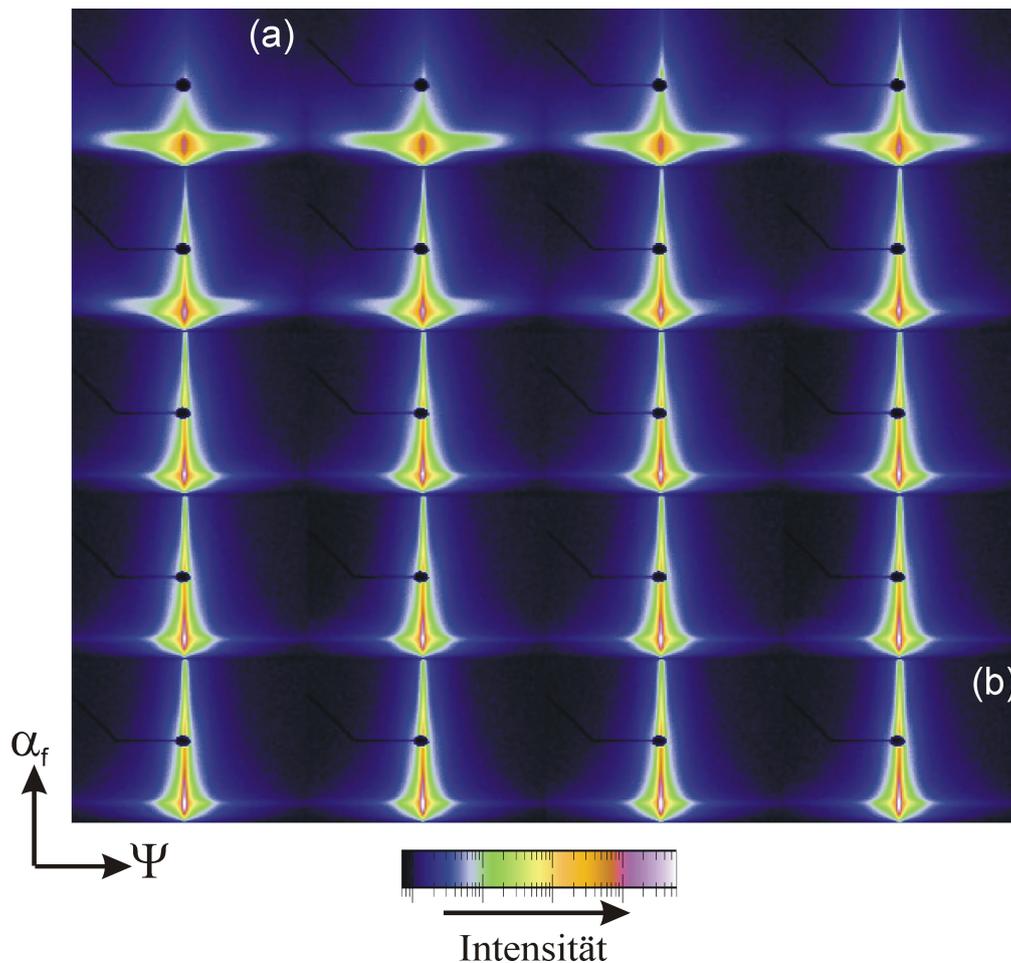
### 7.2.1 Experiment

Die Präparation der Probe erfolgte nach der in Kapitel 4.2 erläuterten Vorgehensweise. Für die Herstellung des Polymer-Nanokompositfilms wurde das Diblock-Copolymer PS-*b*-PEO verwendet. Die Lösung für die Schleuderbeschichtung wurde aus  $m_{1,4} = 4.0$  g 1,4-Dioxan,  $m_{HCl} = 0.0636$  g HCl und  $m_{TTIP} = 0.0462$  g TTIP mit  $m_{Poly} = 40.5$  mg PS-*b*-PEO hergestellt. Daraus ergaben sich die Gewichtsanteile der Komponenten zu  $w_{1,4} = 0.973$ ,  $w_{HCl} = 0.016$  und  $w_{TTIP} = 0.011$ . Nach dem Rühren der Lösung erfolgte die Schleuderbeschichtung des gereinigten Substrates mit dem FTO-Gradienten bei einer Raumtemperatur von  $T_R = 22$  °C unter einer relativen Luftfeuchte von  $f_{rel} = 30$  %. Die gewählten Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten, und die damit gewählte Störung der zylindrischen Morphologie des Diblock-Copolymers, resultiert in der Bildung von meanderartig angeordneten Nanofäden [Che06, CG06, MPA<sup>+</sup>07].

Die strukturelle Untersuchung des Polymer-Nanokompositfilms basiert auf der Kombination von GISAXS und dem moderaten Strahl mit einer Größe im Mikrometerbereich [MRB<sup>+</sup>03]. Diese geringen Strahlabmessungen bekommen in dieser Untersuchung eine essentielle Bedeutung. Der FTO-Gradient wurde für die Messung parallel zum einfallenden Röntgenstrahl ausgerichtet. Die geforderte Positionssensitivität wurde durch das Rastern des FTO-Gradienten erreicht. Hierfür wurde der betreffende Bereich von  $l = 1$  mm Länge in Schritten mit einer Weite von  $\Delta l = 50$   $\mu$ m gerastert. Folglich wurde der Polymer-Nanokompositfilm in Abhängigkeit der Veränderung der FTO-Dicke von  $d_{FTO} = 654$  nm bis zum blanken Glasmaterial des Substrates ( $d_{FTO} = 0$  nm) vollständig charakterisiert [MPA<sup>+</sup>07].

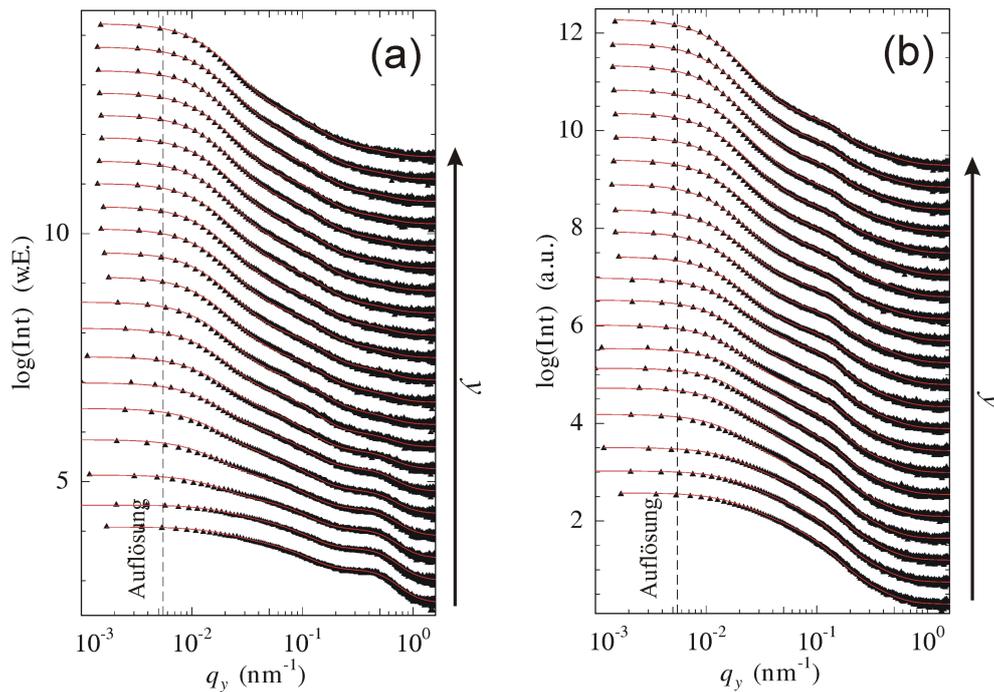
### 7.2.2 Ergebnisse

Abbildung 7.4 zeigt die 2D-Streubilder für 20 Positionen entlang des FTO-Gradienten [MRB<sup>+</sup>03]. Die Streubilder zeigen eine deutliche Veränderung der gestreuten Intensitätsverteilung entlang des Gradienten, was ein Indikator für mögliche Veränderungen der Morphologie sind. Bei der Betrachtung des Streubildes in Abbildung 7.4a, an der



**Abbildung 7.4:** Zusammenstellung der GISAXS 2D-Streubilder (Ausschnitte) von 20 Positionen entlang des FTO-Gradienten (von links nach rechts und oben nach unten): (a) auf der intakten FTO-Schicht mit grösster Dicke, (b) blanker Glasoberfläche. Für jedes 2D-Streubild sind der horizontale Streuwinkel  $\Psi$  entlang der  $x$ -Achse und der Ausfallswinkel  $\alpha_f$  entlang der  $y$ -Achse aufgetragen. Die Intensität ist auf logarithmischer Skala aufgetragen. Die Farbkodierung wird der Farbskala entnommen (blau/dunkel entspricht niedriger Streuintensität und purpur/weiß entspricht hoher Streuintensität).

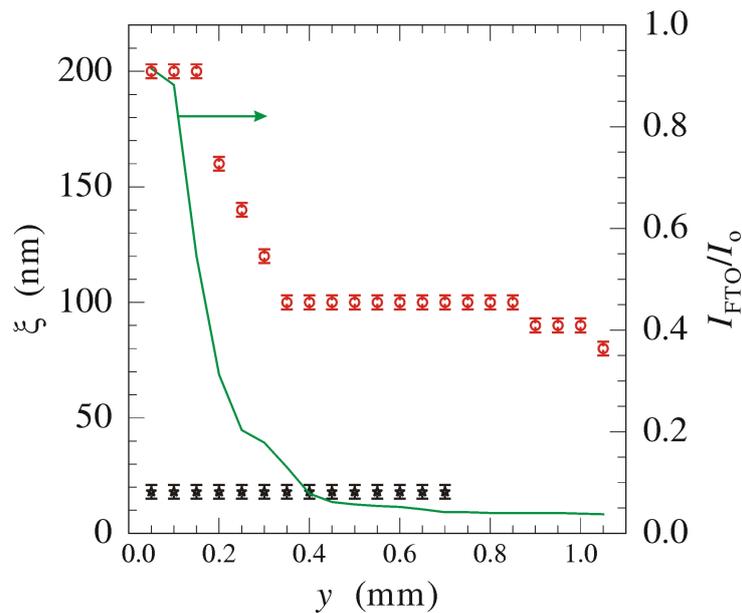
Gradientenposition mit grösster Dicke der FTO-Schicht, ist eine breite Verteilung der gestreuten Intensität zu beobachten. In Anbetracht der in Abbildung 7.2 gezeigten FTO-Oberfläche ist diese Verteilung jedoch zu erwarten, da FTO eine definierte Rauigkeit aufweist und somit eine starke diffuse Streuung verursacht. Desweiteren resultiert die



**Abbildung 7.5:** Doppelt-logarithmische Darstellung der GISAXS-Schnitte (Symbole) für (a) FTO und (b) PS aus den 2D-Streubildern. Die Streuintensität ist als Funktion der  $q_y$ -Komponente des Streuvektors dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den mathematischen Fits zur Ermittlung der charakteristischen lateralen Länge (entlang der Probenebene). Die Schnitte wurden zur Übersichtlichkeit entlang der Intensitätsachse verschoben (unten: FTO, oben: Glas). Die gestrichelte Linie repräsentiert die Auflösungsgrenze des GISAXS-Experiments.

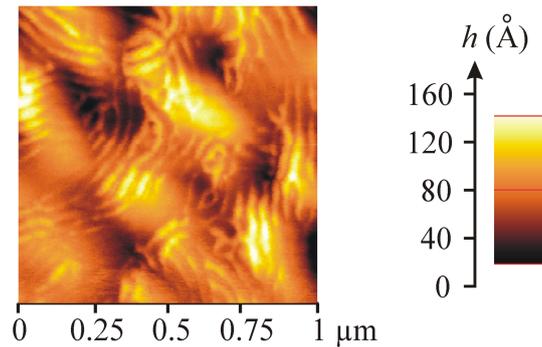
regelmäßige laterale Anordnung der Zinnoxidkristallite in einem definierten, um die vertikale Achse, symmetrischen Streubeitrag bei Streuwinkeln  $\pm\Psi$ . In Abbildung 7.4b ist das Streubild der Polymer-Nanokompositfilms auf der blanken Glasoberfläche gezeigt. Im Unterschied zu Abbildung 7.4a ist das Streubild qualitativ stark verändert, was mit der geringen „ungeordneten“ Rauigkeit der Glasoberfläche zu begründen ist. Dies führt zur engeren Verteilung der Streuintensität in horizontaler Richtung und zur Zunahme der Streuintensität in der Streuebene. Das bedeutet, die geringe Rauigkeit der Glasoberfläche reduziert die diffuse Streuung. Die aus dem Streubildern gezogenen Rückschlüsse sind aufgrund der offensichtlichen morphologischen Veränderung entlang des Gradienten möglich. Eine genaue Zuordnung der Merkmale der Streuintensitätsverteilung ist jedoch nur über eine quantitative Auswertung der Streudaten möglich.

Die zugehörigen GISAXS-Schnitte der 2D-Streubilder sind in Abbildung 7.5 dargestellt. Zur Charakterisierung der FTO-Struktur wurden die Schnitte am kritischen Winkel für FTO (siehe Tabelle 4.4) durchgeführt wie in Abbildung 7.5a gezeigt. Zur Untersuchung der Struktur des Polymer-Nanokompositfilms wurden Schnitte am kritischen Winkel von PS



**Abbildung 7.6:** Extrahierte charakteristische laterale Länge  $\xi$  der FTO-Schicht (schwarze Symbole) und des Polymer-Nanokompositfilms (rote Symbole) als Funktion der Position  $y$  entlang des Gradienten. Zum Vergleich ist die relative Änderung des FTO-Signals als  $I_{FTO}/I_0$  (durchgezogene Linie) überlagert, um den FTO-Gradienten zu zeigen.

durchgeführt, die in Abbildung 7.5b präsentiert sind. Charakteristische laterale Abstände  $\xi$  des FTO und des Polymer-Nanokompositfilms wurden jeweils mit einem Strukturfaktor modelliert [Mül03a]. Die sich aus der Modellierung ergebenden Fits sind zusätzlich in Abbildung 7.5 als durchgezogene Linien dargestellt. Die extrahierten charakteristischen lateralen Längen  $\xi$  sind als Funktion der Position entlang des FTO-Gradienten in Abbildung 7.6 im Diagramm dargestellt. Die FTO-Schicht weist eine charakteristische laterale Länge von  $\xi_{FTO} = 18$  nm auf, die unabhängig von der Position  $y$  ist. Dies wird dadurch erklärt, dass das chemische Nassätzen der FTO-Schicht gerichtet von oben passiert. Hierbei wird die Höhe der festehenden Zinnoxidkristallite als Funktion der Einwirkzeit reduziert bzw. gerichtet von oben Material abgetragen. Eine laterale Veränderung, wie beispielsweise Verschiebung der Kristallite oder Zerstörung der Morphologie ist nicht zu erwarten und wird durch diese Beobachtung verifiziert. Das Nichtvorhandensein des FTO an der Stelle der blanken Glasoberfläche ist mit einem Verschwinden der lateralen Länge  $\xi_{FTO}$  korreliert. Die wirkliche Form des FTO-Gradienten wird aus dem Verhältnis der Intensität des Strukturmaxima zur Primärintensität des Röntgenstrahls ermittelt. Wie in Abbildung 7.6 zu sehen ist, weist der FTO-Gradient am Anfang ( $y \rightarrow 0$ ) eine große Steigung auf, die durch die Bedingungen des Nassätzprozesses begründet sind. Das Verschwinden der Intensität kennzeichnet das Ende des Bereiches, auf dem sich FTO befindet. An dieser Stelle scheitert leider die Abbildung des FTO-Gradienten mit RKM, da



**Abbildung 7.7:** RKM-Topographiebild im Rasterbereich  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$  des Polymer-Nanokompositfilms auf der dicken FTO-Schicht. Die meanderartig angeordneten Nanofäden und die darunterliegende FTO-Struktur sind eindeutig zu verifizieren. Die Strukturhöhen steigen mit zunehmender Helligkeit der Strukturen an.

hiermit nur eine sehr lokalisierte Abbildung möglich ist. Die Morphologie der meanderartig angeordneten Nanofäden des Polymer-Nanokompositfilms besitzt eine charakteristische laterale Länge von  $\xi^{FTO} = 200 \text{ nm}$  auf der dicken FTO-Schicht, die den mittleren Abstand von benachbarten Nanofäden definiert. Dies kann mit dem in Abbildung 7.7 gezeigten RKM-Topographiebild der Morphologie des Polymer-Nanokompositfilms verifiziert werden. Dies zeigt eindrucksvoll die meanderartige Morphologie des Polymer-Nanokompositfilms. Durch das Anschmiegen des Polymer-Nanokompositfilms an die FTO-Oberfläche wird dessen charakteristische Struktur durch den Film nachgebildet und ist somit in dem RKM-Topographiebild sichtbar.

Entlang des Gradienten verändert sich die charakteristische laterale Länge und ist auf der blanken Glasoberfläche  $\xi^{Glas} = 90 \text{ nm}$ . Das Verhalten zwischen diesen beiden Grenzwerten wird durch den FTO-Gradienten bestimmt. Diese Abhängigkeit von der Substratoberfläche zeigt, dass der angewandte Sol-Gel-Prozess nicht nur sensitiv auf die Lösungsparameter, die die Position im ternären Phasendiagramm definieren [Che06, CG06], und die herrschenden Präparationsbedingungen (Temperatur und Feuchtigkeit) ist.

### 7.2.3 Diskussion und Zusammenfassung

Die resultierenden Strukturen des Polymer-Nanokompositfilms sind stark davon abhängig, welches Strömungsfeld während der Schleuderbeschichtung herrscht sowie vom wirkenden Grenzflächenpotenzial [Isr06]. Das Strömungsfeld auf der rauen FTO-Schicht unterscheidet sich signifikant vom Strömungsfeld auf der glatten Glasoberfläche [LRK99, TCB96, BBA<sup>+</sup>93]. FTO und Glas, sowie beide Blöcke (PS und PEO) unterscheiden sich in Polarität und Oberflächenenergie [OW69, KCG<sup>+</sup>99, BWM<sup>+</sup>98, HRRH98]. Folglich bilden sich unterschiedliche Morphologien des PS-*b*-PEO Diblock-Copolymers, das als Templat

während des Sol-Gel-Prozesses, in Abhängigkeit der FTO-Schichtdicke [MPA<sup>+</sup>07]. Der angewandte kombinatorische Methode ermöglicht eine Untersuchung einer Gradientenprobe, die einen kompletten Satz an Proben repräsentiert. Die Anzahl ist hierbei gegeben durch die Anzahl an gerasterten Positionen entlang des Gradienten. Der FTO-Schichtdickengradient ersetzt viele einzelne Proben mit unterschiedlichen FTO-Schichtdicken. Aufgrund der Präparation während eines einzelnen Präparationsschrittes, ermöglicht diese Methode alle Probleme, die aufgrund der Sensitivität von vielen gekoppelten Parametern in solch einer komplexen Sol-Gel-Synthese auftreten, zu überwinden. Folglich modifiziert die FTO-Schichtdicke „selbstständig“ den Abstand zwischen benachbarten Nanofäden, die innerhalb des Polymer-Nanokompositfilms existieren.

Da dieser Präparationsschritt auf der FTO-Schicht typischerweise den Beginn der Herstellung eines photovoltaischen Bauteils markiert, gilt es aus dem Resultat zu schlussfolgern, dass für eine reproduzierbare Herstellung identische Bedingungen hinsichtlich der FTO-Schicht herrschen sollten. Andererseits demonstriert das Resultat aber auch, dass über die Wahl der FTO-Schichtdicke das Maßschneidern der Strukturparameter des Polymer-Nanokompositfilms erfolgen kann. Zusätzlich kann die präsentierte kombinatorische Methode basierend auf Gradienten auch als mächtiges Werkzeug zur Strukturoptimierung eingesetzt werden.



# Kapitel 8

## Modifikation der Morphologie durch Zugabe von Homopolymer

Für eine kontrollierte Modifikation der Morphologie der  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen wurde die Zugabe von Homopolymeren untersucht. Für diese Untersuchung wurden dem als Templat verwendeten Block-Copolymer PS-*b*-PEO verschiedene Mengen des Homopolymers Polystyrol hinzugegeben und diese Homopolymer/Block-Copolymer-Mischungen mit der beschriebenen Sol-Gel-Synthese kombiniert. Die hergestellten Morphologien wurden in Abhängigkeit der Zugabemenge an Homopolymer vor und nach der Kalzinierung mit den strukturellen Charakterisierungsmethoden RKM, FESEM und GISAXS untersucht. Das beobachtete Verhalten wird im Folgenden im Rahmen des gezielten Quellens der Block-Copolymere mit Homopolymeren vor dem Hintergrund des allgemeinen Phasenverhaltens diskutiert [PSA<sup>+</sup>07].

### 8.1 Quellen des Diblock-Copolymers mit Polystyrol

Die Untersuchung der Synthese von nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$  Filmen wurde in Kapitel 5 detailliert beschrieben und illustriert das reiche Potenzial des Herstellungsprozesses von maßgeschneiderten Morphologien [Che06, CG06]. Im nächsten Schritt soll nun die Möglichkeit untersucht werden, diese Morphologien gezielt zu modifizieren [PSA<sup>+</sup>07]. Vom anwendungsbezogenen Aspekt in Hinblick auf ein photovoltaisches Bauteil wäre die Vorgehensweise so gewählt, dass vom funktionalen Schichtaufbau identische Bauteile präpariert werden, jedoch mit unterschiedlichen Morphologien des nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ . Anhand einer photoelektrischen Charakterisierung wird das Leistungsvermögen des jeweiligen Bauteils ermittelt und somit das am effizientesten arbeitende Bauteil ausgewählt. Diesem liegt nun die zugehörige Morphologie des nanostrukturiereten  $\text{TiO}_2$  zugrunde. Über die entwickelte Modifikationsroute besteht nun die Möglichkeit eine feinabgestimm-

te Morphologie herzustellen.

Der Ansatz dieser Modifikationsroute beinhaltet eine Zugabe von Homopolymer zum verwendeten Templatpolymer. Im ausgewählten System des Diblock-Copolymers PS-*b*-PEO besteht prinzipiell die Möglichkeit einer Zugabe von den Homopolymeren PS oder PEO. Da in der angewandten Syntheseroutine der PEO-Minoritätsblock des Templatpolymers den inkorporierenden Block der gekoppelten Sol-Gel-Synthese darstellt, resultiert eine Veränderung durch die effektive Vergrößerung des PEO-Domänenvolumens mit einer konstanten Menge an inkorporierten TiO<sub>2</sub>-Sol-Partikeln und unter dem Einfluss der konstanten Menge an selektivem Lösungsmittel (HCl) in einer Änderung der Wechselwirkungen mit den umgebenden PS-Domänen und folglich einer signifikanten Änderung der Größe und Form der Mizellen in der Lösung. Den entscheidenden Einfluss spielt hierbei die zur Verfügung gestellte konstante Menge an HCl zum vergrößerten Volumen der PEO-Domänen. Dies resultiert letztendlich nach der Schleuderbeschichtung dieser Lösung in einem Polymer-Nanokompositfilm mit veränderter Morphologie ausgehend von der Lösung ohne Zugabe von Homopolymer. Damit geschieht ein entscheidender Eingriff in die Morphologie-bildenden Mechanismen, womit eine Feineinstellung der Morphologie nicht möglich ist. Anhand dieser Überlegungen wurde eine Zugabe von PS-Homopolymer zur Modifikation der Morphologie eingesetzt. Aufgrund des geringen Molekulargewichts des ausgewählten PS (ungefähr 1/10 des PS-Blockes von PS-*b*-PEO) wird die Zugabe von PS als ein *Quellen* des PS-Blockes betrachtet. Im Allgemeinen verursacht das Quellen des Blockes A eines A-*b*-B Diblock-Copolymers nach Gleichung 2.31 eine Verschiebung des Volumenanteils und folglich eine Veränderung der Morphologie. In Verdeutlichung dieses Effektes an Abbildung 2.4 führt die Veränderung des Volumenanteils  $f_A$  durch das Quellen mit einer Erhöhung von  $N_A$  (siehe Gleichung 2.31) zu einem Sprung im Phasendiagramm, beispielsweise von hexagonal angeordneten Zylindern zu Lamellen. Werden jedoch nur kleine Mengen an PS-Homopolymer hinzugegeben, was  $f_A$  nur gering verschiebt und zu einem minimalen Quellen führt, ist es wahrscheinlich, dass die ursprüngliche Morphologie, wie beispielsweise hexagonal angeordnete Zylinder, erhalten bleibt und nur Veränderungen der Strukturgröße (Zylinderdurchmesser) zu beobachten sind.

Verschiedene Gruppen haben die Zugabe von Homopolymer als Parameter untersucht, die die Architektur von den sich bildenden Aggregaten beeinflusst [WTF91, KWT88, Mat95, OVL<sup>+</sup>05, WS94]. Unter ihnen auch die Gruppe um Eisenberg, die herausgefunden hat, dass die Zugabe von Homopolymeren zu Lösungen aus Diblock-Copolymeren Veränderungen in der Größe als auch der Morphologie der Aggregate hervorruft [CE03, SE04, ZE98].

Mit der vorliegenden Untersuchung soll nun ermittelt werden, ob dieses Quellverhalten auf die durch das Diblock-Copolymer hervorgerufene Morphologie des nanostrukturierten

TiO<sub>2</sub> übertragbar ist [PSA<sup>+</sup>07]. Für diesen Fall beginnt die potenzielle Präparationsroute mit der Festlegung der bevorzugten Morphologie über eine Auswahl der Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten, wie in Kapitel 5 präsentiert. Die Hinzugabe des PS-Homopolymers zum Quellen des PS-Blockes ermöglicht kleine Verschiebungen im Phasendiagramm und folglich die Feineinstellung der Morphologie.

### 8.1.1 Experiment

Die Herstellung der untersuchten Filme erfolgte nach der in Kapitel 4.2 erläuterten Probenpräparation. Für die Sol-Gel-Synthese wurden Gewichtsanteile der Komponenten TTIP und HCl von  $w_{TTIP} = 0.02$  bzw.  $w_{HCl} = 0.02$  auf 1,4-Dioxan mit einem Gewichtsanteil  $w_{1,4} = 0.96$  vom Gesamtgewicht verwendet. Die mittlere dynamische Viskosität der Lösung unmittelbar vor der Schleuderbeschichtung betrug  $\eta = (1.974 \pm 0.026)$  mPa bei einer Temperatur von  $T_R = 20$  °C. Bei der Schleuderbeschichtung im Stickstoffzelt herrschte eine Temperatur von  $T_Z = 25$  °C bei einer relativen Luftfeuchte von  $f_{rel} = 25$  %. Die gewählten Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten, und die damit gewählte Störung der zylindrischen Morphologie des Diblock-Copolymers, resultiert in der Bildung von Nanodrähten und Nanodraht-Aggregaten [CG06, PSA<sup>+</sup>07]. Für die Untersuchung wurden zwei identische Probensätze hergestellt, die Filme mit verschiedenen Gewichtsanteilen des PS-Homopolymers von  $w_{PS} = [0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5]$  umfassen. Die sich ergebende mittlere Filmdicke der unkalzinierten Polymer-Nanokompositfilme wurde mittels optischer Interferenzmessungen zu  $\bar{d} = (74 \pm 2)$  nm bestimmt [Fil06]. Der zweite Probensatz repräsentiert die identischen Ausgangsfilme in kalziniert Form.

### 8.1.2 Ergebnisse

Zuerst muss hervorgehoben werden, dass die *ungestörte* Morphologie als hexagonal angeordnete Zylinder des PEO in der PS-Matrix definiert wird [CG06]. Somit in Abwesenheit der Sol-Gel-Komponenten sowie des PS-Homopolymers. Der Ausgangspunkt der folgenden Betrachtung ist die präparierte Morphologie der Nanodrähte und Nanodraht-Aggregate, nur bestimmt durch die Wahl der Sol-Gel-Komponenten HCl und TTIP und in Abwesenheit von PS ( $w_{PS} = 0$ ). Mit diesem Experiment sollte die potentielle Modifikation der gewählten Morphologie als Funktion des zusätzlichen Homopolymers untersucht werden [PSA<sup>+</sup>07].

Die Auswahl der Gewichtsanteile des zusätzlichen PS-Homopolymers ermöglichte die Untersuchung von zwei aufeinanderfolgenden Modifikationsmöglichkeiten: die Modifikation der Strukturgrößen mit Beibehaltung der Ausgangsmorphologie (in diesem Fall die Nanodrähte und Nanodraht-Aggregate) sowie die Modifikation der Morphologie. Unter den ge-

gebenen Bedingungen mit Molekulargewicht der Polymere, festen Sol-Gel-Gewichtsanteilen und konstanten Präparationsbedingungen wird zwischen diesen beiden Modifikationsmöglichkeiten nur über die Zunahme des Gewichtsanteils  $w_{PS}$  des Homopolymers entschieden.

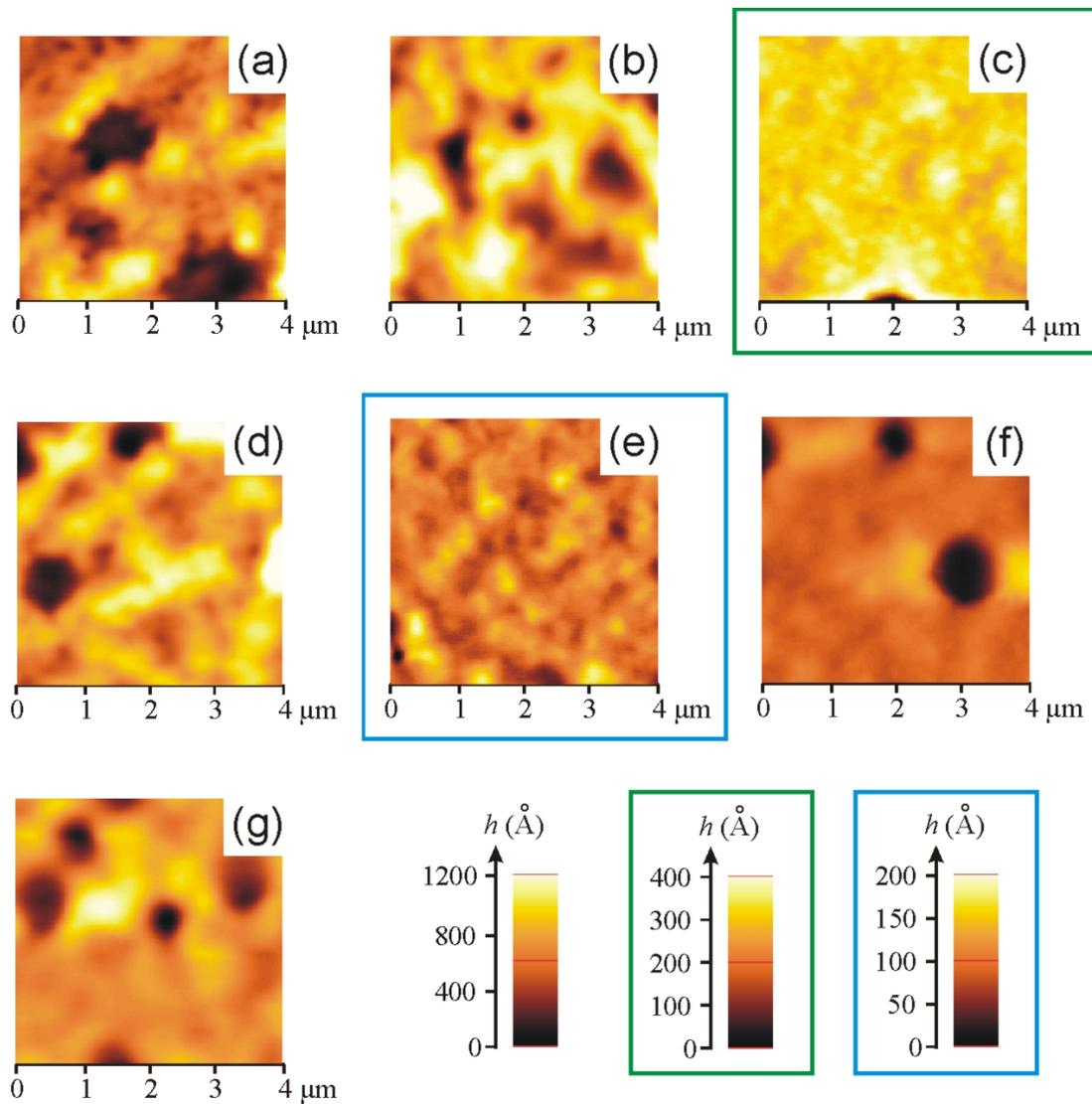
Zur Untersuchung jedes Präparationsschrittes und letztendlich zur Optimierung der Präparationsparameter war es das Hauptziel hochaufgelöste Strukturinformationen zu erhalten. Im folgenden Abschnitt werden zunächst die Beobachtungen des Polymer-Nanokompositfilms vor der Kalzinierung präsentiert. Der zweite Teil adressiert die Untersuchung der nach der Kalzinierung übrigbleibenden, kristallinen  $TiO_2$ -Nanostrukturen.

### **Vor der Kalzinierung**

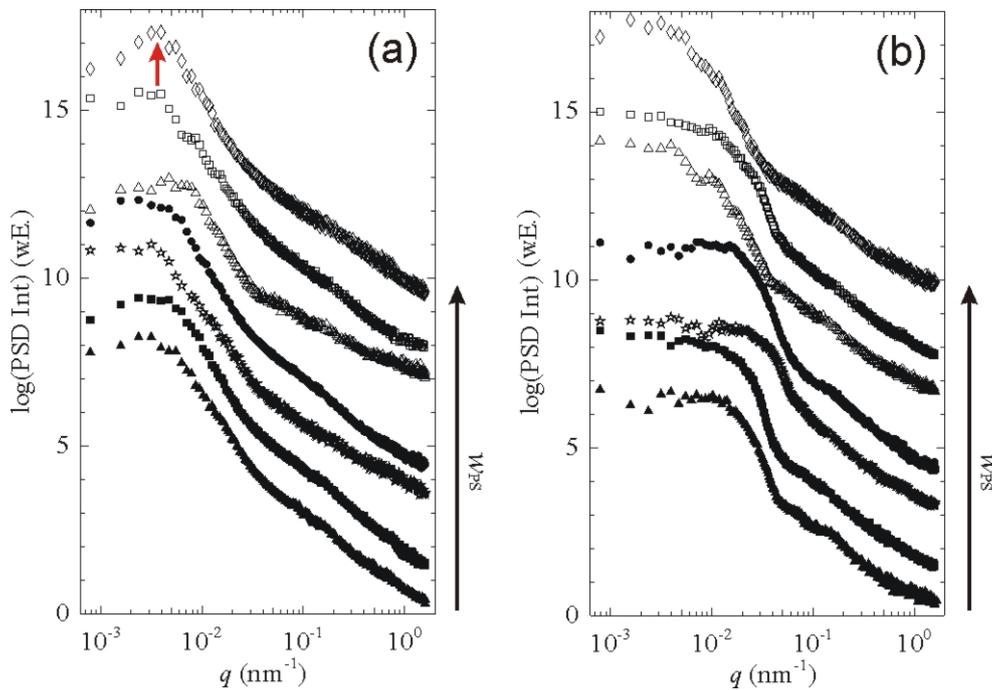
Der Polymer-Nanokompositfilm wurde zunächst mit RKM untersucht, um topographische Informationen der Oberfläche zu extrahieren. Die aufgenommenen Topographiebilder der unkalzinierten Polymer-Nanokompositfilme als Funktion des Gewichtsanteils  $w_{PS}$  des Homopolymers sind in Abbildung 8.1 gezeigt. Die Änderung der Strukturhöhen, und damit eine Änderung der Rauigkeiten der dünnen Filme, mit ansteigender PS-Konzentration ist eindeutig erkennbar. Darüber hinaus weist die Oberflächentopographie bei  $w_{PS} = 0.5$  ein anderes Aussehen auf, als bei Proben mit niedrigen Gewichtsanteilen  $w_{PS}$ . In Nichtbetrachtung der Löcher weisen die Oberflächenstrukturen keine ausgeprägte Ordnung oder Regelmäßigkeit im präsentierten Rasterbereich ( $4 \times 4 \mu m^2$ ) auf. Folglich befinden sich die erwarteten präparierten Nanostrukturen im Inneren der Polymermatrix.

Die statistische Strukturinformation der lateralen Längenskalen der Oberflächenstrukturen wird aus der zweidimensionalen Fouriertransformation der topographischen Daten erhalten [BP71, Rus94]. Diese Berechnung erfolgte für Topographiebilder mit Rasterbereichen von  $0.5 \times 0.5$ ,  $1 \times 1$ ,  $4 \times 4$  und  $8 \times 8 \mu m^2$ . Die sich daraus für jede unkalzinierte Probe ergebende Master-Kurve [GMS99] ist in Abbildung 8.2a gezeigt.  $w_{PS}$  nimmt von unten nach oben zu. Alle Spektren haben eine ähnliche Form. Wie von der qualitativen Bewertung der Topographiebilder in Abbildung 8.1 erwartet, verursacht die Existenz der Löcher in der Filmoberfläche mit einem definierten Abstand zum nächsten Nachbarn ein Maxima bei kleinem  $q$ . Bei  $w_{PS} = 0.5$  ist dieses Maxima aufgrund der hohen Lochdichte am ausgeprägtesten (siehe Pfeil). Die korrespondierende Länge im Realraum beträgt  $d_L = 1570$  nm. Bei kleineren  $w_{PS}$  liegt ein breiteres Maxima vor, was die reduzierte Anzahl an Löchern und weniger definierte Abstände zwischen benachbarten Löchern widerspiegelt. Die Abnahme der PSD-Intensität für die verschiedenen Proben ist mit der Rauigkeit der dünnen Filme korreliert.

Zur Untersuchung der inneren Struktur der Polymermatrix des dünnen Films wurde GISAXS verwendet. Die gemessenen 2D-Streubilder des unkalzinierten Probensatzes sind in



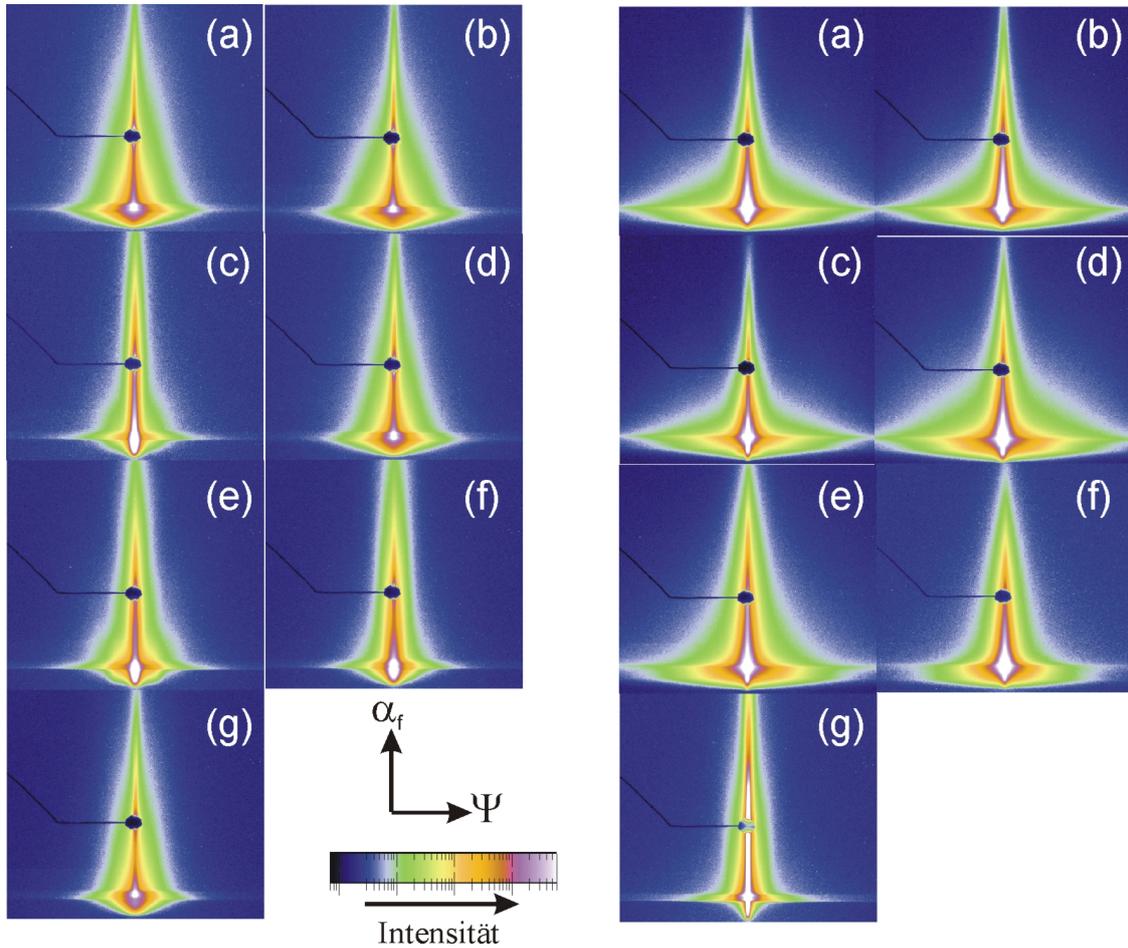
**Abbildung 8.1:** RKM-Topographiebilder im Rasterbereich  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  der unkalzinierten Polymer-Nanokompositfilme mit zunehmendem Gewichtsanteil  $w_{PS}$  des PS-Homopolymers: (a) - 0, (b) - 0.01, (c) - 0.03, (d) - 0.05, (e) - 0.1, (f) - 0.3 und (g) - 0.5. Die Strukturhöhen steigen mit zunehmender Helligkeit der Strukturen an. Die farbigen Umrandungen kennzeichnen die Zugehörigkeit der Skalensysteme zu den RKM-Topographiebildern.



**Abbildung 8.2:** Doppelt-logarithmische Darstellung der Master-Kurven (PSD) für Proben mit zunehmendem Gewichtsanteil  $w_{PS}$  des PS-Homopolymers ( $w_{PS} = [0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5]$ ) vor (a) und nach (b) der Kalzinierung. Zur Verdeutlichung sind die Masterkurven entlang der PSD-Intensitätsachse ( $y$ -Achse) verschoben.

Abbildung 8.3a gezeigt. Aus den 2D-Streubildern ist erkennbar, dass sich die gestreute Intensität als Funktion des Gewichtsanteils  $w_{PS}$  ändert. Die qualitative Auswertung ergibt zunächst, dass keine geteilten Yoneda-Maxima oder Seitenmaxima bei konstantem Ausfallswinkel und bei horizontalen Streuwinkeln  $+\Psi/-\Psi$  vorliegen. Diese Abwesenheit korrespondiert mit der Tatsache, dass keine hochgeordneten Strukturen einer bestimmten Größe im Film vorliegen und stimmt mit dem Vorliegen der Nanodrähte und Nanodraht-Aggregate überein. Für  $w_{PS} < 0.5$  zeigen die 2D-Streubilder eine ähnliche Intensitätsverteilung ohne markante Merkmale, lediglich eine Verbreiterung der Intensitätsverteilung ist zu beobachten. Diese geringen Intensitätsänderungen als Funktion von  $w_{PS}$  resultieren aus einer nur geringen Modifikation der Morphologie, wie beispielsweise eine Änderung der Strukturgrößen. Im Gegensatz dazu tritt für  $w_{PS} = 0.5$  das Yoneda-Maxima verändert in Erscheinung, was die Schlußfolgerung zulässt, dass sich die Morphologie in einem größeren Maß ändert.

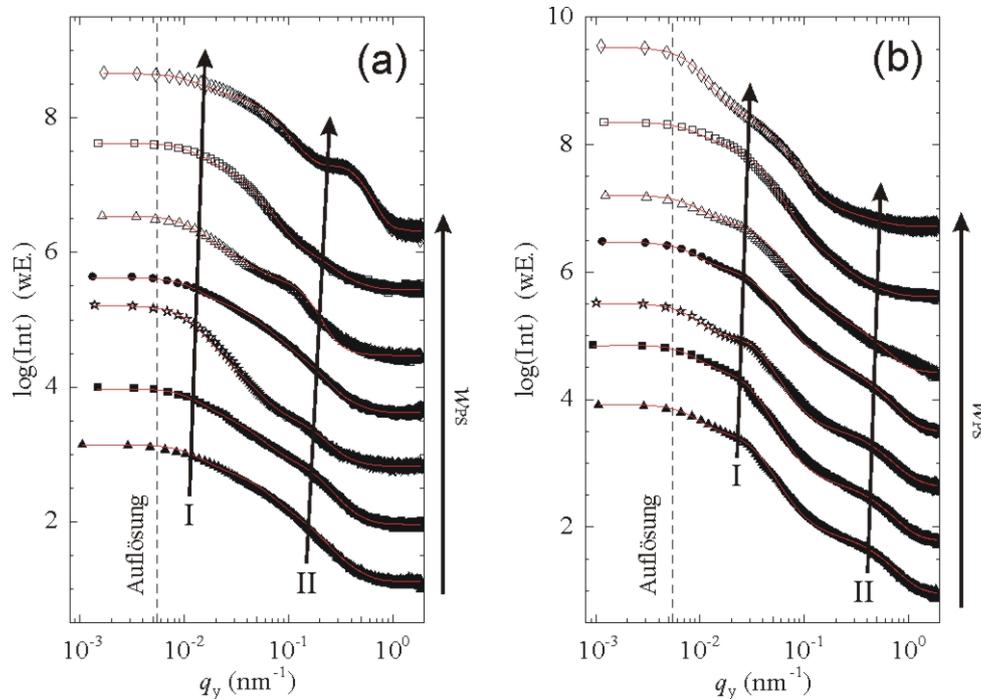
Für die quantitative Auswertung der Streudaten wurden GISAXS-Schnitte bei einem Ausfallswinkel  $\alpha_f = \alpha_c(\text{TiO}_2) = 0.25^\circ$  (siehe Tabelle 4.4) durchgeführt, aus denen die laterale Strukturinformation erhalten wurde. Abbildung 8.4a zeigt die GISAXS-Schnitte als Funk-



**Abbildung 8.3:** Zusammenstellung der GISAXS 2D-Streubilder (Ausschnitte) in Abhängigkeit von  $w_{PS}$  des PS-Homopolymers: (a) - 0, (b) - 0.01, (c) - 0.03, (d) - 0.05, (e) - 0.1, (f) - 0.3 und (g) - 0.5, für die unkalzinierten (links) und kalzinierten (rechts) Proben. Für jedes 2D-Streubild sind der horizontale Streuwinkel  $\Psi$  entlang der  $x$ -Achse und der Ausfallwinkel  $\alpha_f$  entlang der  $y$ -Achse aufgetragen. Die Intensität ist auf logarithmischer Skala aufgetragen. Die Farbkodierung wird der Farbskala entnommen (blau/dunkel entspricht niedriger Streuintensität und purpur/weiß entspricht hoher Streuintensität).

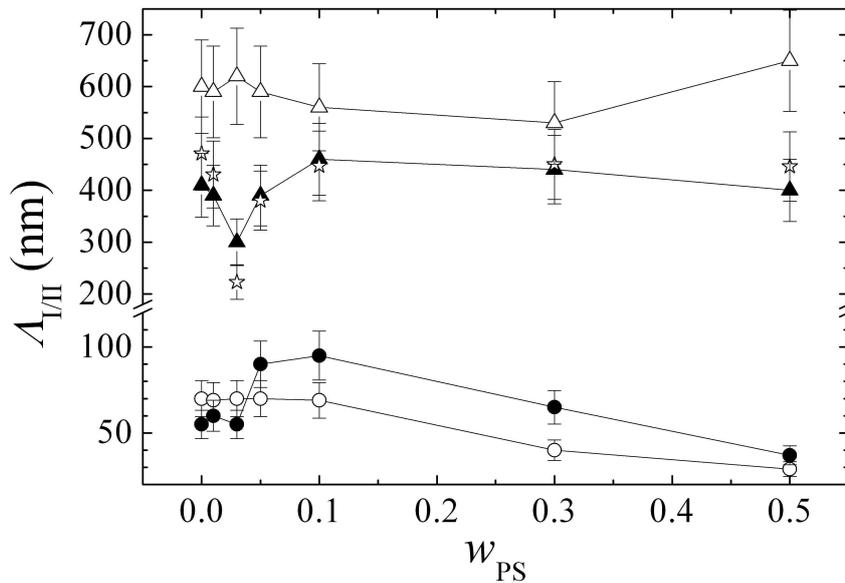
tion von  $w_{PS}$ , wobei die Intensität als Funktion der  $q_y$ -Komponente des Streuvektors dargestellt ist. Die plateauartige Form der Schnitte weist auf das Vorhandensein von Strukturen mit gering ausgeprägter Ordnung hin. Dies stimmt notwendigerweise mit dem Ergebnis der quantitativen Beurteilung der gestreuten Intensitätsverteilung hervorragend überein. Unter Berücksichtigung der Form- und Struktur Faktoren sowie der Auflösungsfunktion werden wiederum durch die mathematische Modellierung der Schnitte die dominanten lateralen Längen extrahiert. Die resultierenden Fits sind in Abbildung 8.4a als durchgezogene Linien, die die gemessenen Streudaten überlagern, dargestellt. Die präsentierte Modellierung betrachtet die zwei charakteristischen lateralen Längen bezeichnet mit I und

II. Länge I bezeichnet den mittleren Strukturabstand und Länge II die mittlere Strukturgröße. Die eingezeichneten Pfeile zeigen grob die mittlere Verschiebung der Maximapositionen der Form- und Strukturfaktoren mit ansteigendem  $w_{PS}$ .



**Abbildung 8.4:** Doppelt-logarithmische Darstellung der GISAXS-Schnitte (Symbole) für  $\text{TiO}_2$  aus den 2D-Streubildern. Die Streuintensität ist als Funktion der  $q_y$ -Komponente des Streuvektors dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den mathematischen Fits zur Ermittlung der charakteristischen lateralen Länge (entlang der Probenebene). Die Schnitte wurden zur Übersichtlichkeit entlang der Intensitätsachse verschoben. Von unten nach oben nimmt  $w_{PS}$  zu, wie für die unkalzinierten (a) und kalzinierten (b) Filme angedeutet. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Auflösungsgrenze des GISAXS-Experiments. Die zwei extrahierten Strukturen werden mit I und II bezeichnet. Die Pfeile zeigen schematisch die Strukturverschiebung mit sich veränderndem  $w_{PS}$ .

Die ermittelten Strukturgrößen sind in Abbildung 8.5 zusammengefasst, in der die charakteristischen lateralen Längen als Funktion des Gewichtsanteils  $w_{PS}$  des Homopolymers dargestellt sind. Für die unkalzinierten Proben bleibt die größere charakteristische Länge  $\Lambda_I$ , die als Abstand zwischen den  $\text{TiO}_2$ -Objekten, den Nanodraht-Aggregaten, identifiziert wurden, innerhalb des Fehlers unverändert. Nur der Wert für  $\Lambda_I$  bei  $w_{PS} = 0.5$  weicht gering zu größeren Abständen hin ab. Dies ist begründet durch die ansteigende Anzahl an Löchern, was zur Separation der Objekte und damit zum Anstieg der Abstände führt. Dies wurde bereits mit RKM verifiziert. Im Gegensatz dazu nimmt die charakteristische Länge  $\Lambda_{II}$ , die der Größe der Nanodraht-Aggregate entspricht, mit zunehmendem  $w_{PS}$  zu. Folglich ist das beobachtete Verhalten konsistent mit einem Quellen der PS-Matrix,



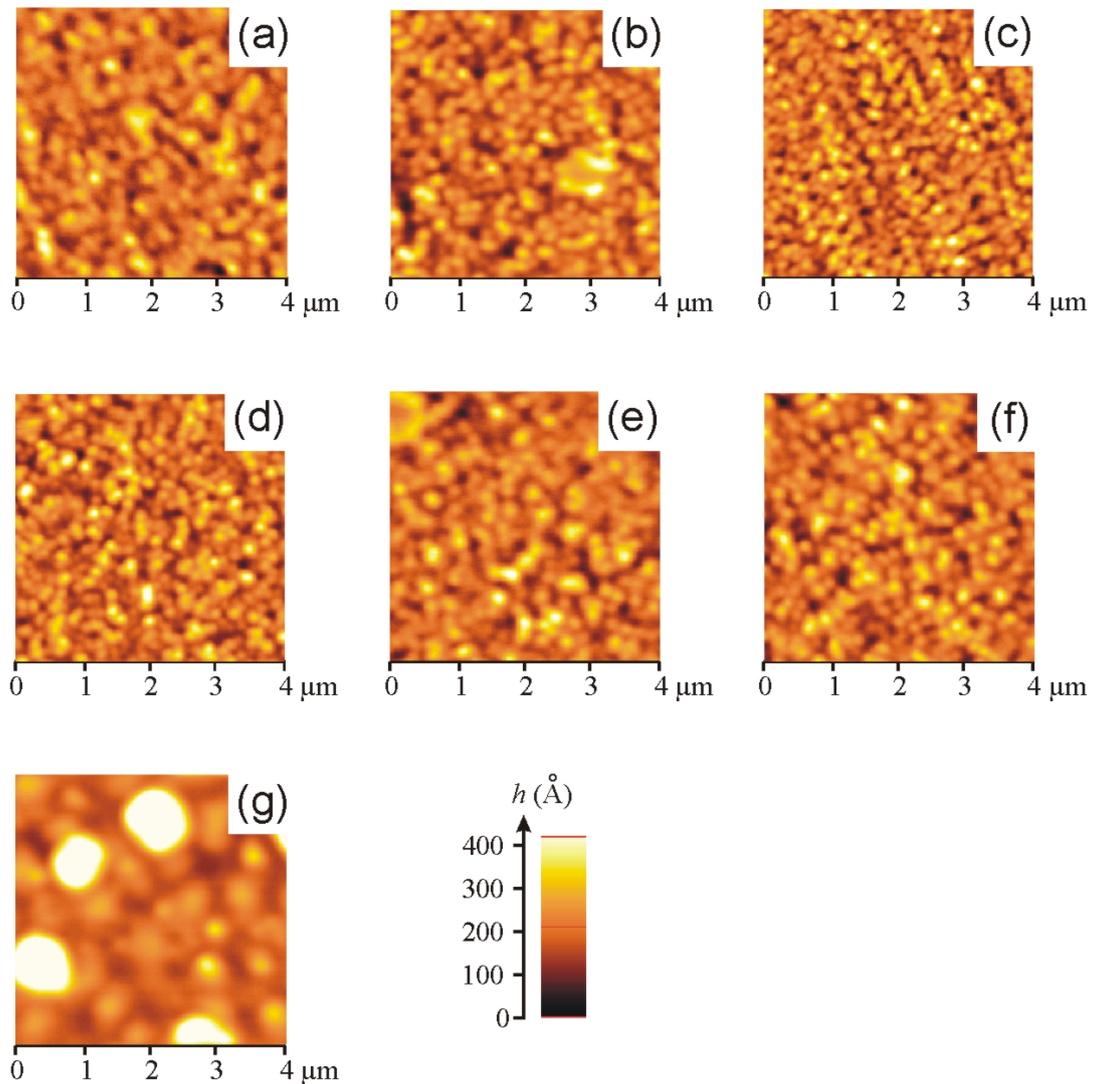
**Abbildung 8.5:** Charakteristische laterale Längen  $\Lambda_I$  (Dreiecke) und  $\Lambda_{II}$  (Kreise) der Strukturen I und II aus Abbildung 8.4. Die Längen sind als Funktion des Homopolymer-Gesichtsanteils  $w_{PS}$  der unkalzierten (offene Symbole) und kalzierten Proben (ausgefüllte Symbole) dargestellt. Zum Vergleich ist die charakteristische Länge  $\Lambda_I$ , ermittelt aus den PSD-Master-Kurven der kalzierten Proben, auch im Diagramm aufgetragen (Sterne). Die durchgezogenen Linien dienen als Interpretationshilfen.

was in einer geringen Zunahme der Strukturgröße, jedoch Strukturen in gleichbleibendem Abstand entspricht.

Durch das Zusammenfügen der topographischen oder externen RKM-Strukturinformationen und den internen Strukturinformationen, gegeben durch GISAXS, wird die Reproduktion der internen lateralen Strukturen durch die Oberflächentopographie der umgebenden PS-Matrix verifiziert. Die Resultate des unkalzierten Polymer-Nanokompositfilme sind der erste Beweis für die erfolgreiche Modifikation der Morphologie über die Quellprozedur.

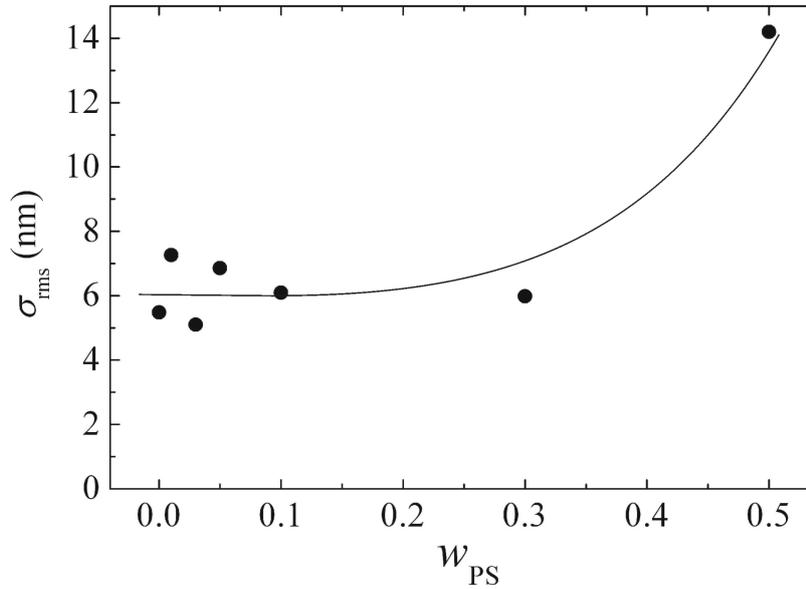
### Nach der Kalzinierung

Durch die Kalzinierung wurden die Polymer-Nanokompositfilme in die technologisch relevantere, anatase kristalline Phase der Morphologie aus Nanodrähten und Nanodraht-Aggregaten überführt. In Abbildung 8.6 sind die RKM-Topographiebilder der kalzierten Proben gezeigt. Der direkte Vergleich der dünnen Filme vor und nach der Kalzinierung illustriert die angewandte Kalzinierung, die die Polymermatrix vollständig entfernt. Dies resultiert in einem erkennbaren Schrumpfen der Nanodrähte und Nanodraht-Aggregate. Mit ansteigendem Gewichtsanteil  $w_{PS}$  wird ein identisches Verhalten der kalzierten wie bei den unkalzierten Proben beobachtet. Für  $w_{PS} = 0.5$  wird die vermutete signifikante



**Abbildung 8.6:** RKM-Topographiebilder im Rasterbereich  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  der kalzinierten Filme mit zunehmendem Gewichtsanteil  $w_{PS}$  des PS-Homopolymers: (a) - 0, (b) - 0.01, (c) - 0.03, (d) - 0.05, (e) - 0.1, (f) - 0.3 und (g) - 0.5. Die Strukturhöhen  $h$  steigen mit zunehmender Helligkeit der Strukturen an.

Veränderung der Morphologie bei den kalzinierten Proben eindeutig verifiziert. Statistische Strukturinformationen senkrecht zur Probenoberfläche sind durch die *rms*-Rauigkeit gegeben (ermittelt aus den Topographiebildern mit Rasterbereich  $4 \mu\text{m} \times 4 \mu\text{m}$ ). In Abbildung 8.7 ist die *rms*-Rauigkeit als Funktion des Gewichtsanteil  $w_{PS}$  aufgetragen. Der Wert der *rms*-Rauigkeit fluktuiert ungefähr  $\pm 1$  nm um den Wert der mittleren *rms*-Rauigkeit von  $\sigma_{rms} = 6.2$  nm für geringe Gewichtsanteile  $w_{PS} < 0.1$ . Bei größeren Gewichtsanteilen mit  $w_{PS} > 0.3$  steigt  $\sigma_{rms}$  an. Der anfängliche, gering fluktuierende Wert für  $\sigma_{rms}$  kann dadurch erklärt werden, dass die Zugabe von geringen Mengen an zusätzlichem



**Abbildung 8.7:** Die *rms*-Rauigkeit  $\sigma_{rms}$  der nanostrukturierten  $TiO_2$ -Filme auf Silizium-Wafern, nach der Kalzinierung ermittelt aus den RKM-Topographiebildern, im Rasterbereich  $4 \times 4 \mu m^2$ , ist als Funktion des PS-Homopolymer-Gewichtsanteils  $w_{PS}$  gezeigt. Die durchgezogene Linie dient als Interpretationshilfe. Die Größe der Datenpunkte entspricht dem Fehler der *rms*-Rauigkeit.

PS-Homopolymer nur eine geringe Veränderung der Strukturgrößen der Nanodrähte und Nanodraht-Aggregate bewirkt. Allerdings verursacht die Zugabe von größeren Mengen an zusätzlichem PS-Homopolymer eine wirkliche Veränderung der Morphologie der  $TiO_2$ -Nanostrukturen und folglich eine signifikante Änderung der *rms*-Rauigkeit.

Wiederum werden die statistischen lateralen Strukturinformationen der kalzinierten Proben aus den PSD-Master-Kurven (abgebildet in Abbildung 8.2b) ermittelt. Die erkennbare Verschiebung der PSD-Spektren in Richtung größerer  $q$ -Werte im Vergleich zu den PSD-Spektren in Abbildung 8.2a resultiert hauptsächlich aus der Kalzinierung und der damit verbundenen Entfernung der umgebenden Polymermatrix, was wiederum die vormals inneren und kleineren  $TiO_2$ -Strukturen des Films offenlegt. Ihr Anordnungsprozess mit der Kalzinierung involviert einen adhesiven Kontakt und Fusionsprozess, welche stark von der lokalen  $TiO_2$ -Konzentration und der Rate des Fusionsprozesses abhängig sind.

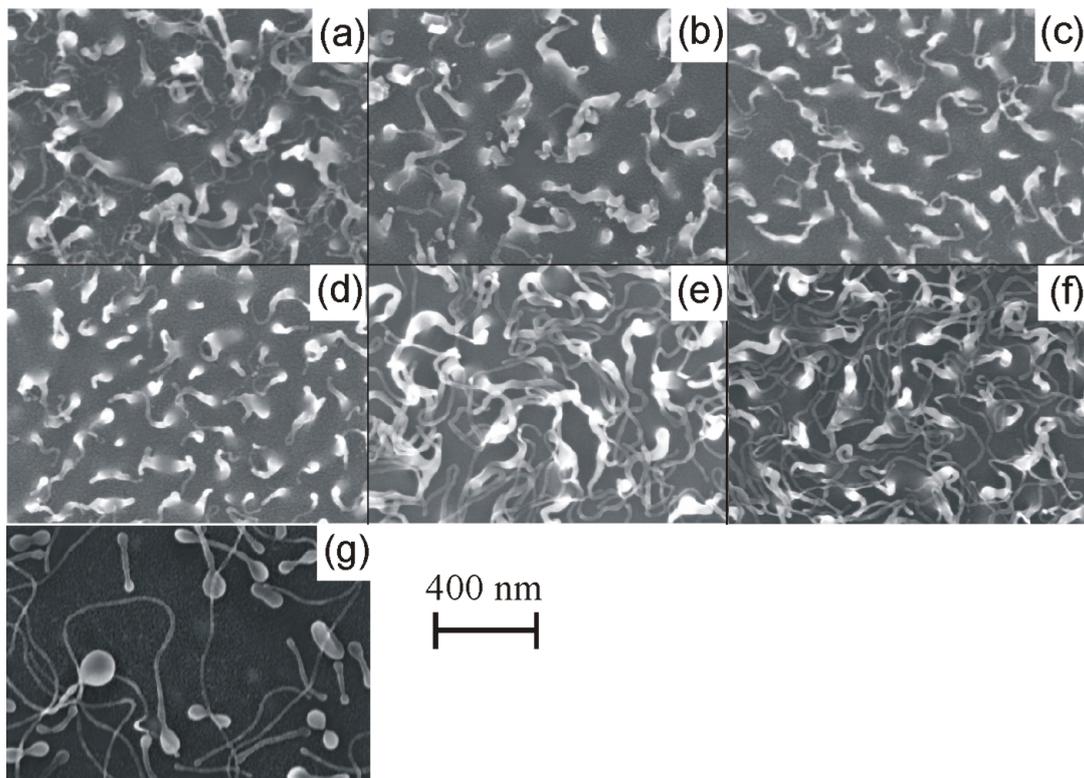
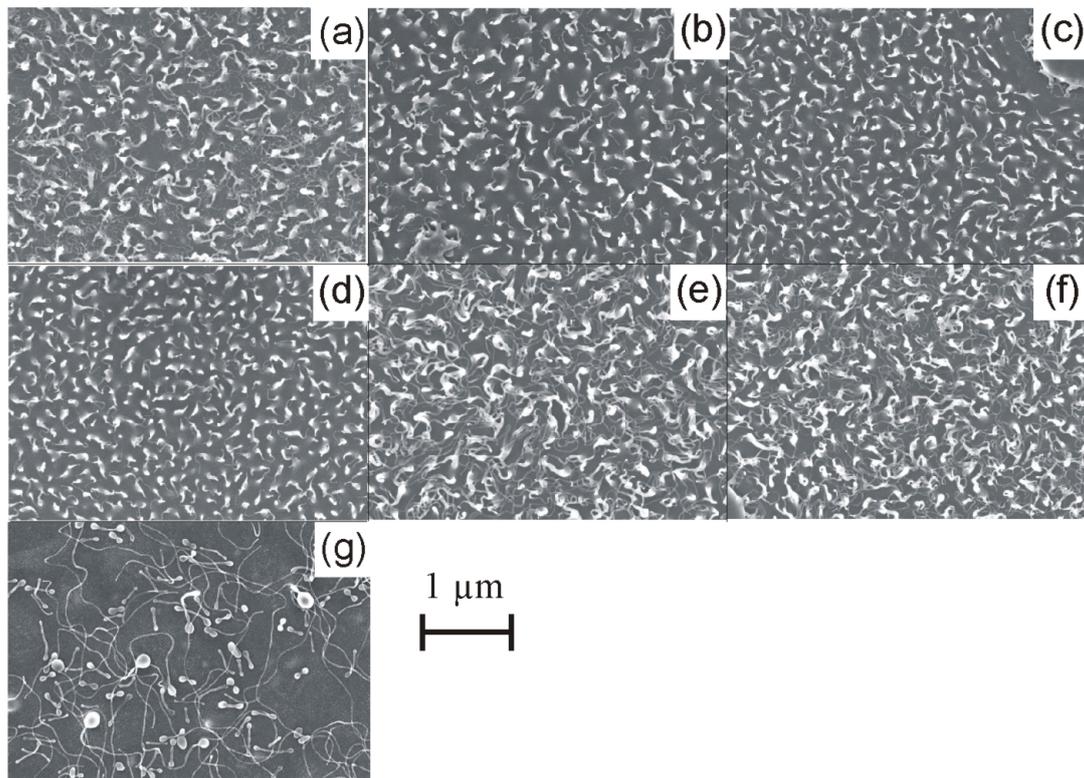
Mit Hinzunahme der FESEM-Messungen zur Charakterisierung der Morphologien wird in Analogie zur bisherigen Untersuchung eine eindeutige Abhängigkeit der Morphologie vom zugegebenen PS-Homopolymer festgestellt. Im Gegensatz zu den RKM-Topographiebildern ermöglichen die FESEM-Aufnahmen durch die typische dreidimensionale Erscheinung der Strukturen eine detaillierte Beschreibung der Morphologie aus Nanodrähten und Nanodraht-Aggregaten. In Abbildung 8.8 sind die FESEM-Bilder der kalzinierten Proben mit den Gewichtsanteilen  $w_{PS} = [0, 0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3, 0.5]$  präsentiert. Zunächst

kann mit Abbildung 8.8a die Morphologie aus Nanodrähten und Nanodraht-Aggregaten, eingestellt über die Wahl der Gewichtsanteile an Sol-Gel-Komponenten, eindeutig verifiziert werden. Die aggregierten Objekte, bezeichnet mit Nanodraht-Aggregaten, sind deutlich von den Nanodrähten zu unterscheiden, aber mit diesen verbunden. Die Nanodrähte bilden demnach „Schwänze“ an den Aggregaten. Der helle Kontrast dieser Aggregate in den FESEM-Bildern im Gegensatz zu den Nanodrähten zeigt an, dass die aggregierten Objekte über eine größere Höhe verfügen. Folglich stellen die Aggregate auch den Hauptbeitrag der Streuintensität bei den GISAXS-Messungen. Daraus ergibt sich, dass die kleinere charakteristische laterale Länge  $\Lambda_{II}$  der mittleren Größe der Nanodraht-Aggregate entspricht, und demnach die größere charakteristische laterale Länge  $\Lambda_I$  als mittlerer Abstand zwischen diesen Aggregaten herrscht. Im Bereich  $0 \leq w_{PS} \leq 0.05$  (Abbildung 8.8a-d) bleibt die beschriebene Morphologie unverändert, jedoch ist eine geringe Abnahme der  $\text{TiO}_2$ -Aggregatgröße und Länge der Nanodrähte erkennbar. Mit der Zugabe von PS mit einem Gewichtsanteil von  $w_{PS} = 0.1$  (Abbildung 8.8e) nimmt der Anteil der Nanodrähte zu, und die Nanodrähte liegen nun dichter gepackt vor, da die vormals freie Oberfläche nun durch diese ausgefüllt wird. Nach weiterer Erhöhung des Gewichtsanteils auf  $w_{PS} = 0.3$  (Abbildung 8.8f) verdichten sich die Strukturen und verlieren gering an Größe. Folglich geschieht im mittleren Quellbereich mit  $0.1 \leq w_{PS} \leq 0.3$  nicht nur eine Änderung der charakteristischen Strukturgrößen, sondern auch eine geringe Veränderung der Morphologie der Nanostrukturen. Letztendlich verändert sich die Morphologie bei dem in dieser Untersuchung gewählten höchsten Wert für  $w_{PS} = 0.5$  signifikant (Abbildung 8.8g). Die entstehenden Strukturen können immer noch als Nanodrähte und Nanodraht-Aggregate bezeichnet werden, jedoch wurde ihre Form ausgeprägter und regelmäßiger. Diese Beobachtung ist in hervorragender Übereinstimmung mit den diskutierten Ergebnissen der RKM-Untersuchung.

Der Vergleich von Proben vor und nach der Kalzinierung beschränkt sich auf die GISAXS-Experimente. Im Gegensatz zu FESEM hat der Vergleich der GISAXS-Schnitte den entscheidenden Vorteil einer Aussage mit hoher statistischer Relevanz [Mül03a].

Die 2D-Streubilder der kalzinierten Proben in Abbildung 8.3b zeigen ein identisches Verhalten wie das der unkalzinierten Proben. Die entsprechenden GISAXS-Schnitte für  $\text{TiO}_2$  sind in Abbildung 8.2b gezeigt. Die resultierenden Fits wurden nach denselben Betrachtungen wie für die unkalzinierten Proben ermittelt. Aus diesen werden wiederum zwei dominante laterale Längen ermittelt, die ein identisches Verhalten als Funktion von  $w_{PS}$  wie für die unkalzinierten Proben zeigen und mit den Ergebnissen der FESEM-Untersuchung übereinstimmen.

Die Resultate der extrahierten charakteristischen lateralen Längen sind auch in Abbildung 8.5 zusammengefasst. Zusätzlich sind in dieser Abbildung auch die aus den PSD-



**Abbildung 8.8:** FESEM-Aufnahmen der Proben nach der Kalzinierung in zwei verschiedenen Vergrößerungen, verdeutlicht durch den Maßstab. Die verschiedenen Bilder entsprechen unterschiedlichen Gewichtsanteilen  $w_{PS}$  des zugegebenen PS-Homopolymers in Lösung: (a) - 0, (b) - 0.01, (c) - 0.03, (d) - 0.05, (e) - 0.1, (f) - 0.3 und (g) - 0.5.

Spektren ermittelten Längen (siehe Abbildung 8.2b) dargestellt, da mit der Kalzinierung der Polymeranteil vollständig entfernt wird und somit über RKM auch die TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen sichtbar sind. Das Verhalten der charakteristischen Länge  $\Lambda_I$  stimmt sehr gut mit den entsprechenden Längen aus den PSD-Spektren überein. Im Vergleich zum Verhalten als Funktion von  $w_{PS}$  vor der Kalzinierung sind die beobachteten Veränderungen des  $\Lambda_I$ -Wertes als Funktion von  $w_{PS}$  viel komplexer. Bei der Zugabe von geringen Mengen an PS weist  $\Lambda_I$  bei  $w_{PS} = 0.03$  ein Minimum auf.

Die charakteristische laterale Länge  $\Lambda_{II}$  folgt dem Verhalten bei  $w_{PS} = 0.03$ . Für  $w_{PS} \leq 0.03$  sind die TiO<sub>2</sub>-Aggregate kleiner, dementsprechend ist  $\Lambda_{II}$ , im Vergleich zu den Aggregaten in den unkalzinierten Proben. Die Ursache hierfür liegt bei dem durch die Kalzinierung hervorgerufenen Schrumpfen der Objekte. Die damit verbundene Entfernung der umgebenden Polymermatrix führt weiterhin zum Zusammenrücken der Objekte, was somit zur bereits diskutierten Verkleinerung der  $\Lambda_I$ -Werte, dem Abstand der Objekte, führt. Für  $w_{PS} > 0.03$  sind die TiO<sub>2</sub>-Aggregate nach der Kalzinierung größer als davor. Dies ist begründet durch eine Aggregation der einzelnen Objekte zu größeren Objekten während der Kalzinierung, da durch das Schrumpfen verursachte Zusammenrücken der Objekte die Aggregation ermöglicht wird. Folglich werden hiermit größere Objekte durch größere Abstände zwischen diesen separiert und  $\Lambda_I(w_{PS})$  zeigt ein Minimum. Wie auch in Abbildung 8.5 erkennbar ist, so wird der Trend von aggregierenden Nanoobjekten nicht für sehr große  $w_{PS}$  fortgeführt. Es kommt vielmehr zur tatsächlichen Morphologieänderung mit Vorlage einer anderen Morphologie mit anderen Objektgrößen und anderen Abständen zwischen benachbarten Objekten.

Die ermittelten charakteristischen lateralen Längen korrelieren sehr gut mit den Längen für Strukturgröße und Strukturabstand, die mit RKM und FESEM gemessen wurden.

### 8.1.3 Diskussion

Für diese Untersuchung wurde das Blockverhältnis des Diblock-Copolymers PS-*b*-PEO mit  $f_{PEO} = 0.25$  konstant gehalten und das Quellen auf die Majoritätskomponente durch die Zugabe von PS-Homopolymer beschränkt. Dieses Diblock/Homopolymer-System wurde mit einer Sol-Gel-Synthese gekoppelt, woraus nanostrukturiertes TiO<sub>2</sub> erhalten wurde. Bezüglich einer Anwendung sind die kalzinierten nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filme von höchstem Interesse. Es wurden jedoch auch Proben vor der Kalzinierung untersucht, um die Entstehung der komplexen resultierenden Strukturen zu verstehen.

Diblock/Homopolymer-Schmelzen gehören zu den einfachsten Mischungen und sind annähernd analog zu anderen zweikomponentigen selbstorganisierenden Systemen zu behandeln wie beispielsweise das Lipid/Wasser-System. Die Selbstorganisation dieser Systeme in verschiedenste und oft komplizierte Mikrostrukturen hat in der Vergangenheit

eine hohe Anziehung ausgeübt [CE03, SE04, ZE98]. Eine Senkung der Temperatur oder Erhöhung des Polymerisationsgrades führen zur Separation der A- und B-Blöcke eines PA-*b*-PB-Block-Copolymers, sofern sie nicht mischbar sind (Vgl. Kapitel 2.1.1 und 2.1.2). Die Längenskala dieser Mikrostruktur wird definiert durch den Wettbewerb zwischen der Oberflächenspannung, die große Domänen bevorzugt, und der entropischen Verformungs- bzw. Dehnungsenergie des Polymers, die kleine Domänen bevorzugt. Die Zugabe eines Homopolymers A ermöglicht eine Verringerung der Spannung in den A-Blöcken des Copolymeren durch die Besetzung von Regionen in der Mikrostruktur. Diese Regionen würden ansonsten von hochgradig gedehnten Copolymeren ausgefüllt werden [Mat95]. Im Allgemeinen kann die Region der Minoritätskomponente einer Mikrostruktur nur eine begrenzte Menge von Homopolymer aufnehmen bevor Makrophasenseparation auftritt. Hingegen können die Regionen der Majoritätskomponente unbegrenzt mit der Zugabe des Homopolymers quellen, da dies verschiedene Phasen zu unterschiedlichem Grad beeinflussen wird, was wiederum ihre relative Stabilität beeinflusst und neue Gleichgewichtsstrukturen schaffen kann [Mat95].

Konsequenterweise zeigt das beobachtete Quellen eines PS-reichen PS-*b*-PEO Copolymeren mit niedermolekularem PS-Homopolymer, dass diese gemachte Prognose für eine einfache Diblock/Homopolymer-Schmelze erfüllt ist, und die gekoppelte Sol-Gel-Synthese das generelle Verhalten nicht beeinflusst. Identisch zur beschriebenen Diblock-Copolymer gekoppelten Sol-Gel-Synthese der Nanostrukturen definiert die Diblock-Copolymer-Matrix das Templat. Folglich ist der angewandte Quellprozess eine Möglichkeit für die strukturelle Feineinstellung bei niedrigen Konzentrationen des zugegebenen Homopolymers, wo die Art der Morphologie unverändert bleibt und nur Änderungen der Strukturgrößen erfolgen.

Zur Erlangung der kristallinen TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen in anataser Phase wurde eine Kalzinierung der Polymer-Nanokompositfilme durchgeführt. Der für gewöhnlich beobachtete Schrumpfmeechanismus der Hybridstrukturen wird auch für das gequollene System beobachtet. Als Konsequenz sind die kristallinen Nanostrukturen nach der Kalzinierung kleiner und befinden sich in geringeren Abständen zueinander. Ähnlich wie bei anderen mit Sol-Gel-Synthese produzierten Hybridstrukturen führt die Möglichkeit der Aggregation zum Anstieg der Komplexität und einzelne Objekte verbinden sich zu größeren Objekten von komplexerer Form.

## 8.2 Zusammenfassung

Durch die Verwendung eines Quellprozesses des amphiphilen Diblock-Copolymers PS-*b*-PEO mit dem Homopolymer PS wurde eine erfolgreiche Feineinstellung der über die

Sol-Gel-Komponenten gewählten Morphologie der  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen erreicht [PSA<sup>+</sup>07]. Die hybriden und kalzinierten Strukturen folgen dem gewünschten Verhalten wie in der gebräuchlichen Sol-Gel-Synthese zur Erzeugung von Nanostrukturen [Che06, CG06] wie in Kapitel 5.1 ausführlich beschrieben. Bis zu einer Zugabe von einem Gewichtsanteil des PS-Homopolymers von  $w_{PS} = 0.3$  bleibt die gewählte Morphologie unverändert, jedoch sind die gewünschten Veränderungen der typischen Strukturgrößen zu beobachten. Erst bei einem Gewichtsanteil von  $w_{PS} = 0.5$  ist eine signifikante Änderung der Morphologie erkennbar [PSA<sup>+</sup>07]. Diese Möglichkeit der Modifikation der Morphologie erweitert den Raum der Syntheseparameter um einen weiteren Freiheitsgrad.

Für ein Quellen von PS-*b*-PEO mit einem erhöhten PEO-Blockverhältnis von  $f_{PEO} > 0.5$  durch Zugabe von PS-Homopolymer ist möglicherweise ein anderes Verhalten zu erwarten. Anstatt des Quellens der Majoritätskomponente, wie in dieser Untersuchung beschrieben, resultiert das Quellen der Minoritätskomponente in Makrophasenseparation, die natürlich nicht zur Nanostrukturierung geeignet ist.

# Kapitel 9

## Herstellung hierarchischer Strukturen aus kristallinem $\text{TiO}_2$

Nachdem in Kapitel 8 die Möglichkeit der Modifikation der ausgewählten Morphologie durch die Einführung eines zusätzlichen Freiheitsgrades in der Syntheseroutine der nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Filme erläutert wurde, untersucht das folgende Kapitel die Herstellung von  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen mit einer hierarchischen Ordnung aus verschiedenen strukturellen Ebenen [PMD<sup>+</sup>09a]. Die Basis der Herstellung bildet erneut das System des Diblock-Copolymers PS-*b*-PEO und der Sol-Gel-Synthese [Che06, CG06]. Durch einen Schicht-für-Schicht-Ansatz soll die Erzeugung der hierarchischen strukturellen Ebenen erfolgen. Die strukturelle Charakterisierung der hierarchischen Ebenen nach jedem Präparationsschritt wurde mit GISAXS durchgeführt und der finale hierarchische Schichtaufbau mit FESEM abgebildet.

### 9.1 Der Schicht-für-Schicht-Ansatz zur Herstellung hierarchischer Strukturen

Hierarchie bezeichnet eine gewisse Ordnungsrelation und soll im betrachteten System der nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ -Filme eine Morphologie, die verschiedene strukturelle Ebenen vereint, bezeichnen [ZZT<sup>+</sup>06, YSC07, YZS02]. In der Natur ist die Selbstorganisation von geeigneten Bausteinen allgegenwärtig und oftmals geschieht diese Selbstorganisation auf einigen hierarchischen Ebenen zur Erzeugung eines funktionalen Systems [HM04]. Beispielsweise die hüllenformenden Proteinbausteine des Tabakmosaikvirus müssen in eine korrekte tertiäre Proteinstruktur gefaltet werden [Klu83], bevor sie sich um einen strukturgebenden Ribonukleinsäuren-Strang anordnen können. In diesem natürlichen Fall des Virus ergibt sich aus offensichtlichen Gründen der Funktionalität eine hierarchische Mor-

phologie, bestehend aus einer innenliegenden strukturellen Ebene, gebildet durch den RNS-Strang, sowie einer umgebenden Hüllenstruktur der Proteine.

Ein morphologisch ähnliches, jedoch künstliches System untersuchte beispielsweise Huang *et al.* [HKO04], der Nanopartikel/Nanoröhren-Hybridmaterial synthetisierte, bei dem die Gold-Nanopartikel auf der  $\text{TiO}_2$ -Nanoröhre, dem Trägermaterial, angebracht werden. Das Hybridsystem kombiniert damit die einzigartigen strukturellen Merkmale der Nanoröhren und der herausragenden Funktionalität der Nanopartikel, was eine Vielzahl von Anwendungen, wie beispielsweise heterogene Katalyse und molekulare Sensoren verspricht [LYW01, KCD01]. In der Betrachtung des gesamten Systems aus Nanoröhre und Nanopartikeln liegt eine Überlagerung von zwei unterschiedlichen Morphologien bzw. strukturellen Ebenen vor. Aufgrund der Symmetrie kann jedoch auch von einer gradualem Anordnung, von innen nach außen, gesprochen werden.

Eine graduale hierarchische Anordnung von Membranen mit unterschiedlicher Porosität untersucht Choi *et al.* [CSD06]. Die graduale hierarchische Anordnung ähnelt einer baumartigen Strukturanordnung, was bedeutet, dass sich charakteristische Strukturgrößen entlang einer ausgezeichneten Raumrichtung verändern. Hierfür wurde ein Sol-Gel-Tauchbeschichtungsprozess verwendet, um nanokristalline photokatalytische  $\text{TiO}_2$ -Membranen mit robusten hierarchischen mesoporösen Multischichten herzustellen. Untersuchungen des Leistungsvermögens dieser hierarchischen Multischichten zeigen eine signifikant verbesserte Wasserdurchlässigkeit ohne an organischem Rückhaltevermögen und photokatalytischer Aktivität der  $\text{TiO}_2$ -Membranen einzubüßen.

Jedoch auch in der Photovoltaik wird durch die Verwendung von hierarchischen Morphologien das Leistungsvermögen von beispielsweise Farbstoff-sensibilisierten Solarzellen stark gesteigert [ZZK<sup>+</sup>05, ZPZ<sup>+</sup>08]. Die Untersuchung wurde dadurch motiviert, dass mesoporöse Filme ( $d \leq 1\mu\text{m}$ ) nur eine ungenügend große physikalische Oberfläche bereitstellen. Zur Herstellung von dickeren Filmen wurde ein Schicht-für-Schicht-Ansatz gewählt, bei dem ein Tauchbeschichtungsprozess mehrmals hintereinander durchgeführt wurde. Dieser Ansatz resultiert in der gewählten Konfiguration in einer gradualem hierarchischen Strukturanordnung.

Die vorgestellten Beispiele [HKO04, CSD06, ZZK<sup>+</sup>05, ZPZ<sup>+</sup>08] aus hierarchischen Strukturen ergeben somit zwei grundsätzliche hierarchische Ordnungen: einerseits die Überlagerung oder Durchdringung (Interpenetration) von strukturellen Ebenen zu einer hierarchischen Gesamtmorphologie, und andererseits eine graduale bzw. baumartige Anordnung von strukturellen Ebenen aus einem Ensemble von einzelnen, aufeinanderliegenden Schichten. Der Überlagerungsansatz resultiert in einer signifikanten Vergrößerung der Oberfläche bei annähernd gleichbleibender Filmdicke und ermöglicht somit eine effektive Nutzung eines beispielsweise begrenzten Filmvolumens. Der graduale Ansatz resultiert im Allgemei-

nen ebenfalls in einer Erhöhung der Oberfläche durch die Zunahme der Gesamtfilmdicke. Vom funktionellen Gesichtspunkt bietet der graduale Ansatz aber auch den Vorteil, dass eine Vergrößerung der Porengröße des Films mit zunehmendem Abstand von der Substratoberfläche die Zugänglichkeit des Films für aktives Material über seine komplette Dicke gewährleistet [KWM<sup>+</sup>08]. Für photovoltaische Systeme wird auf diesem Weg über eine resultierende Vergrößerung der Oberflächenrauigkeit, auch der „Einfangmechanismus“ für das Licht signifikant erhöht. Vom Volumenaspekt bietet diese baumartige Struktur die Möglichkeit, dass im oberen Bereich der großen Oberfläche erzeugte freie Ladungsträger schnell und effizient über nach unten hin größer werdende Kanäle zur Elektrode abgeführt werden können.

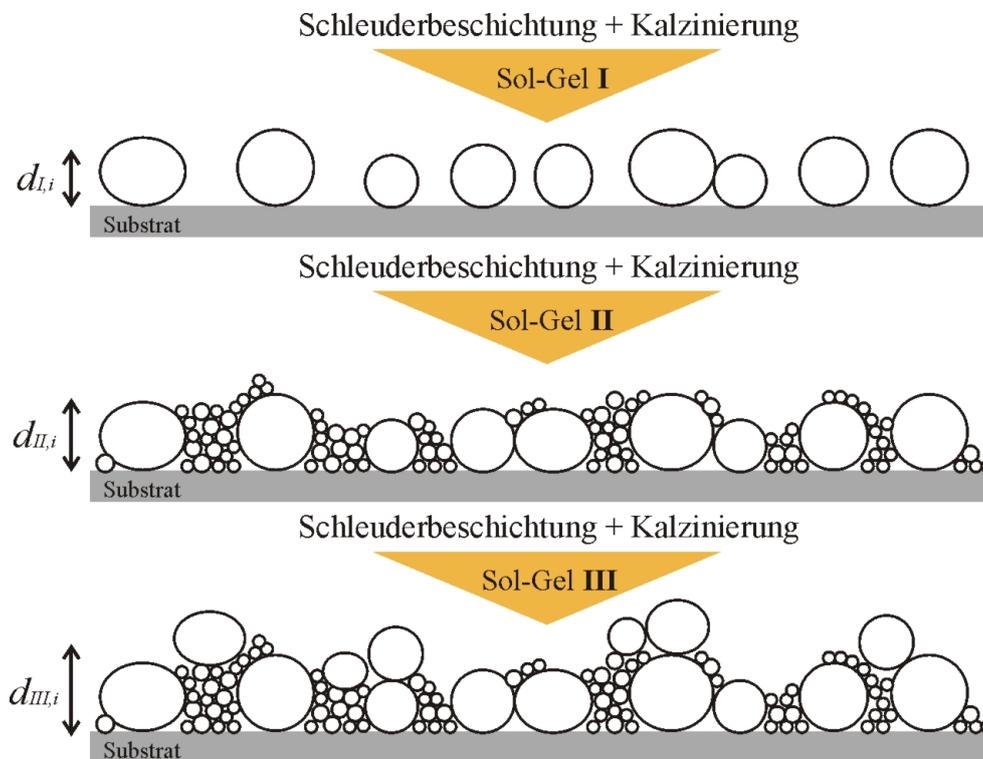
## 9.2 Interpenetrierende Strukturen

Herkömmliche Schicht-für-Schicht-Ansätze verwenden die Tauchbeschichtung zur Herstellung von mehrlagigen Schichtsystemen. Die präsentierte Untersuchung benutzt die Schleuderbeschichtung zum Aufbringen der Lösung in der Form eines dünnen Polymer-Nanokompositfilms. Der Herstellungsprozess von hierarchischen Morphologien mit interpenetrierenden strukturellen Ebenen ist schematisch in Abbildung 9.1 gezeigt und wird im Folgenden anhand der Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung diskutiert.

### 9.2.1 Experiment

Für die Herstellung diente das amphiphile Diblock-Copolymer PS-*b*-PEO als Templatpolymer. Die Präparation der Lösung, die Reinigung des Substrats, die Schleuderbeschichtung sowie die Kalzinierung der Polymer-Nanokompositfilme erfolgte nach der in Kapitel 4.2 erläuterten Probenpräparation.

Für die Präparation der Lösung wurde zunächst eine größere Menge Stammlösung bestehend aus PS-*b*-PEO und 1,4-Dioxan mit einer Polymerkonzentration von  $c_{Poly} = 16.86$  mg/ml hergestellt. Diese wurde vor der weiteren Verarbeitung gefiltert. In Abhängigkeit des Prozessschrittes (I, II oder III) wurden bestimmte Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten TTIP und HCl einer ausgewählten Menge Stammlösung zugegeben. Die zugegebenen Gewichtsanteile sind in Tabelle 9.1 zusammengefasst. Die dünnen Polymer-Nanokompositfilme wurden entweder auf gereinigte Si-Substrate (Schritt I) oder auf die vorher präparierten nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Filme (Schritte II und III) durch Schleuderbeschichtung der Polymer/Sol-Gel-Lösungen (0.7 ml) aufgebracht. Bei der Schleuderbeschichtung herrschte eine Raumtemperatur von  $T_R = 26$  °C bei einer relativen Luftfeuchte von  $f_{rel} = 27$  %. Die TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen besitzen aufgrund der gewählten Syn-



**Abbildung 9.1:** Schematische Darstellung des Schicht-für-Schicht-Ansatzes für die Präparation von hierarchischen  $\text{TiO}_2$ -Strukturen mit interpenetrierenden strukturellen Ebenen. Die Schleuderbeschichtung der Polymer/Sol-Gel-Lösung und die nachfolgende Kalzinierung des dünnen Polymer-Nanokompositfilms wird drei Mal unter identischen Bedingungen wiederholt. Ein Unterschied besteht jedoch in der Verwendung von unterschiedlichen Konzentrationen der Sol-Gel-Komponenten, die Mikro- und Nanokörnchen mit unterschiedlichen Größen ergeben.

Sol-Gel-Prozess	$w_{1,4}$	$w_{TTIP}$	$w_{HCl}$
I	0.92	0.04	0.04
II	0.98	0.01	0.01
III	0.94	0.03	0.03

**Tabelle 9.1:** Interpenetrierende Morphologien: Gewichtsanteile  $w$  von 1,4-Dioxan, TTIP und HCl, verwendet für die Präparation der Polymer/Sol-Gel-Lösungen I, II und III.

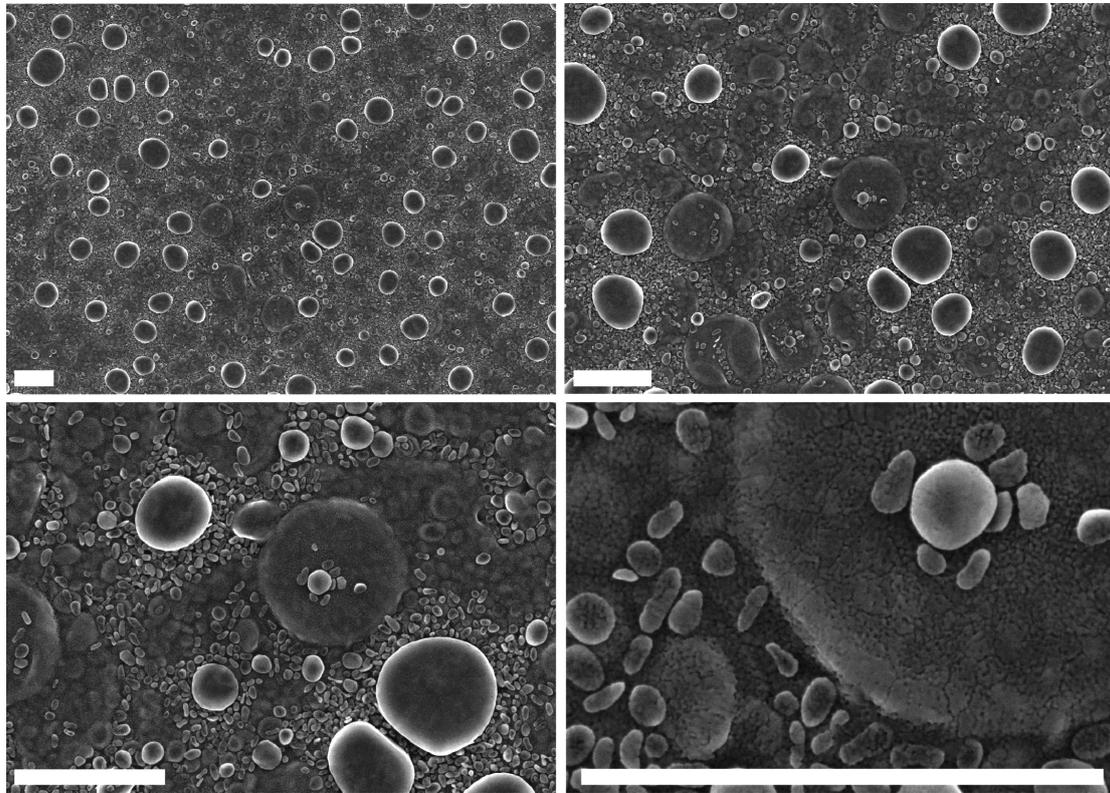
thesebedingungen [Che06] eine nanogranulare Form.

Die effektive Dicke des nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$  ermittelt mit XRR nimmt als Funktion des Präparationsschrittes zu. Aus diesen Messungen ergibt sich  $d_{I,i} = 37$  nm und  $d_{II,i} = 42$  nm. Nach dem letzten Prozessschritt (III) weist das System eine effektive Dicke von  $d_{III,i} = 60$  nm auf.

### 9.2.2 Ergebnisse

Das Endergebnis der Präparation von  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen mit hierarchischer Morphologie nach dem letzten Präparationsschritt (III) ist in der Form von FESEM-Bildern in Abbildung 9.2 gezeigt. In diesem Bild sind  $\text{TiO}_2$ -Körnchen (engl.: *granules*) in verschiedenen Größenbereichen deutlich identifizierbar. Das Bild mit der geringsten Vergrößerung verifiziert eine homogene Ausbreitung der maßgeschneiderten Strukturen. Eine Vergrößerung dieses Ausschnitts offenbart außerdem, dass die obersten Körnchen eine große Anzahl an kleinen Nanokörnchen ( $< 100$  nm) und sehr großen Körnchen mit Größen bis zu  $1 \mu\text{m}$  bedecken. Die maximale Vergrößerung zeigt jedoch auch, dass die großen Körnchen eine nanostrukturierte Oberfläche aufweisen mit typischen Strukturgrößen, die kleiner als 10 nm sind. Folglich existieren verschiedene intrinsische, strukturelle Ebenen.

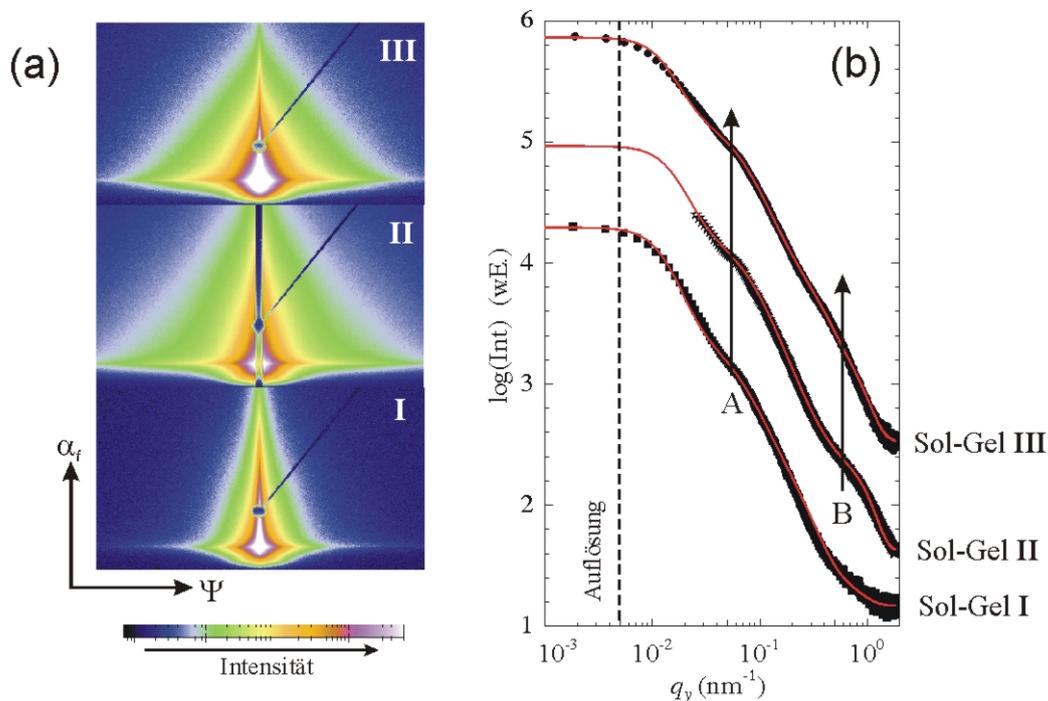
Eine statistisch relevante Aussage der hierarchischen  $\text{TiO}_2$ -Morphologien aus Nanokörnchen wurde mit Hilfe von GISAXS erhalten. Abbildung 9.3a zeigt diesbezüglich die 2D-Streubilder nach den Prozessschritten I, II und III. Qualitativ zeigen die 2D-Streubilder eine klare Veränderung der Streuintensität und repräsentieren folglich eine Änderung der  $\text{TiO}_2$ -Morphologie durch die aufeinanderfolgende Zugabe von Material. Das Streubild von Schritt I zeigt eine schmale Intensitätsverteilung in horizontaler Richtung (entlang  $q_y$ ), folglich ein hoher Streuanteil der Intensität mit kleiner Streuvektorkomponente  $q_y$ . Aufgrund der Abhängigkeit  $q_y \propto 1/\Lambda$  ist der Wert der charakteristischen lateralen Länge  $\Lambda$  der  $\text{TiO}_2$ -Körnchen groß. Dem in Abbildung 9.1 gezeigten Schema folgend führt der Prozessschritt II viel kleinere Nanokörnchen dem System zu und folglich wird Streuintensität bei größerem  $q_y$  erwartet. Dies ist im 2D-Streubild von Schritt II eindeutig durch eine Verbreiterung der horizontalen Intensitätsverteilung erkennbar. Letztendlich führt die Präparation mit Körnchen von mittlerer Größe durch den Prozessschritt III zu einer Veränderung der Intensitätsverteilung im Streubild bei mittlerem Wertebereich von  $q_y$ . Diese qualitativen Beobachtungen anhand der 2D-Streubilder stimmen sehr gut mit der abgebildeten Morphologie überein (Vgl. Abbildung 9.2). Für die weitere quantitative Auswertung wurden GISAXS-Schnitte am kritischen Winkel des anatasen  $\text{TiO}_2$  durchgeführt ( $\alpha_c = 0.25^\circ$ ), die in Abbildung 9.3b dargestellt sind [MRB<sup>+</sup>03]. Die charakteristischen Längen der  $\text{TiO}_2$ -Nanokörnchen wurden durch die Formfaktoren der Nanokörnchen unter



**Abbildung 9.2:** FESEM-Bilder mit unterschiedlichen Vergrößerungen in Draufsicht der präparierten hierarchischen  $\text{TiO}_2$ -Morphologie nach Prozessschritt III. Der Maßstab in jedem Bild entspricht einer Länge von  $1 \mu\text{m}$ .

der Annahme einer Lorentzverteilung modelliert [Mül03a].

Nach Präparationsschritt I wird neben den im  $\mu\text{m}$ -Bereich großen, streu-unaufgelösten Körnchen eine einzelne charakteristische laterale Länge A mit  $\Lambda_A = (360 \pm 10)$  nm aus dem GISAXS-Schnitt extrahiert. Der Grund für die Abwesenheit eines ausgeprägten Strukturmaxima im GISAXS-Schnitt liegt in der hohen Polydispersität der Körnchen. Die charakteristische laterale Länge A entspricht der mittleren Körnchengröße, die mit  $\Lambda_A$  bezeichnet wird. Die Zugabe von viel kleineren Körnchen durch das zweite Schleuderbeschichten und Kalzinieren (Schritt II) resultiert in einer zweiten charakteristischen Länge B mit  $\Lambda_B = (90 \pm 5)$  nm. Die charakteristische Länge  $\Lambda_A$  bleibt dabei unverändert. Die charakteristische laterale Länge B entspricht wiederum einer mittleren kleineren Körnchengröße, die nun mit  $\Lambda_B$  bezeichnet wird. Mit der erneuten Zugabe von unaufgelösten, größeren Objekten im Präparationsschritt III bleiben die charakteristischen Längen A und B unverändert, wie durch die Pfeile in Abbildung 9.3b schematisch dargestellt. Die extrahierten Längen stimmen sehr gut mit den strukturellen Dimensionen, die mit FESEM beobachtet

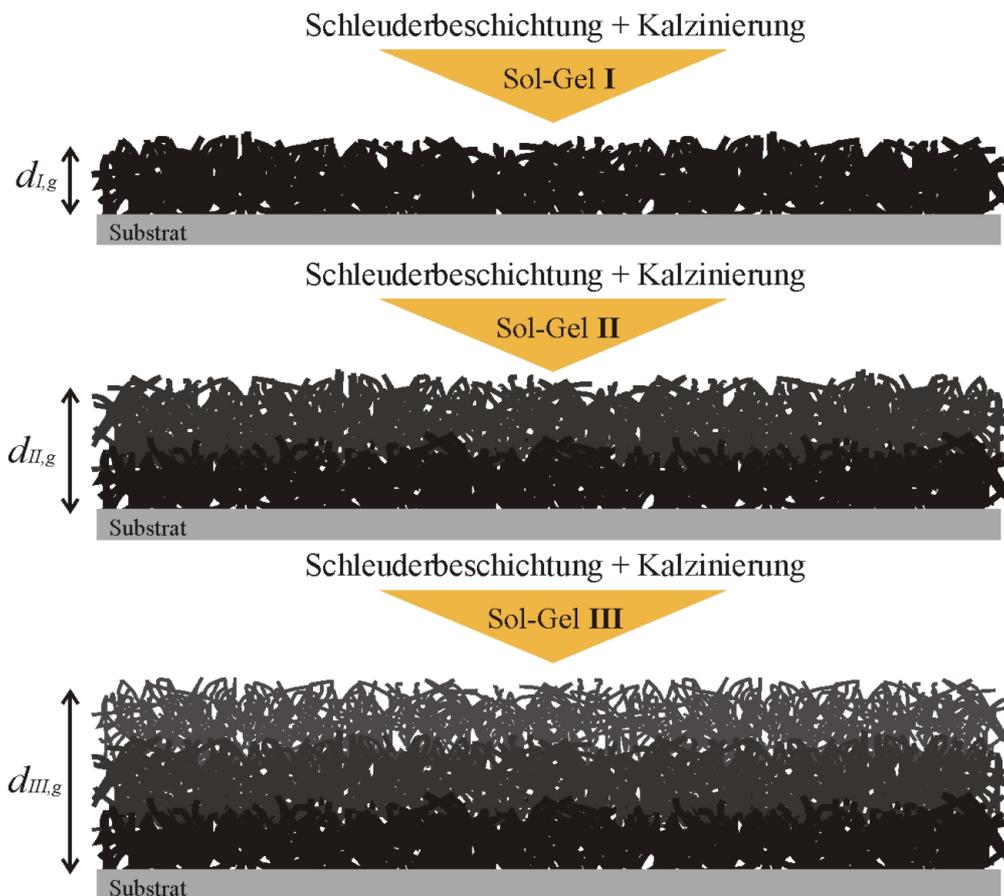


**Abbildung 9.3:** (a) 2D-Streubilder der GISAXS-Messungen an den hierarchischen Strukturen nach den Prozessschritten I, II und III der Präparation. Das spekuläre Maxima wurde mit einem kleinen Strahlbegrenzer blockiert. In der Messung des Prozessschrittes II wurde zusätzlich ein vertikaler stab-artiger Strahlbegrenzer verwendet, um die erhöhte Yoneda-Intensität abzuschirmen. (b) Darstellung der zugehörigen GISAXS-Schnitte in Höhe des kritischen Winkels von  $\text{TiO}_2$  ( $\alpha_c = 0.25^\circ$ ). Die Schnitte sind zur Übersichtlichkeit entlang der Ordinate verschoben (von unten: Schritt I, II, III). Die durchgezogenen Linien entsprechen den Fits basierend auf der mathematischen Modellierung. Die gestrichelte Linie zeigt die Auflösungsgrenze. Die zwei charakteristischen strukturellen Ebenen sind mit A und B gekennzeichnet.

wurden, überein. Damit wird bewiesen, dass durch zusätzliche Schleuderbeschichtung und nachfolgender Kalzinierung weitere  $\text{TiO}_2$ -Objekte von gewählter Größe zum bestehenden System hinzugegeben werden können. Dies geschieht ohne eine strukturelle Änderung der bereits deponierten  $\text{TiO}_2$ -Objekte.

### 9.3 Graduale Strukturanordnung

Der Herstellungsprozess von hierarchischen Morphologien in einem asymmetrischen, graduellen Schichtaufbau ist schematisch in Abbildung 9.4 gezeigt und wird im Folgenden anhand der Ergebnisse der strukturellen Charakterisierung diskutiert.



**Abbildung 9.4:** Schematische Darstellung des Schicht-für-Schicht-Ansatzes für die Präparation von hierarchischen  $\text{TiO}_2$ -Strukturen mit graduellen strukturellen Ebenen. Die Schleuderbeschichtung der Polymer/Sol-Gel-Lösung und die nachfolgende Kalzinierung des dünnen Polymer-Nanokompositfilms wird drei Mal unter identischen Bedingungen wiederholt. Ein Unterschied besteht jedoch in der Verwendung von unterschiedlichen Konzentrationen der Sol-Gel-Komponenten, die schwammartige  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen mit unterschiedlichen Porengrößen ergeben.

### 9.3.1 Experiment

Für die Herstellung diente ebenfalls das amphiphile Diblock-Copolymer PS-*b*-PEO als Templatpolymer und für die Präparation der Lösung wurde wiederum eine größere Menge Stammlösung bestehend aus PS-*b*-PEO und 1,4-Dioxan mit einer Polymerkonzentration von  $c_{Poly} = 16.86 \text{ mg/ml}$  hergestellt. Diese wurde vor der weiteren Verarbeitung gefiltert. In Abhängigkeit des Prozessschrittes (I, II oder III) wurden bestimmte Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten TTIP und HCl einer ausgewählten Menge Stammlösung zugegeben. Die zugegebenen Gewichtsanteile für die Erzeugung eines graduellen Profils sind in Tabelle 9.2 zusammengefasst. Die dünnen Polymer-Nanokompositfilme wurden entweder auf gereinigte Si-Substrate (Schritt I) oder auf die vorher präparierten

Sol-Gel-Prozess	$w_{1,4}$	$w_{TTIP}$	$w_{HCl}$
I	0.942	0.054	0.004
II	0.971	0.025	0.004
III	0.970	0.025	0.005

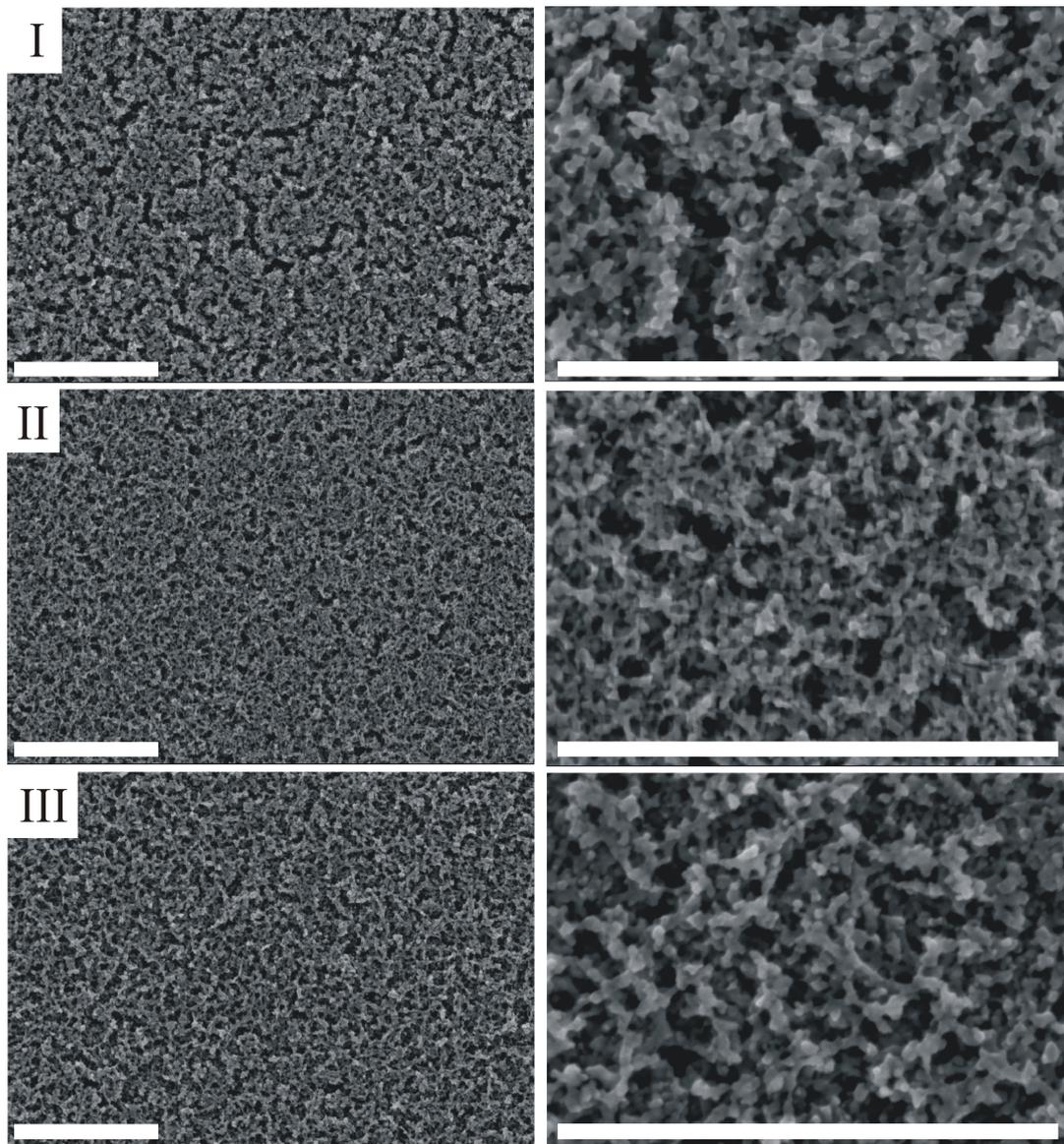
**Tabelle 9.2:** Graduale Morphologien: Gewichtsanteile  $w$  von 1,4-Dioxan, TTIP und HCl verwendet für die Präparation der Polymer/Sol-Gel-Lösungen I, II und III.

nanostrukturierten  $TiO_2$ -Filme (Schritte II und III) durch Schleuderbeschichtung der Polymer/Sol-Gel-Lösungen (0.7 ml) aufgebracht. Bei der Schleuderbeschichtung herrschte eine Raumtemperatur von  $T_R = 26$  °C bei einer relativen Luftfeuchte von  $f_{rel} = 27$  %. Die  $TiO_2$ -Nanostrukturen besitzen aufgrund der gewählten Synthesebedingungen [Che06] eine schaum- oder schwammartige Morphologie.

Die effektive Dicke des nanostrukturierten  $TiO_2$ , ermittelt mit optischen Interferenzmessungen, nimmt als Funktion des Präparationsschrittes zu. Aus diesen Messungen ergibt sich  $d_{I,g} = 84$  nm und  $d_{II,g} = 135$  nm. Nach dem letzten Prozessschritt (III) weist das System eine effektive Dicke von  $d_{III,g} = 158$  nm auf.

### 9.3.2 Ergebnisse

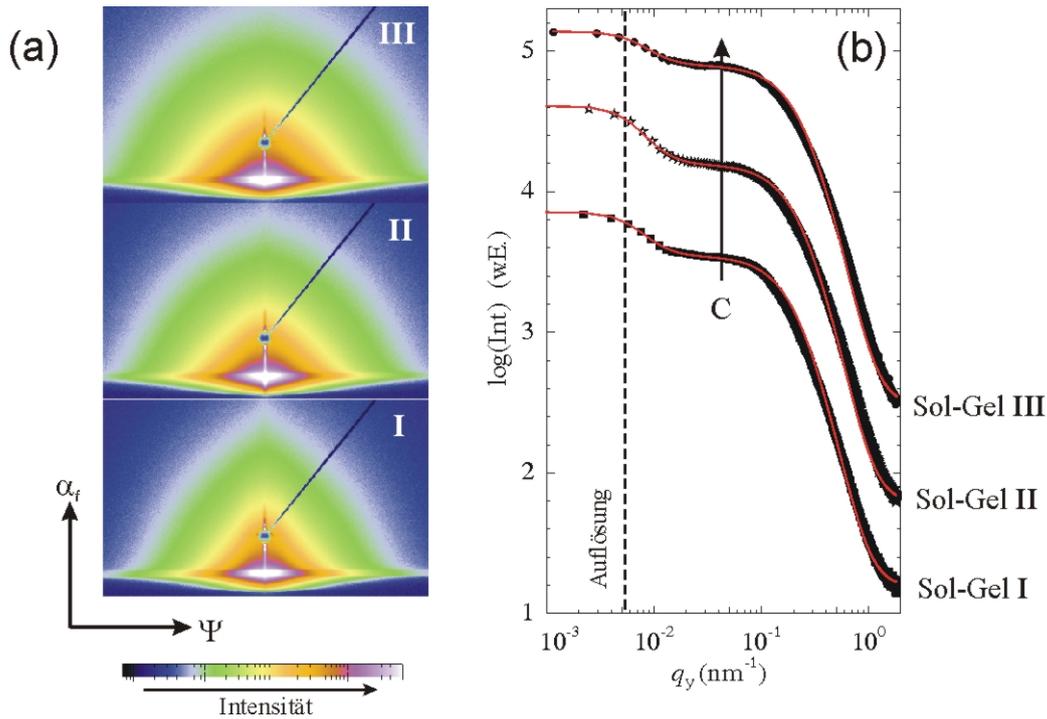
Abbildung 9.5 zeigt die FESEM-Bilder der präparierten hierarchischen  $TiO_2$ -Morphologie in Draufsicht jeweils nach den Prozessschritten I, II und III. Nach jedem Prozessschritt weisen die nanostrukturierten  $TiO_2$ -Filme eine Morphologie aus schwamm- bzw. schaumartigen mesoskaligen Netzwerkstrukturen auf, was über die Wahl der Gewichtsanteile der Sol-Gel-Komponenten festgelegt wurde [Che06, CG06]. Nach dem Prozessschritt I weist die Oberfläche der schwammartigen Netzwerkstruktur Risse ( $\leq 100$  nm) auf, wobei innerhalb dieser Risse die eigentliche Schwammmorphologie teilweise erhalten ist. Der vergrößerte Ausschnitt der Struktur ermöglicht die Zuordnung von typischen Strukturgrößen mit  $\Lambda \leq 50$  nm. Mit dem Aufbringen einer weiteren  $TiO_2$ -Schicht in Prozessschritt II resultiert eine homogenere, dichtere schwammartige Morphologie, wobei in regelmäßiger Anordnung dunklere und somit tieferliegende Punkte erkennbar sind, die als zusätzliche Lochstruktur bezeichnet werden können. Im direkten Vergleich der Ausschnitte ist erkennbar, dass die Struktur nach Schritt II viel dichter ist, aber auch filigraner erscheint. Der letzte Prozessschritt (III) führt zu einer scheinbaren Vergrößerung der filigranen Strukturen, was in einer offensichtlichen Vergrößerung der Rauigkeit resultiert. Das geschilderte Verhalten in Abhängigkeit des Prozessschrittes mit einer wiederkehrenden schwammartigen Morphologie und mit nur geringen Veränderungen spiegelt die nur geringe Variation



**Abbildung 9.5:** FESEM-Bilder in Draufsicht der präparierten hierarchischen  $\text{TiO}_2$ -Morphologie nach den Prozessschritten I, II und III. Der Maßstab in jedem Bild entspricht einer Länge von  $1 \mu\text{m}$ .

der Sol-Gel-Komponenten (siehe Tabelle 9.2) wieder und entspricht den zu erwartenden Ergebnissen resultierend aus der schematischen Darstellung in Abbildung 9.4.

In Abbildung 9.6a sind die zugehörigen GISAXS-Streubilder nach den Prozessschritten I, II und III gezeigt, die die strukturelle Information des jeweiligen Gesamtschichtaufbaus tragen. Wie die aus den FESEM-Bildern identifizierbare Morphologie und Oberflächenbeschaffenheit vermuten lässt, weist die gestreute Intensität eine breite Verteilung auf [PKM<sup>+</sup>09a]. Jedoch die Abwesenheit von Maxima der gestreuten Intensität entlang des horizontalen Streuwinkels  $\Psi$  resultiert aus der geringen lateralen Ordnung der schwammartigen Strukturen. Durch das Aufbringen einer ähnlichen schwammartigen Struktur



**Abbildung 9.6:** (a) 2D-Streubilder der GISAXS-Messungen an den hierarchischen Strukturen nach den Prozessschritten I, II und III der Präparation. Das spekuläre Maxima wurde mit einem kleinen Strahlbegrenzer blockiert. (b) Darstellung der zugehörigen GISAXS-Schnitte in Höhe des kritischen Winkels von TiO<sub>2</sub> ( $\alpha_c = 0.25^\circ$ ). Die Schnitte sind zur Übersichtlichkeit entlang der Ordinate verschoben (von unten: Schritt I, II, III). Die durchgezogenen Linien entsprechen den Fits basierend auf der mathematischen Modellierung. Die gestrichelte Linie zeigt die Auflösungsgrenze. Die ermittelte charakteristische strukturelle Ebene ist mit C gekennzeichnet.

mit Schritt II ist keine signifikante Änderung des 2D-Streubildes zu erwarten, da sich die charakteristischen Strukturgrößen marginal verändern. Die geringe Verbreiterung der Streuintensitätsverteilung (bei normierter Strahlintensität) lässt sich zum Einen mit einer Zunahme der oberflächlichen Rauigkeit erklären, sowie mit der Filmdicken- und somit Streuvolumenzunahme, die Streubeiträge bei größeren horizontalen Streuwinkeln  $\Psi$  bzw. Streuvektoren  $q_y$  verursacht. Wie in den FESEM-Bildern eindeutig identifiziert, nimmt die Filigranität bzw. Feinheit der Struktur zu, womit kleinere Strukturgrößen einen Streubeitrag bei größeren  $q_y$  liefern. Der abschließende Prozessschritt (III) verursacht eine weitere Verbreiterung der Intensitätsverteilung aus den bereits erläuterten Gründen.

Für die quantitative Beschreibung der Streuergebnisse wurden GISAXS-Schnitte am kritischen Winkel von TiO<sub>2</sub> durchgeführt. Da die poröse schwammartige Struktur die mittlere Dichte der TiO<sub>2</sub>-Schicht reduziert, ist der kritische Winkel in diesem Fall kleiner als für das angenommene TiO<sub>2</sub>-Volumenmaterial mit größerer Dichte. In der gestreuten Intensität äußert sich dieser Effekt durch eine Verschiebung des materialspezifischen (TiO<sub>2</sub>)

Yoneda maximum in Richtung kleinerer  $q_z$  bzw.  $\alpha_f$ . Über die neue Position des Yoneda maximum lässt sich die effektive Dichte des porösen  $\text{TiO}_2$  und daraus die Porosität der schwammartigen Schicht bestimmen. Die Porosität  $\Phi$  eines Materials ist definiert als

$$\Phi = 1 - \frac{\rho}{\rho_0} \times 100 \% \quad (9.1)$$

mit dem Quotienten aus der Rohdichte  $\rho$  (scheinbare, geometrische bzw. effektive Dichte des Materials) und der Reindichte  $\rho_0$  des  $\text{TiO}_2$ -Skelettmaterials (siehe Tabelle 4.4). Aus den Werten lässt sich eine Porosität des Films nach Schritt I von  $\Phi_I = 49 \%$  extrahieren. Für die Porosität nach Schritt II ergibt sich ein Wert von  $\Phi_{II} = 46 \%$ , sowie nach Schritt III von  $\Phi_{III} = 48 \%$ . Die entsprechenden GISAXS-Schnitte als Funktion des Prozessschrittes und die Fits basierend auf den mathematischen Modellierungen sind in Abbildung 9.6b gezeigt. Für die Modellierung wurde in den vorliegenden Fällen nur eine Faltung aus dem Strukturfaktor und der Auflösungsfunktion angenommen, womit eine ausreichend gute Modellierung der Schnitte möglich war. Anhand der fast identischen 2D-Streubilder werden ähnliche GISAXS-Schnitte, wie in Abbildung 9.6b erkennbar, erwartet. Aus diesen Schnitten lässt sich eine einzelne charakteristische laterale Länge  $\Lambda_C = (610 \pm 20)$  nm extrahieren, die, wie durch den Pfeil dargestellt, unabhängig vom Prozessschritt ist. Das bedeutet, dass die poröse Schicht durch eine charakteristische laterale Länge  $\Lambda_C$ , die dem mittleren Abstand der Poren entspricht, charakterisiert ist. Diese Tatsache sowie die Konstanz dieser Größe beweisen erneut, dass erzeugte Strukturen über aufeinanderfolgende Prozessschritte erhalten bleiben.

## 9.4 Diskussion und Zusammenfassung

Der angewandte Schicht-für-Schicht-Ansatz über Schleuderbeschichtung ermöglicht die Herstellung von hierarchischen Strukturen aus nanostrukturiertem  $\text{TiO}_2$ . Im vorgestellten Fall des Systems aus Nanokörnchen (siehe Schema in Abbildung 9.1) entsteht somit ein System aus interpenetrierenden bzw. sich überlagernden Morphologien, was bedeutet, dass die strukturellen Ebenen nicht in einer Raumrichtung separiert sind. Die strukturelle Information, dass die einmalig präparierten Strukturebenen durch den gesamten dreistufigen Präparationsprozess erhalten bleiben, wurde mit GISAXS erbracht [PMD<sup>+</sup>09a]. Folglich verursacht die aufeinanderfolgende Kalzinierung keine morphologische Umwandlung der bereits bestehenden Strukturen. Die Bildung einer kompakten  $\text{TiO}_2$ -Schicht durch ein Zusammenbacken nach dem Auffüllen der größeren Körnchenstruktur mit kleinen Nanokörnchen wurde nicht beobachtet.

Im Fall des Systems basierend auf einer Aufeinanderichtung von dünnen Filmen mit schwammartigen Morphologien (siehe Schema in Abbildung 9.4) entsteht ein System

mit einer gradualem hierarchischen Ordnung. Anhand der ermittelten Werte für die Porosität, der Dickenbestimmung der Einzelfilme sowie der Auswertung der Streudaten des jeweiligen Schichtaufbaus kann geschlussfolgert werden, dass auch nach dem letzten Prozessschritt (III) eine hohe Porosität gewährleistet ist und die unterliegenden Filme in ihrer Morphologie erhalten bleiben. Die Schleuderbeschichtung mit einem Polymer-Nanokompositfilm führt aufgrund der schwammartigen Morphologie und Porengröße, jedoch auch aufgrund der Art der Beschichtung, zu keinem Auffüllen des bereits hergestellten  $\text{TiO}_2$ -Films. Was bei nachfolgender Kalzinierung in einem kompakten Film resultieren würde. Die Untersuchung der Dicke von einzelnen  $\text{TiO}_2$ -Filmen der Sol-Gel-Lösungen II und III auf Si-Substraten ergab, dass die jeweilige Summe der Dicken der Einzelfilme, annähernd die jeweilige Gesamtfilmstärke des Systems nach Schritt II und III ergibt. Dies bestärkt das Ergebnis der Erhaltung der darunterliegenden Morphologien.

Der Schicht-für-Schicht-Ansatz in Kombination mit der Methode der Schleuderbeschichtung und der gewählten Sol-Gel-Synthese ermöglicht in Abhängigkeit der zu präparierenden Morphologie eine einfache Herstellung von hierarchischen Strukturen mit sich überlagernden als auch gradualem strukturellen Ebenen. Die Ergebnisse stärken die Möglichkeit der Anwendung dieses Ansatzes für die Überlagerung von überaus unterschiedlichen Morphologien, wobei das Maßschneiden der Morphologie durch die gewählte Sol-Gel-Synthese ermöglicht wird. Das bedeutet die Möglichkeit der Präparation eines Multischichtsystems mit beispielsweise alternierenden Morphologien aus schwammartigen  $\text{TiO}_2$ -Strukturen und  $\text{TiO}_2$ -Granulat. In der Fortführung dieses Ansatzes ist auch denkbar, über die Einbringung eines zweiten Sol-Gel-Ausgangsstoffes hierarchische Morphologien unterschiedlicher Materialien zu kombinieren und so neue hierarchische Hybridmaterialsysteme zu realisieren.



# Kapitel 10

## Selbstkapselndes nanostrukturiertes TiO<sub>2</sub> für einen funktionalen Schichtaufbau

In verschiedenen Anwendungen stellt das nanostrukturierte TiO<sub>2</sub> durch seine Eigenschaften eine spezielle Funktionalität zur Verfügung. Im Hinblick auf die eigentliche Anwendung, wie beispielsweise der einer Solarzelle, repräsentiert es jedoch nur eine einzelne Komponente eines viel umfangreicheren und komplexen Schichtsystems. Nur das kombinierte Ensemble von verschiedenen Schichten mit unterschiedlichen Funktionalitäten bildet in diesem Fall ein funktionierendes photovoltaisches System. Darüber hinaus ist die in dieser Arbeit beschriebene Herstellung von Filmen aus nanostrukturiertem TiO<sub>2</sub> in einer ausgewählten Morphologie der entscheidende Schritt bei dem Aufbau eines solchen funktionellen Multischichtsystems einer Solarzelle [AJI07, CG06, PSA<sup>+</sup>07]. In diesem Bezug benötigt die Herstellung des Schichtaufbaus verschiedenste Nachbehandlungen, wie beispielsweise das thermische Ausheilen, die unter Umständen die präparierte Morphologie signifikant beeinflussen und bis hin zu einer Zerstörung von Strukturen führen. Als Konsequenz steht eine Erhaltung der maßgeschneiderten Morphologien im Mittelpunkt der erfolgreichen Herstellung eines photovoltaischen Systems über mehrere Prozessschritte.

### 10.1 Nanostrukturiertes TiO<sub>2</sub> in der Photovoltaik: Die Hybridsolarzelle

Organische Materialien sind ein fester Bestandteil der Forschung von neuartigen photovoltaischen Energieumwandlungssystemen [DGS<sup>+</sup>99, AJB<sup>+</sup>00, HDA02, Gar02, SWK04,

LPB<sup>+</sup>06], da sie reduzierte Herstellungskosten, eine einfache Prozessierung und die Verwendung von flexiblen Substraten versprechen [BSH01].

Ein potenzieller Ansatz umfasst die sogenannten Hybrid-Solarzellen, die eine Kombination von zwei unabhängigen Solarzellen-Technologien sind: Farbstoff-Solarzellen<sup>1</sup> (engl.: *dye-sensitized solar cell*, DSSC) und Polymer-Solarzellen, die hauptsächlich aus konjugierten p- und n-Typ-Polymeren bestehen. Die Farbstoff-Solarzelle besteht im Allgemeinen aus einem Farbstoff-sensibilisierten nanostrukturierten halbleitenden Material, wie beispielsweise TiO<sub>2</sub>, ZnO oder SnO<sub>2</sub>, auf einem kompakten, transparenten, halbleitenden Metalloxid und einem multikomponentigen Redox-Elektrolyt eingefüllt zwischen den beiden Elektroden [OG91, ASM03, BLC<sup>+</sup>98, WZM<sup>+</sup>03, CLM<sup>+</sup>03, DSO<sup>+</sup>05, AJI07]. Die Funktionsweise der Farbstoff-Solarzelle unterscheidet sich von der einer konventionellen Halbleiter-Solarzelle dadurch, dass die Funktion der Lichtabsorption und des Ladungsträgertransports räumlich getrennt erfolgen. Im Fall von n-Typ-Materialien, wie beispielsweise TiO<sub>2</sub>, wird ein Strom dadurch erzeugt, dass ein Photon von einem Farbstoffmolekül absorbiert wird und dies zu einer Elektroneninjektion in das Leitungsband des Halbleiters (TiO<sub>2</sub>) führt. Zur Regeneration des Farbstoffmoleküls erfolgt ein Elektronentransfer durch das Redox-Elektrolyt [OG91].

Für die Hybridsolarzelle wird das Elektrolyt mit einem konjugierten p-Typ-Polymer ausgetauscht, das dann als Lochleiter und Elektronensperrschicht der Solarzelle wirkt [DGS<sup>+</sup>99, AJB<sup>+</sup>00, HDA02, Gar02, SWK04, LPB<sup>+</sup>06]. Der Austausch der „flüssigen“ Elektrolytlösung gegen ein „festes“ Polymer lässt Versiegelungsprobleme durch auslaufende Elektrolytlösung in den Hintergrund treten [ZWZ<sup>+</sup>04, NDD01, COP<sup>+</sup>05]. Diese Kombination eines anorganischen Halbleiters und eines halbleitenden Polymers stellt außerdem die praktischen Vorteile des organischen Materials zur Verfügung, wie beispielsweise synthetisch maßgeschneiderte Eigenschaften, einfache Prozessierung, mechanische Flexibilität als auch die hohe Elektronenmobilität des anorganischen Materials. Wie bereits hervorge stellt, hängt das Leistungsvermögen dieser Hybrid-Solarzellen signifikant von der Morphologie des nanostrukturierten anorganischen Materials (in diesem konkreten Fall TiO<sub>2</sub>) ab. Die Morphologie bestimmt das Verhältnis aus Volumen zu Oberfläche und folglich die Oberfläche, die für Grenzflächenreaktionen verantwortlich ist [MDC07]. Desweiteren beeinflusst die Morphologie Ladungsträger-Transfertrassen und folglich Rekombinationswahrscheinlichkeiten von Elektronen und Löchern [RMN<sup>+</sup>96, ACB99, WKKA04, RPK<sup>+</sup>04, SGN<sup>+</sup>06, THS05]. Aus diesem Grund ist das Maßschneidern einer gewählten Morphologie, die eine effizient arbeitende Hybrid-Solarzelle ergibt, von großer Wichtigkeit und wird als entscheidender Schritt des Schichtaufbaus betrachtet [AJI07, CG06, PSA<sup>+</sup>07]. Die Erhaltung der Morphologie ist die Hauptbedingung für die erfolgreiche Herstellung der Solarzelle.

---

<sup>1</sup>Diese Solarzellen sind auch unter dem Namen des Erfinders als Grätzel-Zelle bekannt [OG91].

## 10.2 Materialien und Probenpräparation

### 10.2.1 Materialien

In einem typischen photovoltaischen System sind funktionale Schichten verschiedener Materialien mehrlagig zwischen zwei Elektroden übereinandergelegt [OG91, KKZ<sup>+</sup>07, BLC<sup>+</sup>98, SCW<sup>+</sup>05, CLM<sup>+</sup>03, DGS<sup>+</sup>99, AJB<sup>+</sup>00, SWK04, LPB<sup>+</sup>06, ZSZ<sup>+</sup>07, AVCG07, MDC07]. In dem vorgestellten Hybridsystem bildet das FTO des beschichteten Glasträgers das transparente Anodenmaterial. Die Kathode hingegen besteht aus einer thermisch aufgedampften Goldschicht. Für die weitere Beschreibung wird die FTO-Anode als untere Elektrode betrachtet, da der FTO-beschichtete Glasträger das Substrat ist, von dem aus der Schichtaufbau mit dem nanostrukturierten TiO<sub>2</sub> direkt auf der FTO-Oberfläche beginnt wie in Abbildung 10.1a schematisch dargestellt.

Im Vergleich zu herkömmlichen Hybridschichtsystemen wird für diese Herstellung eine neue Vorgehensweise verwendet, die eine sogenannte Selbstkapselung der TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen beinhaltet [MWL<sup>+</sup>09]. Dieser Selbstkapselungsmechanismus wird über das verwendete Triblock-Copolymer (PEO)MA-*b*-PDMS-*b*-MA(PEO) ermöglicht, dass bedeutet durch die „eigenen“ Präparationskomponenten. Hierfür wird das Substrat, wie bereits in Kapitel 4 erläutert, mit einer Lösung aus dem Triblock-Copolymer in Kombination mit der Titan-basierten Sol-Gel-Synthese schleuderbeschichtet. Der daraus resultierende Polymer-Nanokompositfilm wird entgegen der bis hierher verwendeten Präparationsroutine nicht sofort kalziniert, sondern die vorliegende PDMS-Matrix des Films sukzessive durch Plasmaätzen entfernt [MWL<sup>+</sup>09]. Dies resultiert in TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen, die aus der PDMS-Matrix hervorstehen. Erst nachdem die PDMS-Matrix zum gewünschten Maß entfernt wurde, erfolgt die Kalzinierung, bei der PDMS in eine SiO<sub>x</sub>C-artige Keramik umgewandelt wird. Die SiO<sub>x</sub>C-Keramik agiert als Blockierungsschicht inmitten der TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen zwischen beispielsweise einem photoaktiven leitenden Polymer und der FTO-Anode. Konventionelle Vorgehensweisen verwenden hierfür eine kompakte TiO<sub>2</sub>-Schicht zwischen FTO und dem leitenden Polymer.

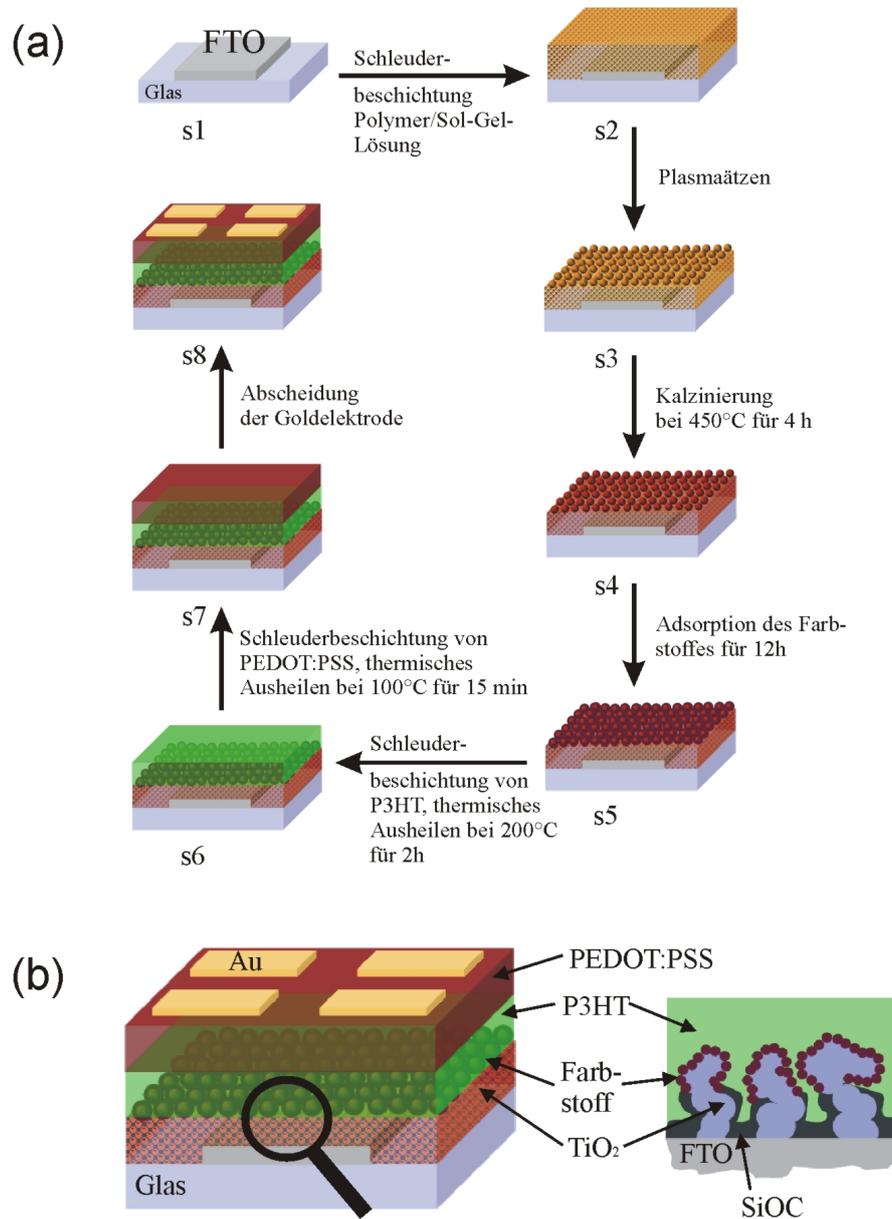
Die weitere Präparation des funktionalen Schichtaufbaus erfolgte wie in Abbildung 10.1a gezeigt. Ein Ruthenium-Farbstoff (engl.: *dye*) vom Typ Z907 wird zur Sensibilisierung an das TiO<sub>2</sub> „angekoppelt“ und bildete eine Monoschicht von Farbstoffmolekülen auf der Oberfläche der exponierten Nanostrukturen (wie im vergrößerten Ausschnitt Abbildung 10.1b gezeigt). Im nächsten Schritt wurde der organische photoaktive Film aus Poly(3-hexylthiophen) (P3HT, Fa. American Dye Source Inc.) auf die anorganischen Nanostrukturen mittels Schleuderbeschichtung aufgebracht. Die oberste Schicht in direktem Kontakt mit der Kathode bildete Poly(3,4-ethyldioxythiophen):Poly(styrolsulfonat) (PEDOT:PSS, Fa. Baytron P, Bayer). Dieser zusätzliche PEDOT:PSS-Film hat die Aufgabe

das Erreichen der Kathode von den erzeugten freien Elektronen zu verhindern (engl.: *electron blocking layer*), jedoch die Leitung der Löcher in Richtung der Kathode zu gewährleisten. Der in dieser Form präparierte funktionale Schichtaufbau, wie in Abbildung 10.1b gezeigt, repräsentiert eine Demonstrationszelle einer photovoltaischen Hybridzelle [PMD<sup>+</sup>09b].

## 10.2.2 Präparation des funktionellen Schichtaufbaus

Der FTO-beschichtete Glasträger wurde, wie in Kapitel 4.2.2 gereinigt, beschrieben. Die Lösung zur Schleuderbeschichtung des Polymer-Nanokompositfilms wurde folgendermaßen hergestellt: 40 mg des Triblock-Copolymers (PEO)MA-*b*-PDMS-*b*-MA(PEO) wurden in einer Mischung aus 3 g THF und 1 g Isopropanol gelöst. Nach der vollständigen Lösung wurden 40 mg HCl und 50 mg TTIP für die Sol-Gel-Synthese hinzugegeben [Che06, PMD<sup>+</sup>09b]. Die präparierte Lösung wurde für ungefähr 1 h gerührt. Die Schleuderbeschichtung wurde nach den in Kapitel 4.2.3 erläuterten Einstellungen durchgeführt, jedoch unter Laborumgebungsbedingungen mit einer Raumtemperatur  $T_R = 21$  °C und einer relativen Luftfeuchtigkeit  $f_{rel} = 35-45$  %. Unter den gegebenen Bedingungen resultierte ein Polymer-Nanokompositfilm mit einer effektiven Dicke von  $d_{TiO_2} = 40$  nm. Die nachfolgende Argon-Plasmabehandlung wurde bei einem Kammerdruck von  $p_{Ar} = 0,2$  mbar und einer Leistung  $P_{Ar} = 300$  W für 10 min durchgeführt (Technics Plasma-Processor 200-6). Die Kalzinierung erfolgte unter den in Tabelle 4.5 zusammengefassten Bedingungen (Kapitel 4.2.4).

Nach der grundlegenden Präparation des selbstgekapselften, nanostrukturierten TiO<sub>2</sub>-Films wurden die Nanostrukturen mit dem Farbstoff beschichtet, indem die Probe für 12 h bei Raumtemperatur in einer Lösung aus den Farbstoffmolekülen in CH<sub>3</sub>CN und t-Butanol (Volumenverhältnis 1 : 1) belassen wurde. In dieser Zeit adsorbierten Farbstoffmoleküle auf der Oberfläche der TiO<sub>2</sub>-Nanostrukturen. Vor der Schleuderbeschichtung des P3HT wurde die Oberfläche der Probe mit Ethanol gereinigt. Nach der Schleuderbeschichtung von P3HT wurde die Probe zum thermischen Ausheilen für 2 h in einen Ofen unter 200 °C verbracht. Es wurde eine effektive P3HT-Filmstärke von  $d_{P3HT} = 40$  nm ermittelt. Das Ensemble der photoaktiven organischen Materialien wird von einem auf den P3HT-Film schleuderbeschichteten PEDOT:PSS-Film komplettiert und anschließend auch für 15 min bei 100 °C *annealed*. Der funktionale Schichtaufbau wurde durch das Aufbringen einer 100 nm dicken Goldschicht durch thermische Aufdampfung (Leybold-Heraeus Univex 300) abgeschlossen. Der beschriebene Schichtaufbau ist schematisch in Abbildung 10.1 zusammengefaßt.



**Abbildung 10.1:** Schema der Präparationsroutine des funktionalen Multischichtaufbaus der in einer photovoltaischen Hybrid-Demonstrationszelle resultiert. (a) Schritte der Präparation der Hybrid-Demonstrationszelle. (b) Schematische Darstellung des fertigen Schichtaufbaus mit einem vergrößerten Ausschnitt der Grenzschichten von FTO/TiO<sub>2</sub> mit Farbstoff/P3HT.

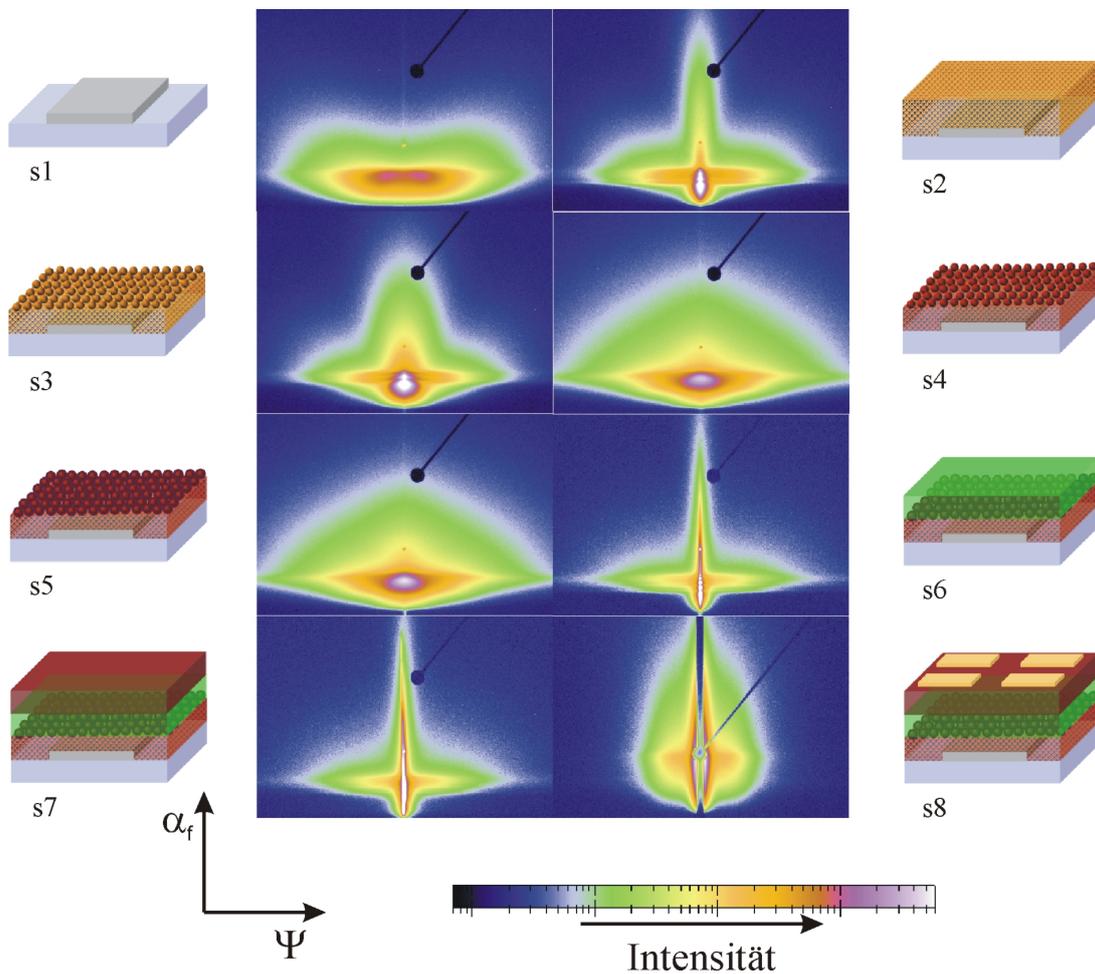
## 10.3 Strukturelle Charakterisierung des Schichtaufbaus

Im Folgenden werden nun die Ergebnisse einer Untersuchung zur Verfolgung etwaiger struktureller Veränderungen der  $\text{TiO}_2$ -Morphologie als Funktion des Präparationsschrittes zur Herstellung eines funktionalen Multischichtaufbaus präsentiert. Die untersuchten Präparationsschritte des funktionalen Multischichtaufbaus, die eine photovoltaische Demonstrationszelle bilden, sind in Abbildung 10.1b abgebildet. Die damit hergestellte Demonstrationszelle entspricht der in Kapitel 10.1 vorgestellten Hybridsolarzelle mit neuartiger Sperrschicht [MCP<sup>+</sup>07, MWL<sup>+</sup>09].

### 10.3.1 Ergebnisse

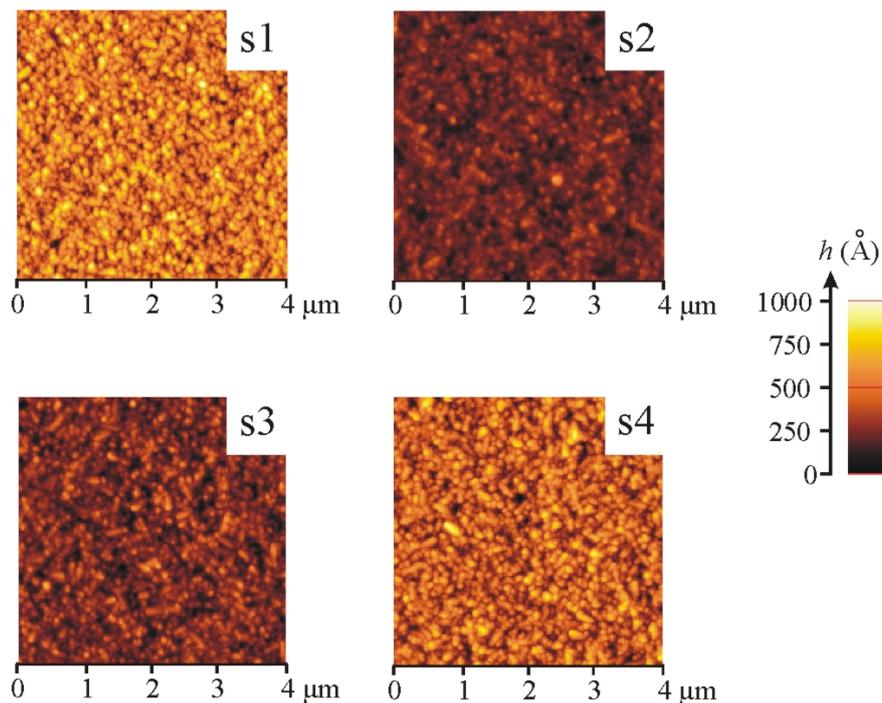
Die strukturelle Charakterisierung der Präparation des beschriebenen funktionalen Multischichtsystems wurde primär mit GISAXS durchgeführt [PMD<sup>+</sup>09b]. Die Charakterisierungseigenschaften dieser Methode können wiederum ausgespielt werden, da durch das Hineinschauen in die Probe die Entwicklung einer ausgewählten Struktur während des Schichtaufbaus beobachtet wird. Für Vergleichszwecke wurde RKM herangezogen.

Die aufgenommenen 2D-Streubilder des entsprechenden Präparationsschrittes des funktionalen Schichtaufbaus sind in Abbildung 10.2 (s1 - s8) gezeigt. Das 2D-Streubild des FTO-Substrates (s1) zeigt starke diffuse Streuung (breite Intensitätsverteilung) parallel zur horizontalen Achse bei kleinen Ausfallswinkeln  $\alpha_f$  [MPA<sup>+</sup>07]. Des Weiteren kann die Abwesenheit des für gewöhnlich sehr ausgeprägten spekulären Maxima der Streuintensität eindeutig dem Vorhandensein der hohen Rauigkeit der FTO-Schicht zugeordnet werden [MPA<sup>+</sup>07]. Das FTO weist eine breite Intensitätsverteilung mit sichtbaren Intensitätsmaxima bei  $\pm\Psi$  auf, die dem Vorhandensein einer geordneten lateralen Struktur entsprechen und somit die definierte Rauigkeit widerspiegeln. Das RKM-Topographiebild in Abbildung 10.3a bestätigt die typische FTO-Struktur [MPA<sup>+</sup>07]. Nach der Schleuderbeschichtung des Polymer-Nanokompositfilms verändert sich das 2D-Streubild erheblich. Der erkennbare Anstieg der gestreuten Intensität in vertikaler Richtung um  $\Psi = 0$  deutet auf eine Glättung der FTO-Rauigkeit hin. Der Glättungseffekt durch den Polymer-Nanokompositfilm wird im RKM-Topographiebild in Abbildung 10.3b als Kontrastverlust beobachtet. Da sich jedoch auch die Intensitätsverteilung außerhalb der Streuebene verändert, kann geschlossen werden, dass eine zusätzliche laterale Struktur existiert. Diese resultiert aus dem Polymer-Nanokompositfilm mit einer gewählten Morphologie der unkalzinierten Strukturen. Ein sukzessives Entfernen der PDMS-Matrix führt zu einem partiellen Freilegen der eingebetteten unkalzinierten Strukturen aber lediglich zu einer Abnahme der Streuintensität entlang  $\alpha_f$  bei  $\Psi = 0$ . Das ist begründet über die Erhöhung



**Abbildung 10.2:** Zusammenstellung der 2D-Streubilder als Funktion des Präparationsschrittes des Schichtaufbaus. Der entsprechende Präparationsschritt ist schematisch neben dem 2D-Streubild abgebildet. Für jedes 2D-Streubild sind der horizontale Streuwinkel  $\Psi$  entlang der  $x$ -Achse und der Ausfallswinkel  $\alpha_f$  entlang der  $y$ -Achse aufgetragen. Die Intensität ist auf logarithmischer Skala aufgetragen. Die Farbkodierung wird der Farbskala entnommen (blau/dunkel entspricht niedriger Streuintensität und purpur/weiß entspricht hoher Streuintensität).

der Rauigkeit durch das Entfernen der umgebenden Polymermatrix, was in einer Kontrastzunahme im Topographiebild in Abbildung 10.3c resultiert. Von einem anderen Standpunkt aus betrachtet, weist die GISAXS-Intensitätsverteilung parallel zur horizontalen Achse keine Veränderung auf, was wiederum verifiziert, dass der Ätzprozess die maßgeschneiderte Morphologie unverändert lässt. Nach der Kalzinierung verursachen die auf der FTO-Oberfläche befindlichen kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen zunächst eine Glättung der Oberfläche. Aus der GISAXS-Messung ist nun zusätzlich zur charakteristischen FTO-Struktur eine charakteristische Länge resultierend aus den  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen zu er-



**Abbildung 10.3:** RKM-Topographiebilder im Rasterbereich  $4 \times 4 \mu\text{m}^2$  der ersten vier Präparationsschritte (s1 - s4): (a) s1: FTO-Substrat, (b) s2: Polymer-Nanokompositfilm vor Kalzination, (c) s3: nach dem Plasmaätzen, (d) s4: nach Kalzinierung. Die Strukturhöhen steigen mit zunehmender Helligkeit der Strukturen an.

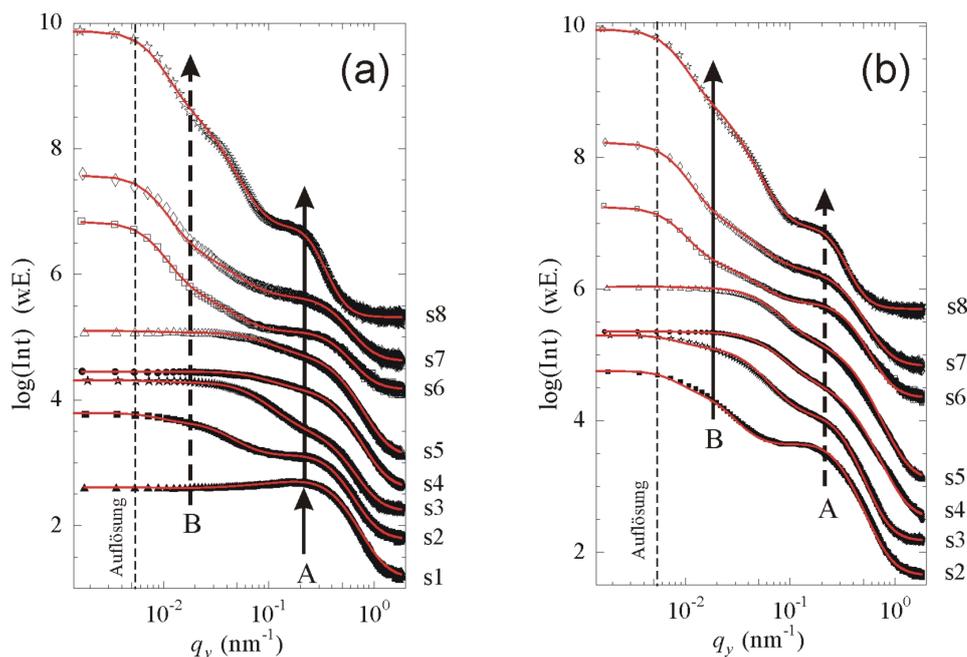
warten. Als Konsequenz ergibt sich ein 2D-Streubild, das als Summe der Streubilder des blanken FTO und des Nanokompositfilms betrachtet werden kann.

Das Aufbringen einer Monolage von Farbstoffmolekülen (s5) hat keinen Einfluss auf die Intensitätsverteilung, womit die charakteristischen Längen unverändert bleiben. Die Fortsetzung des Schichtaufbaus mit der Schleuderbeschichtung von P3HT und anschließendem thermischen Ausheilen (s6) resultiert in einer ausgeprägten Veränderung, jedoch besitzt das 2D-Streubild eine ähnliche Intensitätsverteilung wie nach Präparationsschritt s2, der Schleuderbeschichtung des Polymer-Nanokompositfilms. Ähnlich wie bei s2 führt der zusätzliche Film zu einer Glättung der exponierten  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen. Des Weiteren verfügt die Streuintensität außerhalb der Streuebene über einen geringeren Intensitätsbeitrag durch die FTO-Rauigkeit, da die Schichtdicke mit jedem Präparationsschritt kontinuierlich zunimmt. Damit nimmt jedoch der Anteil der gestreuten Intensität von den unteren Filmen des Schichtsystems signifikant ab. Die Yoneda-Intensität weist stärkere Modulationen entlang der vertikalen Achse auf, was ein eindeutiger Indikator für konformale Rauigkeit des P3HT-Films bezüglich der darunterliegenden  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen ist [MGL<sup>+</sup>98]. Nach dem Präparationsschritt der Schleuderbeschichtung und dem thermischen Ausheilen des PEDOT:PSS-Films (s7) ändert sich das 2D-Streubild nur gering, was

mit einem Verlust an Streukontrast durch die darunterliegenden Filme begründet werden kann. Da sich jedoch die Form des Streubildes nicht ändert, verursacht PEDOT:PSS weder eine Veränderung der bis zu diesem Schritt erzeugten Strukturen noch eine Einführung einer zusätzlichen charakteristischen Länge. Letztendlich ergibt die Messung des gesamten funktionalen Schichtaufbaus (s8) inklusive der aufgetragenen Goldkathode eine breitere Intensitätsverteilung um  $\psi = 0$  entlang der vertikalen Achse. Die Verbreiterung erfolgt auf Kosten einer allgemeinen Abnahme der Streuintensität außerhalb der Streuebene. Aufgrund der experimentellen Bedingungen ist das beobachtete Verhalten hauptsächlich durch die Kathodenschicht bestimmt und repräsentiert das typische Streubild von Gold mit einem geringen Streubeitrag der  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen.

Die den Präparationsschritten zugehörigen GISAXS-Schnitte bei den kritischen Winkeln für FTO und  $\text{TiO}_2$  sind in Abbildung 10.4 gezeigt. Vom qualitativen Standpunkt aus betrachtet, weisen die GISAXS-Schnitte wiederkehrende markante Merkmale, sowohl bei kleinem, als auch bei großem  $q_y$  auf, die größeren sowie kleineren charakteristischen lateralen Längen entsprechen. Aus dem breiteren Maxima des GISAXS-Schnittes des blanken Substrates (s1) in Abbildung 10.4a lässt sich über die Bragg-Bedingung eine charakteristische laterale Länge  $\Lambda_A^* = 2\pi/q_y^A = (35.5 \pm 2.1)$  nm direkt abschätzen. Diese charakteristische Länge resultiert aus der FTO-Struktur, wie anhand Abbildung 10.3a eindeutig nachzuvollziehen ist. Für eine präzisere quantitative Auswertung sind die sich ergebenden Fits basierend auf der mathematischen Modellierung der GISAXS-Schnitte durch die durchgezogenen Linien in der Abbildung 10.4 dargestellt. Für das blanke FTO-Substrat wird der beste Fit durch die Annahme einer einzelnen Lorentzfunktion erreicht, die die charakteristische Länge des FTO repräsentiert und mit  $\Lambda_A$  bezeichnet wird. Im Realraum entspricht dies einer charakteristischen lateralen Länge  $\Lambda_A = (36.0 \pm 2.1)$  nm, und es resultiert essentiell  $\Lambda_A = \Lambda_A^*$ . Eine weitere Untersuchung der FTO-Schnitte als Funktion des Präparationsschrittes ergibt eine zusätzliche Länge nach der Schleuderbeschichtung des Polymer-Nanokompositfilms, die mit  $\Lambda_B$  bezeichnet wird. Die Modellierung ergibt eine charakteristische laterale Länge  $\Lambda_B = (479 \pm 12)$  nm. Die charakteristischen Strukturen A und B bleiben über die Herstellung des gesamten Schichtaufbaus erhalten. Die Fits zu den GISAXS-Schnitten für  $\text{TiO}_2$  sind in Abbildung 10.4b dargestellt. Wiederum werden die Strukturen A und B beobachtet, womit nachgewiesen wäre, dass die Struktur B eindeutig von den  $\text{TiO}_2$ -Strukturen resultiert. Die Erhaltung der Strukturen A und B durch den gesamten Schichtaufbau ist schematisch durch die Pfeile in Abbildung 10.4 angedeutet. Qualitativ beweist dies auch die Auftragung der extrahierten Längen als Funktion des Präparationsschrittes.

Abbildung 10.5 zeigt in Zusammenfassung diese zwei extrahierten charakteristischen lateralen Längen  $\Lambda_A$  und  $\Lambda_B$  als Funktion der Präparationsschritte s1 bis s8. Das Diagramm



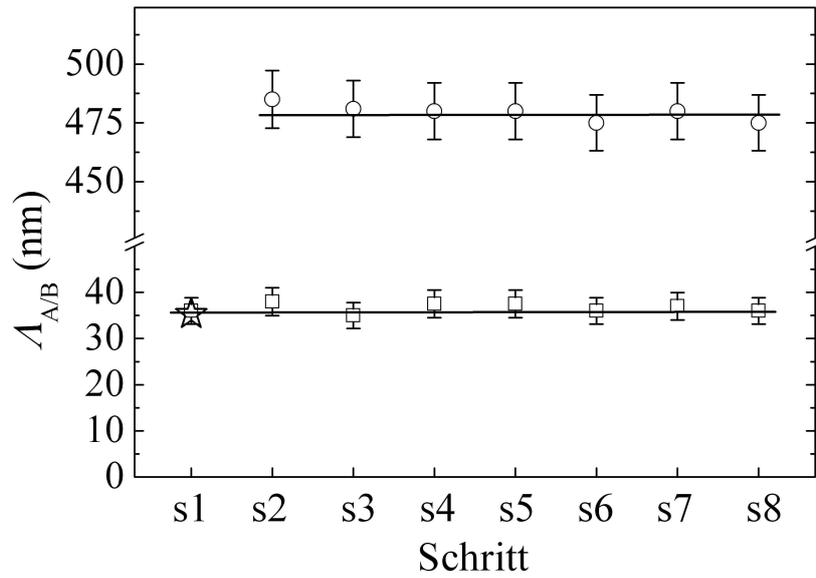
**Abbildung 10.4:** Doppelt-logarithmische Darstellung der GISAXS-Schnitte (Symbole) für FTO (a) und  $\text{TiO}_2$  (b) aus den 2D-Streubildern. Die Streuintensität ist als Funktion der  $q_y$ -Komponente des Streuvektors dargestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen den mathematischen Fits zur Ermittlung der charakteristischen lateralen Länge (entlang der Probenebene). Die Schnitte wurden zur Übersichtlichkeit entlang der Intensitätsachse verschoben. Der entsprechende Präparationsschritt ist im Diagramm vermerkt (s1 - s8). Die gestrichelte Linie repräsentiert die Auflösungsgrenze des GISAXS-Experiments. Die zwei charakteristischen Längen sind mit A und B bezeichnet. Die Pfeile zeigen schematisch die charakteristischen Längen als Funktion des Präparationsschrittes.

zeigt deutlich, dass innerhalb des aufgetragenen Fehlers keine Veränderung beider charakteristischer Längen während des Schichtaufbaus beobachtbar ist.

## 10.4 Photoelektrische Charakterisierung der Demonstrationszelle

Unmittelbar nach der Herstellung der Hybrid-Demonstrationszelle wurde von unseren Kollaborationspartnern über die Messung von Strom-Spannungs-Kennlinien die Leerlaufspannung (engl.: *open-circuit voltage*,  $U_{oc}$ ), der Füllfaktor (engl.: *fill factor*,  $FF$ ) und daraus der Wert der Effizienz  $\eta_{HD}$  der Hybrid-Demonstrationszelle bestimmt [Mem08].

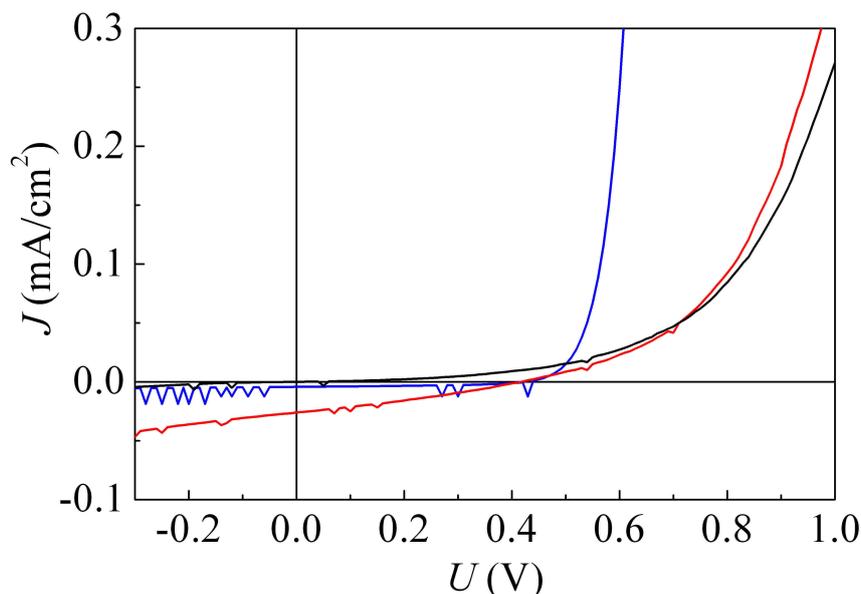
Die gemessenen Kennlinien, normiert auf die effektive (aktive) Fläche  $A_{eff} = 0.06 \text{ cm}^2$  der Solarzelle, mit und ohne Beleuchtung sind in Abbildung 10.6 dargestellt. Für die einfallende Lichtintensität wurde der standardisierte Wert von  $I_S = 1000 \text{ W/m}^2$  eingestellt, mit einer spektralen Intensitätsverteilung der Lichtquelle, die den Bedingungen der



**Abbildung 10.5:** Extrahierte charakteristische laterale Längen.  $\Lambda_A$  (Quadrate) und  $\Lambda_B$  (Kreise) der Strukturen A und B entsprechend in Abbildung 10.4. Der Stern entspricht der charakteristischen lateralen Länge  $\Lambda_A^*$  direkt berechnet aus der Maximaposition des GISAXS-Schnitts. Die Datenpunkte sind als Funktion des Präparationsschrittes (s1 - s8) dargestellt. Die durchgezogene Linie dient als Interpretationshilfe.

Sonneneinstrahlung auf der Erdoberfläche unter einem Einfallswinkel von  $\alpha_{i,s} = 48.2^\circ$  entspricht. Diese Bedingung ist auch unter der Bezeichnung „Spektrum AM 1.5“ bekannt, da hierbei effektiv ungefähr das 1.5-fache der Atmosphärenhöhe bzw. Luftmasse (engl.: *air mass*, AM) durchlaufen werden muss [RM00]. Die gemessenen Kurven weisen die typische Charakteristik einer „Diodenkennlinie“ auf, und ein signifikanter Unterschied zwischen den Kennlinien resultiert mit und ohne Beleuchtung. Zusätzlich zu den Kennlinien mit und ohne Beleuchtung unter AM 1.5 wurde zum Vergleich eine Kennlinie bei einer ausgewählten Lichtwellenlänge von  $\Lambda_L = 510$  nm und einer maximalen Intensität der Lichtquelle  $I_{L,max}(600\text{nm}) = 6 \text{ W/cm}^2$  gemessen. Da die effektive Fläche  $A_{spot}$  des Lichtstrahls nur  $A_{spot} = 0.016 \text{ cm}^2$  beträgt, und somit eine Ausleuchtung der aktiven Fläche  $A_{eff}$  nicht gewährleistet ist ( $A_{eff} > A_{spot}$ ), wurde der gemessene Strom mit der effektiven Fläche  $A_{spot}$  des Lichtstrahls normiert. Die so erhaltene Stromdichte als Funktion der Spannung ist auch in Abbildung 10.6 aufgetragen und zeigt ebenfalls eine charakteristische Kennlinie. Die daraus ermittelten photoelektrischen Kenngrößen der Hybrid-Demonstrationszelle sind in Tabelle 10.1 zusammengefasst. Für eine detaillierte Darstellung der Bestimmung dieser Kenngrößen aus den Messdaten sei auf [HS04, GNS07] verwiesen.

Anhand der Ergebnisse wird eindeutig nachgewiesen, dass einerseits die neuartige  $\text{SiO}_x\text{C}$ -Sperrschicht über den Ansatz einer Selbstkapselung der  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen ihre Auf-



**Abbildung 10.6:** Strom-Spannungs-Charakteristik der photovoltaischen Demonstrationszelle in der gebräuchlichen Darstellung der Stromdichte  $J$ , die den gemessenen Strom normiert auf die aktive Fläche der Solarzelle repräsentiert, als Funktion der angelegten Spannung  $U$ . Es sind die Messungen ohne Beleuchtung (schwarz), mit Beleuchtung (rot) bei AM 1.5 und mit monochromatischer Beleuchtung für eine ausgewählte Wellenlänge  $\lambda_L = 510$  nm (blaue Linie) gezeigt.

Bedingungen	$U_{oc}$ (V)	$FF$	$\eta_{HD}$ (%)
AM 1.5	0.42	0.3	0.0031

**Tabelle 10.1:** Photoelektrische Kenngrößen der Hybrid-Demonstrationszelle unter AM 1.5-Bedingungen: Leerlaufspannung  $U_{oc}$ , Füllfaktor  $FF$  und Effizienz  $\eta_{HD}$ .

gabe erfüllt, und andererseits der präparierte funktionale Schichtaufbau die Funktionsweise einer photovoltaischen Zelle übernimmt. Der Vergleich der Ergebnisse von Meme-sa [Mem08] mit einem identischen Schichtaufbau, jedoch unter Verwendung einer konventionellen  $TiO_2$ -Sperrschicht, zeigt eine Verbesserung der Effizienz mit der isolierenden  $SiO_xC$ -Keramik um das 15-fache.

## 10.5 Zusammenfassung

Das Maßschneidern der  $TiO_2$ -Morphologie wird über die Kombination des Triblock-Copolymers (PEO)MA-*b*-PDMS-*b*-MA(PEO) als Templatpolymer und der Sol-Gel-Synthese, die eine selektive Inkorporation der zur Verfügung gestellten  $TiO_2$ -Nanopartikel, in dem ausgewählten PEO-Block gewährleistet, erreicht. Nach der Schleuderbeschichtung der

Lösung auf FTO-beschichtetes Glas wurde durch das Plasmaätzen ein Teil der umgebenden PDMS-Matrix entfernt, was in einer partiellen Freilegung der amorphen  $\text{TiO}_2$ -Strukturen resultiert. Nach der Kalzinierung liegt somit eine Anordnung von selbstgekapselten kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Nanostrukturen vor. Die hergestellten Nanostrukturen wurden im Anschluss schrittweise mit Farbstoff, leitfähigen Polymeren und Gold beschichtet. Der so präparierte funktionale Multischichtaufbau bildete eine photovoltaische Hybrid-Demonstrationszelle.

In diesem Kapitel wurde die systematische Untersuchung der Morphologie des dünnen  $\text{TiO}_2$ -Films während der Präparation dieses funktionalen Multischichtaufbaus zur photovoltaischen Hybrid-Demonstrationszelle erfolgreich mit Hilfe von GISAXS durchgeführt. Während des Schichtaufbaus wurden zwei deutlich unterscheidbare, charakteristische laterale Längen beobachtet: die kleinere der beiden Strukturen ( $\Lambda_A = 36 \text{ nm}$ ) resultiert vom FTO-Substrat, wobei die größere Struktur ( $\Lambda_B = 479 \text{ nm}$ ) der Morphologie des  $\text{TiO}_2$  zuzuordnen ist. In anderen Worten ausgedrückt heißt das, dass die Hybrid-Demonstrationszelle vollständig über zwei laterale Längen während des Schichtaufbaus charakterisiert ist.

Von dieser Beobachtung lässt sich schlussfolgern, dass die maßgeschneiderte Morphologie des dünnen  $\text{TiO}_2$ -Films für die untersuchte Art des funktionalen Schichtaufbaus durch dessen gesamte Herstellung erhalten bleibt. Folglich ist die gezielte Synthese der lateralen Strukturen, um zur Übereinstimmung mit typischen freien Weglängen der Ladungsträger zu gelangen, von großer Bedeutung. Die nachfolgende Präparation von funktionalen Schichten und die nach Möglichkeit notwendige thermische Behandlung des bis dahin geschehenen Schichtaufbaus verursachen keine weiteren und ungewollten Strukturen innerhalb des Schichtaufbaus. Des Weiteren, wird die präparierte Nanostruktur durch diese Maßnahmen nicht zerstört.

Die photoelektrische Charakterisierung der Hybrid-Demonstrationszelle beweist eindeutig die Funktionsweise des funktionalen Schichtaufbaus, basierend auf dem neuartigen Ansatz der Verwendung von selbstkapselndem nanostrukturierten  $\text{TiO}_2$ , als ein Licht in Elektrizität umwandelndes Multischichtsystem.



# Kapitel 11

## Zusammenfassung und Ausblick

Die präsentierte Arbeit umfasst die Herstellung und strukturelle Charakterisierung von nanostrukturierten Filmen aus anorganisch-organischen Hybridmaterialien für die potenzielle Anwendung in der Photovoltaik. Die Herstellung der dünnen Filme basiert auf einem Hybridansatz bei dem der organische Bestandteil die strukturformende Funktion und der anorganische Bestandteil die benötigte photoelektrische Funktionalität einbringt. Das über eine Sol-Gel-Synthese bereitgestellte anorganische Metalloxid  $\text{TiO}_2$  wird durch die Templateigenschaften des eingesetzten organischen Block-Copolymers durch Mikrophasenseparation strukturiert. Über die Methode der Schleuderbeschichtung wurden zunächst dünne Hybridfilme (Polymer-Nanokompositfilme) hergestellt, die durch anschließende Kalzinierung in technologisch hochrelevante kristalline  $\text{TiO}_2$ -Filme umgewandelt wurden. Die aufgezeigte Syntheseroute bildet das Potenzial für die Maßschneidung einer Vielzahl von Morphologien des kristallinen  $\text{TiO}_2$ .

Das wissenschaftliche Ziel dieser Arbeit war die Entwicklung von neuartigen Präparationsansätzen zur Adaption an bestehende Gegebenheiten in der Photovoltaik. Im Mittelpunkt der Anwendung von physikalischen Methoden stand die strukturelle Charakterisierung mit abbildenden Methoden im Realraum, wie beispielsweise die Rasterkraftmikroskopie und Elektronenmikroskopie, und auch die spezielle Kleinwinkel-Röntgenstreuungsmethode unter streifendem Einfallswinkel (GISAXS) im reziproken Raum. Die strukturelle Charakterisierung wurde mit photoelektrischen Untersuchungen im Hinblick auf das anwendungsbezogene Leistungsvermögen ergänzt.

Der erste Schritt in Richtung neuartiger Präparationsansätze bestand darin verschiedene Präparationsparameter zu untersuchen, um etwaige Möglichkeiten die sich aus den Standard-Synthesebedingungen ergeben, auszuschöpfen. Hierzu zählte die Untersuchung eines Isotopeneffekts, der durch die Verwendung von deuteriertem Lösungsmittel anstatt des protonierten Lösungsmittels beobachtbar werden sollte. Anhand des morphologischen

Vergleichs über FESEM-Messungen der nanostrukturierten kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Filme konnte der Isotopeneffekt nachgewiesen werden. Der Einfluss der Deuterierung äußerte sich einerseits über eine Veränderung der charakteristischen Strukturgrößen sowie eine gesamte Änderung der Morphologie. Als weiterer Aspekt wurde die Heizrate bei der Kalzinierung in Betracht gezogen und deren Einfluss auf die Kristallinität des  $\text{TiO}_2$ -Films, da diese das photoelektrische Leistungsvermögen signifikant beeinflusst. Diese Untersuchung ergab, dass die bisher standardmäßig gewählten Bedingungen einer langsameren Heizrate zur geforderten Kristallinität führen. Durch die Erhöhung der Heizrate, was technologisch einer Beschleunigung des Herstellungsprozesses entsprechen würde, konnte am Probensystem keine Kristallinität mehr nachgewiesen werden. Abschließend wurde auch der Aspekt der Substratwahl ausführlich untersucht, mit dem Ergebnis, dass die Strukturgröße einer Morphologie eines Polymer-Nanokompositfilms von der Schichtdicke des Elektrodenmaterials abhängig ist. Obwohl die Betrachtung eher suggeriert, dass es sich um auftretende Nachteile handelt, so können all diese Effekte zur gezielten Modifikation der Morphologie verwendet werden.

Der zweite Schritt umfasste einen Ansatz zur gezielten Modifikation des als Templat verwendeten Diblock-Copolymers durch ein Hinzugeben von Homopolymer. Die Hinzugabe eines ausgewählten Homopolymers, das beispielsweise dem Majoritätsblock des Diblock-Copolymers entspricht, führt zum Quellen dieser Polymerart. Der Ansatz sah vor das Quellen des Templatpolymers und die damit veränderliche Formgebung auch dem inkorporierten  $\text{TiO}_2$  aufzuprägen. Hierzu wurde unter konstanten Sol-Gel-Synthesebedingungen die Zugabe an Homopolymer in Lösung variiert und die resultierende Morphologie der kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Filme charakterisiert. Eine Veränderung der Morphologie mit ansteigender Homopolymerkonzentration wurde beobachtet. Hierbei führt die Zugabe von kleineren Mengen zur Beibehaltung der Morphologie, jedoch einer Änderung der typischen Strukturgrößen. Die Hinzugabe von einer gleichen Menge Homopolymer wie die des Diblock-Copolymers führt zu einer Morphologieänderung. Das entscheidende Potenzial dieses Ansatzes liegt in einer Feineinstellung der Morphologie mit der Zugabe des Homopolymers, womit ein weiterer Freiheitsgrad zur Syntheseroute hinzugefügt wurde.

Für einen neuartigen Schicht-für-Schicht-Ansatz bildete wiederum das Diblock-Copolymer die Basis der Formgebung. Der Ansatz umfasst eine Routine bei der sich das Aufbringen von Polymer-Nanokompositfilmen auf den jeweils vorherigen  $\text{TiO}_2$ -Film und anschließender Kalzinierung wiederholt. Im durchgeführten Experiment wurde die Routine drei Mal durchlaufen und resultierte in einer Bildung von hierarchischen Strukturen mit interpenetrierenden oder gradual angeordneten strukturellen Ebenen. Im Hinblick auf die Anwendung kann mit einem einzigen Prozess und der Wahl der Morphologie eine der beiden Anordnungen erreicht werden. Des Weiteren erlaubt das Potenzial der Synthese auch eine

beliebige Kombination von Morphologien mit dem Ziel der Erhöhung der Oberfläche bei konstanter Dicke als auch ein reiner Dickenzuwachs mit definierten Morphologie.

Nach dem relativ hohen Aufwand der Herstellung einer ausgewählten  $\text{TiO}_2$ -Morphologie, im Vergleich zum Aufbringen von weiteren Schichten einer Hybrid-Solarzelle, wurde als abschließende Untersuchung die Frage geklärt, ob die präparierte Morphologie über weitere Prozessschritte bis hin zur fertigen Demonstrationszelle erhalten bleibt. Eine Erhaltung der Morphologie nach vier weiteren Prozessschritten, die unter anderem eine Behandlung mit Lösungsmitteln sowie Wärmeexposition umfasst, konnte als gewährleistet nachgewiesen werden. Der Aufwand des Maßschneiders ist somit gerechtfertigt. Die photoelektrische Charakterisierung verifizierte zudem die Funktionsweise der Demonstrationszelle.

Für zukünftige Experimente besteht ein reiches Betätigungsfeld. Einerseits bestehen bei den in dieser Arbeit verwendeten Materialsystemen immer noch grundsätzliche Fragestellungen hinsichtlich der Kristallinität der dünnen  $\text{TiO}_2$ -Filme im Kontext des Vorhandenseins der Polymermatrix während der Kalzinierung. Neben diesen grundsätzlichen Fragen ist vor allem die Herstellung von hierarchischen Schichten ein aktuelles Thema. Um beispielsweise auch andere Anwendungsgebiete zu betreten wäre eine Modifikation der Sol-Gel-Synthese zu anderen anorganischen Materialien denkbar. Unter diesem Gesichtspunkt würden dann sogar hierarchische Schichtanordnungen mit maßgeschneiderter Morphologie aus verschiedenen Materialien realisierbar sein.

Sehr vielversprechend sind auch die Synthesemöglichkeiten der Block-Copolymere, die als Templat verwendet werden. Hierbei ist eine Verwendung eines formgebenden Block-Copolymers mit konjugierten Polymeren vorstellbar, da so ein nacheinander Aufbringen auf einen Beschichtungsschritt reduziert wird. Gekoppelt mit einer Sol-Gel-Synthese deren inkorporiertes anorganisches Material bereits bei niedrigen Temperaturen kristallin wird, öffnet den Weg zu flexiblen polymeren Substraten. In diesem Hinblick auf eine Anwendung der nanostrukturierten kristallinen  $\text{TiO}_2$ -Filme in Hybrid-Solarzellen, wo über flexible Substrate die wirklichen Vorteile des Materialsystems erst ausgespielt werden können, muss über alternative Syntheseroutinen der anorganischen Halbleiterschicht nachgedacht werden, da eine konventionelle Kalzinierung unter hohen Temperaturen nicht mehr möglich ist.

Vom Gesichtspunkt der strukturellen Charakterisierung eröffnen GISAXS und GIWAXS bei den dünnen Filmen, aber auch SAXS weitere Möglichkeiten. Eine in-situ Untersuchung der Sol-Gel-Synthese über Mikrofluidikzellen und auch eine Untersuchung der dünnen Filme während des Kalzinierungsprozesses würden Aufschluss über die stattfindenden Mechanismen geben.



# Literaturverzeichnis

- [AA06] B. Abu-Sharkh and A. AlSunaidi. *Macromol. Theory Simul.*, 15:507, 2006.
- [AAC<sup>+</sup>05] P. C. Angelome, S. Aldabe-Bilmes, M. E. Calvo, E. L. Crepaldi, D. Grosso, C. Sanchez, and G. J. A. A. Soler-Illia. *New J. Chem.*, 29:59, 2005.
- [AACB05] R. H. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, and P. G. Bruce. *J. Power Sources*, 146:501, 2005.
- [ACB99] A. C. Arango, S. A. Carter, and P. J Brock. *Appl. Phys. Lett.*, 74(12):1698, 1999.
- [ADL06] S. Akbar, P. Dutta, and C. H. Lee. *Int. J. Appl. Ceramic Tech.*, 3:302, 2006.
- [AFH<sup>+</sup>02] P. C. A. Alberius, K. L. Frindell, R. C. Hayward, E. J. Kramer, G. D. Stucky, and B. F. Chmelka. *Chem. Mater.*, 14:3284, 2002.
- [AJB<sup>+</sup>00] A. C. Arango, L. R. Johnson, V. N. Bliznyuk, Z. Schlesinger, S. A. Carter, and H.-H. Hörhold. *Adv. Mater.*, 12(22):1698, 2000.
- [AJI07] M. Adachi, J. Jiu, and S. Isoda. *Curr. Nanosci.*, 3(4):285, 2007.
- [AM01] J. Als-Nielsen and D. McMorrow. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, New York, 2001.
- [AOLP02] M. Anderson, L. Osterlund, S. Ljungstrom, and A. Palmqvist. *J. Phys. Chem. B*, 106:10674, 2002.
- [APS<sup>+</sup>08] M. M. Abul Kashem, J. Perlich, L. Schulz, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. *Macromolecules*, 41:2186, 2008.
- [ARSM89] S. H. Anastasiadis, T. P. Russell, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak. *Phys. Rev. Lett.*, 62:1852, 1989.
- [ASM03] E. Arici, S. Sariciftci, and D. Meissner. *Adv. Funct. Mater.*, 13(2):165, 2003.

- [AVCG07] P. Atienzar, S. Valencia, A. Corma, and H. García. *ChemPhysChem*, 8:1115, 2007.
- [BBA<sup>+</sup>93] D. E. Bornside, R. A. Brown, P. W. Ackman, J. R. Frank, A. A. Tryba, and F. T. Geyling. *J. Appl. Phys.*, 73(2):585, 1993.
- [BBFS05] M. H. Bartl, S. W. Boettcher, K. L. Frindell, and G. D. Stucky. *Acc. Chem. Res.*, 38:263, 2005.
- [Ber87] S. S. Berr. *J. Phys. Chem.*, 91(18):4760, 1987.
- [BF90] F. S. Bates and G. H. Fredrickson. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, 41:525, 1990.
- [Bin87] K. Binder. *Rep. Prog. Phys.*, 50:783, 1987.
- [BKC<sup>+</sup>06] L. M. Bronstein, I. A. Khotina, D. M. Chernyshov, P. M. Valetsky, G. I. Timofeeva, L. V. Dubrovina, Stein B., R. Karlinsey, A. Triolo, A. Weidenmann, F. Lo Celsof, R. Triolo, and A. R. Khokhlov. *J. Colloid Int. Sci.*, 299:944, 2006.
- [BLC<sup>+</sup>98] U. Bach, D. Lupo, P. Comte, J. E. Moser, F. Weissortel, J. Salbeck, H. Spreitzer, and M. Grätzel. *Nature*, 395:583, 1998.
- [BLCP01] N. Bai, S. G. Li, H. Y. Chen, and W. Q. J. Pang. *J. Mater. Chem.*, 11:3099, 2001.
- [BMM<sup>+</sup>06] E. Bauer, E. Maurer, T. Mehaddene, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. *Macromolecules*, 39:5087, 2006.
- [BN04] O. Bunk and M. M. Nielsen. *J. Appl. Cryst.*, 37:216, 2004.
- [Bon01] D. A. Bonnell. *Scanning probe microscopy and spectroscopy: theory, techniques and applications*. Wiley-VCH, New York, 2001.
- [Bow04] D. I. Bower. *An Introduction to Polymer Physics*. Cambridge University Press, Cambridge, 2004.
- [BP71] J. S. Bendat and A. G. Piersol. *Random Data: Analysis and Measurement Procedures*. Wiley-Interscience, New York, 1971.
- [BQG86] G. Binning, C. F. Quate, and C. Gerber. *Phys. Rev. Lett.*, 56(9):930, 1986.
- [BR99] G. Binning and H. Rohrer. *Rev. Mod. Phys.*, 71(2):324, 1999.
- [Bra13] W. L. Bragg. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 17:43, 1913.

- [Bra75] S. A. Brazobskii. *Soviet Phys. JETP.*, 41:85, 1975.
- [BRGW82] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. *Appl. Phys. Lett.*, 40(2):178, 1982.
- [BRGW83] G. Binning, H. Rohrer, C. Gerber, and E. Weibel. *Phys. Rev. Lett.*, 50(2):120, 1983.
- [BRW03] Y. Bessekhoud, D. Robert, and J. V. Weber. *J. Photochem. Photobiol. A*, 157:47, 2003.
- [BSE01] S. Burke, H. W. Shen, and A. Eisenberg. *Macromol. Symp.*, 175:273, 2001.
- [BSH01] C. J. Brabec, N. S. Sariciftci, and J. C. Hummelen. *Adv. Funct. Mater.*, 11:15, 2001.
- [BWM<sup>+</sup>98] M. Böltau, S. Walheim, J. Mlynek, G. Krausch, and U. Steiner. *Nature*, 391:877, 1998.
- [CAR90] G. Coulon, D. Ausserré, and T. P. Russell. *Journal de Physique*, 51:777, 1990.
- [CASE98] J. P. Cleveland, B. Anczykowski, A. E. Schmid, and V. B. Elings. *Appl. Phys. Lett.*, 72(20):2613, 1998.
- [CCA<sup>+</sup>05] F. Carn, A. Colin, M.-F. Achard, H. Deleuze, C. Sanchez, and R. Backov. *Adv. Mater.*, 17:62, 2005.
- [CE03] A. Choucair and A. Eisenberg. *Eur. Phys. J. E*, 10:37, 2003.
- [CG06] Y. Cheng and J. S. Gutmann. *J. Am. Chem. Soc.*, 128:4658, 2006.
- [Che06] Y. Cheng. Thin Nanostructured Crystalline TiO<sub>2</sub> Films and Their Applications in Solar Cells. Dissertation, Fachbereich Chemie und Pharmazie der Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2006.
- [CHL<sup>+</sup>99] V. Z.-H. Chan, J. Hoffmann, V. Y. Lee, H. Iatrou, A. Avgeropoulos, N. Hadjichristidis, R. D. Miller, and E. L. Thomas. *Science*, 268(5445):1716, 1999.
- [CKW03] P. D. Cozzoli, A. Kornowski, and H. J. Weller. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:14539, 2003.
- [CLM<sup>+</sup>03] K. M. Coakley, Y. Liu, M. D. McGehee, K. L. Frindell, and G. D. Stucky. *Adv. Funct. Mater.*, 13(4):301, 2003.

- [CMC<sup>+</sup>04] S. Choi, M. Mamak, N. Coombs, N. Chopra, and G. Ozin. *Adv. Funct. Mater.*, 14(4):335, 2004.
- [CMG07] Y.-J. Cheng, P. Müller-Buschbaum, and J. S. Gutmann. *Small*, 3(8):1379, 2007.
- [CMS<sup>+</sup>05] S. Y. Choi, M. Mamak, S. Speakman, N. Chopra, and G. A. Ozin. *Small*, 1:226, 2005.
- [COP<sup>+</sup>05] J. Chen, D. L. Officer, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, C. O. Too, and G. G. Wallace. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8(10):A528, 2005.
- [CSD06] H. Choi, A. C. Sofranko, and D. D. Dionysiou. *Adv. Funct. Mat.*, 16:1067, 2006.
- [CSG<sup>+</sup>03] E. Crepaldi, G. Soler-Illia, D. Grosso, F. Cagnol, F. Ribot, and C. Sanchez. *J. Am. Chem. Soc.*, 125(32):9770, 2003.
- [CT59] M. H. Cohen and D. Turnbull. *J. Chem. Phys.*, 31(5):1164, 1959.
- [CTC<sup>+</sup>05] A. J. Chatten, S. M. Tuladhar, S. A. Choulis, D. D. C. Bradley, and J. Nelson. *J. Mater. Sci.*, 40:1393, 2005.
- [DE02] D. E. Discher and A. Eisenberg. *Science*, 297:967, 2002.
- [DGS<sup>+</sup>99] T. K. Däubler, I. Glowacki, U. Scherf, J. Ulanski, H.-H. Hörhold, and D. Neher. *J. Appl. Phys.*, 86(12):6915, 1999.
- [dO01] O. d’Hennezel and D. E. Ollis. *Helv. Chim. Acta*, 84:3511, 2001.
- [Don92] E. J. Donth. *Relaxation and Thermodynamics in Polymers: Glass Transition*. Akademie Verlag, 1992.
- [Dos92] H. Dosch. *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces: Evanescent X-ray and Neutron Scattering*. Springer, New York, 1992.
- [DSO<sup>+</sup>05] M. Dürr, A. Schmid, M. Obermaier, S. Rosselli, A. Yasuda, and G. Nelles. *Nat. Mater.*, 4:607, 2005.
- [DSS<sup>+</sup>95] W. Drube, H. Schulte-Schrepping, H.-G. Schmidt, R. Treusch, and G. Matherlik. *Rev. Sci. Instrum.*, 66:1668, 1995.
- [Eli90] H.-G. Elias. *Makromoleküle, Band 1, Grundlagen: Struktur - Synthese - Eigenschaften*. Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, 1990.

- [ESU05] C. A. Ericsson, O. Söderman, and S. Ulvenlund. *Colloid. Polym. Sci.*, 283:1313, 2005.
- [FB07] S. Fakirov and D. Bhattacharya. *Handbook of Engineering Biopolymers: Homopolymers, Blends, and Composites*. Hanser Fachbuchverlag, 2007.
- [FBM<sup>+</sup>00] M. J. Fasolka, P. Banerjee, A. M. Mayes, G. Pickett, and A. C. Balazs. *Macromolecules*, 33:5702, 2000.
- [FD01] J. A. Forrest and K. Dalnoki-Veress. *Adv. Coll. Interf. Sci.*, 94(1), 2001.
- [Fei89] R. Feidenhans'l. *Surf. Sci. Rep.*, 10:105, 1989.
- [FF50] T. G. Fox and P. J. Florry. *J. Appl. Phys.*, 21(6):581, 1950.
- [FH87] G. H. Fredrickson and E. J. Helfand. *Rep. Prog. Phys.*, 87:697, 1987.
- [Fil06] Filmetrics Inc. *Advanced Thin-Film Measurement Systems: Taking the Mystery out of Thin-Film Measurement*. Filmetrics, Inc., San Diego, USA, 2006.
- [FKv04] A. J. Frank, N. Kopidakis, and J. van de Lagemaat. *Coord. Chem. Rev.*, 248:1165, 2004.
- [Flo42] P. J. Florry. *J. Chem. Phys.*, 10:51, 1942.
- [FLZ<sup>+</sup>06] L. J. Fu, H. Liu, H. P. Zhang, C. Li, T. Zhang, Y. P. Wu, and H. Q. Wu. *J. Power Sources*, 159:219, 2006.
- [Fox56] T. G. Fox. *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1:123, 1956.
- [Fre87] G. H. Fredrickson. *Macromolecules*, 20:2535, 1987.
- [FWB<sup>+</sup>07] D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, T. Brezesinski, B. M. Smarsly, and J. Rathousky. *Adv. Funct. Mater.*, 17(1):123, 2007.
- [FZ05] A. Fujishima and X. T. Zhang. *Proc. Jap. Academy Series B - Phys. Biol. Sci.*, 81:33, 2005.
- [Gar02] F. Garnier. *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.*, 4:s247, 2002.
- [GBS<sup>+</sup>05] M. Groenewolt, T. Brezesinski, H. Schlaad, M. Antonietti, P. W. Groh, and B. Ivan. *Adv. Mater.*, 17:1158, 2005.

- [GCI<sup>+</sup>03] D. Grosso, E. L. Crepaldi, G. J. D. Illia, F. Cagnol, N. Baccile, F. Babonneau, P. A. Albouy, H. Amenitsch, and C. Sanchez. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 146:281, 2003.
- [Ged95] U. W. Gedde. *Polymer Physics*. Chapman & Hall, 1995.
- [GF55] A. Guinier and G. Fournet. *Small-Angle Scattering of X-rays*. John Wiley & Sons, Inc. and Chapman & Hall, 1955.
- [GKB<sup>+</sup>93] W. W. Graessley, R. Krishnamoorti, N. P. Balsara, L. J. Fetters, D. J. Lohse, D. N. Schulz, and J. A. Sissano. *Macromolecules*, 26(5):1137, 1993.
- [GKR<sup>+</sup>99] K. Gille, H. Knoll, F. Rittig, G. Fleischer, and J. Kaerger. *Langmuir*, 15:1059, 1999.
- [GMS99] J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum, and M. Stamm. *Faraday Discuss.*, 112:285, 1999.
- [GNS07] S. Gunes, H. Neugebauer, and N. S. Sariciftci. *Chem. Rev.*, 107(4):1324, 2007.
- [Grä99] M. Grätzel. *Curr. Opin. Coll. Interf. Sci.*, 4:314, 1999.
- [Grä00] M. Grätzel. *Progress in Photovoltaics*, 8:171, 2000.
- [Grä01a] M. Grätzel. *Nature*, 414:338, 2001.
- [Grä01b] M. Grätzel. *J. Sol-Gel Sci. Tech.*, 22:7, 2001.
- [Grä03] M. Grätzel. *J. Photochem. Photobiol. C - Photochem. Rev.*, 4:145, 2003.
- [Grä04] M. Grätzel. *J. Photochem. Photobiol. A - Chemistry*, 164:3, 2004.
- [Gri07] C. A. Grimes. *J. Mater. Chem.*, 17:1451, 2007.
- [GTCG98] R. García, J. Tamayo, M. Calleja, and F. García. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.*, 66:S309, 1998.
- [Gul08] S. Guldin. Nanostructuring inorganic material by copolymer-assisted self-assembly and its multifunctional use for dye-sensitised solar cells. Diplomarbeit, Physik-Department der Technischen Universität München, 2008.
- [GW05] M. Grätzel and Wang. *Chem. Lett.*, 34:8, 2005.
- [Ham03] I. W. Hamley. *Nanotechnology*, 14:R39, 2003.

- [HAMM04] M. Hibino, K. Abe, M. Mochizuki, and M. Miyayama. *J. Power Sources*, 126:139, 2004.
- [HBvS00] H. P. Huinck, J. C. M. Brokken-Zijp, M. A. van Dijk, and G. C. A. Sevink. *J. Chem. Phys.*, 112(5):2452, 2000.
- [HDA02] W. U. Huynh, J. J. Dittmer, and A. P. Alivisatos. *Science*, 295:2425, 2002.
- [Hea91] O. S. Heavens. *Optical Properties of Thin Solid Films*. Dover Publications, Inc., New York, 1991.
- [Hel75] E. Helfand. *Macromolecules*, 8:552, 1975.
- [HFKI04] E. Hosono, S. Fujihara, K. Kakiuchi, and H. Imai. *J. Am. Chem. Soc.*, 126:7790, 2004.
- [HG00] A. Hagfeldt and M. Grätzel. *Acc. Chem. Res.*, 33:269, 2000.
- [HGB00] J. Huh, V. Ginzburg, and A. Balazs. *Macromolecules*, 33(21):8085, 2000.
- [HGK<sup>+</sup>99a] J. Heier, J. Genzer, E. J. Kramer, F. S. Bates, S. Walheim, and G. Krausch. *J. Chem. Phys.*, 111:11101, 1999.
- [HGK<sup>+</sup>99b] J. Heier, J. Genzer, E. J. Kramer, F. S. Bates, S. Walheim, and G. Krausch. *J. Chem. Phys.*, 111:11101, 1999.
- [Hil05] M. A. Hillmyer. *Adv. Polym. Sci.*, 190:137, 2005.
- [HKO<sup>+</sup>93] V. Holý, J. Kubena, I. Ohlídal, K. Lischka, and W. Plotz. *Phys. Rev. B*, 47:15896, 1993.
- [HKO04] J. Huang, T. Kunitake, and S. Onoue. *Chem. Commun.*, 1008, 2004.
- [HM04] T. D. Hamilton and L. R. MacGillivray. *Self-Assembly in Biochemistry*. Dekker, New York, 2004.
- [Hol94] V. Holý. *Phys. Rev. B*, 49:10668, 1994.
- [Hol95] A. F. Holleman. *Lehrbuch der anorganischen Chemie*. Walter de Gruyter, Berlin, 1995.
- [HRRH98] E. Huang, L. Rockford, T. P. Russell, and C. J. Hawker. *Nature*, 395:757, 1998.
- [HS04] H. Hoppe and N. S. Sariciftci. *J. Mat. Res.*, 19(7):1924, 2004.

- [Hug42a] M. L. Huggins. *Annu. NY Acad. Sci.*, 41:1, 1942.
- [Hug42b] M. L. Huggins. *J. Chem. Phys.*, 46:151, 1942.
- [Hug42c] M. L. Huggins. *J. Am. Chem. Soc.*, 64:1712, 1942.
- [HW76] E. Helfand and Z.R. Wassermann. *Macromolecules*, 9:879, 1976.
- [HW82] E. Helfand and Z. R. Wassermann. *Microdomain structure and the interface in block copolymers*. Applied Science, London, 1982.
- [Isr06] J. N. Israelachvili. *Intermolecular and Surface Forces*. Academic Press, San Diego, USA, 2006.
- [ITC74] *International Tables for X-ray Crystallography, Vol. 3*. Kynoch Press, Birmingham, 1974.
- [Jam82] R. W. James. *X-ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*. Ox Bow Press, Woodbridge, Connecticut, 1982.
- [JCP97] JCPDS. . International Centre for Diffraction Data, 1997.
- [JKLH06] Y. K. Jun, H. S. Kim, J. H. Lee, and S. H. Hong. *Sensors and Actuators B - Chem.*, 120:69, 2006.
- [JKSS96] A. D. Jenkins, P. Kratochvil, R. F. T. Stepto, and U. W. Suter. *Pure & Appl. Chem.*, 68(12):2287, 1996.
- [KAHR79] A. J. Kovacs, J. J. Aklonis, J. M. Hutchinson, and A. R. Ramos. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 17(7):1097, 1979.
- [KB61] F. N. Kelley and F. Bueche. *J. Polym. Sci.*, 50(154):549, 1961.
- [KB78] F. N. Kelley and F. Bueche. *Macromolecules*, 11(6):1156, 1978.
- [KBS+07] J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, S. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, and G. E. Tulloch. *Prog. Photovolt.*, 15:1, 2007.
- [KCD01] J. Kong, M. G. Chapline, and H. Dai. *Adv. Mat.*, 13:1384, 2001.
- [KCG+99] J. S. Kim, F. Cacialli, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, and W. J. Feast. *Synthetic Metals*, 101:111, 1999.

- [KCHK06] S.-S. Kim, C. Chun, J.-C. Hong, and D.-Y. Kim. *J. Mater. Chem.*, 16:370, 2006.
- [KG98] K. Kalyanasundaram and M. Grätzel. *Coord. Chem. Rev.*, 177:347, 1998.
- [KH79] A. J. Kovacs and J. M. Hutchinson. *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Ed.*, 17(12):2031, 1979.
- [KHL<sup>+</sup>02] A. Knoll, A. Horvat, K. S. Lyakhova, G. Krausch, G. J. A. Sevink, A. V. Zvelindovsky, and R. Magerle. *Phys. Rev. Lett.*, 89(3):035501, 2002.
- [KJS<sup>+</sup>01] H.-C. Kim, X. Jia, C. M. Stafford, D. H. Kim, T. J. McCarthy, M. Tuominen, and T. P. Hawker, C. J. Russell. *Adv. Mater.*, 13(11):795, 2001.
- [KK00] A. Karim and S. Kumar. *Polymer surfaces, interfaces and thin films*. World Scientific, Singapur, River Edge, 2000.
- [KKLR04] D. H. Kim, S. H. Kim, K. Lavery, and T. P. Russell. *Nano Lett.*, 4:1841, 2004.
- [KKZ<sup>+</sup>07] D. Kuang, C. Klein, Z. Zhang, S. Ito, J.-E. Moser, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel. *Small*, 3:2094, 2007.
- [KL98] G. Kim and M. Libera. *Macromolecules*, 31(8):2569, 1998.
- [Klu83] A. Klug. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 22:565, 1983.
- [KMBS99] J. Kraus, P. Müller-Buschbaum, D. G. Bucknall, and M. Stamm. *J. Polym. Sci. Phys.*, 37:2862, 1999.
- [KOT<sup>+</sup>98] S. Kitade, N. Ochiai, Y. Takahashi, I. Noda, Y. Matsushita, A. Karim, A. I. Nakatani, H. Kim, and C. C. Han. *Macromolecules*, 31:8083, 1998.
- [KR01] H.-C. Kim and T. P. Russell. *J. Pol. Sci.: B: Poly Phys.*, 39:663, 2001.
- [KSGP06] M. Karbarz, Z. Stojek, T. K. Georgiou, and C. S. Patrickios. *Polymer*, 47:5182, 2006.
- [KSR<sup>+</sup>05] D. H. Kim, Z. C. Sun, T. P. Russell, W. Knoll, and J. S. Gutmann. *Adv. Funct. Mater.*, 15:1160, 2005.
- [KWM<sup>+</sup>96] G. J. Kellog, D. G. Walton, A. M. Mayes, P. Lambooy, T. P. Russell, P. D. Galagher, and S. K. Satija. *Phys. Rev. Lett.*, 76:2503, 1996.

- [KWM<sup>+</sup>08] G. Kaune, W. Wang, E. Metwalli, M. Ruderer, R. Roßner, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. *Euro. Phys. J. E*, 26:73, 2008.
- [KWT88] D. J. Kinning, K. I. Winey, and E. L. Thomas. *Macromolecules*, 21:3502, 1988.
- [Lai79] J. H. Lai. *Polym. Eng. Sci.*, 19(15):1117, 1979.
- [Law88] C. J. Lawrence. *Phys. Fluids*, 31:2786, 1988.
- [LDRW04] J. W. Long, B. Dunn, D. R. Rolison, and H. S. White. *Chem. Rev.*, 104:4463, 2004.
- [LE01] L. B. Luo and A. Eisenberg. *Langmuir*, 17:6804, 2001.
- [LE03] F. T. Liu and A. Eisenberg. *J. Am. Chem. Soc.*, 125:15059, 2003.
- [Lei80] L. Leibler. *Macromolecules*, 13:1602, 1980.
- [LG05] T. Lana-Villarreal and R. Gomez. *Electrochem. Commun.*, 7:1218, 2005.
- [LKL<sup>+</sup>05] S. C. Lim, S. H. Kim, J. H. Lee, M. K. Kim, D. J. Kim, and T. Zyung. *Synth. Metals*, 148(1):75, 2005.
- [LLL<sup>+</sup>02] J. Lin, Y. Lin, P. Liu, M. J. Meziani, L. F. Allard, and Y. P. Sun. *J. Am. Chem. Soc.*, 124:11514, 2002.
- [LOW<sup>+</sup>08] J. Lee, M. C. Orilall, S. C. Warren, M. Kamperman, F. J. Disalvo, and U. Wiesner. *Nat. Mater.*, 7(3):222, 2008.
- [LPB<sup>+</sup>06] E. Lancelle-Beltran, P. Prené, C. Boscher, P. Belleville, P. Buvat, and C. Sanchez. *Adv. Mater.*, 18:2579, 2006.
- [LPP<sup>+</sup>05] B. Lee, I. Park, S. Park, J. Yoon, J. Kim, K.-W. Kim, T. Chang, and M. Ree. *Macromolecules*, 38:4311, 2005.
- [LRK99] G. Leneweit, K. G. Roesner, and R. Koehler. *Experiments in Fluids*, 26:75, 1999.
- [LWK<sup>+</sup>06] B. Li, L. D. Wang, B. N. Kang, P. Wang, and Y. Qiu. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90:549, 2006.
- [LWY03] H. M. Luo, C. Wang, and Y. S. Yan. *Chem. Mater.*, 15:3841, 2003.
- [LYW01] V. Lordi, N. Yao, and J. Wei. *Chem. Mater.*, 13:733, 2001.

- [Ma76] S. K. Ma. *Modern Theory of Critical Phenomena*. Benjamin/Cummings Publishing, Reading, Mass., 1976.
- [Mat95] M. W. Matsen. *Macromolecules*, 28:5765, 1995.
- [Mat00] M. W. Matsen. *J. Chem. Phys.*, 113(13):5539, 2000.
- [MBH04] E. Meyer, R. Bennewitz, and H. J. Hug. *Scanning probe microscopy: the lab on a tip*. Springer, Berlin, 2004.
- [MBWS05] P. Müller-Buschbaum, E. Bauer, O. Wunnicke, and M. Stamm. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17:363, 2005.
- [MCP<sup>+</sup>07] M. Memesa, Y. Cheng, J. Perlich, P. Müller-Buschbaum, and J. S. Gutmann. *Synth. React. Inorganic and Metal-Organic Chem.*, 37:315, 2007.
- [MDC07] D. Mohanta, M. Deka, and A. J. Choudhury. *J. Appl. Phys.*, 101:044302–1, 2007.
- [Mem08] M. Memesa. An Alternative Blocking Layer for Titanium Dioxide (TiO<sub>2</sub>) Solar Cell Applications. Dissertation, Fachbereich Chemie, Pharmazie und Geowissenschaften der Johannes Gutenberg Universität Mainz, 2008.
- [MGL<sup>+</sup>98] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz, T. Schmitt, and M. Stamm. *Macromolecules*, 31:9265, 1998.
- [MGL<sup>+</sup>01] P. Müller-Buschbaum, J. S. Gutmann, C. Lorenz-Haas, B. Mahltig, M. Stamm, and W. Petry. *Macromolecules*, 34:7463, 2001.
- [MHR<sup>+</sup>04] P. Müller-Buschbaum, N. Hermsdorf, S. V. Roth, J. Wiedersich, S. Cunis, and R. Gehrke. *Spectrochim. Acta B*, 59:1789, 2004.
- [Mic08] G. H. Michler. *Electron Microscopy of Polymers*. Springer, Berlin, 2008.
- [MJ97] T. L. Morkved and H. M. Jaeger. *Eurphys. Lett.*, 40(6):643, 1997.
- [Mül03a] P. Müller-Buschbaum. *Anal. Bioanal. Chem.*, 376:3, 2003.
- [Mül03b] P. Müller-Buschbaum. *Eur. Phys. J. E*, 12:443, 2003.
- [MLH<sup>+</sup>97] P. Mansky, Y. Liu, E. Huang, T. P. Russell, and C. Hawker. *Science*, 274:1458, 1997.
- [MLU<sup>+</sup>96] T. L. Morkved, M. Lu, A. M. Urbas, Ehrichs E. E., H. M. Jaeger, P. Mansky, and T. P. Russell. *Science*, 273:931, 1996.

- [MMM<sup>+</sup>09] P. Müller-Buschbaum, E. Metwalli, J.-F. Moulin, V. Kudryashov, M. Haese-Seiller, and R. Kampmann. *Euro. Phys. J. E ST*, 167:107, 2009.
- [MO89] A. M. Mayes and de la Cruz M. O. *J. Chem. Phys.*, 91(11):7228, 1989.
- [MPA<sup>+</sup>07] P. Müller-Buschbaum, J. Perlich, M. M. Abul Kashem, L. Schulz, S. V. Roth, Y.-J. Cheng, and J. S. Gutmann. *Phys. Status Solidi RRL*, 1(3):119, 2007.
- [MRA<sup>+</sup>92] A. Menelle, T. P. Russell, S. H. Anastasiadis, S. K. Satija, and C. F. Majkrzak. *Phys. Rev. Lett.*, 68:67, 1992.
- [MRB<sup>+</sup>03] P. Müller-Buschbaum, S. V. Roth, M. Burghammer, A. Diethert, P. Panagiotou, and C. Riekel. *Europhys. Lett.*, 61:639, 2003.
- [MRS<sup>+</sup>03] S. Mahajan, S. Renker, P. F. W. Simon, J. S. Gutmann, A. Jain, S. M. Gruner, L. J. Fetters, G. W. Coates, and U. Wiesner. *Macromol. Chem. Phys.*, 204:1047, 2003.
- [MS98a] P. Müller-Buschbaum and M. Stamm. *Physica B*, 248:229, 1998.
- [MS98b] P. Müller-Buschbaum and M. Stamm. *Macromolecules*, 31:3686, 1998.
- [MS08] P. Müller-Buschbaum and M. Stamm. Polymer surfaces and interfaces: characterization, modification and applications. pp. 1746. Springer, Berlin., 2008.
- [MWL<sup>+</sup>09] M. Memesa, S. Weber, S. Lenz, J. Perlich, R. Berger, P. Müller-Buschbaum, and J. S. Gutmann. *Energy Environ. Sci.*, page XXX, 2009.
- [MWM02] S. Morita, R. Wiesendanger, and E. Meyer. *Noncontact atomic force microscopy*. Springer, Berlin, 2002.
- [NBTL00] A. Naudon, D. Babonneau, D. Thiaudiere, and S. Lequien. *Physica B*, 283:69, 2000.
- [NC80] L. Névot and P. Croce. *Revue de Physique Appliquée*, 15:761, 1980.
- [NDD01] A. F. Nogueira, J. R. Durrant, and M. A. De Paoli. *Adv. Mater.*, 13(11):826, 2001.
- [Nel06] A. Nelson. *J. Appl. Crystallogr.*, 39:273, 2006.
- [NS03] S. Niu and R. F. Saraf. *Macromolecules*, 36:2428, 2003.

- [NWZ<sup>+</sup>06] M. K. Nazeeruddin, R. T. Weh, Z. Zhou, C. Klein, Q. Wang, F. De Angelis, S. Fantacci, and M. Grätzel. *Inorg. Chem.*, 45:9245, 2006.
- [OG91] B. O'Regan and M. Grätzel. *Nature*, 353:737, 1991.
- [OK86] T. Ohta and K. Kawasaki. *Macromolecules*, 19:2621, 1986.
- [OVL<sup>+</sup>05] N. Ouarti, P. Viville, R. Lazzaroni, E. Minatti, M. Schappacher, A. Deffieux, and R. Borsali. *Langmuir*, 21:1180, 2005.
- [OW69] D. K. Owens and R. C. Wendt. *J. Appl. Polym. Sci.*, 13(8):1741, 1969.
- [Pan06] P. Panagiotou. Selbstorganisation und Strukturbildung multiskaliger Polymermischungsfilm. Dissertation, Physik-Department der Technischen Universität München, 2006.
- [Par54] L. G. Parratt. *Phys. Rev.*, 95:359, 1954.
- [PBP79] J. M. Pochan, C. L. Beatty, and D. F. Pochan. *Polymer*, 20(7):879, 1979.
- [PK05] J. Peng and D. H. Kim. *J. Chem Phys.*, 125:064702, 2005.
- [PKM<sup>+</sup>09a] J. Perlich, G. Kaune, M. Memesa, J. S. Gutmann, and P. Müller-Buschbaum. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 367:1783, 2009.
- [PKM<sup>+</sup>09b] J. Perlich, V. Körstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, and P. Müller-Buschbaum. *Macromolecules*, 42:337, 2009.
- [PMD<sup>+</sup>09a] J. Perlich, M. Memesa, A. Diethert, E. Metwalli, W. Wang, S. V. Roth, A. Timmann, J. S. Gutmann, and P. Müller-Buschbaum. *Phys. Status Solidi RRL*, 3(4):118, 2009.
- [PMD<sup>+</sup>09b] J. Perlich, M. Memesa, A. Diethert, E. Metwalli, W. Wang, S. V. Roth, A. Timmann, J. S. Gutmann, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. *Chem-PhysChem*, 10:799, 2009.
- [POB<sup>+</sup>04] M. D. Pérez, E. Otal, S. A. Bilmes, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. L. Crepaldi, D. Grosso, and C. Sanchez. *Langmuir*, 20:6879, 2004.
- [Pot04] I. I. Potemkin. *Macromolecules*, 37:3504, 2004.
- [PSA<sup>+</sup>07] J. Perlich, L. Schulz, M. M. Abul Kashem, Y.-J. Cheng, M. Memesa, J. S. Gutmann, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. *Langmuir*, 23:10299, 2007.

- [PvF00] N.-G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank. *J. Phys. Chem. B*, 104(38):8989, 2000.
- [PXW<sup>+</sup>04] J. Peng, Y. Xuan, H. Wang, Y. Yang, B. Li, and Y. Han. *J. Chem Phys.*, 120:11163, 2004.
- [PYKN00] P. D. Peters, X. M. Yang, T. K. Kim, and P. F. Nealey. *Langmuir*, 16:9620, 2000.
- [RCDM89] T. P. Russell, G. Coulan, V. R. Deline, and D. C. Miller. *Macromolecules*, 22:4600, 1989.
- [RDD<sup>+</sup>06] S. V. Roth, R. Döhrmann, M. Dommach, M. Kuhlmann, I. Kröger, R. Gehrke, H. Walter, C. Schroer, B. Lengeler, and P. Müller-Buschbaum. *ReV. Sci. Instrum.*, 77:085106, 2006.
- [RH98] L. Reimer and P. W. Hawkes. *Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer, Berlin, 1998.
- [Ric04] B. S. Richards. *Progress in Photovoltaics*, 12:253, 2004.
- [RM00] J. Rostalski and D. Meissner. *Sol. Energy Mat. Sol. Cells*, 63(1):37, 2000.
- [RMN<sup>+</sup>96] J. M. Rehm, G. L. McLendon, Y. Nagasawa, K. Yoshihara, J. Moser, and M. Grätzel. *J. Phys. Chem.*, 100:9577, 1996.
- [RPK<sup>+</sup>04] L. B. Roberson, M. A. Poggi, J. Kowalik, G. P. Smestad, L. A. Bottomley, and L. M. Tolbert. *Coord. Chem. ReV.*, 248:1491, 2004.
- [Rus94] J. C. Russ. *Fractal Surfaces*. Plenum Press, New York, 1994.
- [SBH<sup>+</sup>05] L. Schmidt-Mende, U. Bach, R. Humphry-Baker, T. Horiuchi, H. Miura, Ito, S., S. Uchida, and M. Grätzel. *Adv. Mater.*, 17:813, 2005.
- [Sch97] D. W. Schubert. *Polym. Bull.*, 38:177, 1997.
- [SCW<sup>+</sup>05] L. Schmidt-Mende, M. W. Campbell, Q. Wang, K. W. Jolley, D. L. Officer, M. K. Nazeeruddin, and M. Grätzel. *ChemPhysChem*, 6:1253, 2005.
- [SE99] H. W. Shen and A. Eisenberg. *J. Phys. Chem. B*, 103:9473, 1999.
- [SE04] P. Soo and A. Eisenberg. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 42:923, 2004.
- [Sem85] A. N. Semenov. *Soviet Phys. JETP.*, 61:733, 1985.

- [SFB<sup>+</sup>96] R. J. Spontak, J. C. Fung, M. B. Braunfeld, J. W. Sedat, D. A. Agard, L. Kane, S. D. Smith, M. M. Satkowski, A. Ashraf, D. A. Hajduk, and S. M. Gruner. *Macromolecules*, 29:4494, 1996.
- [SFF<sup>+</sup>02] N. Steunou, S. Forster, P. Florian, C. Sanchez, and M. Antonietti. *J. Mater. Chem.*, 12:3426, 2002.
- [SG04] Z. C. Sun and J. S. Gutmann. *Physica A*, 339:80, 2004.
- [SG06a] L. Schmidt-Mende and M. Grätzel. *Thin Solid Films*, 500:296, 2006.
- [SG06b] H. J. Snaith and M. Grätzel. *Appl. Phys. Lett.*, 89:262114, 2006.
- [SGB<sup>+</sup>04] B. Smarsly, D. Grosso, T. Brezesinski, N. Pinna, C. Boissiere, M. Antonietti, and C. Sanchez. *Chem. Mater.*, 16:2948, 2004.
- [SGN<sup>+</sup>06] Y. Sakatani, D. Grosso, L. Nicole, C. Boissière, G. J. de A. A. Soler-Illia, and C. Sanchez. *J. Mater. Chem.*, 16:77, 2006.
- [SHB99] J.-U. Sommer, A. Hoffmann, and A. Blumen. *J. Chem. Phys.*, 111:3728, 1999.
- [SHE07] Y. Shimizu, T. Hyodo, and M. Egashira. *Sensors and Actuators B - Chem.*, 121:219, 2007.
- [Sie89] Siemens AG. *Handbuch Siemens D5000 Diffraktometer*. Siemens AG, 1989.
- [SK03] S. Sakthivel and H. Kisch. *ChemPhysChem*, 4:487, 2003.
- [SKG<sup>+</sup>06] V. Subramanian, A. Karki, K. I. Gnanasekar, F. P. Eddy, and B. Rambabu. *J. Power Sources*, 159:186, 2006.
- [SKSB] N. Singh, A. Kudrle, M. Sikka, and F. S. Bates.
- [SKT<sup>+</sup>07] O. Seifahrt, R. Krenek, I. Tokarev, Y. Burkov, A. Sidorenko, M Minko S., Stamm, and D. Schmeißer. *Thin Solid Films*, 515:6552, 2007.
- [SLM<sup>+</sup>97] E. Stathatos, P. Lianos, F. D. Monte, D. Levy, and D. Tsiourvas. *Langmuir*, 13:4295, 1997.
- [SLP<sup>+</sup>02] C. R. Sides, N. C. Li, C. J. Patrissi, B. Scrosati, and C. R. Martin. *Mrs Bulletin*, 27:604, 2002.
- [SLW<sup>+</sup>92] F. Stanglmeier, B. Lengeler, W. Weber, M. Göbel, and M. Schuster. *Acta Cryst. A*, 48:626, 1992.

- [SMP<sup>+</sup>95] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl, B. Reinker, M. Moske, and K. Samwer. *Europhys. Lett.*, 32:331, 1995.
- [SSGS88] S. K. Sinha, E. B. Sirota, Garoff, S., and H. B. Stanley. *Phys. Rev. B*, 38(4):2297, 1988.
- [Str97] G. Strobl. *The Physics of Polymers*. Springer, Heidelberg, 1997.
- [SWK04] L.H. Slooff, M. M. Wienk, and J. M. Kroon. *Thin Solid Films*, 451, 2004.
- [SYK01] R. A. Segalman, H. Yokoyama, and E. J. Kramer. *Adv. Mater.*, 13:1152, 2001.
- [SZG05] L. Schmidt-Mende, S. M. Zakeeruddin, and M. Grätzel. *Appl. Phys. Lett.*, 86:13504, 2005.
- [TC61] D. Turnbull and M. H. Cohen. *J. Chem. Phys.*, 34(1):120, 1961.
- [TCB96] J. A. Tsamopoulos, M. E. Chen, and A. V. Borkar. *Rheol. Acta*, 35:597, 1996.
- [TDR00] T. Thurn-Albrecht, J. DeRouchey, and T. P. Russell. *Macromolecules*, 33:3250, 2000.
- [TDRK00] T. Thurn-Albrecht, J. DeRouchey, T. P. Russell, and R. Kolb. *Macromolecules*, 35:8106, 2000.
- [TFD<sup>+</sup>97] M. Templin, A. Franck, A. DuChesne, H. Leist, Y. Zhang, R. Ulrich, V. Schadler, and U. Wiesner. *Science*, 278(5344):1795, 1997.
- [TGMB01] R. Thompson, V. Ginzburg, M. Matsen, and A. Balazs. *Science*, 292(5526):2469, 2001.
- [TGMB02] R. Thompson, V. Ginzburg, M. Matsen, and A. Balazs. *Macromolecules*, 35(3):1060, 2002.
- [THS05] G.-L. Tian, H.-B. He, and J.-D. Shao. *Phys. Lett.*, 22:1787, 2005.
- [Tol99] M. Tolan. *The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays*. Springer, Heidelberg, 1999.
- [TSK<sup>+</sup>00] T. Thurn-Albrecht, J. Schotter, C. A. Kastle, N. Emley, T. Shibauchi, L. Krusin-Elbaum, K. Guarini, C. T. Black, M. T. Tuominen, and T. P. Russell. *Science*, 290:2126, 2000.

- [VG03] O. K. Varghese and C. A. Grimes. *J. Nanosci. Nanotech.*, 3:277, 2003.
- [VGP<sup>+</sup>03] O. K. Varghese, D. W. Gong, M. Paulose, K. G. Ong, E. C. Dickey, and C. A. Grimes. *Adv. Mater.*, 15:624, 2003.
- [Vin82] G. H. Vineyard. *Phys. Rev. B*, 26(8):4146, 1982.
- [VMK<sup>+</sup>03] R. Vogel, P. Meredith, I. Kartini, M. Harvey, J. D. Riches, A. Bishop, N. Heckenberg, M. Trau, and H. Rubinsztein-Dunlop. *ChemPhysChem*, 4:595, 2003.
- [WAG<sup>+</sup>08] J. M. Wu, M. Antonietti, S. Gross, M. Bauer, and B. M. Smarsly. *Chem-PhysChem*, 9:748, 2008.
- [WCTW05] C. C. Weng, P. P. Chen, C. H. Ting, and K. H. Wei. *Chem. Mater.*, 17:3328, 2005.
- [Wel75] A. F. Wells. *Structural Inorganic Chemistry*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [WHTH06] Q. Wei, K. Hirota, K. Tajima, and K. Hashimoto. *Chem. Mater.*, 18:5080, 2006.
- [Wil92] A. J. C. Wilson. *International tables for Crystallography*. Kluwer Academic, Dordrecht, 1992.
- [WKKA04] Z.-S. Wang, H. Kawauchi, T. Kashima, and H. Arakawa. *Coord. Chem. Rev.*, 248:1381, 2004.
- [WKM<sup>+</sup>94] D. G. Walton, G. J. Kellogg, A. M. Mayes, P. Lambooy, and T. P. Russell. *Macromolecules*, 27:6225, 1994.
- [WKM02] M. Wagemaker, A. P. M. Kentgens, and F. M. Mulder. *Nature*, 418:397, 2002.
- [WLC00] C. Wu, T. Liu, and B. Chu. *Macromolecules*, 16(2):656, 2000.
- [WLHL99] M. M. Wu, J. B. Long, A. H. Huang, and Y. J. Luo. *Langmuir*, 15:8822, 1999.
- [WOD<sup>+</sup>05] H. Wang, C. C. Oey, A. B. Djurisic, M. H. Xie, Y. H. Leung, K. K. Y. Man, W. K. Chan, A. Pandey, J.-M. Nunzi, and P. C. Chui. *Appl. Phys. Lett.*, 87:023507, 2005.
- [WS94] M. D. Whitmore and T. W. Smith. *Macromolecules*, 27:4673, 1994.

- [WTF91] K. I. Winey, E. L. Thomas, and L. J. Fetters. *Macromolecules*, 24:6182, 1991.
- [Wu07] J. M. Wu. *Environ. Sci. Technol.*, 41:1723, 2007.
- [WZH<sup>+</sup>03] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, J.-E. Moser, and M. Grätzel. *Adv. Mater.*, 15:2101, 2003.
- [WZM<sup>+</sup>03] P. Wang, S. M. Zakeeruddin, J. E. Moser, M. K. Nazeeruddin, T. Sekiguchi, and M. Grätzel. *Nat. Mater.*, 2:402, 2003.
- [YE96] K. Yu and A. Eisenberg. *Macromolecules*, 29:6359, 1996.
- [YE98] K. Yu and A. Eisenberg. *Macromolecules*, 31:3509, 1998.
- [Yon63] Y. Yoneda. *Phys. Rev.*, 131:2010, 1963.
- [YSC07] J. Yu, Y. Su, and B. Cheng. *Adv. Funct. Mat.*, 17:1984, 2007.
- [YWK<sup>+</sup>01] H. Yin, Y. Wada, T. Kitamura, S. Kambe, S. Murasawa, H. Mori, T. Sakata, and S. Yanagida. *J. Mater. Chem.*, 11:1694, 2001.
- [YZE98] Y. S. Yu, L. F. Zhang, and A. Eisenberg. *Macromolecules*, 31:1144, 1998.
- [YZM<sup>+</sup>98] P. Yang, D. Zhao, D. Margolese, B. Chmelka, and G. Stucky. *Nature*, 396(6707):152, 1998.
- [YZS02] H.-Y. Yuan, W. Zhou, and B.-L. Su. *Chem. Commun.*, 1202, 2002.
- [YZY02] J. Yu, L. Z. Zhang, and J. G. Yu. *Chem. Mater.*, 14:4647, 2002.
- [ZB98] H. Z. Zhang and J. F. Banfield. *J. Mater. Chem.*, 8:273, 1998.
- [ZB00] H. Z. Zhang and J. F. Banfield. *J. Phys. Chem. B*, 104:3481, 2000.
- [ZCZ<sup>+</sup>03] Y. K. Zhou, L. Cao, F. B. Zhang, B. L. He, and H. L. Li. *J. Electrochem. Soc.*, 150:A1246, 2003.
- [ZE96] L. F. Zhang and A. Eisenberg. *Macromolecules*, 29:8805, 1996.
- [ZE98] L. F. Zhang and A. Eisenberg. *Polym. Adv. Technol.*, 9:677, 1998.
- [ZIKE93] Q. Zhong, D. Inniss, K. Kjoller, and V. B. Elings. *Surf. Sci.*, 290:L688, 1993.
- [ZIO<sup>+</sup>07] Z. P. Zhang, S. Ito, B. O'Regan, D. B. Kuang, S. M. Zakeeruddin, P. Liska, R. Charvet, P. Comte, M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, R. Humphry-Baker, T. Koyanagi, T. Mizuno, and M. Grätzel. *Int. J. Res. Phys. Chem. Chem. Phys.*, 221:319, 2007.

- [ZKMM06] A. S. Zuruzi, A. Kolmakov, N. C. MacDonald, and M. Moskovits. *Appl. Phys. Lett.*, 88:102904, 2006.
- [ZLHH05] H. S. Zhou, D. L. Li, M. Hibino, and I. Honma. *Angew. Chem. - Int. Ed.*, 44:797, 2005.
- [ZPZ<sup>+</sup>08] M. Zukalová, J. Procházka, A. Zukal, J. H. Yum, and L. Kavan. *Inorg. Chim. Acta*, 361:656, 2008.
- [ZSZ<sup>+</sup>07] Y. Zhao, X. Sheng, J. Zhai, L. Jiang, C. Yang, Z. Sun, Y. Li, and D. Zhu. *ChemPhysChem*, 8:856, 2007.
- [ZWZ<sup>+</sup>04] C. Zhang, M. Wang, X. Zhou, Y. Lin, S. Fang, X. Li, X. Xiao, and K. Cen. *Chin. Sci. Bull.*, 49(19):2033, 2004.
- [ZZK<sup>+</sup>05] M. Zukalová, A. Zukal, L. Kavan, M. K. Nazeeruddin, P. Liska, and M. Grätzel. *Nano Lett.*, 5(9):1789, 2005.
- [ZZT<sup>+</sup>06] Y. Zhao, J. Zhai, S. Tan, L. Wang, L. Jiang, and D. Zhu. *Nanotechnology*, 17:2090, 2006.
- [ZZZQ08] H. Zhang, H. Zhao, S. Zhang, and X. Quan. *ChemPhysChem*, 9:117, 2008.



# Eigene Publikationen

## Publikationen zum Dissertationsthema

J. Perlich, M. Memesa, A. Diethert, E. Metwalli, W. Wang, S. V. Roth, A. Timmann, J. S. Gutmann, and P. Müller-Buschbaum. Layer-by-layer fabrication of hierarchical structures in sol-gel templated thin titania films. *Phys. Status Solidi RRL*, 3(4):118, 2009.

M. Memesa, S. Weber, S. Lenz, J. Perlich, R. Berger, P. Müller-Buschbaum, and J. S. Gutmann. Integrated blocking layers for hybrid organic solar cells. *Energy Environ. Sci.*, 2(7):783, 2009.

J. Perlich, G. Kaune, M. Memesa, J. S. Gutmann and P. Müller-Buschbaum. Sponge-like structures for application in photovoltaics. *Phil. Trans. R. Soc. A*, 367:1783, 2009.

J. Perlich, M. Memesa, A. Diethert, E. Metwalli, W. Wang, S. V. Roth, A. Timmann, J. S. Gutmann, and P. Müller-Buschbaum. Preservation of the morphology of a self-encapsulated thin titania film in a functional multilayer stack: An X-ray scattering study. *ChemPhysChem*, 10:799, 2009.

M. Memesa, Y. J. Cheng, J. Perlich, P. Müller-Buschbaum, and J. S. Gutmann. Towards spin on barrier layers. *PMSE Preprints*, 97:922, 2007.

J. Perlich, L. Schulz, M. M. Abul Kashem, Y.-J. Cheng, M. Memesa, J. S. Gutmann, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. Modification of the morphology of P(S-*b*-EO) templated thin TiO<sub>2</sub> films by swelling with PS homopolymer. *Langmuir*, 23:10299, 2007.

M. Memesa, Y. Cheng, J. Perlich, P. Müller-Buschbaum, and J. S. Gutmann. Integrated spin-on barrier layers a reasonable idea? *Synth. React. Inorganic and Metal-Organic Chem.*, 37(5):315, 2007.

P. Müller-Buschbaum, J. Perlich, M. M. Abul Kashem, L. Schulz, S. V. Roth, Y.-J. Cheng, and J. S. Gutmann. Combinatorial investigation of nanostructures formed in a titanium dioxide based nanocomposite film on top of fluor-doped tin oxide layers. *Phys. Status Solidi RRL*, 1(3):119, 2007.

## Weitere Publikationen

W. Wang, E. Metwalli, J. Perlich, K. Troll, C. Papadakis, R. Cubitt, and P. Müller-Buschbaum. Water storage in novel undeformable hydrogel thin films as probed with in-situ neutron reflectometry. *Macromol. Rap. Com.*, 30:114, 2009.

J. Perlich, V. Körstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, and P. Müller-Buschbaum. Solvent content in thin spin-coated polystyrene homopolymer films. *Macromolecules*, 42:337, 2009.

M. M. Abul Kashem, J. Perlich, L. Schulz, S. V. Roth, and P. Müller-Buschbaum. Correlated roughness in polymer films containing maghemite nanoparticles. *Macromolecules*, 41:2186, 2008.

M. M. Abul Kashem, J. Perlich, L. Schulz, S. V. Roth, W. Petry, and P. Müller-Buschbaum. Maghemite nanoparticles on supported diblock copolymer nanostructures. *Macromolecules*, 40:5075, 2007.

S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum, A. Timmann, J. Perlich, and R. Gehrke. Structural changes in gradient colloidal films deposited from aqueous solution. *Appl. Cryst.* 40:s346, 2007.

J. Perlich, F.-M. Kamm, J. Rau, F. Scholze, and G. Ulm. Characterization of extreme ultraviolet masks by extreme ultraviolet scatterometry. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 22:3059, 2004.

E. P. Cotte, C. Holfeld, U. Dersch, G. Ruhl, and J. Perlich. Numerical and experimental study of oxide growth on EUV mask capping layers. *Proc. SPIE Int. Soc. Opt. Eng.*, 5567:751, 2004.

## Jahresberichte

J. Perlich, C. M. Papadakis, E. Metwalli, A. M. Sommer, C. Deiter, W. Drube, P. Müller-Buschbaum. GIWAXS investigation of the cristallinity of titania thin films. Annual Report 2008, HASYLAB, DESY, Hamburg, 2009.

J. Perlich, V. Körstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, P. Müller-Buschbaum. Solvent content in thin spin-coated polystyrene homopolymer films. Annual Report 2008, Physik-Department E13, Technische Universität München, 2009.

J. Perlich, M. Memesa, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum. Preservation of the morphology of a self-encapsulated thin titania film in a functional multilayer stack: An X-ray scattering study. Annual Report 2008, Physik-Department E13, Technische Universität München, 2009.

J. Perlich, M. M. Abul Kashem, L. Schulz, S. V. Roth, A. Timmann, R. Gehrke, M. Memesa, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum. Microbeam GISAXS investigation of the morphological modification of TiO<sub>2</sub> nanocomposite films. Annual Report 2007, HASYLAB, DESY, Hamburg, 2008.

J. Perlich, M. Memesa, J. S. Gutmann, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum. Microbeam GISAXS investigation of the morphological modification of TiO<sub>2</sub> nanocomposite films. Annual Report 2007, Physik-Department E13, Technische Universität München, 2008.

J. Perlich, M. M. Abul Kashem, L. Schulz, M. Memesa<sup>1</sup>, Y. Cheng, J. S. Gutmann, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum. GISAXS investigation of sol-gel templated nanocomposite films. Annual Report 2006, HASYLAB, DESY, Hamburg, 2007.

J. Perlich, V. Körstgens, L. Schulz, R. Georgii, P. Müller-Buschbaum. Solvent content in thin spin-coated polymer films. Annual Report 2006, Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz (FRM II), Garching, 2007.

J. Perlich, M. M. Abul Kashem, L. Schulz, M. Memesa, J. S. Gutmann, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum. Microbeam GISAXS investigation of sol-gel templated nanocomposite films. Annual Report 2006, Physik-Department E13, Technische Universität München, 2007.

J. Perlich, R. Georgii, P. Müller-Buschbaum. Solvent content in thin spin-coated polymer

films. Annual Report 2006, Physik-Department E13, Technische Universität München, 2007.

## Konferenzbeiträge

### Vorträge

J. Perlich, V. Körstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, P. Müller-Buschbaum. Solvent content in thin spin-coated polymer films. DPG Frühjahrstagung, Berlin, 28.02.2008.

J. Perlich, M. Memesa, Y.-J. Cheng, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum. Investigation of sol-gel templated polymer nanocomposite films for photovoltaic applications. 3<sup>rd</sup> International Workshop on Polymer/Metal Nanocomposites (Nanoworkshop), Kobe, Japan, 01.-05.10.2007.

J. Perlich. Polymer Nanocomposite Films for Photovoltaic Applications. 18. Edgar Lüscher Seminar, Klosters, Schweiz, 04.-08.02.2007.

### Poster

J. Perlich, V. Körstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, P. Müller-Buschbaum. Solvent content in thin spin-coated polystyrene homopolymer films. Deutsche Neutronenstreuung, Garching bei München, 15.-17.09.2008.

G. Kaune, J. Perlich, M. Ruderer, R. Meier, M. Memesa, J. S. Gutmann, P. Müller-Buschbaum. Structural investigation of thin polymer nanocomposite and blend films for photovoltaic applications. International Symposium „Towards Organic Photovoltaics“, Linz, 06.-08.02.2008.

J. Perlich, M. Memesa, Y. Cheng, J. S. Gutmann, S.V. Roth, P. Müller-Buschbaum. GISAXS investigation of the morphological modification of TiO<sub>2</sub> nanocomposite films. HASYLAB Usermeeting, Hamburg, 25.01.2008.

J. Perlich, V. Körstgens, E. Metwalli, L. Schulz, R. Georgii, P. Müller-Buschbaum. Solvent content in thin spin-coated polymer films. 1<sup>st</sup> FRM II Usermeeting, Garching, 30.10.2007.

J. Perlich, M. Memesa, Y.-J. Cheng, J.S. Gutmann, S.V. Roth, P. Müller-Buschbaum. Characterization of nanostructured films of inorganic-organic hybrid materials with X-ray scattering under grazing incidence. European Congress on Advanced Materials and

Processes (Euromat), Nürnberg, 10.-13.09.2007.

J. Perlich, M. Memesa, Y.-J. Cheng, J.S. Gutmann, S.V. Roth, P. Müller-Buschbaum. Microbeam GISAXS investigation of sol-gel templated nanocomposite films. 2<sup>nd</sup> workshop on GISAXS as an advanced scattering method, Hamburg, 09.-11.05.2007.

J. Perlich, M. Memesa, Y.-J. Cheng, J.S. Gutmann, S.V. Roth, P. Müller-Buschbaum. Microbeam GISAXS investigation of sol-gel templated nanocomposite films at beamline BW4. DPG Frühjahrstagung, Regensburg, 26.-30.03.2007.

J. Perlich, M. Memesa, Y.-J. Cheng, J.S. Gutmann, S.V. Roth, P. Müller-Buschbaum. GISAXS investigation of sol-gel templated nanocomposite films at beamline BW4. HASYLAB Usermeeting, Satellite Meeting „Present Status and Future Perspectives of SAXS, WAXS, and GISAXS Experiments at HASYLAB“, Hamburg, 25.-26.01.2007.

J. Perlich, Y. Cheng, M. Memesa, J. S. Gutmann, S. V. Roth, P. Müller-Buschbaum. GISAXS investigation of sol-gel templated nanocomposite films. Deutsche Tagung für Forschung mit Synchrotronstrahlung, Neutronen und Ionenstrahlen an Großgeräten 2006, Universität Hamburg, 04.-06.10.2006.



# Danksagung

Ich möchte ganz herzlich Prof. Dr. Peter Müller-Buschbaum für die Aufnahme in seine Gruppe, die Überlassung des Themas dieser Arbeit und seine hervorragende und sehr geduldige Betreuung danken. Seine kritische Beurteilung, uneingeschränkte Diskussionsbereitschaft, sowie seine kontinuierliche Motivation trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei.

Großer Dank gebührt unseren Kollaborationspartnern Prof. Dr. Jochen S. Gutmann, Dr. Yajung Cheng und Dr. Mine Memesa aus Mainz für ihr offenes und geduldiges Ohr bei chemischen Fragen, sowie für den kontinuierlichen Fluss an „hausgemachten“ Polymeren und FESEM-Aufnahmen.

Dankbarkeit gebührt Dr. Rainer Gehrke, Dr. Stephan V. Roth und Dr. Andreas Timmann vom HASYLAB. Ohne die von ihnen zur Verfügung gestellten Messzeit und Unterstützung am Messinstrument wäre eine solch fruchtbare Arbeit unmöglich gewesen.

Ich danke Prof. Dr. Christine M. Papadakis für die zur Verfügungstellung ihrer Labore und „Überlassung“ von kostbarer Messzeit. Im Gegenzug wäre es mir gern erfolgreicher gelungen die Kleinwinkelröntgenstreuanlage wieder in Betrieb zu nehmen.

Prof. Dr. Peter Böni danke ich für die Möglichkeit der Benutzung von Instrumenten zur Röntgenstreuung und -beugung. Messungen wären jedoch nicht ohne die technische Unterstützung von Barbara Russ möglich gewesen. Für ihre uneingeschränkte Unterstützung sei an dieser Stelle gedankt.

Ich danke von ganzem Herzen meinen Kollegen, die meinen Aufenthalt am Lehrstuhl E13 zu dem gemacht haben, was er ist: eine wunderbare Zeit in einem angenehmen Team, die ich so nicht missen möchte. Zunächst bedanke ich mich bei allen, die innerhalb dieser Zeit über kurz oder lang das Zimmer 3742 mit mir geteilt haben und stets für eine entspannte Arbeitsatmosphäre und die nötige Portion Humor. Hierzu gehören Dr. Mottakin

M. Abul Kashem, Leander Schulz, Matthias Hirzinger, Dr. Jean-Francois Moulin, Gunar Kaune, Matthias Ruderer, Alexander Diethert, Robert Meier, Weinan Wang, Xin Xia, David Magerl, Monika Rawolle und Dr. Volker Körstgens, dem besonderer Dank für das Korrekturlesen von Auszügen dieser Arbeit gilt.

Dr. Ezzeldin Metwalli danke ich besonders für sein fachliches Wissen der Polymerphysik, das er sehr hilfsbereit und zuvorkommend versucht hat, an mich weiterzugeben.

Für seine Geduld und den „unerbittlichen“ Einsatz bei der Übungsleitung, sowie die Unterstützung bei der Erstellung der Jahresberichte danke ich Dr. Johannes Wiedersich. Im Gegenzug haben wir den „Brillouin-Streuer“ in die „Geheimnisse“ der Herstellung von Polymerfilmen eingeweiht.

All jenen, die so manche Messzeit in Hamburg (HASYLAB), Grenoble (ILL) oder München (FRM II) mit mir verbracht haben, sei hiermit nochmals speziell gedankt, da nur durch die mir erfahrene Teamarbeit am Messinstrument solch erfolgreiche Experimente möglich waren.

An dieser Stelle danke ich auch Josef Kaplonski, der durch seine Hilfsbereitschaft und Unterstützung mit technischen Kenntnissen bei unterschiedlichsten Fragestellungen immer zur Stelle war. Eine Empfehlung gilt außerdem seinen Bootsführerkenntnissen.

Des Weiteren sei Prof. Dr. Walter Schirmacher, Dr. Uwe van Bürck, Dr. Wolfgang Doster, Andreas Meier-Koll, Dieter Müller, Dr. Fan Yang, Dr. Sebastian Stüber, Tilo Hoppe, Joseph Adelsberger, Zhenyu Di, Qi Zhong, Stefan Prams, Lena Kirjner, Nicolas Hörmann und Sebastian Busch gedankt, da sie alle einen Anteil der Erinnerungen des angenehmen Aufenthaltes am Lehrstuhl E13 tragen.

Aus der E13-Werkstatt gilt besonderer Dank Reinhold Funer, Raphael Jahrstorfer und Joachim Dörbecker, die sich hilfsbereit und geduldig meinen Problemstellungen angenommen haben. Für die Unterstützung bei organisatorischen Belangen im Lehrstuhllalltag danke ich Petra Douglas.

Herzlicher Dank gilt meiner Familie, insbesondere meiner Mutter Christina und Herbert, die meinen Weg mit sehr viel Verständnis und unerschöpflicher Unterstützung begleitet haben.

Ein liebevolles Dankeschön an mein Suselchen für ihr Vertrauen, die bedingungslose Unterstützung und vor allem für die entgegengebrachte Geduld während der letzten Monate dieser Arbeit.

Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG) im Rahmen des Schwerpunktprogrammes SPP 1181 „Nanomat“ finanziell unterstützt (GU771/2 und MU1487/5).