Konkurrierende Wechselwirkungen in den nicht-linearen Wachstumsregimes von asymmetrischen Polyelektrolytmultischichten

I n a u g u r a l d i s s e r t a t i o n

zur

Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

(Dr. rer. nat.)

der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald

vorgelegt von
Malte Mats Paßvogel
geboren am 27.März 1985
in Heide

-Greifswald, 2017-

Dekan: Prof. Dr. Werner Weitschies
1. Gutachter: Prof. Dr. Christiane A. Helm
2. Gutachter: Prof. Dr. Stefan Kirstein
Tag der Promotion: 27.07.2017

„Der Gelehrte studiert die Natur nicht, weil das etwas Nützliches ist. Er studiert sie, weil er daran Freude hat, und er hat Freude daran, weil sie so schön ist. Wenn die Natur nicht so schön wäre, so wäre es nicht der Mühe wert, sie kennen zu lernen, und das Leben wäre nicht wert, gelebt zu werden.“

Henri Poincaré

Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis **III**

1 Einleitung **1**

2 Theorie **5**
2.1 Polyelektrolyte . . . 5
2.1.1 Charakterisierung von Polymeren . . . 5
2.1.2 Konformation . . . 7
2.1.3 Elektrostatik . . . 13
2.1.4 Adsorptionsprozesse . . . 17
2.2 Thermodynamik von Mischungen . . . 18
2.2.1 Ideale Mischungen . . . 18
2.2.2 Reale Mischungen . . . 20

3 Materialien und Methoden **23**
3.1 Materialien . . . 23
3.2 Röntgen- und Neutronenreflektometrie . . . 26
3.2.1 Streugeometrie . . . 26
3.2.2 Reflexion an einer idealen glatten Oberfläche . . . 29
3.2.3 Bornsche Näherung und kinematische Theorie . . . 30
3.2.4 Parrat-Algorithmus . . . 35
3.3 Null-Ellipsometrie . . . 37
3.3.1 Messprinzip . . . 37
3.3.2 Auswertungsalgorithmus der ellispometischen Daten . . . 39
3.3.3 Aufbau . . . 42
3.4 Mathematische Modellierung des Schichtwachstums . . . 42

4 Resultate **45**
4.1 Einfluss des Molekulargewichts von PDADMA/PSS Multischichten . . . 45
4.1.1 Physikalische Interpretation der einzelnen Wachstumsbereiche . . . 48
4.2 Schichtwachstum bei geringem PSS-Molekulargewicht an trockener Luft . . . 52
4.3 Einfluss binärer PDADMA-Mischungen auf das Schichtwachstum . . . 60
4.4 Einfluss binärer PSS-Mischungen auf das Schichtwachstum . . . 64

5 Zusammenfassung **75**

Symbolverzeichnis

PE	Polyelektrolyt	1
PEM	Polyelektrolytmultischicht	1
PSS	Polystyrolsulfonat	3
PDADMA	Polydiallyldimethylammonium	3
λ_D	Debyelänge	3
PSSd	deuteriertes Polystyrolsulfonat	4
X	Polymerisationsgrad	5
m_i	Gesamtmasse des Polymers mit der Molmasse M_i	6
$\overline{M}_n$	Zahlenmittel	6
M	Molmasse	6
M_0	Masse eines Monomers	6
$p(M)dM$	Wahrscheinlichkeit die molekulare Masse zwischen M und $M + dM$ zu finden	6
$\overline{M}_w$	Massenmittel	6
PDI	Polydispersitätsindex	7
U	Uneinheitlichkeit	7
$\overline{M}_p$	Maximum der Häufigkeitsverteilung	7
L_c	Konturlänge	8
L	*end-to-end* Kettenabstand	8
$\langle L^2 \rangle$	mittleres *end-to-end* Kettenabstandsquadrat	10
θ_k	Valenzwinkel	8
ϕ_i	Konformationswinkel	8
R_g	Gyrationsradius	10
r_i	Abstand eines Kettengliedes zum Massenschwerpunkt	10
l	Bindungslänge	11
L_s	scheinbare Bindungslänge	11
θ	konstanter Valenzwinkel	10
ϕ_c	konstanter Konformationswinkel	11

C_∞	charakteristisches Verhältnis	11
L_k	Kuhnlänge	12
N_k	Anzahl der Kuhnsegmente	12
L_p	Persistenzlänge	11
$AKF(\tilde{s})$	Autokorrelationsfunktion	12
s	Entfernung entlang einer Kette von einem Ende aus	12
$\tilde{s}$	Weginkrement entlang einer Kette von s aus	12
l_B	Bjerumlänge	14
ψ	elektrisches Potential	15
ψ_0	Oberflächenpotential	15
ρ_{el}	lokale elektrische Ladungsdichte	15
σ_A	Oberflächenladungsdichte	15
$c_{i,\infty}$	lokale Ionendichte im *bulk* Medium	15
ze	Ionenladung	15
k_B	Boltzmannkonstante	15
T	Temperatur	15
ϵ_0	dielektrische Konstante im Vakuum	15
ϵ	dielektrische Konstante des Mediums	15
c_i	lokale Ionendichte	15
c_+	Konzentration der positiv geladenen Ionen	16
c_-	Konzentration der negativ geladenen Ionen	16
I	Ionenstärke	16
$\chi_\mathbf{s}$	Sorptionsparameter	17
$L_{p,0}$	Persistenzlänge neutraler Polymere	17
χ	Flory-Huggins-Parameter	17
$L_{p,e}$	elektrostatischer Beitrag der Persistenzlänge	17
G	GIBBS-Energie	18
H	Enthalpie	18
S	Entropie	18
p	Druck	18
μ_i	chemisches Potential der Komponente i	18
x_i	Stoffmenge	18
Φ	Molenbruch	19
μ^l	chemische Potential der flüssigen Phase	20

μ^g	chemische Potential der gasförmigen Phase	20
μ^0	chemisches Potential eines idealen Gases	19
p^0	Standarddruck	19
μ_i^*	chemische Potential für Reinstoffe der Komponente i	19
μ^*	chemisches Potential eines Reinstoffes	20
K	Henrykonstante	21
$f^{\mathbf{H}}$	Henryscher Aktivitätskoeffizient	22
PEI	Polyethylenimin	23
θ_i	Einfallswinkel	27
θ_f	Austrittswinkel	27
$\vec{k}_{\mathbf{i}}$	einfallender Strahl	27
$\vec{k}_{\mathbf{f}}$	reflektierter Strahl	27
$\vec{Q}_{\mathbf{z}}$	Wellenvektortransfer	27
n	Brechnungsindex	28
ρ_e	Elektronendichte	28
SLD	Streulängendichte	28
r_e	Thomsonradius	28
λ	Wellenlänge	27
δ	Dispersionskoeffizient	28
β	Absorptionskoeffizient	28
μ	linearer Massenabsorptionskoeffizient	28
θ'	Winkel zwischen Oberfläche und gebrochenem Strahl	28
θ_c	kritischer Winkel	29
k	Wellenzahl	29
r	Reflexionskoeffizient	29
R_F	Fresnel-Reflektivität	30
$m_{\mathbf{e}}$	Masse eines Elektrons	30
$Q_{\mathbf{c}}$	kritischer Wellenvektortransfer	30
$\frac{d\sigma}{d\Omega}$	Streuquerschnitt	31
$V(\vec{r})$	Streupotential	31
c	Lichtgeschwindigkeit	31
$\epsilon_{\mathbf{r}}$	Permittivität	31
$\rho_{\mathbf{av}}(z)$	lateraler Mittelwert der Elektronendichte	31
$d\Omega$	Raumwinkelelement	32

$\Phi(z, z_0, \sigma^2)$ Gauß-Laplace Verteilung 33
σ Rauigkeit 33
d Schichtdicke 34
LMS ***L**east **M**ean **S**quare* Methode 35
$\mathbf{STD}_j$ Standardabweichung 35
Δ,Ψ ellipsometrische Winkel 37
r_p komplexer Reflexionskoeffizient parallel zur Einfallsebene 38
r_s komplexer Reflexionskoeffizient senkrecht zur Einfallsebene 38
ρ ellipsometrische Verhältnis 38
P Polarisator 40
A Analysator 40
C Kompensator 40
$\Psi_i^{\mathbf{exp}}$ **und** $\Delta_i^{\mathbf{exp}}$ experimentell bestimmte ellipsometrische Winkel 40
$\alpha_{\mathbf{inc}}$ Einfallswinkel im Fall der Null-ellipsometrie 40
$N_{\mathbf{lin}}$ Anzahl an Schichtpaaren bei der der lineare Wachstumsbereich beginnt 43
Δd Schichtdickenzuwachs 43
N Anzahl an PDADMA/PSS Schichtpaaren 43
$\Delta d_{\mathbf{lin}}$ konstanter Schichtdickenzuwachs im linearen Wachstumsbereich 44
$N_{\mathbf{exp}}$ Anzahl an Schichtpaaren, welche den Übergang von exponentiellem zu parabolischem Wachstum kennzeichnen 43
$d_{\mathbf{exp}}$ Schichtdicke Übergang vom exponentiellem zu parabolischem Wachstum 44
$\sigma_{\mathbf{luft}}$ Film-Luft Rauigkeit 53
$\sigma_{\mathbf{int}}$ interne Rauigkeit 59
$\alpha_{\mathbf{PSSd,\ film}}$ Anteil der deuterierten Monomere im PEM 69
$m(\mathbf{PSSd})_{\mathbf{film}}$ Anzahl der PSSd Monomere im Film 69
$m(\mathbf{PSS})_{\mathbf{film}}$ Anzahl der PSS Monomere im Film 69
$\mathbf{SLD}_{\mathbf{prot}}$ Streulängendichte einer protonierten Box 69
$\mathbf{SLD}_{\mathbf{deut}}$ Streulängendichte einer deuterierten Box 69

Kapitel 1

Einleitung

Als Polyelektrolyte (PEs) bezeichnet man Polymere, welche die Eigenschaft besitzen in wässrigen Lösungen zu dissozieren. Das Deponieren von PEs als Multischichten auf Festkörpersubstraten nach dem *Layer-by-Layer* Prinzip ist seit langem bekannt. Die Umsetzung zur Beschichtung von Oberflächen wurde das erste Mal von G. Decher und J.D. Hong erfolgreich angewandt [Decher und Hong, 1991]. Der Aufbau und die Herstellung solcher Multischichten basieren darauf, abwechselnd entgegengesetzt geladene PEs aus wässrigen Lösungen auf einem Substrat zu adsorbieren. Während der letzten 26 Jahre wurde intensiv an den Wechselwirkungen zwischen Adsorbat und Substrat geforscht und auch die Anwendbarkeit solcher Polyelektrolytmultischichten (PEMs) diskutiert.
Im Gegensatz zu neutralen Polymeren spielt neben der Entropie verstärkt die Elektrostatik bei der Adsorption eine entscheidende Rolle. Diese beiden konkurrierenden Wechselwirkungen sollen in dieser Arbeit hinsichtlich der Adsorption von Polyelektrolyten genauer untersucht werden.
Das Aufbringen solcher Multischichten nach dem *Layer-by-Layer* Prinzip ist durch unterschiedliche Adsorptionstechniken möglich. Die physikalische Gasphasenabscheidung setzt ein Vakuum voraus, benötigt relativ teures Equipment und hat spezielle Anforderungen an das Substrat [Mattox, 2003]. Eine andere Methode ist die Rotationsbeschichtung (engl. *spin coating*) welche bei der Belackung von Wafern in der Mikroelektronik Anwendung findet. Dabei wird die zu adsorbierende Substanz in Lösung auf das Substrat aufgebracht und mittels einer Rotationsbewegung auf dem Substrat verteilt. Mit dieser Methode ist zwar ein relativ schnelle Beschichtung möglich, allerdings ist sie recht kontaminationsanfällig und Filmdicken in der Größenordnung einzelner Moleküllagen können nicht generiert werden [Schubert und Dunkel, 2003]. Ein weiterer Ansatz wird bei der Langmuir-Blodgett Methode verfolgt, bei der einzelne Schichten auf einer Wasseroberfläche gebildet und anschließend auf ein Substrat übertragen werden, was allerdings nur für gewisse Molekülspezies funktioniert [Rajca, 1992]. Alternativ besteht die Möglichkeit die *Layer-by-Layer* Präparation mit Hilfe der *Dipping* Methode durchzuführen. Diese Art der Beschichtung kann auf beliebig geformte Flächen im cm^2 Bereich mit Schichtdicken im nm-μm Bereich erfolgen. Im Vergleich zu den bereits genannten Beschichtungsmethoden bringt die *Dipping* Methode viele Vorteile. Sie ist von der Art und der Größe des Substrates unabhängig, benötigt wenig Equipment und sorgt im Gegensatz zur Rotationsbeschichtung zudem für

eine gleichmäßige Verteilung auf der Oberfläche. Aufgrund der vielversprechenden Vorteile in der Anwendbarkeit wird die *Dipping* Methode hier in dieser Arbeit verwendet und im Folgenden erläutert.

Bei der *Dipping* Methode wird zu Beginn des Beschichtungsprozesses ein in Lösung geladenes Substrat in eine Lösung mit entgegengesetzt geladenen Polyionen getaucht, wobei eine definierte Menge an PEs auf der Oberfläche elektrostatisch adsorbiert, was zu einer Umladung der Oberfläche führt. Im Anschluss werden in einem Spülvorgang auf der Oberfläche lose gebundene PEs auf der Oberfläche entfernt. Beim nächsten Schritt wird die umgeladene Oberfläche einer weiteren Adsorptionslösung mit wiederum entgegensetzt geladenen Polyionen in Kontakt gebracht und die in Lösung geladenen Polyelektrolyte adsorbieren an die Oberfäche und laden diese erneut um. Führt man nach einem erneuten Spülvorgang diese Art der Adsorption fort, so entsteht ein starker durch elektrostatische Kräfte stabilisierter Schichtkomplex, welcher als selbst-assemblierte Polyelektrolytmultischicht bezeichnet wird [Schönhoff, 2003]. Desweiteren ist es möglich, PEMs auch auf mikro- und nanometergroßen Kapseln zu adsorbieren [Zhang et al., 2015, Parakhonskiy et al., 2014].

Es besteht zudem die Möglichkeit solche Multischichten durch den gezielten Einbau von organischen und anorganischen Materialien zu funktionalisieren. In der Vergangenheit wurden bereits Proteine [Guy Ladam und Voegel, 2001, Lvov et al., 1995, Jessel et al., 2003], Goldnanopartikel [Schmitt et al., 1997], Farbstoffe [Nicol et al., 2003] oder Kolloide [Bogdanovic et al., 2002] in Schichten erfolgreich implementiert. Eine solche Funktionalisierung kann zur Verbesserung der Biokompatibilität bei Implanten führen.

Polyelektrolytmultischichten finden zahlreiche technische Anwendungsmöglichkeiten. Konkret ist hier zum Beispiel der Medikamententransport in *drug-carrier* Systemen zu erwähnen, wo kolloidale Partikel mit PEMs beschichtet, die Partikel anschließend entfernt werden, sodass eine aus Multischichten bestehende Hohlkugel zurückbleibt, um eine gezielte Wirkstofffreisetzung zu erreichen. Siehe dazu [Donath et al., 1998, Caruso et al., 1998, Zhao und Liu, 2014, Bhalerao et al., 2014]. Außerdem können Multischichten auf Substrate aufgebracht werden, deren Funktionalität von der Umgebung (pH-Wert, Salzkonzentration, Luftfeuchtigkeit, Lichts, usw.) abhängig ist (*stimuli-sensitivity*) [Saikeaw et al., 2016, Wong et al., 2004, Zerball et al., 2015, Ulasevich et al., 2016]. Ein weiteres mögliches technisches Einsatzgebiet ist die Verringerung von Korrosion bei Edelstahl durch das Beschichten von Polyelektrolytmultischichten [Schlenoff und Farhat, 2016], sowie das Auftragen von Beschichtungen, welche in der Lage sind, sich selbst zu heilen [Wang et al., 2011]. Das Auftragen von PEMs auf Oberflächen mit dem Ziel der Reduzierung von Verschmutzungen beispielsweise als *antifouling*-Beschichtung für Schiffsrümpfe ist ebenfalls Gegenstand der Forschung [Zhu et al., 2013].

Um solche Anwendungen zu entwickeln, ist häufig eine empirische Optimierung der Multischichten für die jeweiligen Anwendungen wichtig. Damit man jedoch die grundlegenden molekularen Mechanismen versteht, ist es notwendig den Einfluss der einzelnen Präparationsparameter (Salzkonzentration, pH-Wert, Polymerisationsgrad, Ladungsdichte, Temperatur) auf das Schichtwachstum und auf die Eigenschaften des PEMs zu analysieren.

Ein wesentlicher Parameter der weitestgehend gut verstanden ist, ist die Bedeutung der

elektrostatischen Wechselwirkung zwischen den gelösten Polyelektrolyten und des Substats, sowie die Salzart [Salomäki et al., 2004] und Konzentration in der Adsorptionslösung [Lowack und Helm, 1998, Ge et al., 2016, Tang und Besseling, 2016]. Mit zunehmendem Salzgehalt, werden die Polyelektrolyte mit einer immer kleiner werdenden Debyelänge (λ_D) abgeschirmt und die Polyelektroylte binden in einer geknäulten Konformation an Oberfläche, was letzten Endes zu höheren Schichtdicken führt [Steitz et al., 2000] und eine hohe Rauigkeit zur Folge hat [Klitzing, 2006]. Ist die Salzkonzentration hoch, so verhalten sich die PEMs zunehmend wie neutrale Polymere. In diesem Fall spielen sekundäre Wechselwirkungen, wie Lösungsmittelqualität und hydrophobe Kräfte eine größere Rolle. Diese sekundären Kräfte hängen weiterhin von der Temperatur der Adsorptionslösung ab [Tanford, 1980].

Die auftretenden entropischen Wechselwirkungen [Netz und Joanny, 1999], sowie die Diffusionseigenschaften der Polyelektrolyte durch den Film werden hauptsächlich durch den Polymerisationsgrad und damit vom Molekulargewicht der verwendeten Polyelektrolyte bestimmt. Der Einfluss der entropischen Wechselwirkung und damit der Polymerlänge soll in dieser Arbeit untersucht werden. Diese steht in Konkurrenz zu der elektrostatischen Coulombwechselwirkung bei der Adsorption der PEs an der Oberfläche. Bei dem verwendeten Polykation/Polyanion-Paar Polydiallyldimethylammonium (PDADMA) und Polystyrolsulfonat (PSS) handelt es sich um starke Polyelektrolyte, deren Dissoziationsgrad unabhängig vom pH-Wert der umgebenden Lösung ist. Beide PEs zeichnen sich durch unterschiedliche Monomerlängen aus. Die Monomerlänge von PDADMA beträgt 0,54 nm, womit das PDADMA-Monomer doppelt so lang wie das von PSS (0,25 nm) ist. Da beide PEs nahezu zu 100% dissoziierbar sind, ist damit die Linienladungsdichte von PSS doppelt so hoch wie die von PDADMA. Aufgrund dieser Asymmetrie kommt es bei der Adsorption der PEs zu unterschiedlichen Wachstumsregimes der Multischicht, welche sich in einen nichtlinearen und einen linearen Wachstumsregime unterteilen [Bieker und Schönhoff, 2010, Ghostine et al., 2013]. Die bisherigen Modelle der Polyelektrolytadsorption unterscheiden zwischen exponentiell wachsenden Systemen, bei denen die in einem Adsorptionsschritt adsorbierten PEs mit dem gesamten Volumen der Multischicht wechselwirken, und linear wachsenden Systemen, bei denen die Wechselwirkung lediglich an der Oberfläche der Multischicht stattfindet [Dubas und Schlenoff, 2001, Picart et al., 2002].

Alle PEMs werden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) und bei einer Polyelektrolytmonomerkonzentration von 1 mmol/L hergestellt. Die Salzkonzentration in der Adsorptionslösung beträgt $c_{\mathrm{NaCl}} = 100$ mmol/L. Dadurch werden die starken elektrostatischen Kräfte abgeschwächt und entropische Wechselwirkungen beeinflussen zusätzlich die Adsorption an der Oberfläche. Aus diesem Grund stellt sich die Frage, in wie weit der Polymerisationsgrad und damit die Kettenlänge der PEs, Einfluss auf das Adsorptionsverhalten und das Schichtwachstum hat. Bestimmen die elektrostatischen Kräfte oder die Entropie die Adsorption an der Oberfläche und den Schichtaufbau? Welchen Einfluss hat dies auf den nichtlinearen Wachstumsbereich? Zudem soll der molekulare Adsorptionsprozess genauer untersucht und verstanden werden.

Die Besonderheit des in dieser Arbeit verwendeten Polyelektrolytpaares (PDADMA und PSS) ist die asymmetrische Ladungsdichte der beiden Polyelektrolyte und deren Einfluss auf die nichtlinearen Wachstumsregimes. Die hier gezeigten ellipsometrischen Messungen zeigen, dass das als gelegentlich exponentiell beschriebene nichtlineare Wachstumsregime parabolischen Charakter hat und die Multischichten nur unter bestimmten Voraussetzungen exponentiell wachsen. Befinden sich beide Molekulargewichte von PDADMA und PSS oberhalb eines jeweiligen Schwellwertes, so ist das Schichtwachstum unabhängig vom PDADMA- und PSS-Molekulargewichtes. Beim Unterschreiten der Schwellwerte zeigt sich unterschiedliches Schichtwachstum. Unterhalb des PDADMA-Schwellwertes zeigt sich ein schwächeres Wachstum der Multischicht. Gerät das PSS-Molekulargewicht unterhalb seines Schwellwertes, so tritt neben dem parabolischem zusätzlich exponentielles Wachtsum auf. Mit Röntgenreflexionsmessungen werden Schichtdicken und Oberflächenrauigkeiten an Luft bestimmt um Aussagen über das Schichtwachstum im exponentiellen Wachstumsregime machen zu können. Die Methode der Neutronenreflexion erlaubt durch gezielte Deuterierung innerhalb der Multischicht Aussagen über die Verteilung der Polyelektrolyte im Inneren der Schicht, sowie über deren Zusammensetzung und soll hier Klarheit über die Adsorption der PEs an der Oberfläche liefern.
Nachdem der Einfluss des Polymerisationsgrades auf das Schichtwachstum untersucht wird, soll in einem nächsten Schritt die molare Massenverteilung in der Adsorptionslösung variiert werden. Dazu wird zunächst das PSS Molekulargewicht oberhalb des PSS-Schwellwertes konstant gehalten. Die Zusammensetzung der PDADMA Adsorptionslösung hingegen enthält eine binäre Mischung welche sich aus einem Molekulargewicht unterhalb und oberhalb des Schwellwertes zusammensetzt.
Bei einer binären PDADMA Mischung in der Adsorptionslösung zeigt sich, dass die Verteilung in Lösung, derjenigen im PEM entspricht. Mit Hilfe dieser Beobachtung wird eine Formel zur Vorhersage des Schichtwachstums entwickelt. Bei einer binären PSS Adsorptionslösung hingegen zeigt sich ein gänzlich anderes Verhalten und die PEs mit einem Molekulargewicht oberhalb des Schwellwertes adsorbieren bevorzugt an der Oberfläche. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des PEMs werden Neutronenreflexionsmessungen mittels deuteriertem Polystyrolsulfonat (PSSd) und protoniertem PSS durchgeführt. Unterschiedliche Adsorptionszeiten bestätigen zudem die Annahme der *IN* und *OUT* Diffusion von leichten protonierten PSS Molekülen im PEM.

Kapitel 2

Theorie

Im Folgenden Kapitel werden die für diese Arbeit notwendigen theoretischen Grundlagen vorgestellt und erläutert. Dabei werden zunächst die Polyelektrolyte und die grundlegenden Mechanismen der Polyelektrolytadsorption und -konformation eingeführt. Zusätzlich wird die Herstellung von Polyelektrolytmultischichten, sowie unterschiedliche Präparationsparameter und deren Einfluss auf das Schichtwachstum untersucht. Desweiteren wird auf die Thermodynamik von idealen und realen Mischungen im Allgemeinen eingegangen.

2.1 Polyelektrolyte

Als Polyelektrolyt (PE) bezeichnet man ein Polymer mit ionischen oder ionisierbaren Gruppen in der Hauptkette (engl. *backbone*) oder an den Seitenketten. Es besteht, wie neutrale Polymere auch, aus aneinander gereihten immer wiederkehrenden Bausteinen, welche man als Monomere bezeichnet. Aufgrund der, neben der kovalenten Bindungen der Monomere, bei PEs auftretenden elektrostatischen Wechselwirkung, ergeben sich Makromoleküle, welche sich in ihren Eigenschaften stark von denen der neutralen Polymere unterscheiden. Ein Beispiel dafür wäre die Wasserlöslichkeit. Im Gegensatz zu ungeladenen Polymeren, deren *backbones* meist aus CH_2-Ketten bestehen, lassen sich PEs aufgrund ihrer ionischen Gruppen relativ leicht in Wasser lösen. Bevor konkret auf die Eigenschaften der Polyelektrolyte eingegangen wird, soll zunächst etwas über die Charakterisierung und die Eigenschaften neutraler Polymere erzählt werden.

2.1.1 Charakterisierung von Polymeren

Zur Charakterisierung von Polymeren und Polyelektrolyte gibt es einige Größen die hier vorgestellt werden sollen. Der Polymerisationsgrad (X) eines Polymers gibt an aus wie vielen Monomeren ein Polymer besteht und wird letzten Endes durch den Prozess der Polymerisation bestimmt, der Polymerherstellung. Generell können durch gewisse Effekte, die bei der Polymerisation auftreten, nur polydisperse Ketten synthetisiert werden. Dadurch ergibt sich bei der Herstellung von Polymeren eine Verteilung des Polymerisationsgrades, welche lediglich durch eine Aufreinigung zu einer Verringerung der Polydispersität führen kann. Quantifiziert werden solche Molmassenverteilungen durch chromatographische Ver-

fahren, wie zum Beispiel dem Gel-Permeations-Chromatographie oder anhand von Streuexperimenten. Die daraus erhaltenen Massenverteilungen können stark von den idealisierten mathematischen Verteilungen abweichen (wie zum Beispiel der Gauss-, Log-Normal- oder der Poissonverteilung). Zur Beschreibung einer solchen Verteilung werden zunächst einige Mittelwerte definiert.

Polymerisationsgrad

Die Wahrscheinlichkeit die molekulare Masse zwischen M und $M+dM$ zu finden ($p(M)dM$) ergibt sich aus der Anzahl der Monomere, aus denen ein Polymer zusammengesetzt ist. Besteht ein Polymer nur aus einer Art von Monomeren (Homopolymer), so ist der Polymerisationsgrad (X) gegeben durch

$$X = \frac{M}{M_0} \tag{2.1}$$

mit der Molmasse (M) und der Masse eines Monomers (M_0) und gibt die Anzahl an Monomere des Polymers an.

Zahlenmittel

Das Zahlenmittel ($\overline{M}_n$) (engl. *number average molecular weight*) ist identisch mit dem Mittelwert der Häufigkeitsverteilung der vorkommenen Molmassen. In der Regel setzt sich eine solche Verteilung produktionsbedingt aus Polymeren mit mehreren Molmassen $M_1, M_2, M_3, ..., M_k$ zusammen. M_1 bis M_k seien der Größe nach sortiert. Demnach ist $\overline{M}_n$ folgendermaßen definiert:

$$\overline{M}_n = \frac{\sum_{i=1}^{k} X_i M_i}{\sum_{i=1}^{k} X_i} \tag{2.2}$$

X_i bezeichnet in diesem Fall den Polymerisationsgrad des Poylmers mit der Molmasse M_i. M_k ist die größte in der Verteilung vorkommende Molmasse.

Massenmittel

Eine andere Möglichkeit die Polymerverteilung zu beschreiben ist das Massenmittel ($\overline{M}_w$) zu bestimmen. Die Summe $\sum m_i$ der Gesamtmasse des Polymers mit der Molmasse M_i (m_i) ist gleichbedeutend mit der Gesamtmasse der Probe. Das Verhältnis $w_i = m_i / \sum m_i$ gibt den Massenanteil bzw. den Massenbruch der Polymere mit der Molmasse M_i in der Probe an. Daraus folgt die Definition von $\overline{M}_w$:

$$\overline{M}_w = \frac{\sum_{i=1}^{k} m_i M_i}{\sum_{i=1}^{k} m_i} = \sum_{i=1}^{k} w_i M_i \quad \text{mit} \quad \sum_{i=1}^{k} w_i = \sum_{i=1}^{k} m_i / \sum_{i=1}^{k} m_i = 1. \sum_{i=1}^{k} w_i \tag{2.3}$$

Experimentell kann man $\overline{M}_w$ z.B. mit der Methode der statischen Lichtstreuung bestimmen. Nur für den Fall das alle Moleküle exakt dieselbe Länge haben, nehmen $\overline{M}_n$ und $\overline{M}_w$ denselben Wert an.

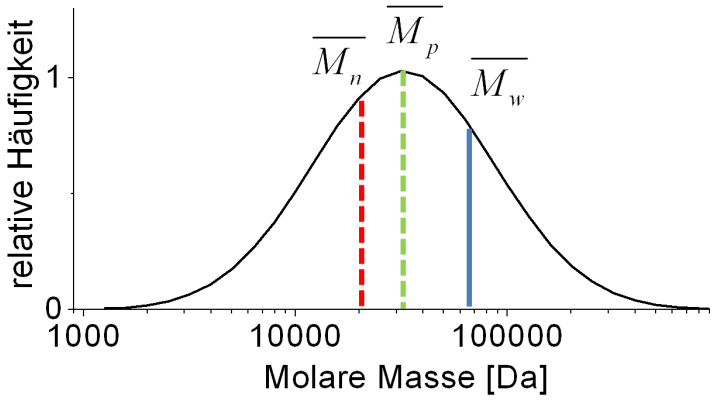

Abbildung 2.1: schematische Massenverteilung mit $\overline{M}_n$, $\overline{M}_p$ sowie $\overline{M}_w$.

Polydispersitätsindex

Zur Beschreibung der Massenverteilung reicht meist der Polydispersitätsindex (PDI) aus. Dieser benötigt lediglich das Massenmittel $\overline{M}_w$ und das arithmetische Mittel $\overline{M}_n$ einer Verteilung.

$$\text{PDI} = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} \geq 1 \tag{2.4}$$

Da das Massenmittel $\overline{M}_w$ immer größer $\overline{M}_n$ ist, folgt das der PDI ≥ 1 sein muss. Nur für den Fall das alle Moleküle exakt dieselbe Länge haben, nehmen das arithmetische $\overline{M}_n$ und das Massenmittel $\overline{M}_w$ denselben und der PDI den Wert 1 an. Eine solche in Bezug auf die Molmasse homogene Probe bezeichnet man als monodispers. In der Praxis ist das nur in Ausnahmefällen (beispielsweise der DNA) gegeben. Demnach ist der PDI ein Maß für die Breite einer Molmasseverteilung. Desweiteren kann die Molmassenverteilung auch durch die Einführung der molekularen Uneinheitlichkeit (U) beschrieben werden.

$$U = \text{PDI} - 1 = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n} - 1 \tag{2.5}$$

Maximum der Häufigkeitsverteilung

Die am häufigsten auftretende Masse in polydispersen Mischungen wird als Maximum der Häufigkeitsverteilung ($\overline{M}_p$) (engl. *peak*) bezeichnet.

2.1.2 Konformation

Frei bewegliche Kette

Die Konformation eines Moleküls bezeichnet im Allgemeinen die räumliche Anordnung eines Solchen. Das einfachste Modell zur Beschreibung eines Polymers ist das Modell der frei beweglichen Kette (engl. *freely joined chain*). Befinden sich Makromoleküle in Lösung, so sind diese aufgrund der festen Bindung zwischen den einzelnen Monomeren in ihrer Konformation eingeschränkt. Besonders deutlich wird dies, wenn man sich das Makromolekül als eine Art Perlenkette vorstellt, deren $N+1$ Perlen alle einen konstanten Abstand l haben

sollen. Den maximalen Abstand, das Molekül liegt dann in gestreckter Form vor, zwischen der ersten und der letzten Perlenkette sei dann durch die Konturlänge (L_c) gegeben.

$$L_c = N \cdot l \tag{2.6}$$

Die Teilstücke der Länge l sind in diesem Modell frei beweglich in Analogie zu einem

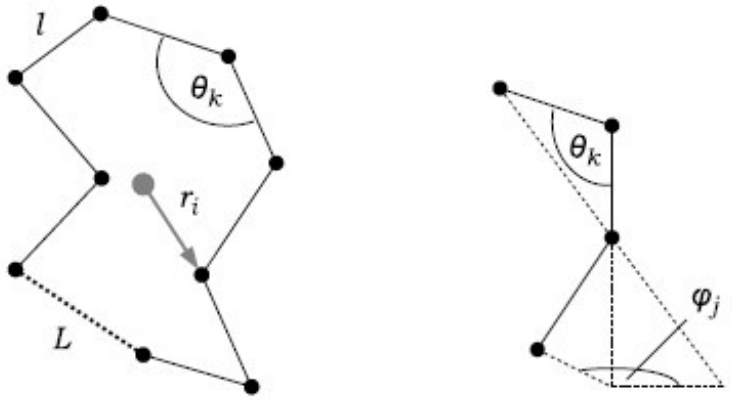

Abbildung 2.2: Zufallskette mit äquidistanten Abständen l der Monomere zueinander, welche jeweils einen Abstand r_i zum Massenschwerpunkt haben. L bezeichnet hierbei den *end-to-end* Kettenabstand. Die einzelnen Bindungslängen werden durch den Valenzwinkel (θ_k) und dem Konformationswinkel (ϕ_i) aufgespannt [Soltwedel, 2010].

Scharnier (hier allerdings auch in drei Dimensionen). Alle möglichen Konfigurationen werden nun durch ein Irrflugmodell beschrieben, ausgehend vom ersten bis zum letzten Glied der Kette (in 3 Dimensionen). Um die Konformation des Moleküls anhand dieses Modells zu beschreiben bedient man sich statistischer Methoden. Eine weitere Größe, der *end-to-end* Kettenabstand (L), lässt sich hier aber bereits einführen. Diese Länge gibt den Abstand des ersten und letzen Kettenstückes an (siehe Abb. 2.2) und lässt sich über die Längen der einzelnen Kettenglieder berechnen, [Sebastian Koltzenburg, 2014] mit,

$$L = \sum_{i=1}^{N} l_i, \tag{2.7}$$

mit dem Valenzwinkel (θ_k) und dem Konformationswinkel (ϕ_i). Durch die Festlegung, dass ein Kettenende in den Koordinatenursprung eines eindimensionalen Koordinatensystems gesetzt wird, lässt sich die Wahrscheinlichkeit $P(N, x)$, das andere Kettenende bei einer Kette bestehend aus N Kettengliedern der Länge l in einer Entfernung x im Intervall dx zu finden, durch eine Gauß-Verteilung beschreiben, wobei alle Richtungen statistisch gleich wahrscheinlich sind. Damit ergibt sich folgende Gleichung [Sebastian Koltzenburg, 2014]:

$$P(x, N) = \left(\frac{\pi}{2} N l^2\right)^{-\frac{1}{2}} \exp\left(-\frac{x^2}{2Nl^2}\right) dx \tag{2.8}$$

Im Dreidimensionalen ergibt sich dementsprechend folgender Ausdruck:

$$P(x,y,z,N) = \left(\frac{2\pi}{3}Nl^2\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3}{2}\frac{x^2+y^2+z^2}{Nl^2}\right)dx \cdot dy \cdot dz \tag{2.9}$$

Dieser Ausdruck entspricht der Wahrscheinlichkeit das zweite Kettenende in einem Volumenelemet $dx \cdot dy \cdot dz$ zu finden. Eine Betrachtung in Kugelkoordinaten, das Kettenende in einer Kugelschale der Dicke dr im Abstand r zu finden, ergibt folgenden Ausdruck, [Sebastian Koltzenburg, 2014]:

$$P(r,N) = \left(\frac{2\pi}{3}Nl^2\right)^{-\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{3}{2}\frac{r^2}{Nl^2}\right)4\pi r^2 dr. \tag{2.10}$$

Um, ähnlich der Fehlerrechung, statistisch signifikante Aussagen treffen zu können, wird

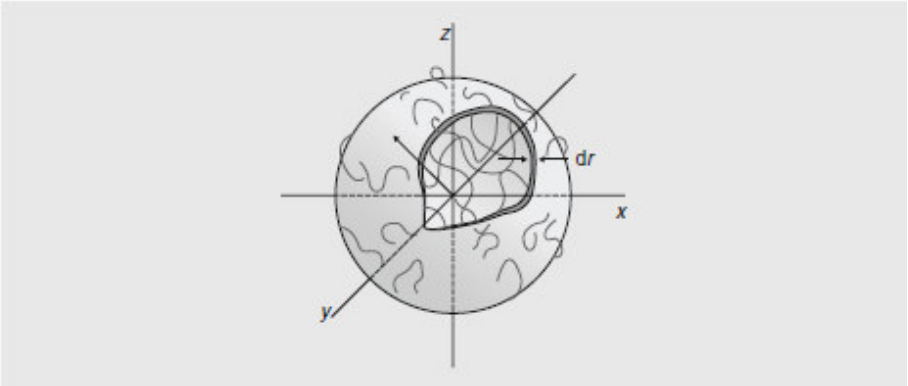

Abbildung 2.3: Kugelschalenmodell um eine Gauß-Kette [Sebastian Koltzenburg, 2014]

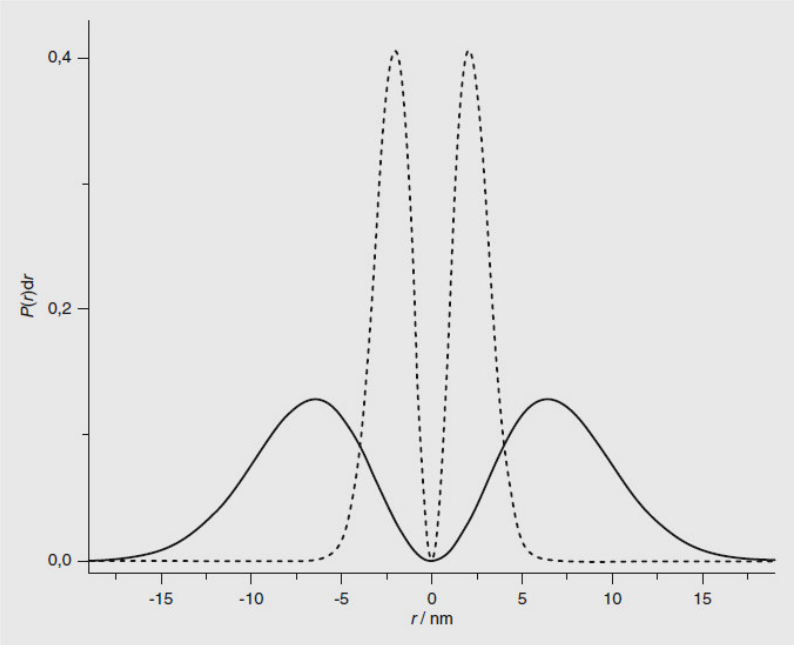

Abbildung 2.4: Wahrscheinlichkeit $P(r)dr$ für $l = 0,25$ nm. (gestrichelt $N = 100$, durchgezogen $N = 1000$) [Sebastian Koltzenburg, 2014].

mit dem quadratischen Wert gerechnet. Zur Veranschaulichung dient Abb. 2.4, wo eine direkte Mittelwertbildung null ergeben würde, was natürlich nicht der Realität entspricht. Lässt man nun die Anzahl der Kettenglieder N gegen unendlich gehen, so ergibt sich daraus für das mittlere *end-to-end* Kettenabstandsquadrat ($\langle L^2 \rangle$):

$$\langle L^2 \rangle = \int_0^\infty P(r, N) r^2 dr. \tag{2.11}$$

Durch lösen dieses Integrals erhält man für $\langle L^2 \rangle$ den Ausdruck:

$$\langle L^2 \rangle = Nl^2 \tag{2.12}$$

Der *end-to-end* Kettenabstand (L) einer Polymerkette ist allerdings experimentell schwer zugänglich. Eine messbare Größe hingegen ist der so genannte Gyrationsradius (R_g), welcher (analog zum Trägheitsmoment) als der mittlere quadratische Abstand der Monomere zum Schwerpunkt der Polymerkette definiert ist

$$R_g^2 = \frac{1}{2(N+1)} \sum_{i=1}^{N+1} r_i^2, \tag{2.13}$$

mit dem Abstand eines Kettengliedes zum Massenschwerpunkt (r_i) des Polymers, siehe auch Abb. 2.2. Flory gelang es 1953 durch eine Mittelung über alle Elemente sowie über alle Konfigurationen in [Flory, 1953] einen wichtigen mathematischen Zusammenhang zwischen L und R_g zu finden, siehe auch [Lechner et al., 1993]:

$$\left\langle R_g^2 \right\rangle = \frac{1}{6} \left\langle L^2 \right\rangle \tag{2.14}$$

Rotational-Isomeric-State-Modell (RIS)

Zu einer realistischeren Betrachtungsweise gelangt man, wenn man nicht sämtliche Winkel zwischen den einzelnen Bindungslängen zulässt, sondern beim quadratischen Kettenabstand zunächst einen konstanten Valenzwinkel (θ) einführt. Nach dem sogenannten Valenzwinkelmodell (VWM) führt das zu folgendem Ausdruck:

$$\langle L^2 \rangle_{\mathrm{VWM}} = Nl^2 \frac{1 - \cos\theta}{1 + \cos\theta} \tag{2.15}$$

Für eine Kohlenstoffkette ergibt sich bei einem Bindungswinkel von 109,47° demnach:

$$\langle L^2 \rangle_{\mathrm{VWM}} = 2Nl^2 \tag{2.16}$$

Berücksichtigt man einen festen Bindungswinkel zwischen den einzelnen Bindungslängen führt das zu einer Verdopplung des mittleren quadratischen Kettenabstandes, siehe dazu [Sebastian Koltzenburg, 2014].
Ein weiterer Aspekt, welcher ebenfalls noch berücksichtigt werden sollte, ist die eingeschränkte Rotation mit nicht unabhängigen Potentialen, die Bevorzugung von *trans*- und

gauche- Zuständen. Dazu wird ein konstanter Konformationswinkel (ϕ_c) eingeführt. Dies führt zum *Rotational-Isomeric-State-Modell (RIS)*, [Flory, 1953, Painter und Coleman, 2008] und $\langle L^2 \rangle_{\mathrm{VWM}}$ ergibt sich zu:

$$\langle L^2 \rangle_{\mathrm{VWM}} = Nl^2 \frac{1-\cos\theta}{1+\cos\theta} \cdot \frac{1-\langle\cos\phi_c\rangle}{1+\langle\cos\phi_c\rangle} = Nl^2 C_\infty \tag{2.17}$$

Üblicherweise werden beide Korrekturen durch Valenz- und Konformationswinkel in einer Konstanten, dem charakteristischen Verhältnis (C_∞), zusammengefasst. Typische Werte für diesen Korrekturfaktor liegen im Bereich von 5-20. Stellt man Gleichung 2.17 nach C_∞ um,

$$C_\infty = \frac{\langle L^2 \rangle_{\mathrm{VWM}}}{Nl^2} \tag{2.18}$$

so wird deutlich: je größer das charakteristische Verhältnis und damit der mittlere quadratische Kettenabstand ist, desto steifer ist das Polymer [Sebastian Koltzenburg, 2014].
Detaillierte Berechnungen und Ausführungen sind in [Flory, 1953] zu finden. Weiterführend kann man zusätzlich Gleichung 2.17 vereinfachen und eine scheinbare Bindungslänge (L_s) einführen mit

$$\langle L^2 \rangle_{\mathrm{VWM}} = N \cdot L_s^2 \qquad \text{mit} \qquad L_s^2 = l^2 C_\infty \qquad \text{bzw.} \qquad L_s^2 = \frac{\langle L^2 \rangle_{\mathrm{VWM}}}{N} \tag{2.19}$$

L_s ist damit größer als die Bindungslänge (l) und liegt in der Größenordnung von $L_s = 1,5...3l$. Aus Lichtstreuungsmessungen unter konstanten Valenzwinkel Bedingungen kann das C_∞ experimentell bestimmt und reale Polymere annähernd gut beschrieben werden, siehe [Lechner et al., 1993]. Bisher lässt sich eine ihrer Konformation eingeschränkte Polymerkette als eine freie Zufallskette mit einer scheinbaren Bindungslänge L_s zusammenfassen.
Eine weitere wichtige Größe in der Konformationsstatistik ist die Persistenzlänge (L_p), welche im Grunde Aussagen über die Kettensteifigkeit eines Polymers macht. Dabei wird ein beliebiger Bindungsvektor l_i in einer unendlich langen Polymerkette raus gegriffen. L_p ist definiert als die Summe der Projektionen von allen Bindungsvektoren l_j mit $j > i$ auf die Richtung von l_i und es gilt:

$$L_p = l \sum_{j=i+1}^{\infty} \langle \cos\theta_{i,j} \rangle \,, \tag{2.20}$$

mit $\theta_{i,j}$ als der Winkel zwischen den beiden Bindungsvektoren. Die ersten Summanden in diesem Ausdruck liefern einen endlichen Beitrag zur Persistenzlänge. Ab einer bestimmten Entfernung der Bindungsvektoren l_i und l_j sind diese voneinander unabhängig im Raum orientiert. Somit konvergiert $\langle \cos\theta_{i,j} \rangle$ für diese Bindungsvektoren gegen null, sodass die Persistenzlänge einen endlichen Betrag einnimmt, der durch die ersten auf l_i folgenden Segmente bestimmt wird. Bei einem steifen Polymer nimmt L_p aufgrund der starken Einschränkung der Rotation einen großen Wert an. Für ein statistisches Knäuel ist L_p klein. Die Persistenzlänge ist daher ein Maß für die Steifigkeit des Knäuels, [Sebastian Koltzenburg, 2014].

Kuhn konnte 1936 die Gültigkeit von Gleichung 2.19 beweisen, indem er, statt der Länge l, welche die Länge eines Monomers entspricht, die Kuhnlänge (L_k) verwendete. Dabei besteht ein Polymer aus einer bestimmten Anzahl an Kuhnsegmenten (N_k) der Länge L_k. Dabei gilt, dass L_k in der Regel größer als die Wiederholungseinheit sein soll. Damit ergibt sich für L_c folgender Zusammenhang:

$$L_c = N_k \cdot L_k = N \cdot l \tag{2.21}$$

Über die Beziehung $L_k^2 = N_k L_s^2$ ist die Kuhnlänge mit der scheinbaren Bindungslänge L_s verknüpft, siehe dazu [Lechner et al., 1993].

Wormlike-Chain Modell

Bei der oben durchgeführten Betrachtung geht allerdings die Winkelkorrelation von einem Kuhnsegmet zum Nächsten verloren. Um diesem Rechnung zu tragen haben Kratky und Porod ein realistischeres Modell entwickelt [Kratky und Porod, 1949]. Bei der wurmartigen Kette (*Wormlike-Chain model*) wird die Polymerkette als kontinuierlich gekrümmter Faden, ähnlich der Form eines Wurmes, angesehen (siehe Abb. 2.5). Es wird schnell klar,

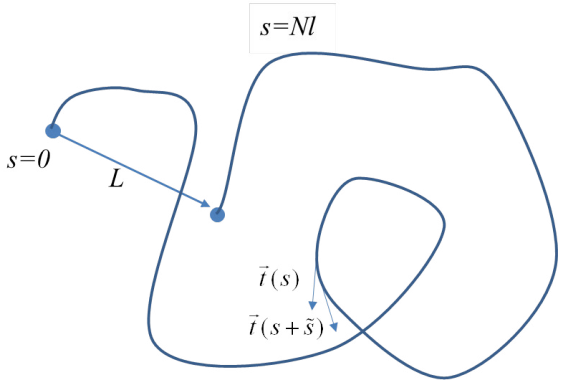

Abbildung 2.5: Schematisch dargestellte wurmartige Kette mit Tangentialvektor ($\vec{t}$) am Ort s, wobei $\tilde{s}$ die Entfernung entlang einer Kette von s aus angibt.

dass die Valenzwinkel innerhalb einer solchen Ketten nicht jeden beliebigen Wert annehmen können. Um dieses Modell statistisch beschreiben zu können, nutzt man die häufig verwendete Autokorrelationsfunktion ($AKF(\tilde{s})$) der Tangentialvektoren, welche man direkt aus der Definition erhält. Wendet man die Autokorrelation im konkreten Fall der wurmartigen Kette an, so ergibt sich folgender Ausdruck:

$$AKF(\tilde{s}) = \int_0^L \vec{t}(s) \cdot \vec{t}(s+\tilde{s}) ds \equiv \exp\left(-\frac{\tilde{s}}{L_p}\right), \tag{2.22}$$

mit der Entfernung entlang einer Kette von einem Ende aus (s) und dem Weginkrement entlang einer Kette von s aus ($\tilde{s}$). Dabei fällt, wie bei statistischen Prozessen üblich die Autokorrelationsfunktion exponentiell für eine wurmartige Kette ab [L.D. Landau, 1970], [Doi und Edwards, 1988]. Das bedeutet, je steifer also eine Kette ist, desto langsamer fällt diese Korrelationsfunktion, bzw. je selbstähnlicher sind die benachbarten Tangentialvekto-

ren. Analog zu Gl. 2.20 kann auch hier die Persistenzlänge (L_p) eingeführt werden. L_p ist in diesem Fall diejenige Länge bei der $AKF(\tilde{s})$ auf e^{-1} abgefallen ist. Diese Situation tritt ein wenn der Winkel zwischen zwei Enden einer Persistenzeinheit gerade 68.4° entspricht. Auch in diesem Modell ist die Persistenzlänge ein Maß für die Steifigkeit einer Polymerkette. Betrachtet man die beiden Grenzfälle $L_p \to \infty$, ist die Strecke $\tilde{s}$ also unendlich groß bis die Autokorrelation auf e^{-1} abgefallen ist, so handelt es sich bei der Konformation des Polymers um ein Stäbchen, während bei dem Grenzfall $L_p \to l$ eine Zufallskette (Gauß-Kette) entsteht. Für das mittlere *end-to-end* Kettenabstandsquadrat ($\langle L^2 \rangle$) gilt nach Kratky folgender Ausdruck:

$$\langle L^2 \rangle = 2L_p^2 \left(\frac{L_c}{L_p} - 1 + \exp^{-\frac{L_c}{L_p}} \right) \tag{2.23}$$

Bernot und Doty fanden 1953 einen direkten Zusammenhang zwischen dem Gyrationsradius und der Persistenzlänge [Benoit und Doty, 1953],

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{L_p}{3L_c^2} \left(L_c^3 - 3L_c^2 L_p + 6L_c L_p^2 - 6L_p^3 \left(1 - \exp^{-\frac{L_c}{L_p}} \right) \right). \tag{2.24}$$

Diskutiert man nun den Fall einer sehr flexiblen Kette ($L_p \ll L_c$) so vereinfachen sich Gl. 2.23 und 2.24 zu folgenden Ausdrücken:

$$\langle L^2 \rangle = 2L_c L_p \qquad , \qquad \langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{3} L_c L_p. \tag{2.25}$$

Bei einer sehr steifen (rigiden) Kette ($L_p \gg L_c$) vereinfachen sich beide Gleichungen hingegen zu (siehe auch [Sebastian Koltzenburg, 2014]):

$$\langle L^2 \rangle = L_c^2 \qquad , \qquad \langle R_g^2 \rangle = \frac{L_c^2}{12} \tag{2.26}$$

Alle Werte von $\langle L^2 \rangle$, welche sich zwischen diesen beiden Grenzbereichen befinden, sind entweder mehr oder weniger flexibel oder mehr bzw. weniger rigide. Der Übergang von flexibel zu rigide liegt vor, wenn die Persistenzlänge gleich der Konturlänge ist ($L_p = L_c$) [Bellisent-Funel und Neilson, 2012]. Insgesamt ist das Modell der wurmartigen Kette in der Lage alle Konformationen eines Polymers von der freien Kette bis zur rigiden Kette zu beschreiben.

2.1.3 Elektrostatik

Wie bereits in der Einleitung erwähnt, dissoziieren PEs im Gegensatz zu neutralen Polymeren in wässrigen Lösungen zu Polyionen und Gegenionen, welche entgegengesetzt geladen sind. Dort wo sich Ladungen befinden, erzeugen diese Coulombkräfte, welche verglichen mit den Van-der-Waals Kräften sehr viel stärker sind und auch eine höhere Reichweite haben. Grundsätzlich können PEs in schwache und starke PEs eingeteilt werden. Im Gegensatz zu schwachen PEs, deren Dissoziationsgrad vom pH-Wert abhängt, sind starke PEs über einen breiten pH-Bereich vollständig geladen. Der Dissoziationsgrad (und damit die Ladung an den Monomeren) beeinflusst entscheidend die Konformation der Polyelektrolyte und letzten Endes auch die Adsorption an Oberflächen [Hoogeveen et al., 1996]. Da sich

gleiche Ladungen abstoßen, stoßen sich auch die geladenen benachbarten Kettensegmente ab und sorgen dafür, dass das PE in gestreckter, und nicht wie im Fall von neutralen Polymeren in geknäulter, Konformation vorliegen. Das Auftreten der Coulombkräfte durch die Dissoziation sorgt, verglichen mit neutralen Polymeren in Lösung, für ungewöhnliche Eigenschaften des Lösungsmittels. Zum Einen sorgt die gestreckte Form des PEs dafür, dass die Verteilung der Ketten im Lösungsmittel mit konzentrationsabhängigen Gleichgewichtsabständen einhergeht. Zum Anderen sorgen die mobilen Gegenionen dafür, dass der osmotische Druck, welcher im Fall der neutralen Polymere sehr gering ist, ansteigt.

Kondensation und Abschirmung von Ladungen

Zunächst würde man, ausgehend von der auftretenden Dissoziation der PEs, annehmen, dass alle Gegenionen die Monomere des Polyelektrolyts verlassen und sich homogen in der Lösung verteilen, was zu einer vollständig gestreckten Konformation des PEs führen würde. Das dem nicht so ist, liegt im Wesentlichen an zwei Effekten, die hier zum Tragen kommen.

1. Ladungskondensation
   Betrachtet man die Ladungen an den einzelnen Monomereinheiten, so wirken dort starke anziehende elektrostatische Kräfte, welche die Gegenionen daran hindern in die Lösung zu diffundieren. Das bedeutet das ein Teil der Gegenionen demnach als Kondensat in der unmittelbaren Umgebung des Polyions bleibt und damit die effektive Ladungsdichte des PEs erniedrigt. Die Reichweite der elektrostatischen Kraft eines monovalenten Gegenions ist durch die Bjerumlänge (l_B) gegeben, bei der die thermische Energie gleich der elektrostatischen Coulombwechselwirkung zwischen zwei monovalenten Ladungen ist. Innerhalb dieses Abstandes ist eine Kondensation möglich.

2. Abschirmung
   Die fixierten Ladungen auf den Polyionen (dissozierte PEs) werden durch die im Lösungsmittel entgegensetzt geladenen Ionen (Salzionen, dissoziierte Gegenionen) abgeschirmt und bilden um diese eine ladungskompensierende Wolke, außerhalb derer die elektrostatische Wechselwirkung mit der Umgebung aufgehoben wird. Die Reichweite dieser Wolke wird durch die Debyelänge (λ_D) charkterisiert.

Abb. 2.6 verdeutlicht noch einmal den Unterschied zwischen kondensierten Gegenionen (*condensed counterion*) und freien Gegenionen (*free counterion*) eines PEs in Lösung.

Elektrostatische Doppelschicht

Um die Adsorption von Polymeren an Oberflächen zu verstehen, betrachten wir zunächst das Modell der elektrostatischen Doppelschicht, welches Ludwig Helmholtz 1879 entwickelte. Dabei handelt es sich um eine geladene Oberfläche in einer Lösung. In einer vereinfachten Darstellung binden die Gegenionen, welche sich in Lösung befinden sollen, an der Oberfläche und neutralisieren die Oberflächenladung wie in einem ebenen Plattenkondensator. Später in den Jahren 1910-1917 entwickelten Gouy und Chapman ein Modell,

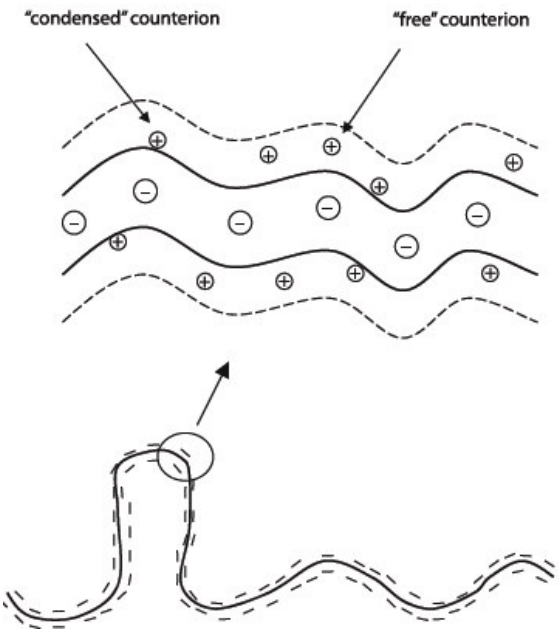

Abbildung 2.6: schematische Darstellung eines Polyelektrolyts in Lösung [Koetz und Kosmalla, 2007]. Gegenionen kondensieren aufgrund der starken elektrostatischen Kräfte am Polyion.

welches nicht nur die elektrostatische Anziehung zwischen der Oberflächenladungen und der Gegenionen, sondern auch die thermische Bewegung der Ionen berücksichtigte. Dabei bewirkt die thermische Bewegung der Teilchen, dass sich die Gegenionen von der geladenen Oberfläche wegbewegen und in Lösung gehen.
Als ersten Schritt berechnen wir das elektrische Potential (ψ) nahe einer ebenen geladenen Grenzfläche. Üblicherweise hängt ψ vom Abstand s entlang der Oberflächennormalen ab. Es wird angenommen, dass es sich um eine planare feste Oberfläche mit einer homogen verteilten elektrischen Oberflächenladungsdichte (σ_A) handelt, welche mit einer Flüssigkeit in Kontakt kommen soll. Dabei erzeugt die Oberflächenladung ein Oberflächenpotential (ψ_0) mit $\psi_0 = \psi(s = 0)$.
Dieses Oberflächenpotential wird durch die Boltzmann Gleichung mit der lokalen Ionendichte (c_i) beschrieben (der Einfachheit halber soll hier eine Ionensorte i betrachtet werden):

$$c_i(s) = c_{i,\infty} \exp\left(\frac{-ze\psi(s)}{k_B T}\right), \tag{2.27}$$

mit der lokalen Ionendichte im *bulk* Medium ($c_{i,\infty}$), der Ionenladung (ze), der Boltzmannkonstante (k_B) und der Temperatur (T) der Ionen in Lösung. Das Potential $\psi(s)$ kann durch die Verteilung der Gesamtladung, der lokalen elektrischen Ladungsdichte (ρ_{el}), mittels der Poissongleichung bestimmt werden

$$\rho_{el}(s) = -\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{d^2\psi}{ds^2}\right), \tag{2.28}$$

mit der dielektrischen Konstante im Vakuum (ϵ_0) und der dielektrischen Konstante des Mediums (ϵ) ($\epsilon_0 = 8.8 \cdot 10^{-12} Fm^{-1}$). Da Gegenionen die Oberfläche neutralisieren, ergibt

sich aus den beiden vorangegangenen Gleichungen die Poisson-Boltzmann Gleichung:

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} = -\left(\frac{zec_{i,\infty}}{\epsilon\epsilon_0}\right) e^{-\frac{ze\psi}{k_BT}}. \tag{2.29}$$

Meistens enthalten wässrige Lösungen Salzionen, welche die Ladungen abschirmen können. Es entsteht eine entgegengesetzt geladenen Wolke um die geladene Oberfläche. Betrachtet man einfach geladene Salze, wie z.B. NaCl, so kann sowohl die Konzentration der negativ geladenen Ionen (c_-), als auch die Konzentration der positiv geladenen Ionen (c_+) wie folgt geschrieben werden:

$$c_{i,\pm} = c_{i,\infty} \exp\left(\frac{-ze\psi}{k_BT}\right). \tag{2.30}$$

ρ_{el} kann dann geschrieben werden als $\rho_{el}(s) = ze(c_+ - c_-)$ und Gl. 2.29 ergibt sich zu:

$$\frac{d^2\psi}{ds^2} = -\left(\frac{2zec_{i,\infty}}{\epsilon\epsilon_0}\right) \sinh\left(\frac{ze\psi}{k_BT}\right). \tag{2.31}$$

Mit der Debye-Hückel Näherung $\sinh\left(\frac{ze\psi}{k_BT}\right) \approx \frac{ze\psi}{k_BT}$ unter der Randbedingung dass das Potential ψ und $\frac{d\psi}{dx} \to 0$ geht, wenn $x \to 0$ geht ergibt sich nach Lösen der Differentialgleichung folgender Zusammenhang:

$$\psi(x) = \psi_0 \cdot e^{-\kappa}, \tag{2.32}$$

mit

$$\kappa = \sqrt{\frac{2c_{i,\infty}z^2e^2}{\epsilon\epsilon_0 k_BT}}. \tag{2.33}$$

Das Potential nimmt exponentiell mit κ ab, welches durch die Debyelänge $\lambda_D = \kappa^{-1}$ gegeben ist. Für die Debyelänge ergibt sich folgender Ausdruck:

$$\lambda_D = \kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 k_BT}{2c_{i,\infty}z^2e^2}} \tag{2.34}$$

Die elektrostatische Wechselwirkung zwischen Oberflächenladung und Gegenionen ist auf 1/e abgefallen, wenn der Abstand von der Oberfläche größer als die Debyelänge ist. Mit zunehmendem Salzgehalt wird die Debyelänge immer kleiner, was durchaus plausibel ist, da mit Erhöhung der Ionenkonzentration der Abschirmeffekt der Oberflächenladung zunimmt. Vereinfacht lässt sich die Debyelänge wie folgt ausdrücken:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{1}{8\pi z^2 l_B I}}, \tag{2.35}$$

mit Ionenstärke (I) und der Bjerumlänge (l_B)

$$l_B = \frac{e^2}{4\pi\epsilon\epsilon_0 k_BT}. \tag{2.36}$$

Dabei beschreibt l_B die Stärke der elektrostatischen Wechselwirkung an PEs, da sich die Konformation der PE-Ketten von der elektrostatischen Abschirmung gleichnamiger Ladungen, sowie von der gaußschen Statistik neutraler Polymere innerhalb eines guten Lösungsmittels zusammensetzt. Bei Raumtemperatur und für Wasser ergibt sich ein Wert von $l_B = 0,7$ nm.
Fasst man sämtliche Konstanten in Gleichung 2.34 bei einer Temperatur von $T = 25°C$ und monovalentem Salz zusammen, so erhält man folgende Abschätzung für λ_D

$$\lambda_D = \frac{3,04\mathring{A}}{\sqrt{I}}. \tag{2.37}$$

Bei physiologischen Bedingungen ($I = 0,15$ mol/L) und monovalenten Ionen ($z = \pm 1$) nimmt die Debyelänge den Wert $\lambda_D \approx 1$ nm an.
Verbindet man nun die Grundlagen der elektrostatischen Doppelschicht mit der Adsorption von Polyelektrolyten an geladenen Oberflächen, so wird ersichtlich, dass bei der Definition der Persistenzlänge z.B. zusätzlich ein elektrostatischer Beitrag hinzukommt. Aus diesem Grund entwickelten unabhängig voneinander [Skolnick und Fixman, 1977] und [Odijk, 1977] einen elektrostatischen Beitrag ($L_{p,e}$) zur Persistenzlänge neutraler Polymere ($L_{p,0}$), welcher von der Abschirmlänge ($\kappa^{-1} = \lambda_D$) und der Bjerumlänge (l_B) abhängt.

$$L_p = L_{p,0} + L_{p,e} \tag{2.38}$$

mit

$$L_{p,e} = \frac{l_B}{4{L_p}^2\kappa^2} \tag{2.39}$$

2.1.4 Adsorptionsprozesse

Eine große Anzahl an Polymeren und Polyelektrolyte haben eine starke Tendenz an Grenzflächen zu adsorbieren. Dabei wird unter dem Begriff Adsorption der Anstieg der Konzentration eines gelösten Stoffes an einer Grenzfläche verstanden. Man unterscheidet dabei zwischen Chemisorption, wenn es bei der Adsorption zu einer Ausbildung einer chemischen Bindung kommt, und der Physisorption bei dem die Moleküle durch physikalische Wechselwirkungen an die Oberfläche binden. Entropieverluste durch die Konformationsänderung beim Adsorptionsprozess spielen neben den nicht-ionischen, wie z.B. Van der Waals- oder polare Wechselwirkungen, eine wichtige Rolle. Adsorption findet in der Regel aus thermodynamischer Sicht nur statt, wenn die Wechselwirkungsenergie, welche durch den Sorptionsparameter (χ_s) der Polymersegmente mit der Oberfläche angegeben wird, größer als die Wechselwirkungsenergie mit dem Lösungsmittel, welche mit dem Flory-Huggins-Parameter (χ) beschrieben wird und des entropischen Beitrags durch die Konformationsänderung, ist. Bei der Adsorption von Polymeren addieren sich die Wechselwirkungsenergien der Polymersegmente an der Oberfläche, was zu einer kooperativen und starken Bindung führt. Abb. 2.7 zeigt die bei der Adsorption an der Oberfläche möglichen Adsorptionsbereiche. Man unterteilt in Bereiche in denen die entsprechenden Polymersegmente komplett an der Oberfläche gebunden sind (*trains*), in Bereiche in denen das Polymer mit großen

Schlaufen an das Substrat gebunden ist (*loops*) und den freien Kettenenden, welche in die Lösung hineinragen (*tails*).

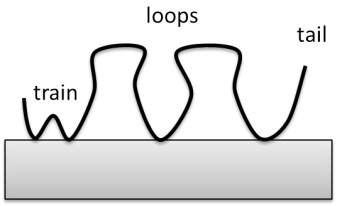

Abbildung 2.7: Adsorption eines Polymers an einer Oberfläche. Gezeigt werden die möglichen Konformationen, die das Polymer an der Grenzfläche einnehmen kann. Von links nach rechts: *trains*, *loops* und *tails*.

2.2 Thermodynamik von Mischungen

Da sich diese Arbeit mit Polyelektrolytmischungen beschäftigt, wird in diesem Abschnitt genauer auf die thermodynamischen Prozesse bei Mischungen eingegangen. Zunächst werden ideale und im Anschluss daran reale oder auch nichtideale Mischungen unter thermodynamischen Gesichtspunkten diskutiert. Wobei der Einfachheit halber sich zunächst auf Mischungen nicht miteinander reagierender Stoffe beschränkt wird.

2.2.1 Ideale Mischungen

Eine zentrale thermodynamische Zustandsgröße beim Betrachten von Mischungen ist die GIBBS-Energie (G), welche auch als freie Enthalpie bezeichnet wird. G setzt sich aus der Enthalpie (H) und der Entropie (S) zusammen

$$G = H - TS. \tag{2.40}$$

In offenen Systemen ist sie neben den charakteristischen Variablen der Temperatur (T) und des Druckes (p) noch von den Stoffmengen (x_i) aller in der Mischung vorkommenden Komponenten i abhängig. Das totale Differential von G lautet:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,x_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,x_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial x_i}\right)_{T,p,x_j(j\neq i)} dx_i \tag{2.41}$$

Letztendlich ergibt sich nach Einsetzen von Gl. 2.40 in Gl. 2.41 der Ausdruck

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dx_i \tag{2.42}$$

mit dem chemischen Potential der Komponente i (μ_i), welche die partielle molare GIBBS-Energie der Komponente i ist. Demnach ist das chemische Potential eines Reinstoffs die Änderung der GIBBS-Energie bei Änderung der Stoffmenge: $\mu = dG/dx = G/x = G_m$. Das chemische Potential einer Substanz in einer Mischung gibt also dessen Beitrag zur

GIBBS-Energie der Mischung an, wodurch sich die GIBBS-Energie zu

$$G = \sum_i n_i \mu_i \tag{2.43}$$

ergibt. Im Falle einer binären Mischung beispielsweise lässt sich das totale Differential des chemischen Potentials schreiben als

$$d\mu = \mu_1 dx_1 + \mu_2 dx_2. \tag{2.44}$$

Integriert man diese Gleichung und bildet anschließend das totale Differential, so erhält man

$$\mu = \mu_1 x_1 + \mu_2 x_2 \tag{2.45}$$

$$d\mu = \mu_1 dx_1 + x_1 d\mu_1 + \mu_2 dx_2 + x_2 d\mu_2. \tag{2.46}$$

Setzt man nun Gl. 2.44 in Gl. 2.46 ein, so ergibt sich für die binäre Mischung der Ausdruck

$$0 = dx_1 d\mu_1 + dx_2 d\mu_2. \tag{2.47}$$

Letztendlich folgt aus dieser Gleichung, nach Division der gesamten Stoffmenge $x = x_1 + x_2$ die GIBBS-DUHEM-MARGULES-Gleichung für die GIBBS-Energie [Czeslik et al., 2010]

$$0 = \Phi_1 \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial \Phi_1} \right)_{T,p} + \Phi_2 \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \Phi_1} \right)_{T,p}, \tag{2.48}$$

mit dem Molenbruch (Φ). Ist bei einer binären Mischung die Konzentrationsabhängigkeit des chemischen Potentials einer Komponente gegeben, dann lässt sich die der anderen durch die Gl. 2.48 bestimmen. Die Druckabhängigkeit der Gibbsenergie lässt bei konstanter Temperatur durch das Volumen angeben

$$dG = V dp \tag{2.49}$$

und für ein ideales Gas kann das Volumen durch xRT/p ersetzt werden. Mit $dG/x = d\mu$ gelangt man zu dem Ausdruck

$$\int_{\mu^0}^{\mu} d\mu = RT \int_{p^0}^{p} \frac{dp}{p}, \tag{2.50}$$

mit dem chemischen Potential eines idealen Gases (μ^0) bei einem Standarddruck (p^0) von $p^0 = 1$ bar. Ähnliches lässt sich auch bei flüssigen Mischungen schreiben und nach der Integration und dem Wissen, dass der Partialdruck mit dem Molenbruch verknüpft ist ($p_i = \Phi_i^l p_{ges}$), erhält man dort den Ausdruck

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln \Phi_i^l. \tag{2.51}$$

mit dem chemischen Potential für Reinstoffe der Komponente i (μ_i^*) und $\Phi_i^l = x_i/x$ sei der Stoffmengen oder Molenbruch für flüssige Mischungen. Die soeben beschriebenen Korrela-

tionen beziehen sich allerdings nur auf ideale Mischungen bzw. für Komponenten in hoher Konzentration.

2.2.2 Reale Mischungen

Im Fall realer Mischungen werden Aktivitäten a_i^l eingeführt. Gl. 2.51 wird dann zu:

$$\mu_i = \mu_i^* + RT \ln a_i^l. \tag{2.52}$$

Die Aktivitäten lassen sich aus den Molenbrüchen (Φ_i) und den Aktivitätskoeffizienten f_i berechnen und lauten

$$a_i = f_i \Phi_i. \tag{2.53}$$

Dabei ist anzumerken, dass ein Aktivitätskoeffizient f_i konzentrationsunabhängig ist und für alle Temperaturen und Drücke gegen 1 strebt, wenn Φ_i gegen 1 geht. Um den Unterschied zwischen idealen und realen Mischungen zu verdeutlichen, soll der Einfluss des Dampfdruckes bei Mischungen gezeigt werden. Ist eine Lösung im thermodynamischen Gleichgewicht, so befindet sich über jeder flüssigen auch eine dampfförmige Phase. Aus der Gleichgewichtsbedingung $\Delta G_m = 0$ folgt, dass das chemische Potential der flüssigen Phase (μ^l) gleich dem chemischen Potential der gasförmigen Phase (μ^g) ist:

$$\mu^l = \mu^g. \tag{2.54}$$

Löst man also in einem Lösungsmittel (1) eine Substanz (2), so befinden sich beide Flüssigkeitskomponenten (1) und (2) mit den jeweiligen Gaskomponenten (1) und (2) im Gleichgewicht.

$$\mu_1^l = \mu_1^g \tag{2.55}$$

$$\mu_2^l = \mu_2^g \tag{2.56}$$

Unter der Voraussetzung, dass sich die Gasphase ideal verhält, ergibt sich für die chemischen Potentiale des Lösungsmittels der Ausdruck (für die Komponente (1)):

$$\mu_1^{*l} + RT \ln a_1^l = \mu_1^0 + RT \ln \frac{p_1}{p^0}, \tag{2.57}$$

mit dem μ^0 bei einem Standarddruck von $p^0 = 1$ bar. Gl. 2.57 beinhaltet zusätzlich das chemisches Potential eines Reinstoffes (μ^*). Für ein reines Lösungsmittel ohne Komponente 2 ($a_1 = 1$ und $p_1 = p_1^*$) folgt dementsprechend:

$$\mu_1^{*l} = \mu_1^0 + RT \ln \frac{p_1^*}{p^0}. \tag{2.58}$$

Subtrahiert man beide Gleichungen mit einander, so resultiert daraus die Beziehung:

$$RT \ln a_1^l = RT \ln \frac{p_1}{p_1^*} \tag{2.59}$$

bzw. der Ausdruck:

$$p_1 = a_1^l p_1^* = f_1^l \Phi_1^l p_1^*. \tag{2.60}$$

Man sieht das der Dampfdruck einer Mischungskomponente (hier p_1) proportional mit der Aktivität dieser Komponente der flüssigen Phase (hier a_1^l) ansteigt, wobei der Proportionalitätsfaktor der Dampfdruck im Reinzustand (hier p_1^*) ist. Betrachtet man den Grenzfall $\Phi_1^l \to 1$, wenn also das Lösungsmittel im starken Überschuss ist, strebt der Aktivitätskoeffizient f_1^l gegen 1, sodass der Dampfdruck des Lösungsmittels direkt proportional zum Molenbruch des Lösungsmittels in der flüssigen Phase wird ($p_1 = \Phi_1^l p_1^*$). Gilt das Raoul-

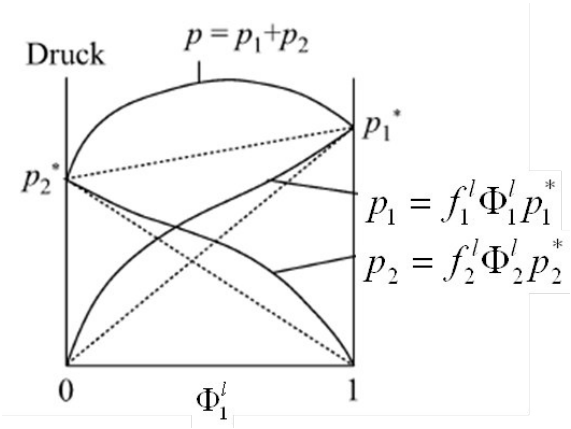

Abbildung 2.8: Die Abbildung zeigt den Dampfdruck einer binären Mischung als Funktion des Stoffmengenbruchs Φ_1^l der Komponente 1 einer flüssigen Phase. Die gestrichelten Linien zeigen die Dampfdrücke einer idealen Mischung, während die durchgezogenen Linien reale Mischungen darstellen. p_i^* sind die Dampfdrücke der Reinzustände. Um eine positive Abweichung der Dampfdrücke von der Idealität zu erreichen wird angenommen, dass die Aktivitätskoeffizienten f_i^l und f_2^l der beiden Komponenten 1 und 2 größer als 1 sind. Übernommen und angepasst aus [Czeslik et al., 2010].

sche Grenzgesetz bei einer Lösung über den gesamten Konzentrationsbereich, so spricht man von einer idealen Lösung.

Im nächsten Schritt wird die Abhängigkeit des Dampfdruckes einer gelösten Substanz (hier die Komponente 2) von der Zusammensetzung einer binären Mischung beschrieben. Wendet man Gl. 2.60 für diese Komponente an und bildet den Grenzwert kleiner Konzentrationen so erhält man:

$$\lim_{\Phi_2^l \to 0} p_2 = \lim_{\Phi_2^l \to 0} f_2^l \Phi_2^l p_2^* = \Phi_2^l K_2, \tag{2.61}$$

mit K_2 als Grenzwert des Produktes $f_2^l p_2^*$, wobei dieser als Henrykonstante (K) bezeichnet wird. Es wird deutlich, dass für sehr kleine Konzentrationen (ideal verdünnte Lösungen), der Dampfdruck der gelösten Substanz (hier p_2) proportional zum Molenbruch der gelösten Substanz (hier Φ_2^l) in der flüssigen Phase ist. Dieser Zusammenhang wird auch als Henrysches Grenzgesetz bezeichnet:

$$p_2 = \Phi_2^l K_2. \tag{2.62}$$

Für den Fall höherer Konzentrationen muss das Henrysche Grenzgesetz durch den Henryschen Aktivitätskoeffizienten (f^{H}) korrigiert werden, was zur folgenden allgemein gültigen Beziehung führt.

$$p_2 = f_2^H \Phi_2^l K_2. \tag{2.63}$$

Man darf nun allerdings nicht den Henryschen mit dem Raoultchen Aktivitätskoeffizien-

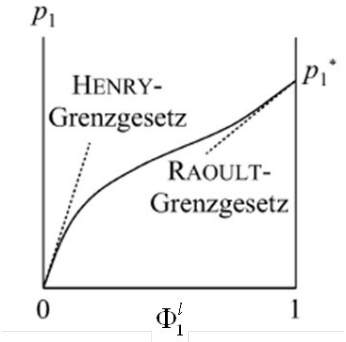

Abbildung 2.9: Dampfdruck einer Komponente einer realen flüssigen Mischung. Die gestrichelten Linien geben den Dampfdruck wieder, wie er vom Henryschen bzw. Raoulschen Grenzgesetz erwartet wird. Nach [Czeslik et al., 2010].

ten verwechseln. Während f^{H} auf den Zustand sehr kleiner Konzentrationen normiert ist, gilt für den Raoultschen Aktivitätskoeffizienten, dass dieser auf den Zustand sehr großer Konzentrationen normiert ist: $f_i^l = 1$ für $\Phi_i^l = 1$. Abb. 2.9 zeigt den realen Dampfdruck einer Komponente einer binären flüssigen Mischung. Für kleine Konzentrationen wird dieser durch das Henrysche und für große Konzentrationen durch das Raoulsche Grenzgesetz beschrieben. Im mittleren Konzentrationsbereich sind Aktivitätskoeffizienten nötig, um den realen Dampfdruck in Abhängigkeit des Molenbruchs beschreiben zu können.

Kapitel 3

Materialien und Methoden

3.1 Materialien

Die für diese Arbeit verwendeten synthetischen Polyelektrolyte, sowie andere verwendete Chemikalien sollen hier vorgestellt werden. Als Polyanion dient Polystyrolsulfonat (PSS), sowie deuteriertes Polystyrolsulfonat (PSSd), deren Gegenion Na^+ ist (Polymer Standard Service Mainz, Deutschland). Die entsprechenden Strukturformeln sind in Abb. 3.1 dargesetellt. Das PSSd unterscheidet sich im Vergleich zum PSS darin, dass die Wasserstoffatome des Monomers durch Deuteriumatome ersetzt werden. Auf die chemischen Eigenschaften hat dies keinen Einfluss, allerdings erhöht dies den Streuquerschnitt bei der Neutronenreflexion. In Tab. 3.1 sind die wichtigsten Eigenschaften des Polyanions PSS und des PSSd

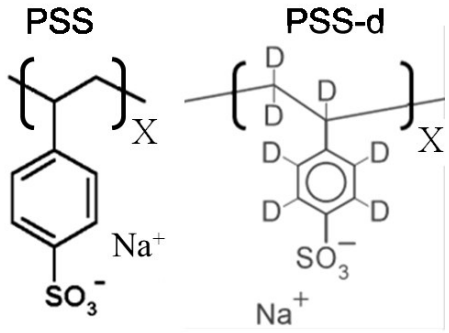

Abbildung 3.1: Strukturformeln der Monomere der verwendeten Polyanionen mit den entsprechenden Gegenionen. (Links) protoniertes Polystyrolsulfonat (PSS) und (rechts) deuteriertes Polystyrolsulfonat (PSSd) mit der Anzahl an Monomeren X.

aufgeführt.
Als Polykationen werden in dieser Arbeit das Polyethylenimin (PEI) und das Polydiallyldimethylammonium (PDADMA) verwendet. Die Strukturformeln der verwendeten Polykationen sind in Abb. 3.2 abgebildet. Das verzweigte PEI ist in Lösung positiv geladen und wird ausschließlich zu einer ersten Funktionalisierung des Substrates verwendet. Es besitzt NH_3 Aminogruppen und ein hat ein Molekulargewicht von $M_w(\mathrm{PEI}) = 75$ kDa (Sigma-Aldrich, Taufkirchen, Deutschland). Die wichtigsten Eigenschaften des Polykations PDADMA sind in Tab. 3.2 gezeigt.

Tabelle 3.1: Verwendetes Polyanion PSS und ausgewählte Eigenschaften. Das Monomergewicht von PSS beträgt mit Gegenion Na^+ $M_0 = 206,2$ Da und die entsprechende Monomerlänge beträgt $a = 0,25$ nm. Die Berechnung des Gyrationsradiuses erfolgt gemäß $R_g = \sqrt[3]{L_c L_p/3}$, siehe Gl. 2.25 mit der Persistenzlänge von PSS bzw. PSSd $L_p = 1,2$ nm. Der Diffusionskoeffizient in Wasser bei $T = 300$ K ergibt sich aus der Einsteingleichung $D = k_B T/(6\pi\eta R_g)$ mit $\eta = 1$ mPa s (Viskosität von Wasser).

Molmasse M_w [kDa] (mit Gegenion Na^+)	Polydispersität PDI	Polymerisationsgrad X	Konturlänge L_c=X·a [nm]	Gyrationsradius R_g [nm]	Diffusionskoeffizient D in Wasser [10^{-11}m^2/s]
PSS					
3,6	< 1,2	18	4,4	1,3	16,9
6,5	< 1,2	32	7,9	1,8	12,2
7,9	< 1,2	38	9,6	2,0	11,0
8,6	< 1,2	42	10,4	2,0	11,0
10,6	< 1,2	51	12,9	2,3	9,5
13,2	< 1,2	64	16	2,5	8,8
16,8	< 1,1	82	20,4	2,9	7,6
33,8	< 1,1	164	41,0	4,0	5,5
48,6	< 1,2	236	59,0	4,9	4,5
75,6	< 1,2	367	91,8	6,1	3,6
130	< 1,2	630	157,5	7,9	2,8
168	< 1,1	815	203,8	9,0	2,4
PSSd					
3,6	< 1,2	17	4,3	1,3	16,9
80,8	< 1,2	379	94,8	6,2	3,5

Tabelle 3.2: Verwendetes Polykation PDADMA und ausgewählte Eigenschaften. Das Monomergewicht von PDADMA beträgt mit Gegenion Cl^- $M_0 = 161,5$ Da und die entsprechende Monomerlänge beträgt $a = 0,54$ nm. Die Berechnung des Gyrationsradiuses erfolgt gemäß $R_g = \sqrt[3]{L_c L_p/3}$, siehe Gl. 2.25 mit der Persistenzlänge von PDADMA $L_p = 2,5$ nm. Der Diffusionskoeffizient in Wasser bei $T = 300$ K ergibt sich aus der Einsteingleichung $D = k_B T/(6\pi\eta R_g)$ mit $\eta = 1$ mPa s (Viskosität von Wasser).

Molmasse M_w [kDa] (mit Gegenion Cl^-)	Polydispersität PDI	Polymerisationsgrad X	Konturlänge L_c=X·a [nm]	Gyrationsradius R_g [nm]	Diffusionskoeffizient D in Wasser [10^{-11}m^2/s]
PDADMA					
23,6	1,88	146	59,9	7,1	3,1
34,8	2,08	215	88,2	8,6	2,6
44,8	1,47	277	113,6	9,7	2,3
72,1	1,83	446	182,9	12,3	1,8
159	1,91	985	403,9	18,3	1,2
210	1,87	1300	533	21,1	1,0
322	2,19	1994	817,5	26,1	0,8
510	$< 2,2$	3158	1294,8	32,8	0,7

Hinsichtlich der sterischen Persistenzlänge L_p, sowie ihrer Linienladungsdichte unterscheiden sich, aufgrund ihrer unterschiedlichen chemischen Struktur, PSS und PDADMA voneinander. Die Persistenzlänge (L_p) von PDADMA beträgt 2,5 nm, was ungefähr der doppelten Persistenzlänge von PSS ($L_p = 1,2$ nm) entspricht. Ein Blick auf die Monomerlänge verrät außerdem, dass auch diese bei PDADMA (0,54 nm) ungefähr doppelt so lang ist, wie die von PSS (0,25 nm). Beide PE sind nahezu 100 % dissoziierbar, wodurch sich für das PSS eine höhere Linienladungsdichte ergibt.

Weitere Chemikalien und Materialien die in dieser Arbeit verwendet wurden sind zum

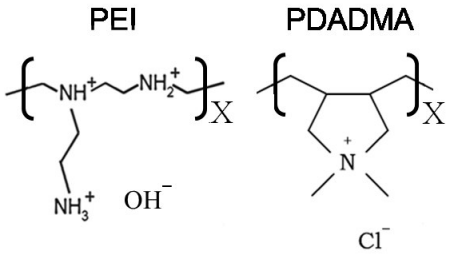

Abbildung 3.2: Strukturformeln der verwendeten Polykationen mit den entsprechenden Gegenionen. (Links) Polyethylenimin (PEI) und (rechts) Polydiallyldimethylammonium (PDADMA).

Einen polierte Siliziumwafer (100) (Si) von der Firma Cemat Silicon S.A. (Warschau, Polen) sowie oxidierte Siliziumwafer mit einer 48-52 nm dicken Oxidschicht von der Firma Siliziumbearbeitung Andrea Holm GmbH, Tann, Deutschland. Für die RCA-1 Vorreinigung der Siliziumwafer wurde Ammoniaklösung (VWR-International, Hannover, Deutschland), sowie 35 %iges Wasserstoffperoxid (VWR) und Reinstwasser welches durch eine Reinstwasseranlage bereitgestellt wurde (Merck-Millipore KGaA, Darmstadt, Deutschland). Für die Neutronen- bzw. Röntgenreflexionsmessungen wurde zusätzlich P_2O_5 (Merck, Darmstadt, Deutschland) zur Einstellung der Luftfeuchtigkeit verwendet.

3.2 Röntgen- und Neutronenreflektometrie

Die Methode der Röntgenreflexion zur Rauigkeit- und Schichtdickenbestimmung funktioniert vollkommen analog zur Neutronenreflexion. Beide unterscheiden sich lediglich in der Definition ihrer Brechungsindizes. Während sich diese bei der Röntgenreflexion aus der Elektronendichte der zu untersuchenden Probe ergibt, wird im Falle der Neutronenstreuung auf eine Datenbank von Streulängen zurückgegriffen. Die Brechung soll im Folgenden anhand der Röntgenreflexion erläutert werden. Während bei der Null-Ellipsometrie das Schichtwachstum *in-situ* bestimmt werden kann, wird bei der Röntgen- bzw. Neutronenreflexion die Multischicht erst mit der *Dipping* Methode präpariert, getrocknet und anschließend die vermessen.

3.2.1 Streugeometrie

In diesem Abschnitt soll die der Reflexionsexperimente zugrundeliegende Geometrie erläutert werden. Dabei soll das Koordinatensystem so gewählt sein, dass die Substratoberfläche

in der xy-Ebene liegt und die z-Oberfläche parallel zur Oberflächennormalen sein soll. Für die Streugeometrie wird hier, im Gegensatz zur klassischen Optik, der Einfalls- und Ausfallswinkel zwischen Oberfläche und Strahl angegeben. Trifft der Strahl unter dem Einfallswinkel (θ_i) auf die Oberfläche, so wird ein Teil des Strahls unter dem Austrittswinkel (θ_f) reflektiert. Gleichzeitig wird ein Teil des einfallenden Strahls an der Oberfläche gebrochen. Für Röntgen- und Neutronenstrahlung wird zum Lot hin gebrochen.
Desweiteren ist es in der Röntgen und Neutronenreflexion üblich statt den einfallenden Strahl ($\vec{k}_\mathrm{i}$) und den reflektierter Strahl ($\vec{k}_\mathrm{f}$), den Wellenvektortransfer ($\vec{Q}_\mathrm{z}$) einzuführen (siehe Abb.3.3). Dieser Wellenvektortransfer ist definiert als die Subtraktion von reflektierter und einfallender Welle.

$$|\vec{Q}_z| = |\vec{k}_f - \vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda}\sin(\theta_f) + \frac{2\pi}{\lambda}\sin(\theta_i) = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin(\theta_f) + \sin(\theta_i). \tag{3.1}$$

Ist Eintrittswinkel gleich Austrittswinkel ($\theta_i = \theta_f$), so spricht man von spekularer Reflexion, wobei die Wellenzahlen $\vec{k}_\mathrm{i}$ und $\vec{k}_\mathrm{f}$ die Streuebene definieren welche senkrecht zur Oberfläche des Materials ist. Für $\vec{Q}_\mathrm{z}$ gilt somit

$$|\vec{Q}_z| = \frac{4\pi}{\lambda}\sin(\theta_i). \tag{3.2}$$

Die spekulare Reflexion erlaubt Einblick in die vertikale Ebene des Films. Im Fall der Off-spekularen Relexion ($\theta_i \neq \theta_f$) ist die Gewinnung lateraler Informationen rauer Grenzflächen möglich.
Für Röntgen- und Neutronenstrahlung mit einer Wellenlänge (λ) welche in der Größen-

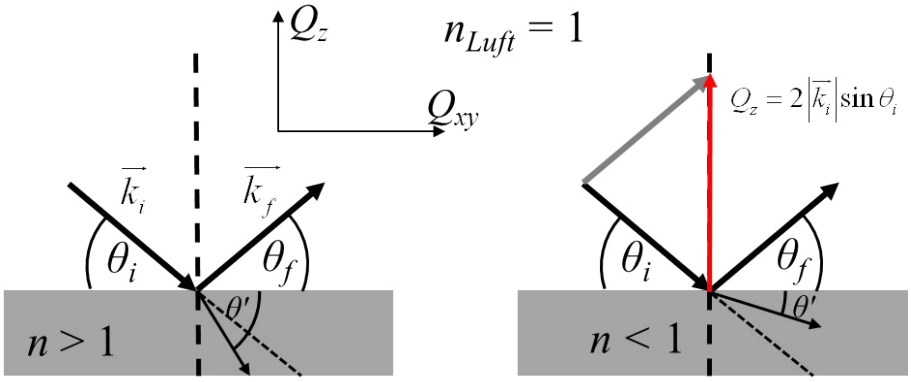

Abbildung 3.3: (links) Trifft sichtbares Licht auf ein Substrat, so wird dieses zum Teil an der Oberfläche reflektiert und gebrochen. Der einfallende Strahl trifft von einem für sichtbares Licht optisch dünnerem Medium ($n_\mathrm{Luft} = 1$) in ein optisch dichteres Medium ($n > 1$) und wird dabei zum Lot hingebrochen. (rechts) Bei Röntgen und Neutronenstrahlen hingegen ist der Brechungsindex bei den in dieser Arbeit verwendeten Proben kleiner als 1 und daher wird der Strahl vom Lot weggebrochen. Unterhalb eines so genannten kritischen Winkels (θ_c) ist damit Totalreflexion möglich.

ordnung einiger Å liegt, setzt sich der Brechungsindex folgendermaßen zusammen

$$n = 1 - \delta + i \cdot \beta \tag{3.3}$$

wobei der Realteil vom Brechnungsindex (n) kleiner als 1 ist. Der Dispersionskoeffizient (δ) beschreibt hierbei die Dispersionseigenschaft der Strahlung, während der Absorptionskoeffizient (β) die Absorptionseigenschaften der Umgebung bezüglich λ berücksichtigt. Der Dispersionsterm ist von der Wellenlänge abhängig und von der Art der Streuung. Im Falle der Röntgenreflektometrie streuen die Röntgenstrahlen an der Elektronenhülle, während bei der Neutronenreflektometrie die Strahlen am Atomkern streuen. Somit ergibt sich für den Dispersionsterm für die jeweilige Strahlungsart folgender Ausdruck.

$$\text{Für Röntgenstrahlung:} \qquad \delta = \left(\frac{\lambda^2}{2\pi}\right) r_e \rho_e \tag{3.4}$$

$$\text{Für Neutronenstrahlung:} \qquad \delta = \left(\frac{\lambda^2}{2\pi}\right) \text{SLD} \tag{3.5}$$

mit der Elektronendichte (ρ_e) des Materials und dem Radius eines klassischen Elektrons, dem Thomsonradius (r_e) mit $r_e = 2,82 \cdot 10^{-15}\text{m} = 2,82 \cdot 10^{-5}$Å für den Fall der Röntgenreflexion. Handelt es sich hingegen um Neutronenreflexion, so ersetzt man die Elektronendichte und den Thomsonradius durch die Streulängendichte (SLD) des Materials. Die Streulängendichte variiert, im Gegensatz zur Elektronendichte, unregelmäßig von Element zu Element. Es kommen sowohl positive als auch negative Streulängen vor. Beispielsweise besitzt Wasserstoff (^{1}H) eine negative Streulänge, während das Isotop Deuterium (^{2}H) eine große positive Streulänge besitzt. Damit ergeben sich unterschiedliche Streulängendichten von H_2O mit SLD(H_2O)$= -0,56 \cdot 10^{14}\text{m}^2$ und die des schweren Wassers D_2O von SLD(D_2O)$= 6,34 \cdot 10^{14}\text{m}^2$ [Winter und Noll, 2013]. Bei H_2O hat dies zur Folge, dass $n > 1$ ist. Eine entsprechende Tabelle sämtlicher Streulängendichten findet man beispielsweise unter [NIST, 1999]. Zur Berechnung der jeweiligen Streulängendichte kann auch folgende Seite genutzt werden [NIST, 2015].
Der Absorptionskoeffizient (β) ist für Röntgenstrahlung positiv und hängt vom linearen Massenabsorptionskoeffizienten (μ) ab und lautet wie folgt:

$$\beta = \frac{\mu\lambda}{4\pi} \tag{3.6}$$

Bei Neutronenstreuung ist β mit $\beta(\lambda) \sim 10^{-12}$ zu vernachlässigen, außer für ein paar Elemente (Gd,Sm,B,Cd), wo die nukleare Resonanz die Absorption erhöht. In dieser Arbeit liegen die Werte der Parameter $\delta(\lambda)$ und $\beta(\lambda)$ bei der Röntgenstreuung in der Größenordnung von 10^{-6} beziehungsweise 10^{-8}. Bei der Neutronenstreuung gilt für β in dieser Arbeit $\beta(\lambda) = 0$.
Das Snelliussche Brechungsgesetz ist auch für die Röntgen- und Neutronenreflexion anwendbar und mit $n_{\text{Luft}} = 1$ gilt:

$$\cos(\theta_i) = n \cos(\theta'), \tag{3.7}$$

mit dem Winkel zwischen Oberfläche und gebrochenem Strahl (θ') (siehe Abb.3.3). Wie bereits erwähnt bricht im konkreten Fall der Röntgen- und Neutronenstreuung für $\delta > 1$ der einfallende Strahl vom Lot weg wenn dieser in das Substrat eintritt. Das hat zur

Folge, dass unterhalb eines kritischen Winkels (θ_c) Totalreflexion an der Oberfläche auftritt. Bei Einfallswinkel oberhalb des kritischen Winkels $\theta_i > \theta_c$ nimmt die Eindringtiefe in das Substrat stark zu welche nur vom Absorbtionskoeffizienten (β) des Materials limitiert wird [Tolan, 1999]. Dieser hat lediglich einen Einfluss in der Nähe des kritischen Winkels, was zu einer Beugung der Reflexionskurve an dieser Stelle führt. Angenommen, dass β vernachlässigt werden kann ($n = 1 - \delta$), so ergibt sich an der Stelle des kritischen Winkels θ_c (am kritschen Winkel befindet sich der reflektierte Strahl direkt entlang des Substrats und $\theta_f = 0$) durch einsetzen von Gl. 3.3 in Gl. 3.7 der Ausdruck

$$\cos(\theta_c) = 1 - \delta \tag{3.8}$$

Für kleine Winkel ist $\cos(\theta_c) = 1 - \frac{\theta_c^2}{2}$ und für θ_c folgt nach einer Taylorentwicklung:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \tag{3.9}$$

Nutzt man nun die Beziehungen aus Gl.3.4 und Gl. 3.5, so hängt der kritische Winkel θ_c von der Elektronendichte bzw. der Streulängendichte des Materials ab.

$$\text{Für Röntgenstrahlung:} \qquad \theta_c = \frac{\sqrt{2\pi\rho_e r_e}}{k} \tag{3.10}$$

$$\text{Für Neutronenstrahlung:} \qquad \theta_c = \frac{\sqrt{4\pi \cdot \mathrm{SLD}}}{k} \tag{3.11}$$

mit der Wellenzahl (k) ($k = 2\pi/\lambda$). Demnach hängt θ_c sowohl von der verwendeten Wellenlänge, als auch von der jeweiligen Elektronendichte bzw. Streulängendichte des Materials ab.

3.2.2 Reflexion an einer idealen glatten Oberfläche

Die spekulare Reflexion an einer zunächst idealen glatten Oberfläche kann mittels der klassischen Optik durch die Fresnelkoeffizienten beschrieben werden. Der Reflexionskoeffizient (r) bei einer spekularen Reflexion an einer ideal glatten Oberfläche ergibt sich zu folgendem Ausdruck [Jean Daillant, 2009]:

$$r(\theta_i) = \frac{\sin(\theta_i) - \sqrt{n^2 - \cos^2(\theta_i)}}{\sin(\theta_i) + \sqrt{n^2 - \cos^2(\theta_i)}}. \tag{3.12}$$

Unter Verwendung von Gl. 3.3 und Vernachlässigung der Absorption ergibt sich für das Quadrat des Brechungsindexes n der Ausdruck

$$n^2 = 1 - 2\delta + \delta^2. \tag{3.13}$$

Für kleine Winkel gilt außerdem das $\cos(\theta_i) = 1 - \theta_i^2/2$ ist und, da δ in der Größenordnung von 10^{-6} liegt, kann δ^2 vernachlässigt werden. Unter Beachtung von Gl. 3.9 vereinfacht sich Gl. 3.13 zu:

$$n^2 = 1 - 2\delta = 1 - \theta_c^2. \tag{3.14}$$

Aus Gl. 3.12 folgt somit:

$$r(\theta_i) = \frac{\theta_i - \sqrt{\theta_i^2 - \theta_c^2}}{\theta_i + \sqrt{\theta_i^2 - \theta_c^2}}. \tag{3.15}$$

Letztendlich ergibt sich die Fresnel-Reflektivität (R_F) aus dem Betragsquadrat des Reflexionskoeffizienten r:

$$R_F(\theta_i) = rr* = \left| \frac{\theta_i - \sqrt{\theta_i^2 - \theta_c^2}}{\theta_i + \sqrt{\theta_i^2 - \theta_c^2}} \right|^2. \tag{3.16}$$

Berücksichtigt man nun die Absorption z.B. bei Röntgenstrahlung, so wird der Brechungsindex komplex und R_F ergibt sich zu:

$$R_F(\theta_i) = rr* = \left| \frac{\theta_i - \sqrt{\theta_i^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}}{\theta_i + \sqrt{\theta_i^2 - \theta_c^2 - 2i\beta}} \right|^2. \tag{3.17}$$

Durch Gl. 3.2, Gl. 3.9 und Gl. 3.4 kann R_F auch mit Hilfe von Q_z angegeben werden

$$R_F(Q_z) = rr* = \left| \frac{Q_z - \sqrt{Q_z^2 - Q_c^2 - 2i(2k)^2\beta}}{Q_z + \sqrt{Q_z^2 - Q_c^2 - 2i(2k)^2\beta}} \right|^2, \tag{3.18}$$

mit dem kritischen Wellenvektortransfer (Q_c). Ist der Wellenvektortransfer Q_z groß im Vergleich zum Q_c-Wert ($Q_z > 3Q_z$), so lässt sich 3.18 vereinfachen zu

$$R_F(Q_z) \approx \frac{Q_c^4}{16Q_z^4} \propto \frac{1}{Q_z^4}. \tag{3.19}$$

Damit lässt sich eine solche Reflexionskurve in drei Bereiche unterteilen. Unterhalb des kritischen Winkels ($Q_z < Q_c$) beobachtet man ein Intensitätsplateau mit $R_F(Q_z) = 1$. Am kritischen Winkel ($Q_z = Q_c$) hat man einen sehr starken Intensitätsabfall zu verzeichnen (Faktor 2) und für große Q_z-Werte mit $Q_z > 3Q_c$ fällt die Intensität mit $1/Q_z^4$ weiter ab.

3.2.3 Bornsche Näherung und kinematische Theorie

Zunänchst sei noch einmal auf den Brechungsindex eingegangen, welcher bereits in Gleichung 3.3 angegeben wurde. Zu dieser Lösung gelangt man wenn man annimmt dass aufgrund der hohen Energie der Röntgenstrahlen im Vergleich zu den Bindungsenergien leichter Atome, die Elektronen als frei angesehen werden können. Befindet sich ein solches freies Elektron in einem harmonischen Wechselfeld $\vec{E}(\vec{r},t) = \vec{E}(\vec{r})e^{i\omega t}$, so erfährt dieses eine maximale Geschwindigkeit $\vec{v} = \frac{e}{i\omega m_e}\vec{E}$ mit der Masse eines Elektrons (m_e). Die somit bewegte Elektronendichte (ρ_e) kann als eine Stromdichte mit $\vec{j} = \rho_e e\vec{v} = \frac{\rho_e e^2}{i\omega m_e}\vec{E}$ bezeichnet werden. Unter Anwendung der Maxwellgleichung für die Verschiebungsstromdichte ergibt sich der Ausdruck

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{\partial E}{\partial t}. \tag{3.20}$$

Das Induktionsgesetz von Faraday ($\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\mu_r \mu_0 \frac{\partial \vec{H}}{\partial t}$) kann nun eingesetzt werden und man erhält die Wellengleichung

$$\left(\vec{\Delta} - \epsilon_r \epsilon_0 \mu_0 \omega^2\right) \vec{E}(\vec{r}) = \left(\vec{\Delta} - n^2(\vec{r}) \frac{\omega^2}{c^2}\right) \vec{E}(\vec{r}) = 0, \tag{3.21}$$

mit der Lichtgeschwindigkeit (c) und der Permittivität (ϵ_r) des Materials. Ein Koeffizientenvergleich ergibt $n^2 = \epsilon_r$. Unter Annahme eines homogenen Materials kann Gl. 3.21 mit Hilfe von ebenen Wellen gelöst $\vec{E}(\vec{r}, t) = E_0 e^{i(\omega t - \vec{k}\vec{r})}$ werden. Die Lösung dieses Ansatzes ist gerade der Brechungsindex n in Gl. 3.3, wobei die Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie berücksichtigt wurde.

Als ersten Schritt ist die zunächst einfachste Annahme die Vernachlässigung von Mehrfachstreuung bei Reflexion an einer dünnen Schicht. Dieser Fall ist aufgrund der schwachen Wechselwirkung zwischen der Röntgenstrahlen und organischer Materie jenseits des kritischen Winkels gegeben ($Q_z > 3Q_c$). Dabei lässt sich der Streuquerschnitt ($\frac{d\sigma}{d\Omega}$) nach Fermis Goldener Regel für ein Streupotential ($V(\vec{r})$) mit

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{1}{16\pi^2} |\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 \tag{3.22}$$

angeben, mit ψ_i (einfallender Strahl) und ψ_f (reflektierter Strahl) als Lösungen der Gl. 3.21. Durch das Einsetzen des Brechungsindexes aus Gl. 3.3 erhält man $V(\vec{r})$

$$V(\vec{r}) = n(\vec{r}) k^2 = \left(1 - \frac{\lambda^2 r_e}{2\pi} \rho_e(\vec{r})\right) k_0^2 \tag{3.23}$$

Das Betragsquadrat des Matrixelementes in Gl. 3.22 ergibt sich somit zu:

$$|\langle \psi_f | V | \psi_i \rangle|^2 = 4\pi r_e^2 \left| \int e^{i(\vec{k}_f \cdot \vec{r})} \rho_e(\vec{r}) e^{-i(\vec{k}_i \cdot \vec{r})} d^3 r \right|^2 = 4\pi^2 r_e^2 \left| \int \rho_e \vec{r} e^{i(\vec{Q}_z \vec{r})} d^3 r \right|^2, \tag{3.24}$$

mit $\vec{Q}_z = \vec{k}_f - \vec{k}_i$. Das bedeutet, dass das Matrixelement im Wesentlichen das Betragsquadrat der Fouriertransformierten der Elektronendichteverteilung ist, welches in der Signalverarbeitung auch als spektrale Leistungsdichte bekannt ist und nach dem Wiener-Chintschin-Theorem äquivalent zur Fouriertransformierten der korrespondierenden Autokorrelationfunktion ist [Khintchine, 1934].

$$\int \rho_e(\vec{r}) e^{-i(\vec{Q}_z \vec{r})} d^3 r \int \rho_e(\vec{r'}) e^{-i(\vec{Q}_z \vec{r'})} d^3 r = \int e^{-i(\vec{Q}_z \vec{R})} d^3 R \int \rho_e(\vec{r}) \rho_e(\vec{r} + \vec{R}) d^3 r, \tag{3.25}$$

mit $\vec{R} = \vec{r} - \vec{r'}$. Parametrisiert man die Probenfläche mit S und die Probenebene durch den Vektor $\vec{r}_{x,y}$, so lässt sich der laterale Mittelwert der Elektronendichte ($\rho_\mathrm{av}(z)$) angeben als:

$$\rho_{av}(z) = \frac{1}{S} \iint d^2 r \rho_e(\vec{r}_{xy}, z). \tag{3.26}$$

Insgesamt ergibt sich die laterale Verteilung der Elektronendichte $\rho_e(\vec{r})$ aus der Summe

des Mittelwertes und einer lokalen Abweichung $\rho_{diff}(\vec{r})$:

$$\rho_e(\vec{r}) = \rho_{av} + \rho_{diff}(\vec{r}). \tag{3.27}$$

Setzt man nun diesen Ausdruck in die Autokorrelationsfunktion Gl. 3.25 ein, so erhält man die Gleichung:

$$\int \rho_e(\vec{r})\rho_e(\vec{r}+\vec{R})d^3r = \int \rho_{av}(z)\rho_{av}(z+Z) + \rho_{diff}(\vec{r})\rho_{diff}(\vec{r}+\vec{R})d^3r, \tag{3.28}$$

da die gemischten Terme ($\rho_{av}(z)\rho_{diff}(r+R)$ und $\rho_{av}(z+Z)\rho_{diff}(r)$) keinen Beitrag liefern, da die Elektronendichteverteilungen sowohl in der Ebene, als auch in z-Richtung unkorreliert sind. Der erste Term in Gl. 3.28 beschreibt hier die spekulare Reflexion, während der zweite Term die nichtspekulare Röntgenstreuung wiederspiegelt und hier nur der Vollständigkeit halber Erwähnung findet.
Die soeben beschriebene Bornsche Näherung zeigt, dass sich der Anteil $\rho_{\mathrm{av}}(z)$ offensichtlich nur entlang der Oberflächennormalen ändert. Durch Umstellen der Integrationsreihenfolge in den Gleichungen 3.25 und 3.26 kann gezeigt werden, dass

$$\int e^{-i\vec{Q_{xy}}\vec{R}_{xy}}d^2R \int d^2r = 4\pi^2\delta(\vec{Q}_{xy})S \tag{3.29}$$

ist und $S = \frac{B_xB_y}{\sin\theta_i}$ die unter dem Einfallswinkel θ_i mit Röntgenstrahlen und dessen Strahlbreiten B_x und B_y beleuchtete Fläche ist. Nur wenn Ein- und Ausfallswinkel gleich groß sind, im Falle der spekularen Reflexion, liefert die δ-Distribution Werte verschieden von Null. Bei der Durchführung der Integration bei den Gleichungen 3.25 und 3.29 entlang der z-Achse geht man einen Schritt zur Fouriertransformation der Elektronendichten zurück und integriert partiell. Berücksichtigt man, dass die Elektronendichte an der Luftseite gleich Null ist ($\vec{\rho}_{av}(z<0)=0$) und für den Absorptionskoeffizienten für Röntgenstrahlung ($\lim_{z\to\infty} e^{iQ_zz} = 0$) gilt, so ergibt sich

$$\int e^{-i\vec{Q}_zZ}dZ \int \rho_{av}(z)\rho_{av}(z+Z)dz = \left|\int \rho_{av}(z)e^{iQ_zz}dz\right|^2 = \frac{\rho_{sub}^2}{q_z^2}\left|\frac{1}{\rho_{sub}}\int \frac{d\rho_{av}}{dz}e^{iQ_zz}dz\right|^2, \tag{3.30}$$

Letztendlich ergibt sich für den Streuquerschnitt der Brechung an einem kugelförmigen Potential der Ausdruck

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \pi^2r_e^2\delta(\vec{Q}_{xy})S\frac{\rho_{sub}^2}{Q_z^2}\left|\frac{1}{\rho_{sub}}\int \frac{d\rho_{av}}{dz}e^{iQ_zz}dz\right|^2. \tag{3.31}$$

Integriert man nun über alle Winkel und normiert auf den Strahlquerschnitt, so ergibt sich die Reflektivität zu

$$R = \frac{1}{B_xB_y}\int\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)d\Omega. \tag{3.32}$$

mit dem Raumwinkelelement ($d\Omega$) $\left(d\Omega = d\theta_f d(\theta_i+\theta_f) = \frac{dQ_xdQ_y}{k_0^2\sin\theta_f}\right)$. Die kinematische Nä-

herung der spekularen Reflektivität mit ($\theta_i = \theta_f = \theta$) ergibt letztendlich

$$R(\theta) = \frac{\pi^2 r_e^2 \rho_{sub}^2}{Q_z^2 k_0^2 \sin^2\theta} \left| \frac{1}{\rho_{sub}} \int \frac{d\rho_{av}}{dz} e^{iQ_z z} dz \right|^2 \approx \left(\frac{\theta_{c,sub}}{2\theta} \right)^4 \left| \frac{1}{\rho_{sub}} \int \frac{d\rho_{av}}{dz} e^{iQ_z z} dz \right|^2 . \quad (3.33)$$

Betrachtet man nun den Vorfaktor des Integrals in Gl. 3.33, so sieht man das dieser gerade der Fresnelreflektivität des Substrates R_F für große Winkel ($\theta > 3\theta_c$) entspricht (siehe Gl. (3.19)). Damit ist die kinematische Näherung also gegeben durch

$$\frac{R(Q_z)}{R_F} = \left| \frac{1}{\rho_{sub}} \int \frac{d\rho_{av}}{dz} e^{iQ_z z} dz \right|^2 , \quad (3.34)$$

welche in der Literatur auch als Masterformel [Soltwedel, 2010] beschrieben wird.
Bisher haben wir den Grenzfall einer Streuung an einer ideal glatten Oberfläche bzw. Grenzfläche betrachtet. Physikalisch gesehen bedeutet dies, dass die Änderung in der Elektronen- bzw. Streulängendichte abrupt ist, man also einen Übergang von einem n_j zu einem anderen konstanten Brechungsindex n_{j+1} hat. Demnach wird der Übergang orthogonal zur Oberfläche durch eine Stufenfunktion beschrieben. Im Gegensatz dazu wird bei einer rauhen Oberfläche bzw. Grenzfläche dieser durch eine gleichmäßige Änderung des Brechungsindexes dargestellt, im Falle der Röntgenreflexion also durch eine sich kontinuierlich ändernde Elektronendichte. Häufig wird dies durch eine Gausssche-Fehlerfunktion realisiert. Beschreibt man einen Übergang von einer Elektronendichte ρ_j zu einer Elektronendichte ρ_{j+1} bei z_0 mit der Höhe des Elektronendichtesprunges ($\rho_{j+1} - \rho_j$), so ergibt sich für die Elektronendichte folgender Ausdruck

$$\rho_e(z) = \rho_j + (\rho_{j+1} - \rho_j) \cdot \Phi\left(\frac{z - z_0}{\sigma_{j,j+1}} \right), \quad (3.35)$$

mit der Gauß-Laplace Verteilung ($\Phi(z, z_0, \sigma^2)$)

$$\Phi(z, z_0, \sigma^2) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{z} e^{-\frac{1-z_0}{2\sigma^2}} dz. \quad (3.36)$$

Der Gradient der Elektronendichte wird somit durch eine Gauß-Funktion mit der Halbwertsbreite 2σ beschrieben, wobei der Parameter σ ein Maß für die Rauigkeit (σ) ist.

$$\frac{d\rho_e}{dz} = \rho_e'(z) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{z^2}{2\sigma^2}}. \quad (3.37)$$

Für eine exakte Herleitung sei auf [Tolan, 1999] verwiesen. Setzt man also ganz analog dazu die modifizierte Elektronendichte 3.35 in die Masterformel 3.34 ein, so erhält man für den Ausdruck der Reflektivität:

$$R(Q_z) = R_F e^{-Q_z^2 \sigma^2}. \quad (3.38)$$

Damit wird die Reflektivität einer rauigkeitsbehafteten Grenzschicht durch einen Dämpfungsterm erweitert.
Nach Beschreibung der Reflexion an einer idealen glatten und einer rauen Oberfläche folgt

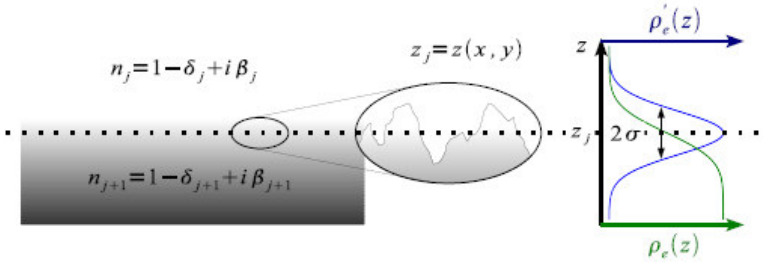

Abbildung 3.4: Schemazeichnung einer rauen Oberfläche mit einer mittleren Höhe z_j mit den Fluktuationen $z(x, y)$ um diesen Wert. Zu sehen sind die Rauigkeit σ, das Elektronendichteprofil ρ_e und dessen Gradienten.

nun die Erweiterung zu einer dünnen Schicht auf dem Substrat. Bei einer solchen kommt es durch multiple Reflexionen an den Grenzflächen zu Interferenzerscheinungen (näheres dazu in [Tolan, 1999]), welche sich durch Oszillationen im Reflexionsprofil wiederspiegeln, deren Frequenz mit der Schichtdicke (d) korreliert und näherungsweise für große Q_z ($Q_z > 3Q_c$) mit

$$d = \frac{2\pi}{\Delta Q_z} \tag{3.39}$$

angegeben werden kann, wobei ΔQ_z den Abstand zweier Maxima oder Minima der Oszillation angibt (siehe Abb. 3.5).

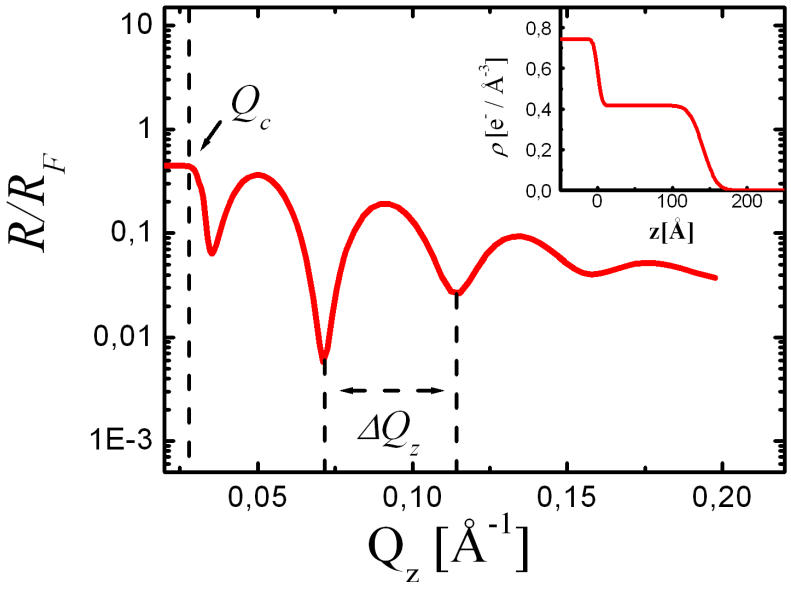

Abbildung 3.5: Reflexionsprofil einer dünnen rauen Schicht auf einem glatten Substrat. Das Reflexionsprofil ist bezüglich der Fresnelreflexion normiert. Über ΔQ_z, den Abstand zweier Minima, lässt sich die Schichtdicke näherungsweise durch $d = \frac{2\pi}{\Delta Q_z}$ angeben. Das Inlet zeigt die dazugehörige Elektronendichte. Die Rauigkeit σ macht sich durch eine Dämpfung des Oszillationsprofils bemerkbar.

3.2.4 Parrat-Algorithmus

Die Interpretation des Reflexionsprofils ist aufgrund des Phasenverlustes bei der Betragsbildung der reflektierten Intensität in Gl. 3.34 nicht eindeutig. Um ein Multischichtsystem mit unterschiedlichen Lagen beschreiben zu können wird das so genannte Box-Modell verwendet, bei dem jede Box aus einer konstanten Elektronen oder Streulängendichte der Länge l, einer internen Rauigkeit σ_{int} (beschreibt die Rauigkeit zwischen der einzelnen Boxen im Falle der Neutronenreflexion) und bei der äußersten Box aus einer äußeren Rauigkeit σ besteht. Dieser Parametersatz, welcher das Dichteprofil beschreibt, wird nun verwendet um ein modelliertes Reflexionsprofil unter Verwendung der Masterformel 3.34 mittels des dynamischen Parrattalgorithmuses zu erstellen.
Dabei wird die berechnete Reflektivität $R_{j,fit}$ mit dem tatsächlich gemessenen Reflexionsprofil $R_{j,\text{gem}}$ unter Anwendung der ***L**east **M**ean **S**quare* Methode (*LMS*) (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) mit der jeweiligen Standardabweichung (STD_j) jedes einzelnen Messpunktes j verglichen.

$$\chi^2 = \frac{1}{J}\sum_{j=1}^{J}\frac{(R_{j,gem} - R_{j,fit})^2}{STD_j^2} \tag{3.40}$$

Verändert man nun die einzelnen Parameter (Dicke der einzelnen Boxen, Elektronendichten und Rauigkeiten), so variiert auch χ^2. Eine solche Anpassung der Parameter führt naturgemäß zu einer Änderung des modellierten Reflexionsprofils und wird auch als Fit bezeichnet. Ziel ist es nun durch eine schrittweise Veränderung der Parameter das χ^2 zu minimieren. Dabei ist dieser Parratt-Algorithmus eine exakte Anäherung des Modells an die gemessen Daten und beruht nicht auf genäherte Reflexionsformeln [Parratt, 1954]. Aufgrund einer nicht eindeutigen Lösung des Problems muss bei der Wahl des Dichteprofils auf besondere Sorgfalt achtgegeben und ein physikalisch sinnvolles Profil als Startwert angegeben werden. Der konkrete Fit-Algorithmus der in dieser Arbeit Anwendung findet, basiert auf dem Verfahren von Marquardt [Marquardt, 1963] und Levenberg [Levenberg, 1944]. Zunächst ist bei der Gewichtung der einzelnen Fehler darauf zu achten, dass sich das Reflexionsprofil während einer Messung über einen großen $\vec{Q}_{\text{z}}$-Bereich zwischen 5 (Neutronenreflexion) und 7 (Röntgenreflexion) Größenordungen und damit auch die jeweilige Standardabweichung sich um 3 Größenordungen ändern kann. Daraus folgt allerdings, dass bei höherem gegenüber kleinerem $\vec{Q}_{\text{z}}$, die Messwerte kaum ins Gewicht fallen. Aus diesem Grund wurde auf die Normierung der Standardabweichung verzichtet und dieser durch einen empirischen Faktor ersetzt, wodurch eine stärkere Wichtung der Messdaten im markanten $\vec{Q}_{\text{z}}$-Bereich möglich ist. Nach der ersten Berechnung von χ^2 bei vorgegebenem Dichteprofil werden die Parameter variiert und anschließend erneut χ^2 bestimmt. Verringert sich χ^2 dabei, so wird der verwendete Parametersatz als neue Startparameter verwendet, ansonsten verworfen. Zur Variation der Startparameter werden die partiellen Ableitungen von Gl. 3.40 nach den Fitparametern verwendet und in Richtung des größten Gradienten verändert.
Zur Umsetzung dieser Fitprozedur wurde ein Fit-Programm von [Leuthe, 1994] verwendet. Dieses ist soweit optimiert, dass man die Anzahl der freien Parameter vorgeben und

beliebig viele Boxen einer Elektronendichte hinzufügen kann. Auch lässt dieses Programm eine Kopplung der einzelnen Fit-Parameter, wie z.B. die Dichte und Dicke der einzelnen Boxen, zu. Zur Erläuterung des Fit-Verfahrens soll hier eine Multischicht verwendet werden, welche aus N Boxen bestehen soll. Wird das Substrat mit eingerechnet, so besteht die Multischicht aus N Schichten (Boxen). Die Schichtdicke der einzelnen Boxen sei mit $d_k = z_{k,k+1}$ und einer Rauigkeit von $\sigma_{k,k+1}$ zwischen den Grenzflächen k und $k+1$ gegeben. Daraus ergibt sich nach Gl. 3.35 die Elektronendichte

$$\rho_e(z) = \rho_{sub} + \sum_{k=0}^{N} \frac{1}{2}(\rho_{e(k+1)} - \rho_{ek}) \left[1 + \Phi\left(\frac{z - z_{k,k+1}}{\sqrt{2}\sigma_{k,k+1}}\right)\right] \tag{3.41}$$

für das Multischichtsystem mit der Position der Grenzfläche zwischen den Schichten k und $k+1$, der Elektronen- bzw. Streulängendichte des Substrats ρ_{sub}. Daraus ergibt sich der Gradient der Elektronendichte zu

$$\frac{d\rho_e(z)}{dz} = \sum_{k=0}^{N} (\rho_{e(k+1)} - \rho_{ek}) \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma_{k,k+1}} e^{\frac{-(z-z_{k,k+1})^2}{2\sigma^2_{k,k+1}})}. \tag{3.42}$$

Geht man einen Schritt weiter und bildet die Fouriertransformation des Elektronendichtegradienten so erhält man:

$$FT\left[\frac{d\rho_e(z)}{dz}\right] = \sum_{k=0}^{N} \underbrace{(\rho_{e(k+1)} - \rho_{ek}) \frac{1}{\sqrt{2}\pi\sigma_{k,k+1}}}_{r_{k,k+1}} \underbrace{e^{\frac{-(z-z_{k,k+1})^2}{2\sigma^2_{k,k+1}})}}_{\phi_{k,k+1}}. \tag{3.43}$$

Zusammengefasst entspricht diese Gleichung der Superposition der verminderten Reflektivität $r_{k,k+1}$ aller Grenzflächen, welche mit einem Phasenfaktor $\phi_{k,k+1}$ multipliziert werden, welcher mur von der Lage der Grenzfläche abhängt. Nach Gl. 3.34 ergibt sich für die Reflektivität der Ausdruck

$$\frac{R(Q_z)}{R_F} = \left| \frac{1}{\rho_{sub}} \sum_{k=0}^{N} r_{k,k+1}\phi_{k,k+1} \right|^2. \tag{3.44}$$

Für die Röntgenflexion in dieser Arbeit reichte ein meist ein 1-Box Modell aus und Gl. 3.44 ergibt

$$\frac{R(Q_z)}{R_F} = \frac{1}{\rho^2_{sub}} \left| r_{0,1}\phi_{0,1} + r_{1,2}\phi_{k,k+1} \right|^2. \tag{3.45}$$

Bei diesem ausgewählten Beispiel sind $r_{0,1}, r_{1,2}$ die Reflexionskoeffizienten und $\phi_{0,1}, \phi_{1,2}$ die Phase an der Luft/Film- und an der Substrat/Film-Grenzfläche. Nach Bildung des Betragsquadrates erhält man den Ausdruck

$$\frac{R(Q_z)}{R_F} = \frac{1}{\rho^2_{sub}} (r_{0,1}(Q_z) + r_{1,2}(Q_z) + 2r_{0,1}r_{1,2}\cos(Q_z \cdot d_1)). \tag{3.46}$$

Nach der oben beschriebenen *LMS*-Methode wird das Reflexionsprofil stückweise der realen Reflexionskurve angepasst.

3.3 Null-Ellipsometrie

Eine weitere Methode zur Untersuchung ultradünner Schichten ist die Null-Ellipsometrie. Diese Methode basiert auf der Änderung des Polarisationszustandes einer auf eine Probe reflektierten Lichtwelle. Der allgemeine Polarisationszustand von Lichtwellen ist elliptisch orientiert, wobei der elektrische Feldvektor in der Ebene senkrecht zur Ausbreitungsrichtung eine Ellipse innerhalb einer Periode $T = \lambda/c$ beschreibt. Ein Spezialfall einer solchen elliptisch polarisierten Welle ist die linear polarisierte Welle, deren Polarisationsellipse die Form einer Geraden annimmt, wodurch die Richtung des elektrischen Feldvektors zeitlich konstant ist. Bei der Ellipsometrie werden vor allem linear und zirkular polarisiertes Licht verwendet, da beide in der Regel bei einem Einfallswinkel α_{inc} nach der Reflexion an einer Grenzfläche elliptisch polarisiert sind. Der Vorteil dieser Methode besteht darin Polyelektrolytmultischichten *in-situ* zu charakterisieren.

3.3.1 Messprinzip

Das Prinzip der Null-Ellipsometrie nutzt diesen Effekt und variiert den Polarisationszustand der einfallenden Welle solange bis derjenige Reflexionszustand nach der Reflexion an der Oberfläche linear polarisiert ist. Zur Umsetzung verwendet man einen drehbaren Polarisationsfilter (Polarisator P) und eine $\lambda/4$-Platte (Kompensator C) durch den die einfallende Lichtwelle vor der Reflexion an der Oberfläche geschickt wird um den gewünschten Polarisationszustand herzustellen. Die reflektierte Lichtwelle durchläuft nun einen weiteren Polarisationsfilter (Analysator A) an welchem die Welle vollständig ausgelöscht werden soll. Demzufolge kommt beim Detektor eine minimale Intensität (Nullintensität) an. Die Messung der Neigungswinkel der optischen Achsen des Polaisators P, des Analysators A und des Kompensators C relativ zur Oberflächennormalen liefert Informationen über die Änderung der Amplitude sowie der Phasenverschiebung nach Reflexion an der Oberfläche. Im Folgenden soll anhand der elektrischen Feldvektoren der einfallenden und reflektierten Welle das Messprinzip verdeutlicht werden.
Allgemein kann die Amplitude von einlaufender und reflektierter Welle als Überlagerung von zwei senkrecht zueinander schwingenden linear polarisierten Wellen beschrieben werden.

$$E^{inc}(r,t) = \begin{pmatrix} E_p^{inc} \exp(i\phi_p^{inc}) \\ E_s^{inc} \exp(i\phi_s^{inc}) \end{pmatrix} \tag{3.47}$$

$$E^{ref}(r,t) = \begin{pmatrix} E_p^{ref} \exp(i\phi_p^{ref}) \\ E_s^{ref} \exp(i\phi_s^{ref}) \end{pmatrix} \tag{3.48}$$

E_p^{inc} und E_p^{ref} sind die Schwingungsamplituden des elektrischen Feldes parallel zur Einfallsebene vor bzw. nach Reflexion an der Oberfläche, während E_s^{inc} und E_s^{ref} senkrecht zur Einfallsebene orientiert sind (siehe Abb. 3.6). Die Phasen der jeweiligen Teilwellen werden durch ϕ_p^{inc}, ϕ_p^{ref}, ϕ_s^{inc} und ϕ_s^{ref} entsprechend angegeben. Mit den soeben beschriebenen Amplituden der Teilwellen führt man nun die ellipsometrischen Winkel (Δ,Ψ) ein, wobei Ψ etwas über das Amplitudenverhältnis und Δ etwas über die Phaseninformation aussagt

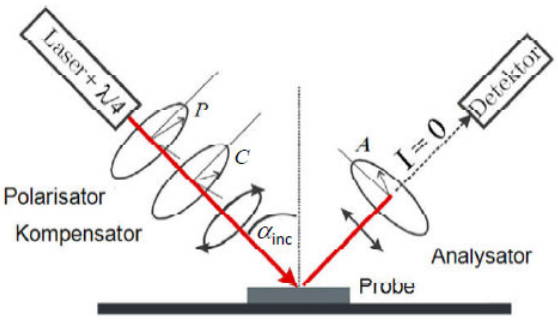

Abbildung 3.6: Schematische Darstellung eines Null-Ellipsometers [Nestler, 2015]. Das zirkular polarisierte Licht durchläuft zunächst durch den Polarisator (P) und den Kompensator (C), wodurch ein definierter elliptischer Polarisationsgrad hergestellt werden kann. Diese wird durch Variation von P und C so eingestellt, dass der reflektierte Strahl linear polarisiert ist. Bei entsprechender Stellung des Analysators wird das reflektierte Licht ausgelöscht und die am Detektor gemessene Intensität ist Null.

für die folgendes gilt:

$$\tan\Psi = \left(\frac{E_p^{ref}/E_p^{inc}}{E_s^{ref}/E_s^{inc}}\right) \tag{3.49}$$

$$\Delta = \left(\phi_p^{ref} - \phi_p^{inc}\right) - \left(\phi_s^{ref} - \phi_s^{inc}\right). \tag{3.50}$$

Anschließend führt man den komplexen Reflexionskoeffizienten parallel zur Einfallsebene (r_p) und den komplexen Reflexionskoeffizienten senkrecht zur Einfallsebene (r_s) ein, welche jeweils als das Verhältnis reflektierter und einfallender Welle definiert sind.

$$r_p = \frac{\left|E_p^{ref}\right|}{\left|E_p^{inc}\right|} e^{i(\phi_p^{ref} - \phi_p^{inc})} \quad \text{und} \quad r_s = \frac{\left|E_s^{ref}\right|}{\left|E_s^{inc}\right|} e^{i(\phi_s^{ref} - \phi_s^{inc})} \tag{3.51}$$

Die Division von r_p durch r_s ist als das ellipsometrische Verhältnis (ρ) definiert und lautet unter Berücksichtigung von Gl. 3.49 und 3.50 wie folgt:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan\Psi \cdot \exp(i\Delta) \tag{3.52}$$

Diese Gleichung wird auch als die Grundgleichung der Ellipsometrie bezeichnet. Damit lassen sich auch die Paare Δ,Ψ und $\Re(\rho)$, $\Im(\rho)$ ineinander umrechnen.

$$\tan\Psi = |\rho| = \sqrt{\Re(\rho)^2 + \Im(\rho)^2} \qquad \tan\Delta = \frac{\Im(\rho)}{\Re(\rho)} \tag{3.53}$$

Des Weiteren kann die Reflexion und Transmission durch die Fresnelschen Gleichungen beschrieben werden. Dabei werden die beiden Reflexionskoeffizienten r_p und r_s an einer jeden einzelnen Grenzschicht in ihrem jeweiligem Halbraum unendlich ausgedehnten Medien (Umgebung-Substrat) bestimmt (siehe Abb. 3.7). Im Fall von Dielektrika ($\mu_0 = \mu_1$) gilt damit folgende Relation.

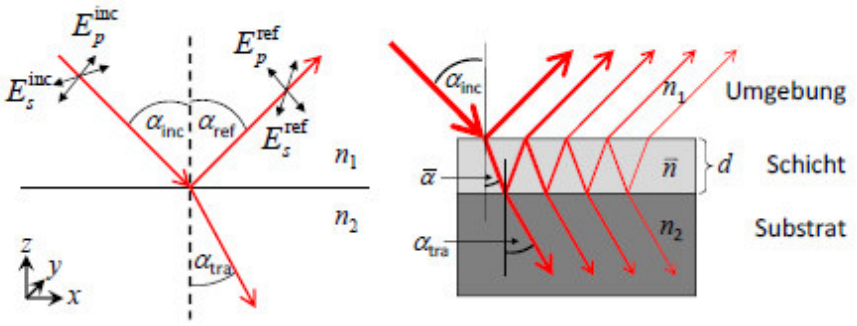

Abbildung 3.7: (Links) Schematische Darstellung der Wellenvektoren von einfallender und reflektierter und transmittierter Welle bei Übergang von Medium 1 (n_1) nach Medium 2 (n_2). (Rechts) Mehrfachreflexion an einer dünnen Schicht mit Brechungsindex $\bar{n}$ und Schichtdicke d auf einem Substrat (n_2). α_{inc} ist der Einfallswinkel, $\bar{\alpha}$ der Winkel zwischen Lot und transmittierter Welle von n_1 zu $\bar{n}$ und α_{tra}der Winkel zwischen Lot und zweiter Transmission von $\bar{n}$ nach n_2.[Nestler, 2015]

$$r_p \equiv \frac{\left|E_p^{ref}\right|}{\left|E_p^{inc}\right|} = \frac{n_2 \cos\alpha_{inc} - n_1 \cos\alpha_{tra}}{n_1 \cos\alpha_{tra} + n_2 \cos\alpha_{inc}}, \quad r_s \equiv \frac{\left|E_s^{ref}\right|}{\left|E_s^{inc}\right|} = \frac{n_1 \cos\alpha_{inc} - n_2 \cos\alpha_{tra}}{n_1 \cos\alpha_{inc} + n_2 \cos\alpha_{tra}} \tag{3.54}$$

Betrachtet man nun zusätzlich die Reflexion am Substrat, so ergibt sich für die Summation aller Teilwellen die so genannte Airy-Gleichung für die p- und s-polarisierte Teilwelle

$$r_p = \frac{r_{p,1} + r_{p,2} e^{-i\Delta\phi_p}}{1 + r_{p,1} r_{p,2} \cdot e^{-i\Delta\phi_p}} \quad r_s = \frac{r_{s,1} + r_{s,2} e^{-i\Delta\phi_s}}{1 + r_{s,1} r_{s,2} \cdot e^{-i\Delta\phi_s}}. \tag{3.55}$$

mit r_{p_1} als Fresnel-Koeffizient der p-polarisierten Komponente an der Grenzfläche Umgebung-Schicht und $r_{p,2}$ an der Grenzfläche Schicht-Substrat, analoges gilt für $r_{s,1}$ und $r_{s,2}$ für die s-polarisierte Komponente. Mit der Bragg-Bedingung ergibt sich für die Phasenverschiebung $\Delta\phi$ in Gl. 3.55 der jeweilige Ausdruck

$$\Delta\phi = 2\bar{n} \cos\bar{\alpha} \cdot 2\pi d/\lambda \tag{3.56}$$

für die s- und p-polarisierte Komponente. Man sieht, dass die Phasenverschiebung $\Delta\phi$ von der Schichtdicke (d) abhänigig ist.
Die experimentell zugängiglichen Parameter sind, wie in Gl. 3.52 dargestellt, die beiden ellipsometrischen Winkel (Δ,Ψ). Setzt man nun die Ausdücke von Gleichung 3.55 in Gl. 3.52 (ellipsometrisches Verhältnis ρ) ein, so erhält man eine Beziehung der Brechungsindizes und der Schichtdicke mit den beiden Messgrößen Δ,Ψ. Ziel ist es nun die Modellparameter der Schichtdicke und der Brechungsindizes bei gegebenem Einfallswinkel α_{inc} den ellipsometrischen Winkeln anzupassen.

3.3.2 Auswertungsalgorithmus der ellispometischen Daten

Nach Einführung der ellipsometrischen Winkel soll nun die Bestimmung und Interpretation solcher genauer erklärt und erläutert werden. Die beiden ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ lassen sich durch die Einstellung der verschiedenen Polarisationsfilter bestimmen . Ist

beispielsweise die optische Achse des Kompensators (C) bei $C = \pm 45°$ zur Einfallsebene eingestellt und die Intensität nach Reflexion an der Oberfläche die Nullintensität, so ergibt sich Δ aus der Stellung des Polarisators (P) und Ψ aus dem des Analysators (A), nachzulesen in [R. M. A. Azzam, 1999]. Insgesamt ergeben sich vier verschiedene Kombinationen der Polarisationsfilter C, P und A, welche dazu führen, dass am Detektor Nullintensität auftritt. Diese werden als die vier ellipsometrischen Zonen bezeichnet [R. M. A. Azzam, 1999]. Tabelle 3.3 zeigt die Einstellungen bei den unterschiedlichen Kombinationen der Polarisationsfilter in der jeweiligen ellipsometrischen Zone, bei der es am Detektor zur „Auslöschung" kommt. Innerhalb einer solchen Zone wird das entsprechende Wertepaar durch Variation

Tabelle 3.3: Ellipsometrische Winkel Δ,Ψ welche sich aus der Stellung von Analysator und Polarisator in den vier ellipsometrischen Zonen (I-IV) nach [R. M. A. Azzam, 1999] berechnen lassen. Die Winkel von C, P und A sind relativ zur Einfallsebene zu verstehen.

Zone	C	Δ	Ψ
I	$-45°$	$+2P + 90°$	$+A$
II	$+45°$	$-2P - 90°$	$+A$
III	$-45°$	$+2P - 90°$	$-A$
IV	$+45°$	$-2P + 90°$	$-A$

des P und A bei einem fest eingestellten Wert für den Kompensator (C) gesucht und die ellipsometrischen Winkel Δ,Ψ berechnet und anschließend über alle Zonen gemittelt.
Führt man eine Messung an einer Probe durch, so wird bei verschiedenen Einfallswinkeln von $66° - 77°$ in $1°$ Schritten gemessen. Ausgesucht wurde dieser Bereich, da er den Brewster-Winkel einer Wasser-Silizium Grenzfläche (welcher bei $71,1°$ liegt) enthält[1] und die Genauigkeit bei der Bestimmung der Schichtdicke und des Brechungsindexes erhöht. Zusätzlich sind in diesem Bereich die ellipsometischen Winkelpaare besonders sensitiv für eine dünne Schicht [Nestler, 2010]. Bei jedem dieser sieben Einfallswinkel werden außerdem zehn Einzelmessungen durchgeführt, sodass 70 Wertepaare zur Verfügung stehen.
Wie in Abschnitt 3.3.1 beschrieben, kann zu jedem Satz von gemessenen ellipsometrischen Winkeln Δ,Ψ ein Wertepaar n, d angefittet und somit nach jedem Beschichtungsschritt die Schichtdicke (d) und der Brechnungsindex (n) des aktuellen Films bestimmt werden. Dabei werden die experimentell bestimmten ellipsometrischen Winkel (Ψ_i^{exp} und Δ_i^{exp}) durch eine numerische Datenauswertung als Funktion des Einfallswinkels (α_{inc}) errechnet. Der hier verwendete Algorithmus wurde bereits in [Nestler, 2010] benutzt und teilt das Brechungsindexprofil senkrecht zur Probenoberfläche in vier Boxen ein (im speziellen ist das zum Einen die Umgebungslösung mit $n_{\mathrm{H_2O}} = 1,33$, der Multischicht mit variablen Brechungsindex n, der Silizium-Oxidschicht mit $n_{\mathrm{SiO2}} = 1,457$ und dem Substrat Silizium mit $n_{\mathrm{Si}} = 3,882 - 0,019i$) [Palik, 1998]. Vor einer jeden Präparation wird vorsichtshalber die Dicke einer jeden SiO_2-Schicht ellipsometrisch gemessen, welche in einem Bereich von ca. 1 nm liegt. Nach Adsorption der ersten Schicht, werden unter Vorgabe eines Wertepaares (n, d) mittels der Airy-Gleichung (Gl. 3.55), die komplexen Reflexionskoeffizienten r_p und r_s des Schichtsystems berechnet (siehe Abschnitt 3.3.1). Nimmt man anschließend

[1] der Brewster-Winkel gibt denjenigen Winkel an, bei der nur die senkrecht zur Einfallsebene polarisierten Anteile unpolarisiertem Licht auf einer Grenzfläche zweier dielektischer Medien reflektiert werden

das ellipsometrische Verhältnis $\rho = r_\mathrm{p}/r_\mathrm{s}$, so lassen sich mittels Gl. 3.53 die dazugehörigen ellispometrischen Winkel Δ^calc und Ψ^calc als Funktion des Einfallswinkels α_inc bestimmen. Die mittlere quadratische Abweichung ergibt sich dann zu folgendem Ausdruck:

$$\chi(d,n) = \sqrt{\frac{1}{N}\sum_{i=1}^{N}\left(\left(\Delta_i^\mathrm{exp} - \Delta_i^\mathrm{calc}\right)^2 + \left(\Psi_i^\mathrm{exp} - \Psi_i^\mathrm{calc}\right)^2\right)} \tag{3.57}$$

N ist in diesem Fall die Anzahl der Einzelmessungen bei jeweils unterschiedlichen Einfallswinkeln. Eine Minimierung von χ liefert das Wertepaar (d, n), welches am Ehesten die Schichtgeometrie beschreibt. Abb. 3.8 zeigt dies am Beispiel einer Messung eines oxidierten Si-Wafers bei unterschiedlichen Einfallswinkeln (schwarze Symbole) und einer verwendeten Wellenlänge von $\lambda = 632,8$ nm.

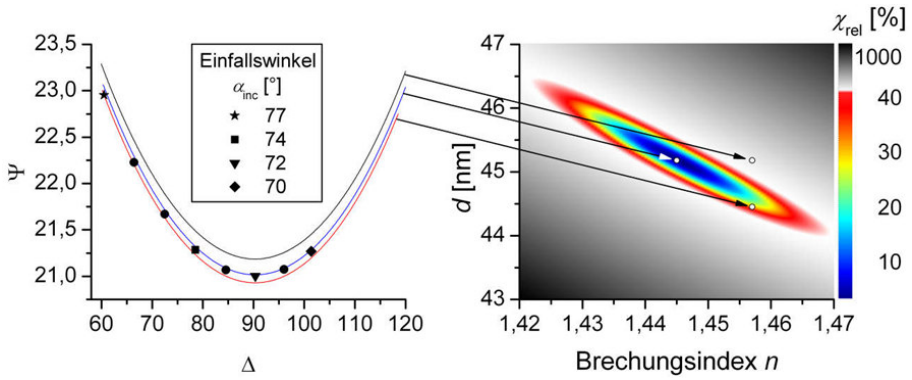

Abbildung 3.8: Numerische Auswertung der ellipsometrischen Daten an einem oxidierten Si-Wafer. (Links) Ellipsometrische Winkel bei unterschiedlichen Einfallswinkeln α_inc (schwarze Symbole) bei einer Wellenlänge von $\lambda = 632,8$ nm. Die durchgezogenen Trajektorien entsprechen den berechneten Ψ^calc-Δ^calc Trajektorien bei unterschiedlichen Wertepaaren (n, d)(auf der rechten Seite durch weiße Punkte gekennzeichnet). (Rechts) Abweichung gemäß Gl. 3.57 der berechneten und der experimentellen Daten. Je kleiner der Wert χ, desto größer ist die Übereinstimmung der beiden Datensätze (blauer Bereich). χ ist relativ zum minimalen Wert angegeben. Abbildung aus [Nestler, 2015].

3.3.3 Aufbau

Da alle Messungen in einer flüssigen Umgebung stattfanden, wurde die Methode von Benjamins et. al. angewendet [Benjamins et al., 2002]. Das besondere an diesem Aufbau ist, dass an dem Laser- und Detektorarm spezielle zylindrische Küvetten angebracht werden und die Probe am Boden eines selbstgebauten mit Flüssigkeit gefülltem Teflontrog fixiert. Diese Fenster haben den praktischen Nutzen den Laserstrahl störungsfrei in das Flüssigkeitsvolumen ein- bzw. auszukoppeln. Unabhängig vom gewählten Einfallswinkel (α_{inc}) trifft das vom Laserarm kommende Licht senkrecht auf die Luft-Glas-Lösung auf die Frontscheibe der ersten Küvette und auf die Oberfläche der Probe. Dabei sei erwähnt, dass ein senkrechter Übergang des Lichts aus der Luft in das Lösungsvolumen sicherstellt, dass die Küvetten selber keinen Einfluss auf den Polarisationsgrad des Lichts haben.

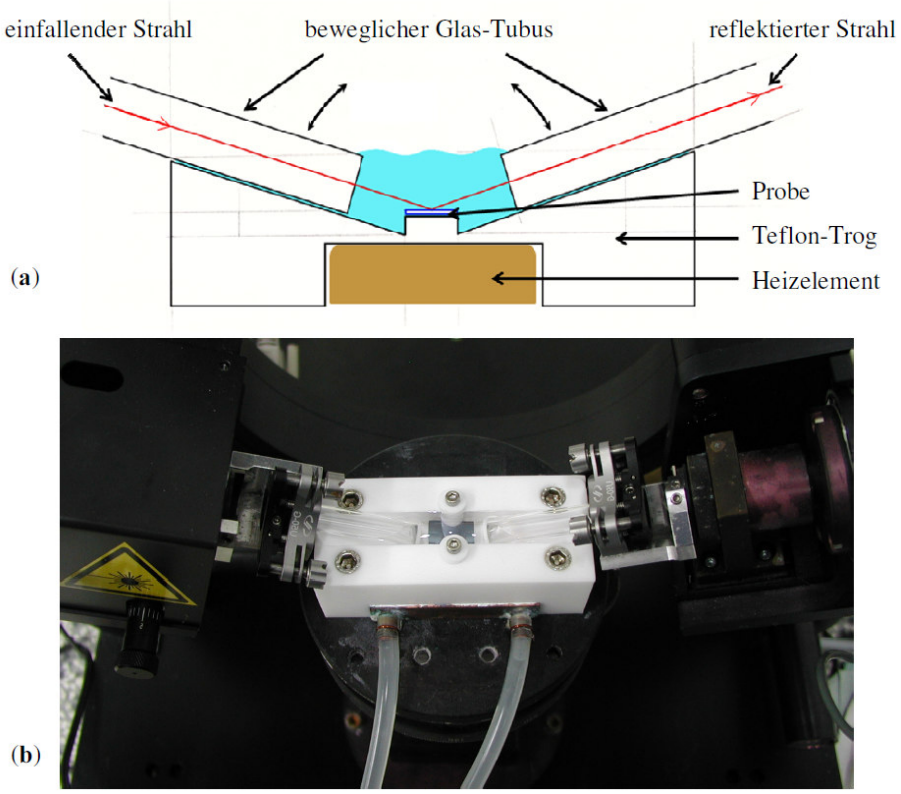

Abbildung 3.9: Flüssigzelle zur ellipsometrischen Messungen an flüssig-fest Grenzflächen. (a) Schema der Messzelle und Seitenansicht. Das Heizelement erlaubt Messungen bei unterschiedlichen Umgebungstemperaturen. (b) Foto und Draufsicht der verwendeten Messzelle. Foto entnommen aus [Nestler, 2010].

3.4 Mathematische Modellierung des Schichtwachstums

In diesem Abschnitt soll kurz die in [Nestler et al., 2013] verwendete mathematische Modellierung erläutert werden, welche auch in dieser Arbeit zur Charakterisierung der PEMs angewandt wurde. Diese beinhaltet jedoch noch keine physikalische Interpretation, sondern beschreibt in erster Linie lediglich das beobachtete Schichtwachstum. Abb. 3.10 zeigt ein

typisches Wachstum einer PEM. Dieses setzt sich aus mindestens einem und maximal zwei

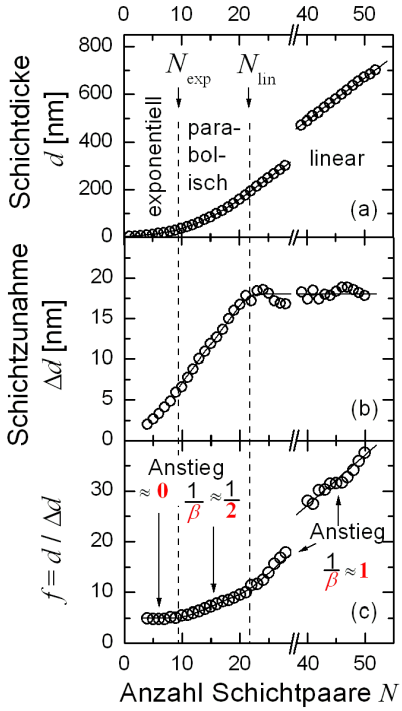

Abbildung 3.10: Modellierung (durchgezogene Linie) des Schichtwachstums eines PEMs mit den Molekulargewichten 159 kDa für PDADMA und 16,8 kDa PSS. Bis zu N_{exp} Schichtpaaren wächst der PEM exponentiell mit $f' = 0$, anschließend folgt parabolisches Wachstum bis Parameter N_{lin} mit $f' = 1/2$, welches zu Guter Letzt in eines lineares Wachstum übergeht ($f' = 1$). Dargestellt sind Schichtdicke $d(N)$ (oben), Schichtdickenzuwachs Δd (mitte) und der Parameter f (unten) und der jeweilige Anstieg. Siehe [Nestler et al., 2013]

nichtlinearen Wachstumsbereichen zusammen, welche anschließend nach der Anzahl an Schichtpaaren bei der der lineare Wachstumsbereich beginnt (N_{lin}) in ein lineares Wachstumsregime übergehen. In einigen Fällen folgt der erste nichtlineare Wachstumsbereich einer Exponentialfunktion und für die Schichtdicke gilt $d(N) = \gamma e^{CN}$. Gl. 3.58 bescheibt den Verlauf des Schichtdickenzuwachses (Δd) in Anbhängigkeit der Anzahl an PDADMA/PSS Schichtpaaren (N)

$$\Delta d(N) = \begin{cases} C \cdot \gamma e^{CN} & \text{für} \quad N_{\text{exp}} < N \\ \alpha \cdot N & \text{für} \quad N_{\text{exp}} < N < N_{\text{lin}} \\ \alpha \cdot N_{\text{lin}} & \text{für} \quad N \geq N_{\text{lin}} \end{cases}, \tag{3.58}$$

mit der Anzahl an Schichtpaaren, welche den Übergang von exponentiellem zu parabolischem Wachstum kennzeichnen (N_{exp}). Der Schichtdickenzuwachs im exponentiellen Bereich für $N_{\text{exp}} < N$ hat ebenfalls exponentiellen Charakter. Der Parameter α ist hier eine Konstante welche von den Molekulargewichten der beteiligten Polykationen und Polyanionen abhängig ist. Für $N > N_{\text{lin}}$ ist diese Konstante multipliziert mit Anzahl an Schichtpaaren bei der der lineare Wachstumsbereich beginnt, gerade die Dicke eines Polyanion/Polykation Schichtpaares und wird als $\Delta d_{\text{lin}} = \alpha \cdot N_{\text{lin}}$ zusammengefasst. Im Folgen-

den wird diese als konstanter Schichtdickenzuwachs im linearen Wachstumsbereich (Δd_{lin}) bezeichnet, womit sich für die Konstante α folgender Ausdruck ergibt.

$$\alpha = \frac{\Delta d_{\text{lin}}}{N_{\text{lin}}} \tag{3.59}$$

Demnach lässt sich das Schichtwachstum nur aus den unabhängigen Parametern Δd_{lin} und N_{lin} beschreiben. Summiert man anschließend über alle Schichtdickeninkremente $\Delta d(N)$ so erhält man den Schichtdickenverlauf $d(N)$

$$d(N) = \sum_{i=1}^{N} \Delta d(i). \tag{3.60}$$

Setzt man nun Gl. 3.58 in Gl. 3.60 ein, so ergibt sich für die Schichtdicke $d(N)$ folgender Ausdruck:

$$d(N) = \begin{cases} \gamma e^{CN} & \text{für} \quad N_{\text{exp}} < N < N_{\text{lin}} \\ \frac{\alpha}{2} N(N+1) & \text{für} \quad N < N_{\text{lin}} \\ \alpha N_{\text{lin}} N + \frac{\alpha}{2} N_{\text{lin}}(N_{\text{lin}}+1) & \text{für} \quad N \geq N_{\text{lin}} \end{cases} \tag{3.61}$$

Wie man Gl. 3.61 entnehmen kann, wächst die Multischicht für $N_{\text{exp}} < N$ exponentiell, für $N_{\text{exp}} < N < N_{\text{lin}}$ gilt parabolisches und für $N \geq N_{\text{lin}}$ lineares Wachstum.
Zusätzlich kann zu Beschreibung des Schichtwachstums noch ein weiterer Parameter dienlich sein, welcher einerseits unwillkürlich, andererseits aber auch unabhängig von der Anzahl an präparierten Schichtpaaren N ist. Dieser Parameter ist das Verhältnis von Schichtdicke und Schichtdickenzuwachs und ergibt sich zu $f(N) = d(N)/\Delta d(N)$. Die Ableitung $f'(N) = \partial f(N)/\partial N$ hängt anschließend nur von der Art des Schichtwachstums ab und ist innerhalb des linearen Wachstumsbereich $f' = 1$. Wächst die Schicht hingegen parabolisch, so ergibt sich für $f' = 1/2$ und $f' = 0$ wenn der PEM exponentielles Wachstum aufweist. In Abbildung 3.10 wird noch einmal anschaulich der Zweck des Parameters $f(N)$ und $f'(N)$ zur Bestimmung des jeweiligen Wachstumsbereichs und deren Übergänge verdeutlicht (Details nachzulesen in [Nestler et al., 2013]). Mittels dieser mathematischen Beschreibung können sowohl die einzelnen Übergänge in die jeweiligen Wachstumsregime N_{exp}, N_{lin}, als auch der Schichtdickenzuwachs im linearen Bereich Δd_{lin} quantifiziert werden. Desweiteren kann die Schichtdicke Übergang vom exponentiellem zu parabolischem Wachstum (d_{exp}) bestimmt werden.

Kapitel 4

Resultate

4.1 Einfluss des Molekulargewichts von PDADMA/PSS Multischichten

In diesem Abschnitt soll ein kurzer Überblick über den Einfluss des Molekulargewichtes auf das Schichtwachstum bei Polyelektrolytmultischichten, welche mit PDADMA und PSS gebaut wurden, gegeben werden. Wie schon bereits erwähnt lässt sich anhand unterschiedlicher Parameter wie Salzkonzentration, Salzart und Präparationstemperatur (um einige Beispiele zu nennen) das Wachstum solcher Multischichten entscheidend beeinflussen. [Nestler et al., 2013] zeigte, dass die Verwendung unterschiedlicher Molekulargewichte bei Polyanionen (PSS) und Polykationen (PDADMA) zu unterschiedlichen Wachstumsregimen beim Bau einer solchen Polyelektrolytmultischicht führt. Dazu wurden speziell Polyelektrolyte mit einem geringen PDI verwendet, um eine geringe Polydispersität sicherzustellen. Bei dieser Arbeit wurden die intra- und intermolekularen Wechselwirkungen insofern beibehalten und demnach Präparationstemperatur und Ionenkonzentration konstant gelassen ($T = 20°\mathrm{C}$, $c_{\mathrm{NaCl}} = 0,1$ mol/L) und die PE Monomerkonzentration beträgt 1 mmol/L. Da es sich bei PDADMA und PSS zudem um starke Polyelektrolyte handelt und deren Dissoziationsgrad nahe an der 1 liegt, spielt der pH-Wert der Adsorptionslösung hier keine Rolle.

Abb. 4.1 zeigt aus PDADMA und PSS hergestellte Multischichten mit unterschiedlichen Kombinationen an Molekulargewichten der Polyanionen bzw. Polykationen, gemessen mittels *in-situ* Ellipsometrie in salzfreiem Wasser. Man sieht bei unterschiedlichen M_w Kombinationen die zuvor beschriebenen Wachstumsregimes. Wählt man zunächst hohe Molekulargewichte für PDADMA und PSS (blau), so wächst die Multischicht zunächst parabolisch bis das Schichtwachstum nach $N_{\mathrm{lin}} = 14$ Schichtpaaren in einen linearen Wachstumsbereich übergeht und der Schichtdickenzuwachs (Δd) einen konstanten Wert von $\Delta d_{\mathrm{lin}} = 12,8$ nm (Schichtdickenzuwachs im linearen Wachstumsbereich) annimmt. Bei einer Molekulargewichtskombination mit einem geringem PDADMA und einem hohem PSS Molekulargewicht hingegen (grün) findet der Übergang vom parabolischen zum linearen Wachstumsbereich bei einer geringeren Anzahl an Schichtpaaren statt ($N_{\mathrm{lin}} = 8$) und auch der Schichtdickenzuwachs im linearen Wachstumsregime wird reduziert und beträgt $\Delta d_{\mathrm{lin}} = 6$ nm.

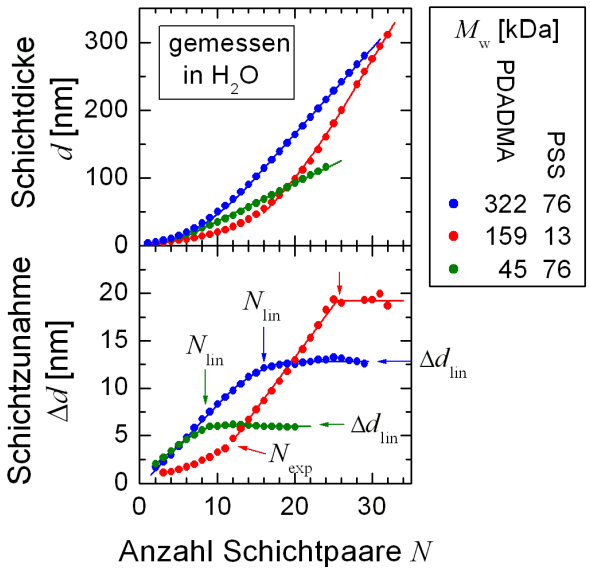

Abbildung 4.1: *In-situ* ellipsometrische Messungen an PEMs, gebaut aus unterschiedlichen Molekulargewichten als Funktion der Anzahl an Schichtpaaren N, gemessen in salzfreiem Wasser. Die Multischichten wurden bei einer PE Konzentration von 1 mmol/L pro Monomer in einer $0,1$ mol/L Salzlösung hergestellt. Schichtdicke d (oben) und Schichtdickenzunahme Δd (unten) in Abhängigkeit des N-ten Schichtpaares von den in (oben) gezeigten Schichtsystemen. N_{lin} beschreibt hier die Anzahl an Schichtpaaren bei der lineares Wachstum einsetzt. Δd_{lin} ist hier der Schichtdickenzuwachs im linearen Wachstumsbereich. Die durchgezogenen Linien wurde nach Gl. 3.58 und 3.61 berechnet [Nestler et al., 2013].

Bei der Verwendung von geringem PSS Molekulargewicht mit $M_w(\text{PSS}) = 13$ kDa bei gleichzeitig hohem PDADMA Molekulargewicht von $M_w(\text{PDADMA}) = 159$ kDa tritt ein zusätzliches nichtlineares Wachstumsregime auf. In diesem Fall wächst die Multischicht zunächst exponentiell mit der Anzahl an Schichtpaaren bis es nach N_{exp} Schichten in das parabolische Wachstum übergeht. Dadurch verschiebt sich gleichzeitig der Übergang vom parabolischen zum linearen Wachstumsbereich zu einer höheren Anzahl an Schichtpaaren und zu einem höherem Schichtdickenzuwachs im linearen Wachstumsbereich Δd_{lin}.
Anhand der in Abschnitt 3.4 beschriebenen Charakterisierung des PEM-Wachstums, wurden sämtliche Molekulargewichte von PSS und PDADMA varriert und die Parameter Δd_{lin} und N_{lin} nach Gl. 3.58 und 3.61 bestimmt (siehe Abb. 4.2). Die Abbildung zeigt den Wachstumsparameter Δd_{lin} in Abhängigkeit des PSS-Molekulargewichts bei gleichzeitig hohem Molekulargewicht von PDADMA (oben, gefüllte schwarze Dreiecke) und des PDADMA Molekulargewichts bei gleichzeitig hohem Molekulargewicht des PSS (unten, gefüllte schwarze Quadrate). In beiden Graphen ist die Einzelmessung bei gleichzeitig hohem Molekulargewichts von PSS und PDADMA durch einen schwarzen Stern gekennzeichnet, siehe [Nestler et al., 2013]. In Tab. 4.1 und Tab. 4.2 sieht man die dazugehörigen Parameter Δd_{lin}, sowie N_{lin} in Abhängigkeit der Molekulargewichte. Unterhalb eines jeweiligen Schwellwertes (engl. *threshold*) stellt man unterschiedliche und sogar entgegengesetzte

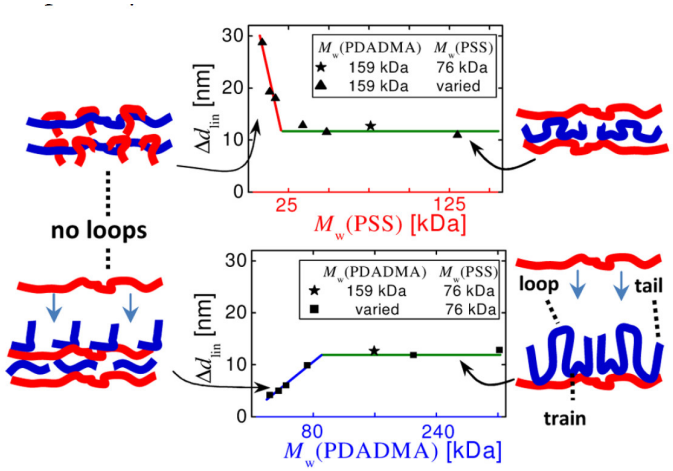

Abbildung 4.2: Δd_{lin}, die Dicke pro Polykation/Polyanion Schichtpaar im linearen Wachstumsregime als Funktion des PSS (oben) bzw. des PDADMA (unten) Molekulargewichts. Wenn das entsprechende PE-Molekulargewicht einen PE spezifischen Schwellwert (engl. *threshold*) $M_w^{\text{threshold}}$ überschreitet ($M_w^{\text{threshold}}$(PSS) = 25 kDa und $M_w^{\text{threshold}}$(PDADMA) = 80 kDa), ist der Wachstumsparameter Δd_{lin} unabhängig vom Molekulargewicht. Wird das Molekulargewicht eines PEs auf einen Wert unterhalb des Schwellwertes verringert, dann wird Δd_{lin} entweder erhöht oder verringert. Die gezeigten Skizzen sind angenommene mögliche Konformationen der adsorbierenden PSS (oben) und PDADMA (unten) Ketten, unterhalb (links) und oberhalb (rechts) der entsprechenden Schwellwerte. PSS Ketten sind rot und die PDADMA Ketten in blau gekennzeichnet.

Verläufe der Wachstumsparameter fest und das Schichtwachstum lässt sich in drei unterschiedliche Bereiche (auch Regionen genannt) einteilen. Gerät das PDADMA Molekulargewicht unter einen Schwellwert von $M_w^{\text{threshold}}$(PDADMA) = 80 kDa, so nimmt der Schichtdickenzuwachs im linearen Wachstumsbereich (Δd_{lin}) ab (schwaches Wachstumsregime, blaue Linie), wonach weniger Schichtpaare nötig sind, um das lineare Wachstumsregime zu erreichen. Unterschreitet das PSS-Molekulargewicht hingegen den Schwellwert von $M_w^{\text{threshold}}$(PSS)= 25 kDa, so steigt Δd_{lin} an (starkes Wachstumsbereich, rote Linie), was neben dem parabolischen zusätzlich durch ein exponentielles Wachstum gekennzeichnet ist. Beim Überschreiten der jeweiligen Schwellwerte geht das Schichtwachstum in beiden Fällen in ein molekulargewichtsunabhäniges Wachstumsregime über und die Dicke eines Schichtpaares im linear wachsenden Bereich Δd_{lin} bleibt konstant und ist unabhängig vom PDADMA- bzw. PSS-Molekulargewicht.

Der Einfluss des PDADMA Molekulargewicht bei gleichzeitig hohem M_w von PSS, wie oben erläutert, lässt dahingehend interpretieren, das bei leichtem PDADMA lediglich ein Teil der PDADMA Kette auf der PSS terminierten Oberfläche adsorbiert und der Rest in Lösung ragt. Erhöht man das Molekulargewicht über den Schwellwert von 80 kDa, so adsorbiert mindestens noch ein zweiter Abschnitt der Kette auf der Oberfläche und es ragt mindestens ein *loop* in die Lösung. Dies führt wiederum zu einer konstanten Gleichgewichtsdicke der Monoschicht unabhängig vom Molekulargewicht [Netz und Joanny, 1999]. Darüber hinaus konnte in [Nestler et al., 2013] gezeigt werden, dass es einen linearen Zusammenhang zwischen den Wachstumsparameter N_{lin} und Δd_{lin} gibt ($N_{\text{lin}} = 4 + \Delta d_{\text{lin}}$),

Tabelle 4.1: Die Tabelle zeigt den Wachstumsparameter N_{lin} in Abhängigkeit der verwendeten Molekulargewichte ($\overline{M}_w$). Diese lässt sich in drei unterschiedliche Wachstumsbereiche einteilen. Für hohes $\overline{M}_w$ PSS und niediges $\overline{M}_w$ PDADMA sieht man einen linearen Anstieg des Parameters N_{lin}(blauer Bereich). Erhöht man das $\overline{M}_w$ von PDADMA so gelangt man bei ungefähr 80 kDa in ein molekulargwichtunabhängiges Schichtwachstum und N_{lin} bleibt konstant (grüner Bereich). Im Fall von geringem $\overline{M}_w$ PSS und hohem PDADMA Molekulargewicht steigt der Parameter N_{lin} an und die Schichten wachsen bevor sie in parabolisches Wachstum übergehen, exponentiell (roter Bereich), siehe auch [Nestler et al., 2013].

N_{lin}		M_w(PDADMA) [kDa]						
		23,6	34,8	44,8	72,1	159	210	322
M_w(PSS) [kDa]	8,6					33 ± 2		
	13,2					25 ± 3		
	16,8		11 ± 3	18 ± 1		21 ± 3		21 ± 3
	33,8					15 ± 3	16 ± 3	14 ± 1
	48,6					16 ± 2		
	75,6	8 ± 2	10 ± 3	8 ± 1	17 ± 1	14 ± 2	15 ± 3	14 ± 3
	130			12 ± 3		15 ± 1		
	168	10 ± 3			12 ± 3			13 ± 3

Tabelle 4.2: Dieselbe Farbkodierung und analoges Verhalten wie in Tab. 4.1. Hier ist allerdings der Wachstumsparameter Δd_{lin} [nm] in Abhängigkeit der PDADMA und PSS Molekulargewichte dargestellt. Siehe auch [Nestler et al., 2013].

Δd_{lin} [nm]		M_w(PDADMA) [kDa]						
		23,6	34,8	44,8	72,1	159	210	322
M_w(PSS) [kDa]	8,6					28,7		
	13,2					19,2		
	16,8		4,4	6,3		18,0		22,8
	33,8					12,8	13,5	13,7
	48,6					11,5		
	75,6	4,2	5,0	6,0	9,9	12,7	11,9	12,8
	130			6,6		11,0		
	168	4,4			9,5			10,4

was darauf hindeutet, dass beide Parameter einem gemeinsamen Mechanismus folgen. Je mehr Schichtpaare benötigt werden um das lineare Wachstumsregime zu erreichen, desto höher muss die Belegungsdichte am Ende des parabolischen Wachstumsregime sein, was automatisch zu einem größeren Δd_{lin} führt. Abb. 4.3 zeigt die Einordnung der unterschiedlichen Wachstumsregimes (exponentiell, parabolisch, linear) in Abhängigkeit der Molekulargewichte und der Anzahl an PDADMA/PSS Schichtpaaren (N).

4.1.1 Physikalische Interpretation der einzelnen Wachstumsbereiche

Im Folgenden wird die physikalische Interpretation der einzelnen Wachstumsregime auf molekularer Ebene, welche bereits in [Paßvogel et al., 2016] erläutert wurde, noch einmal vorgestellt.

Dabei wurde der parabolisch wachsende Bereich dahingehend interpretiert, dass es sich

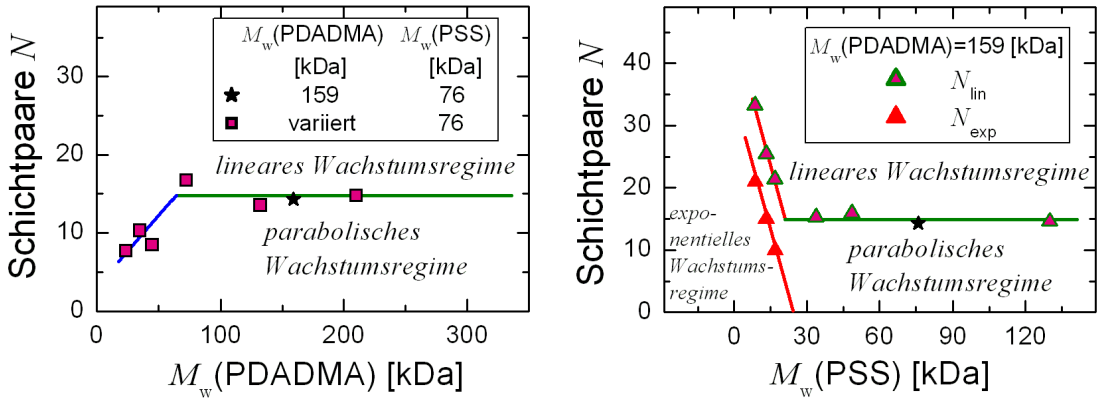

Abbildung 4.3: Links: Anzahl an Schichtpaaren bei der das Wachstum vom Parabolischem ins Lineare übergeht in Abhängigkeit vom PDADMA Molekulargewicht bei M_w(PSS) = 76 [kDa]. Rechts: Einordnung der unterschiedlichen Wachstumsregime in Abhängigkeit des PSS Molekulargewichtes M_w(PSS) bei einem konstanten PDADMA Molekulargewicht M_w(PDADMA) = 159 [kDa]. Die roten ausgefüllten Dreiecke zeigen den Schichtparameter N_{exp} und die grün umrandeten rot ausgefüllten Dreiecke entsprechen dem Schichtparamter N_{lin}. Der schwarze Stern symbolisiert die Anzahl an Schichtpaaren bei einem Molekulargewicht von M_w(PDADMA) = 159 [kDa] und M_w(PSS) = 76 [kDa].

um eine Asymmetrie im Adsorptionsverhalten von PDADMA und PSS handelt. Die adsorbierten PSS Moleküle neutralisieren die darunterliegende Schicht vollständig, während es bei einem PDADMA Adsorptionsschritt zu einer Ladungsüberkompensation kommt und eine effektiv positiv geladene Oberfläche zurückbleibt. Jeder PDADMA Beschichtungsschritt führt dazu, dass die Flächenbelegungsdichte jeweils um einen konstanten Ladungsüberschuss zunimmt. Somit nimmt die deponierte Stoffmenge nach jedem PDADMA/PSS Schichtpaar zu, sodass nach N_{lin} Schichtpaaren die adsorbierenden PSS-Ketten nicht ausreichen um eine vollständige Ladungskompensation herbeizuführen. Dies hat eine Einlagerung negativer Gegenionen (hier Cl^-) in den Film zufolge, was letzten Endes zu einem konstanten Schichtdickenzuwachs führt und somit den linearen Wachstumsprozess einleitet wie [Ghostine et al., 2013] bereits zeigen konnte.
Auf das exponentielle Wachstum (roter Bereich) wurde ebenfalls in [Paßvogel et al., 2016] eingegangen. Abb. 4.4 zeigt den Übergang von exponentiellem zu parabolischem Wachstum bei gleichzeitig hohem PDADMA Molekulargewicht (hier 159 kDa) in Abhängigkeit des Molekulargewichts von PSS (roter Bereich in Abb. 4.2). Die Abbildung zeigt, dass mit zunehmendem PSS-Molekulargewicht der Einfluss des exponentiell wachsenden Anteils abnimmt und ab einem Molekulargewicht von M_w(PSS)=25 kDa nicht mehr existent ist und in Übereinstimmung mit Abb. 4.2 steht. Aus früheren Arbeiten ist bekannt, dass exponentielles Wachstum in der Regel durch die Diffusion eines der beteiligten Polyelektrolyte innerhalb der Multischicht hervorgerufen wird [Hoda und Larson, 2009, Haynie et al., 2011]. Die Dicke d_{exp} ist als diejenige Schichtdicke zu verstehen, bei der das Wachstum vom Exponentiellen ins Parabolische übergeht. Diese entspricht vermutlich der maximalen Strecke, welche die PSS-Ketten durch freie Diffusion während der Präparation zurücklegen. Der da-

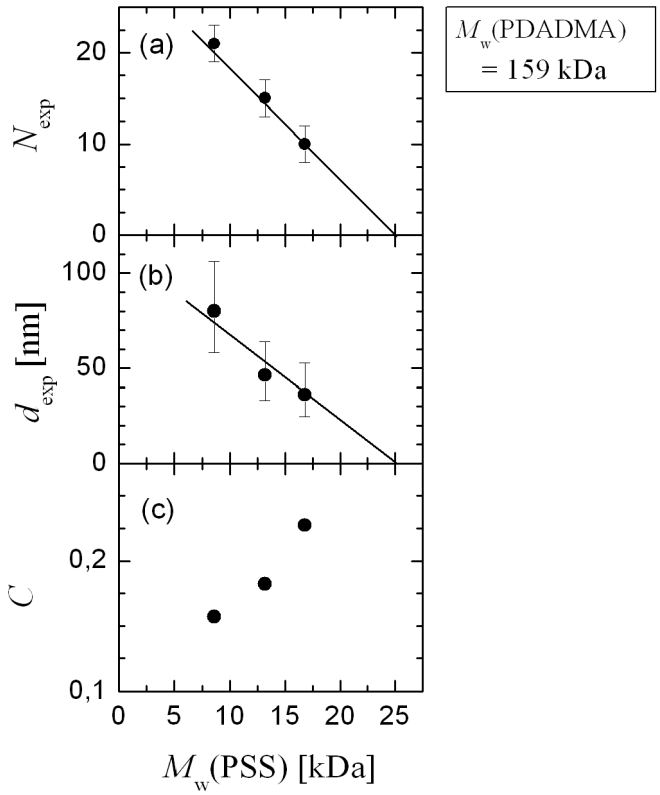

Abbildung 4.4: exponentiell wachsender Einfluss des Schichtwachstums mit zunehmendem PSS Molekulargewicht. Die Abbildung zeigt den Parameter N_{exp}, welcher den Übergang vom exponentiell wachsenden Bereich in den parabolischen Bereich markiert (oben), die dazugehörige Schichtdicke d_{exp} (mitte) und die Wachstumsexponenten C nach $d(N) \propto e^{CN}$ (unten). Abbildung aus [Nestler, 2015].

zugehörie Wachstumsexponent C ist ein Maß für die Wechselwirkung der adsorbierenden PSS-Ketten mit der vorhandenen Multischicht. Je größer C ist, desto mehr PSS-Monomere dringen während der Adsorption in einer Multischicht mit der Schichtdicke d ein. Insgesamt lässt sich das exponentielle Schichtwachstum durch $d_{\text{exp}} \propto e^{CN}$ beschreiben. Nach Abb. 4.4 spricht vieles dafür, dass das PSS dasjenige PE zu sein scheint, welches durch den Film diffundiert.

Um eine Diffusion der PSS-Moleküle im Film untersuchen zu können, wurde die Methode der Neutronenreflexion gewählt, da mit gezielter Deuterierung der PSS-Moleküle die Verteilung im Film untersucht werden kann. Im Gegensatz zu den in [Nestler et al., 2013] erhobenen Daten, welche in Wasser *in-situ* gemessen wurden, wurden die einzelnen Schichten bei der Neutronenreflexion zunächst präpariert, anschließend getrocknet und dann in Luft vermessen. Eine Präparation mit ausschließlich kurzem PSS, führt (deutlich unterhalb des Schwellwertes von $M_w(\text{PSS}) = 25$ kDa) mit $M_w(\text{PSS}) = 3,8$ kDa an Luft zu sehr rauen Schichten. Um das Diffusionsverhalten zu untersuchen wurde eine deuterierte Multischicht, welche aus kurzen PSSd Molekülen besteht ($M_w(\text{PSSd}) = 3,6$ kDa), auf einer stabilen Multischicht mit protoniertem PSS mit einer molekularen Masse von $M_w(\text{PSS}) = 76$ kDa absorbiert. Abb. 4.5 zeigt links das Neutronenreflexionsprofil von (oben) einer Mul-

tischicht bestehend aus langen PSS (M_w(PSS) = 76 kDa) bzw. langen PSSd Molekülen (M_w(PSSd) = 80 kDa) mit einer Schichtsequenz von PEI/PSS_{76K}/($PDADMDA_{159K}$/PSS_{76K})$_{10}$/($PDADMA_{159K}$/$PSSd_{80K}$)$_7$ (kurz $p_{11}d_7$) als Referenzschicht. Unten ist das Reflexionsprofil (rot) einer Multischicht bestehend aus protonierten langen PSS-Molekülen (M_w(PSS) = 76 kDa) und kurzen PSSd-Molekülen (M_w(PSS) = 3,6 kDa) mit einer Schichtsequenz von PEI/PSS_{76K}/($PDADMDA_{159K}$/PSS_{76K})$_{13}$/($PDADMA_{159K}$/$PSSd_{3,6K}$)$_{10}$ gezeigt. Die rechte Seite zeigt das dazughörige Streulängendichteprofil der beiden Reflexi-

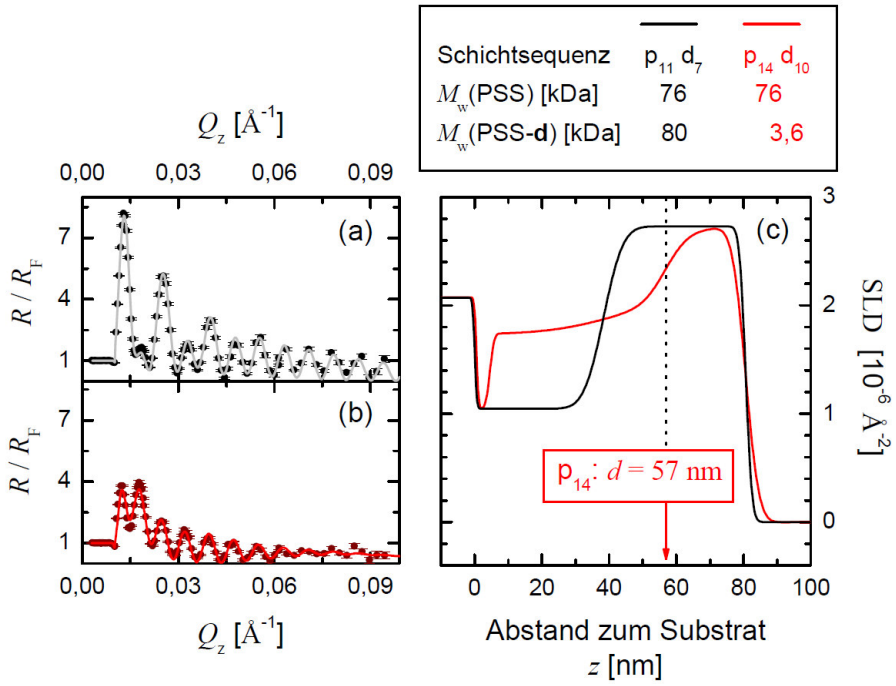

Abbildung 4.5: Normalisierte Neutronenreflexionskurven (a,b) und die daraus bestimmten SLD-Profile (c) von PDADMA/PSS Multischichten. M_w(PSSd), das Molekulargewicht von PSSd, entspricht entweder dem Molekulargewicht des protonierten PSS ((a): $p_{11}d_7$, schwarze Linie) oder ist sehr viel geringer ((b):$p_{14}d_{10}$, rote Linie). Zu Vergleichszwecken ist die-Schichtdicke einer protonierten Box der zuletzt genannten Konformation gezeigt ($d(p_{14})$ = 57 nm). Das niedrige deuterierte Molekulargewicht von PSS diffundiert in die protonierte Box. Das PDADMA Molekulargewicht bleibt konstant ($PDADMA_{72K}$). Die PEMs wurden bei 0,1 M NaCl präpariert und bei 3% r.h. in Luft gemessen [Paßvogel et al., 2016].

onsprofile der linken Seite.

Das Reflexionsprofil aus ausschließlich schwerem PSS Material (schwarze Reflexionskurve links oben) zeichnet sich durch ein Interferenzmuster von abwechselnd hoher und niedriger Intensität aus, was einem Streulängendichteprofil bestehend aus zwei homogenen Boxen gleicher Dicke und einer moderaten Verschmierung (man spircht auch von interner Rauigkeit) von σ_{int} entspricht [Soltwedel et al., 2010] (siehe Abb. 4.5 rechte Seite). Wird die Multischicht hingegen mit deuteriertem leichtem PSS auf einer aus schwerem PSS gebauten Multischicht gebaut, so sieht man im Reflexionsprofil eine kontinuierliche Abnahme der Amplitude der Interferenzmaxima. Gleichzeitig wird die Reflexionskurve durch eine langwellige Oszillation mit geringer Amplitude überlagert, weshalb die Reflexion bei hohen Q_z-Werten nicht auf Null abfällt. Dies ist ein Indiz dafür, dass eine Schicht geringer Dicke

mit deutlichem SLD-Kontrast zum Rest des Films existiert. Diese dünne Schicht, resultiert aus dem ersten Schichtpaar auf dem Substrat (PEI/PSS), bei dem das PSS immobil auf dem mit PEI funktionalisiertem Substrat liegt.
Im Gegensatz zu der aus ausschließlich schwerem PSS bestehenden Multischicht, zeigt das Streulängendichteprofil keinen wohl definierten Übergang von protonierter und deuteriertem Material. Stattdessen steigt das Streulängendichteprofil mit zunehmendem Abstand vom Substrat kontinuierlich bis ungefähr 70 nm an, bis der SLD-Wert einer rein deuterierten Schicht erreicht ist. Eine unabhängige Referenzmessung eines PEMs aus ausschließlich protoniertem Material bestehenden Multischicht mit 14 Schichtpaare ergab eine Schichtdicke von 57 nm (in trockener Luft bei 3 % r.h.). Das Streulängendichteprofil zeigt demnach, dass sich diese interne Grenzfläche, infolge der PSSd Diffusion durch die Schicht, vollständig auflöst und das PSSd in die darunterliegende Multischicht hineindiffundiert. Dies hat zur Folge dass die Streulängendichte im protonierten Bereich deutlich angehoben wird. Diese Messung bestätigt demnach die Annahme, dass das leichte PSSd (mit 3,6 kDa) nicht an einer bestimmten Position innerhalb der Multischicht gebunden ist, sondern nahezu bis zum Substrat diffundiert.
Zusammengefasst lässt sich also sagen, dass PEMs, welche mit einem PDADMA Molekulargewicht unterhalb des Grenzwertes von 80 kDa, gebaut werden, stark vom PDADMA Molekulargewicht abhängen. Man sollte berücksichtigen, dass PDADMA eine halb so große Linienladungsdichte im Vergleich zu PSS besitzt (Abstand zwischen den Ladungen betragen 0,54 nm im Vergleich zu 0,25 nm) und PDADMA aus diesem Grund eher in einer geknäulten Konformation auf der Oberfläche adsorbiert [Fleer et al., 1993]. Der lineare Zuwachs von Δd_{lin} als Funktion von M_w(PDADMA) legt die Vermutung nahe, dass PDADMA in einer bürstenartigen Konformation mit einem *train* und einem *tail* adsorbiert, ähnlich einer PE Monoschicht auf einem festen Substrat [Yim et al., 2000, Block und Helm, 2011, Block und Helm, 2009, Fleer et al., 1993].
Außerdem zeigen die in Abb. 4.5 dargestellten Ergebnisse, dass bei geringem PSS Molekulargewicht von M_w(PSS)$= 3,6$ kDa, zunächst keine stabilen Schichten gemessen an trockener Luft hergestellt werden können (diese werden mit zunehmender Anzahl an Schichtpaaren sehr schnell sehr rau), da ein starker Diffusionsprozess innerhalb der Multischicht stattfindet, während bei Polyelektrolytmultischichten präpariert aus schwerem PSS mit M_w(PSS)$>$ 25 kDa, sowohl die Position der internen Grenzfläche bei PEM, als auch die Ausdehnung konstant bleibt und unabhängig ihrer Position im Film ist.

4.2 Schichtwachstum bei geringem PSS-Molekulargewicht an trockener Luft

Es werden Neutronenreflexionsdaten von PEMs bestehend aus PDADMA und PSS gezeigt, deren Molekluargewichte oberhalb der jeweiligen Schwellwerte liegen. Abb. 4.6 zeigt Multischichten welche aus PSS (M_w(PSS)$=$ 76 kDa) und PDADMA (M_w(PDADMA)$=$ 322 kDa) präpariert wurden. Die linke Seite der beiden oberen Graphen zeigt jeweils die Neutro-

nenreflexionsdaten von Multischichten bestehend aus 25 (a) bzw. insgesamt 14 Schichtpaaren (b). Die Filme bestehen jeweils aus x protonierten und $25-x$ bzw. $14-x$ deuterierten Schichtpaaren, abgekürzt durch $p_x d_{25-x}$ bzw. $p_x d_{14-x}$. Rechts sind die dazugehörigen SLDs zu sehen und man erkennt deutlich die unterschiedliche Positon der internen Grenzfläche im jeweiligen PEM. (c) zeigt im Vergleich dazu unterschiedliche Multischichten gemessen mit Röntenreflexion zur Bestimmung der Schichtdicke (d) und der Film-Luft Rauigkeit (σ_{luft}). Abb. 4.7 fasst die Ergebnisse der in Abb. 4.6 dargestellten Messungen zusammen und

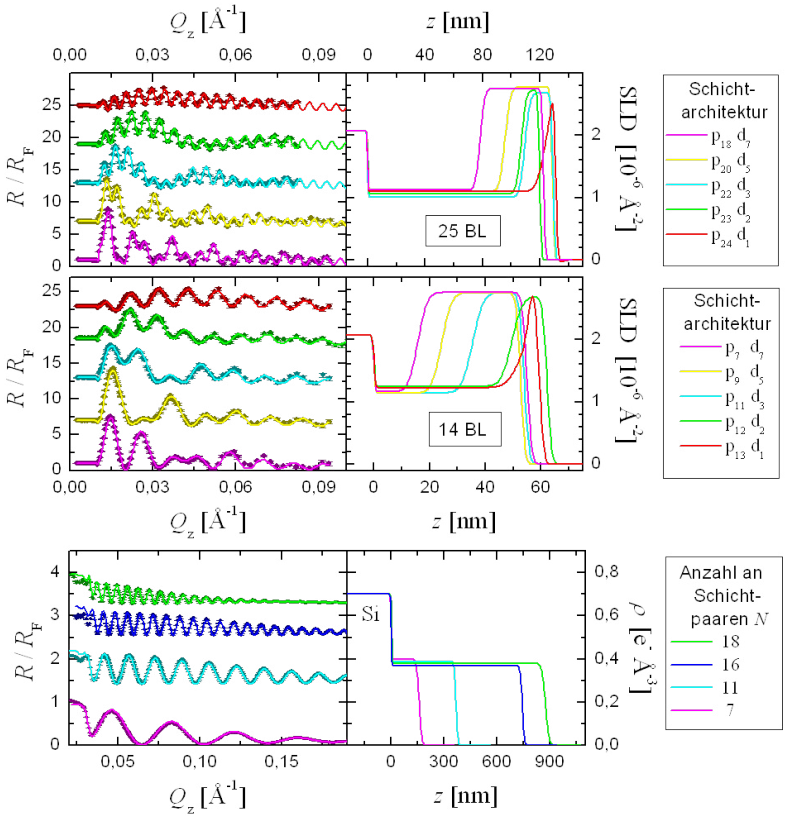

Abbildung 4.6: Fresnelnormierte Neutronenreflexionskurven (links) und die dazugehörenden SLD-Profile (rechts) von PDADMA/PSS Multischichten. Es werden Multischichten bestehend aus 25 (a) und 14 (b) Schichtpaaren gezeigt. Jeder Film besteht aus x protonierten und $25-x$ (a) oder $14-x$ (b) deuterierten Schichtpaaren (angegeben durch $p_x d_{25-x}$ beziehungsweise $p_x d_{14-x}$). Auf der rechten Seite wird die Anzahl an protonierten und deuterierten Schichtpaaren angegeben. Bei den $p_x d_{25-x}$ Multischichten befindet sich die interne Grenzfläche zwischen protoniertem und deuteriertem Block im linear wachsenden Bereich des Films, während bei den Multischichten mit der Struktur $p_x d_{14-x}$ die Grenzfläche im parabolisch wachsenden Bereich des Films liegt.(c) Fresnelnormierte Röntgenreflexionskurven und die entsprechenden Elektronendichteprofile von Multischichten, welche wie angegeben aus x-Schichtpaaren bestehen. Alle PEMs sind aus 0,1 mol/L NaCl, PSS_{76K}, $PSSd_{81K}$, und $PDADMA_{322K}$ präpariert worden. Die Messungen wurden alle bei 3% r.h. in Luft durchgeführt.

vergleicht das Wachstum solcher Schichten mit Zunahme der Anzahl an PDADMA/PSS Schichtpaaren, welche an Luft gemessen wurden, mit den dazugehörigen internen Grenzflächen einer aus 14 bzw. 25 Schichtpaaren bestehenden Multischicht.

Zu sehen sind die Schichtdicken gemessen mittels Röntgenreflexion in trockener Luft, ver-

glichen mit der Position innerhalb einer Mutlischicht, gemessen mit Neutronenreflexion ebenfalls bei 3 % r.h.. Bis zum linearen Übergang (hier bei N_{lin}= 15) sieht man, dass die Schichtdicke der einzelnen Röntgenmessungen mit den internen Positionen innerhalb einer Multischicht übereinstimmen. Das bedeutet, dass sich die Position einer PSS-Schicht innerhalb des Films nicht ändert und sich auch nicht verschiebt wenn weitere Adsorptionsschritte folgen. Betrachtet man den Schichtdickenzuwachs (Mitte) mit $\Delta d(N) = d(N) - d(N-1)$, so sieht man auch hier, dass diese übereinstimmen.

Im Falle der Neutronenreflexionsmessungen ist Δd durch die Positionen der jeweiligen

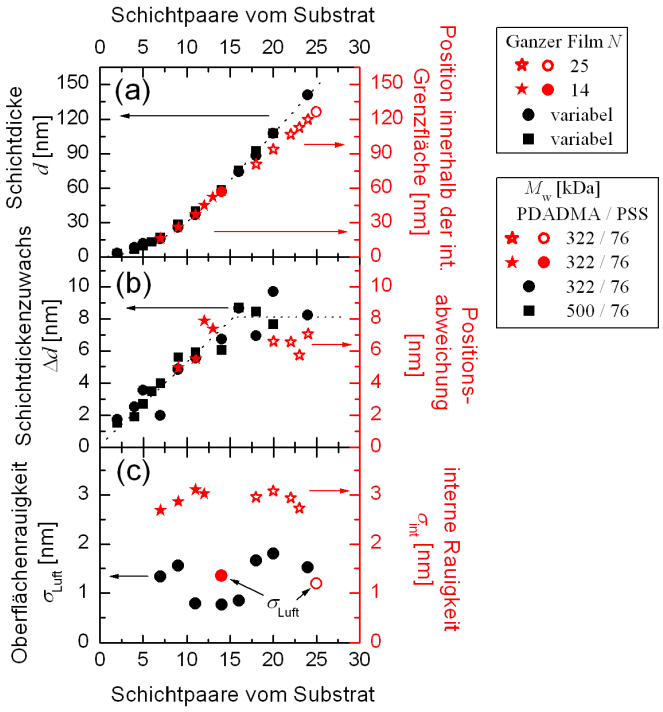

Abbildung 4.7: Vergleich dreier Parameter einmal mit Röntgenreflexion (schwarze Symbole: linke Ordinate) und einmal mit Neutronenreflexion gemessen (rote Symbole: rechte Ordinate).(a) zeigt die Schichtdicke eines Films welcher aus x Schichtpaaren (linke Ordinate) besteht und die Dicke einer protonierten Box mit x Schichtpaaren (rechte Ordinate).(b) Dicke eines Schichtpaares an der Film/Luft Grenzfläche (linke Ordinate) und der Abstand zweier internen Grenzflächen $\mathrm{p}_x\mathrm{d}_{n-x}$ und $\mathrm{p}_{x+1}\mathrm{d}_{n-x-1}$, genannt Positionsabweichung (rechte Ordinate). (c) Oberflächenrauigkeit an der Film/Luft Grenzfläche σ_{luft} (linke Ordinate, gekennzeichnet durch Kreise) und der internen Rauigkeit σ_{int} (gekennzeichnet durch Sterne, rechte Ordinate). Die internen Grenzflächen eines $\mathrm{p}_x\mathrm{d}_{25-x}$ Films (rote offene Sterne) und $\mathrm{p}_x\mathrm{d}_{14-x}$ Filme werden hier beschrieben. Die gestrichelten Linien dienen der groben Orientierung. Die meisten Filme wurden aus $\mathrm{PDADMA}_{322\mathrm{K}}$,$\mathrm{PSS}_{76\mathrm{K}}$ und $\mathrm{PSSd}_{80\mathrm{K}}$ präpariert. Bei einer der Röntgenmessreihen wurde $\mathrm{PDADMA}_{500\mathrm{K}}$ verwendet(schwarze Quadrate).

internen Grenzfläche gegeben. Während des Filmwachstums ist die Dicke eines PDADMA/PSS Schichtpaares bei Position z bestimmt worden. Die Dicke der PDADMA/PSS-Schichtpaare ändert sich nicht, wenn weitere Schichten adsorbiert werden. Nachdem das lineare Wachstum nach $N \approx 15$ erreicht worden ist, wird Δd unabhängig von der Anzahl der Schichtpaaren. Man sieht zwar, dass die Schichtdicke im linearen Bereich bei allen

mit Neutronenreflexion gemessen $p_x d_{25-x}$ Filmen, um ungefähr 13% dünner ist. Dies hat zur Folge das Δd im Vergleich zu den Röntgenmessungen geringfügig kleiner ist.Dieser Effekt kann auf eine eventuell geringere Salzkonzentration in der Präparationslösung der Filme, welche für die Neutronenmessung präpariert wurden zurückgeführt werden. Nichtsdestotrotz sieht man in beiden Messreihen dass im linearen Bereich Δd_{lin} konstant ist. Zusätzlich streuen die durch Röntgen- bzw. Neutronenstreuung in trockener Luft gewonnenen Messwerte mehr als bei den *in-situ* durchgeführten ellipsometischen Messungen (vgl. Abb. 3.10). Berücksichtigt man, dass im Falle der Röntgen- bzw. Neutronenreflexionmessungen unterschiedliche Filme miteinander verglichen werden und bei den ellipsometrischen Messungen zwischen den einzelnen Beschichtungsschritten einer Präparation in Wasser gemessen wurde, so ist diese Streuung der einzelnen Messpunkte nicht verwunderlich. Ein Vergleich der mit Röntgenreflexion gemessenen Oberflächenrauigkeit mit der internen Rauigkeit σ_{int} zeigt, dass die Breite der internen Grenzfläche innerhalb des Films konstant ist, wenn diese mindestens zwei Schichtpaare von der Film-Luft Grenzfläche entfernt sind [Soltwedel et al., 2010]. Was ebenfalls auffällt ist, dass die Breite der internen Grenzfläche σ_{int} unabhängig von der Dicke eines einzelnen Schichtpaares ist, welche insgesamt um 60% ansteigt ($\Delta d = 4$ nm für $N = 7$ und $\Delta d = 6,5$ nm für $N = 16, 17.., 24 > N_{\text{lin}} \approx 15$). Gleichzeitig ist die interne Rauigkeit um einen Faktor 2 geringer als die Oberflächenrauigkeit, aufgrund der Stratifizierung der Grenzfläche während des Trocknungsvorgangs. Unabhängig davon ist die interne Rauigkeit geringer als der Gyrationsradius von PSS oder PSSd in der *bulk*-Phase ($R_g = 6,5$ nm), wodurch eine senkrecht durch den Film stattfindende Schwerpunktsbewegung im parabolischen sowie im linearen Wachstumsregime ausgeschlossen werden kann. Senkrecht immobile PSS Schichten sind im linearen Wachstumsbereich zu erwarten, dass dies auch im parabolischen Wachstumsbereich auftritt allerdings weniger. [Ghostine et al., 2013] fanden durch radioaktiv markierte Gegenionen, dass eine Überkompensation der Ladung nur dann auftritt, wenn das PDADMA adsorbiert. Während PSS die Ladung der PDADMA Schicht lediglich kompensiert. Damit eine Ladungskompensation während der PSS Adsorption stattfinden kann, muss die Oberfläche als eine sogenannte Reaktionsdiffusionszone behandelt werden, in der die einzelnen Ladungen der Polyelektrolyte kompensiert werden können. Geht man davon aus, dass die langen Moleküle in den PSS-Lagen immobil sind, findet die Ladungskompensation aufgrund einer Neuorientierung der PDADMA-Ketten statt. Die Messungen zeigen deutlich, dass Multischichten, welche aus Polyelektrolyten mit einem Molekulargewicht oberhalb der jeweiligen Schwellwerte für PDADMA und PSS, keinerlei Diffusionsverhalten innerhalb der Multischicht aufweisen und keine Schwerpunktsbewegung der Polyelektrolyte stattfindet.

Nachdem bei PDADMA/PSS-Multischichten welche aus „schweren“ PEs gebaut wurden, keine internen Diffusionsprozesse stattfinden, sollen als nächstes PEM gebaut und in trockener Luft gemessen werden, dessen PSS-Molekulargewicht unterhalb des Schwellwertes liegen soll. Da erste Versuche, PEM mit geringem PSS- und hohem PDADMA Molekulargewicht (M_w(PSS) $= 3,6$ kDa und M_w(PDADMA) $= 322$ kDa) zu präparieren und diese im Anschluss in trockener Luft zu vermessen sehr schnell mit zunehmender Anzahl an Schichtpaaren zu rau wurden, wurde zunächst systematisch das PSS-Molekulargewicht

variiert. Als Erstes wurde ein geringes PSS-Molekulargewicht von $M_w(\mathrm{PSS}) = 16,8$ kDa ($< M_w^{\mathrm{threshold}} = 25$ kDa) bei gleichzeitig hohem PDADMA Molekulargewicht ($M_w(\mathrm{PDADMA}) = 322$ kDa) gewählt und die Anzahl an PDADMA/PSS Schichtpaaren variiert. Anschließend wird das Molekulargewicht des Polyanions weiter reduziert und exemplarisch bei konstanter Anzahl an Schichtpaaren miteinander verglichen.
In Abb. 4.8 werden Röntgenreflexionsmessungen gezeigt und die Anzahl an PDADMA/PSS Schichtpaaren von $N = 5$ bis $N = 15$ wird variiert. Mit der Zunahme der Anzahl an

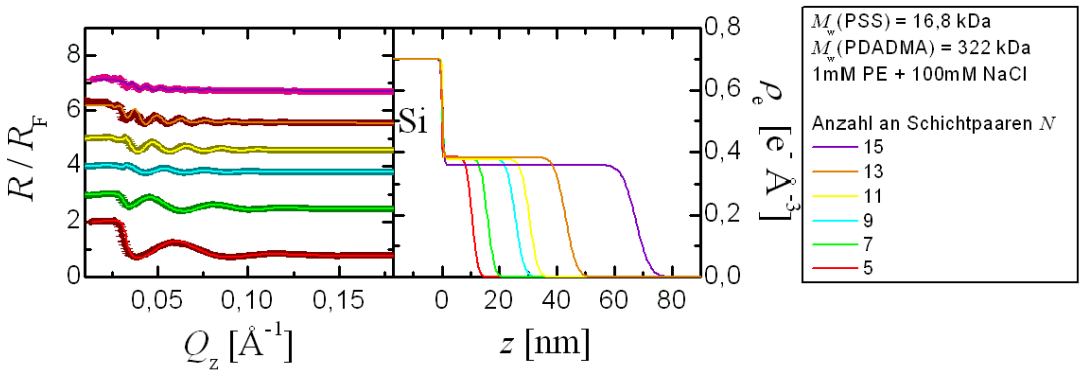

Abbildung 4.8: Röntgenreflexionsmessungen (links) und die aus den Fits bestimmten Elektronendichteprofile (rechts) von PEMs mit unterschiedlicher Anzahl an Schichtpaaren N. Die verwendeten Molekulargewichte sind $M_w(\mathrm{PSS}) = 16,8$ kDa und $M_w(\mathrm{PDADMA}) = 322$ kDa. Die Polyelektrolytkonzentration pro Monomer beträgt 1 mmol/L mit einer Salzkonzentration von $c_{\mathrm{NaCl}} = 100$ mmol/L. Alle Messungen wurden in trockener Luft ($\approx 3\%$) durchgeführt.

Schichtpaaren N verringern sich die Abstände von Maximum zu Maximum, was einer Zunahme der Schichtdicke entspricht. Ein Vergleich der experimentell bestimmten Schichtdicke der in trockener Umgebungsluft stattgefundenen Messungen mit denjenigen, welche [Nestler et al., 2013] in Wasser präparitert und *in-situ* gemessen hat, zeigt Abb. 4.9. Normalerweise schwellen PEMs in Wasser um ca. 30% an, wie beispielsweise [Zerball et al., 2015] bereits an PDADMA/PSS-Multischichten zeigen konnte. Reduziert man die Schichtdicke um das durch den Schwellprozess eingelagerte Wasser, so sieht man anhand der Abb. 4.9, dass das Schichtwachstum für die in Luft gemessenen Proben (jeder Messpunkt entspricht einer einzelnen Probe, welche gebaut, getrocknet und anschließend vermessen wurde) mit denjenigen Proben deren Schichtwachstum in Wasser *in-situ* gemessenem wurde, übereinstimmt. Die durchgezogenen Linien entsprechen die nach Gl. 3.58 zu erwartende Schichtdicke im exponentiell wachsenden Bereich. Eine weitere Reduzierung des PSS-Molekulargewichts auf $M_w(\mathrm{PSS}) = 7,9$ kDa bzw. $M_w(\mathrm{PSS}) = 6.5$ kDa exemplarisch bei $N = 5$ und $N = 10$ Schichtpaaren zeigt allerdings eine Abweichung zu den zu erwartenden Schichtdicken zu den ellipsometrischen Messungen (Rohdaten hierzu sind in Abb. 4.11, Abb. 4.12 und Abb. 4.13). Eine Erklärung könnte sein, dass das *in-situ* gemessene Schichtwachstum bei $M_w(\mathrm{PSS}) = 7,9$ kDa und $M_w(\mathrm{PSS}) = 6,5$ kDa bei einem anderen PDADMA-Molekulargewicht mit $M_w(\mathrm{PDADMA}) = 322$ kDa gemessen wurde, zu denen Vergleichsmessungen zur Zeit noch fehlen. Allerdings konnte eine Reduzierung der Schicht-

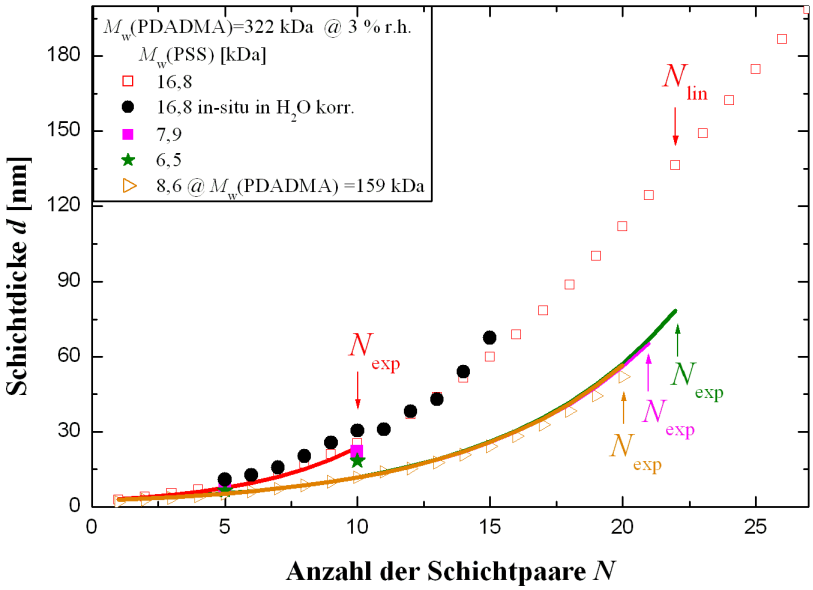

Abbildung 4.9: Schichtdicke bestimmt aus den Röntgenreflexionsmessungen der Abb. 4.8. Die offenen Symbole zeigen *in-situ* ellipsometrische Daten, deren Schichtdicke auf trockene Umgebung an Luft extrapoliert wurde ($d = (1 - 30\%) \cdot d_{\mathrm{H2O}}$). Die geschlossenen Symbole zeigen die aus Röntgenreflexionsmessungen gewonnene Schichtdicke an trockener Luft ($3 - 6\%$ r.h.). Anhand des in Gleichung 3.61 angegebenen Schichtdickenverlauf im exponentiell wachsenden Bereich von $d(N) = (1 - 30\%)\gamma e^{CN}$ wurde die Schichtdicke für die entsprechende Zusammensetzung der Schicht modelliert, wobei für γ gilt: $\gamma = 3.5 \pm 0.3$ und C durch einen parabolischen Fit anhand Abb. 4.4 bestimmt wurde.

dicke mit Abnahme des PSS-Molekulargewichts an Luft reproduziert werden.
Gleichzeitig nimmt, neben der Schichtdicke, die Dämpfung der Oszillation im Röntgenreflexionsprofil (siehe Abb. 4.8) und damit auch die Film-Luft Rauigkeit (σ_{luft}) mit der Anzahl an Schichtpaaren zu. Dies wurde bei hohen PSS-Molekulargewichten von $M_w(\mathrm{PSS}) > M_w^{\mathrm{threshold}} = 25$ kDa nicht beobachtet, bei der die Rauigkeit relativ konstant bleibt (siehe Abb. 4.6 bzw. 4.7 und blaue Datenpunkte in Abb. 4.10). Abb. 4.10 zeigt σ_{luft} über N der Röntgenreflexionsmessungen von Abb. 4.8. Die Abbildung zeigt einen linearen Verlauf der Film-Luft Rauigkeit bei einem PSS-Molekulargewicht von $M_w(\mathrm{PSS}) = 16,8$ kDa. Sie steigt von $\sigma_{\mathrm{luft}}(5) = 1,69$ nm auf $\sigma_{\mathrm{luft}}(15) = 3,8$ nm mit der Anzahl an deponierten Schichtpaaren N an. Eine weitere Reduzierung des PSS-Molekulargewichts zeigt einen leicht höheren Anstieg der Rauigkeit mit der Zunahme an Schichtpaaren auf (siehe Reflexionskurven mit den zugehörigen Elektronendichteprofilen in Abb. 4.11, Abb. 4.12 und 4.13). Je weiter das Molekulargewicht reduziert wird, desto stärker scheint die Film-Luft Rauigkeit anzusteigen, wobei weitere Messungen nötig wären um dieses Verhalten zu quantifizieren.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, dass PEMs welche aus geringem PSS-Molekulargewicht präpariert und *in-situ* mittels der *in-situ* Ellipsometrie gemessen wurden, nur unter gewissen Umständen in trockener Luft stabil sind. Bei den in trockener Luft vermessenen Proben stellt jeder Messpunkt jeweils eine Probe dar, welche präpa-

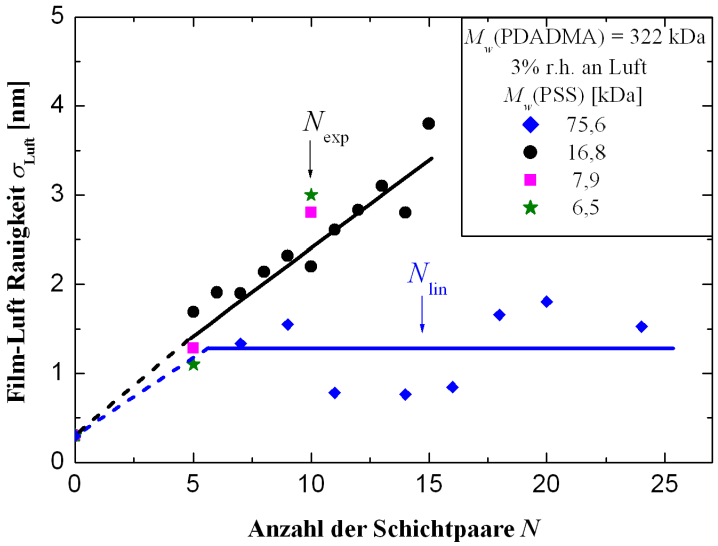

Abbildung 4.10: Die aus den Messungen aus Abb. 4.8, 4.12, 4.11 und 4.6 bestimmte Film-Luft Rauigkeit (σ_{luft}) in Abhängigkeit der Anzahl an Schichtpaaren bei unterschiedlichen PSS-Molekulargewichten bei einem PDADMA-Molekulargewicht von M_w(PDADMA)= 322 kDa. Die Substrat Rauigkeit von Si wurde $\sigma_{\text{Si}} = 0.3$ nm angenommen. Die durchgezogenen Linien von $N > 5$ entsprechen linearen Fits in diesem Bereich. Die gestrichelten Linien dienen der Orientierung. N_{exp} und N_{lin} markieren den Übergang vom exponentiellem zu parabolischem Wachstum bei M_w(PSS)= 16.8 kDa bzw. bei M_w(PSS)= 75,6 kDa vom parabolischem zum linearen Wachstum. Alle Messungen wurden in Luft bei 3% r.h. durchgeführt.

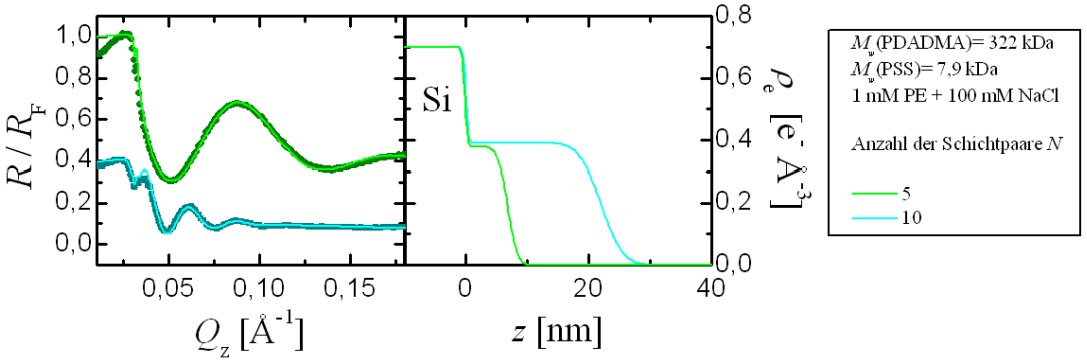

Abbildung 4.11: Röntgenreflexionsmessungen (links) und aus den Fits bestimmen Elektronendichteprofile von zwei Multischichten mit schwerem PDADMA Molekulargewicht (M_w(PDADMA)= 322 kDa) und leichtem PSS-Molekulargewicht (M_w(PSS)= 7,9 kDa) mit der Filmarchitektur wie in Abb. 4.12 beschrieben. Der Übersicht halber sind beide Kurven vertikal zueinander verschoben.

riert, getrocknet und anschließend vermessen wurde. Übersteigt das Molekulargewicht von PSS bzw. PDADMA die jeweiligen Schwellwerte von $M_w^{\text{threshold}}$(PSS)= 25 kDa bzw. $M_w^{\text{threshold}}$(PDADMA)= 80 kDa, zeigen Röntgenreflexionsmessungen eine gute Reprodu-

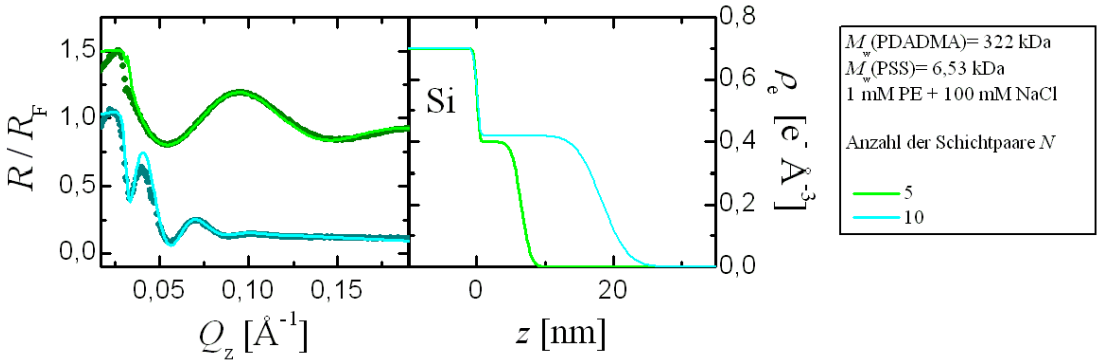

Abbildung 4.12: Röntgenreflexionsmessungen (links) und aus den Fits der Reflexionsmessungen gewonnenen Elektronendichten von zwei Multischichten mit schwerem PDADMA Molekulargewicht (M_w(PDADMA)= 322 kDa) und leichtem PSS-Molekulargewicht (M_w(PSS)= 6,5 kDa) mit folgender Filmarchitektur: PEI/PSS/(PDADMA/PSS)$_x$ mit entweder $x = 4, 9$. Der Übersicht halber sind beide Kurven vertikal zueinander verschoben.

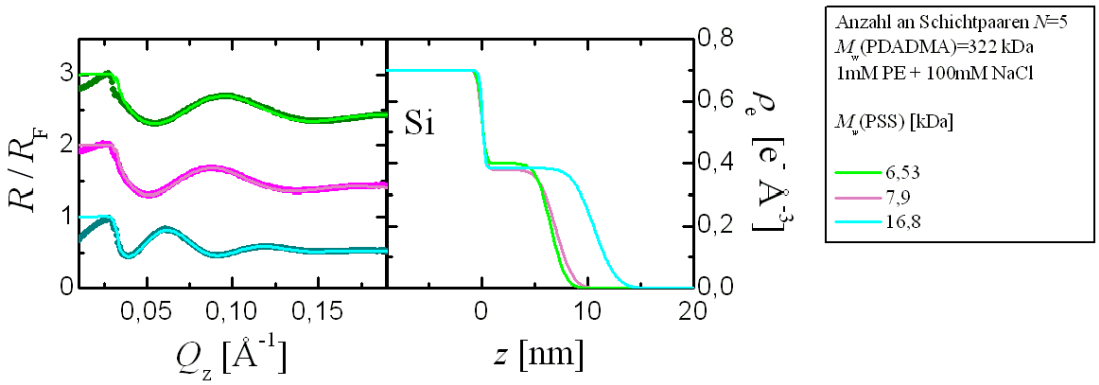

Abbildung 4.13: Röntgenreflexionsmessungen (links) und aus den Fits bestimmten Elektronendichteprofilen (rechts) an Multischichten mit schwerem PDADMA Molekulargewicht (M_w(PDADMA)= 322 kDa) und leichtem PSS-Molekulargewicht (M_w(PSS)= 6,5; 7,9; 16,8 kDa) mit folgender Filmarchitektur: PEI/PSS/(PDADMA/PSS)$_4$ ($N = 5$). Der Übersicht halber sind beide Kurven vertikal zueinander verschoben.

zierbarkeit und auch eine relativ konstante Film-Luft Rauigkeit (σ_{luft}). Neutronenreflexionsmessungen bestätigen ebenso, dass keine Schwerpunktsbewegung der PEs innerhalb des Films auftritt.

Wird jedoch $M_w^{\text{threshold}}$(PSS)= 25 kDa mit M_w(PSS) $<$ 25 kDa unterschritten, so zeigen Neutronenreflexionsmessungen durch eine Verbreiterung der internen Grenzfläche (interne Rauigkeit (σ_{int})), eine eindeutige Schwerpunktsbewegung der „leichten“ PSSd-Moleküle durch den Film. Ein zusätzlicher Effekt der durch Röntgenreflexion gezeigt werden konnte ist, dass mit Abnahme des PSS-Molekulargewichts die Film-Luft Rauigkeit ansteigt. Erste weitere Messungen zeigen dass der Anstieg der Film-Luft Rauigkeit (σ_{luft}) mit Abnahme des Molekulargewichts immer größer wird, im Gegensatz zum Schichtwachstum bei einem PSS-Molekulargewicht von M_w(PSS)$>$ 25 kDa.

4.3 Einfluss binärer PDADMA-Mischungen auf das Schichtwachstum

In den vorherigen Abschnitten wurde die Abhängigkeit des Polymerisationsgrades von PDADMA/PSS Multischichten ausgiebig diskutiert. Die PE-Adsorptionslösungen haben, aufgrund des geringen PDIs der verwendeten PEs, eine geringe Molmassenverteilung. Im Falle des PDADMA-Molekulargewichts findet beim Unterschreiten eines Grenzwertes von $M_w^{\text{threshold}}$(PDADMA)= 80 kDa der Übergang von parabolischem zum linearen Wachstumsbereich früher statt und N_{lin} nimmt ab. Oberhalb der Grenzwerte ist in beiden Fällen kein Einfluss des Molekulargewichts auf das Schichtwachstum erkennbar. Ein gegenteiliger Effekt wird hingegen beim Unterschreiten des PSS Grenzwertes von $M_w^{\text{threshold}}(\text{PSS}) = 25$ kDa beobachtet. Es entsteht zusätzlich ein exponentieller Wachstumsbereich welcher nach N_{exp} Schichtpaare in das parabolische Wachstum übergeht.
Nun soll durch binäre Mischungen der Einfluss der Molmassenverteilung der PDADMA Adsorptionslösung auf das Schichtwachstum untersucht werden. In einem ersten Versuch wird schrittweise der Anteil von „schwerem“ PDADMA mit M_w(PDADMA)= 322 kDa $> M_w^{\text{threshold}} = 80$ kDa ($\text{PDADMA}_{322\text{K}}$) in einer PE Adsorptionslösung welches „leichtes“ PDADMA mit $M_w(\text{PDADMA}) = 34,8$ kDa $< M_w^{\text{threshold}} = 80$ kDa ($\text{PDADMA}_{34,8\text{ kDa}}$) enthält, variiert. Man beachte dass sich die beiden Molekulargewichte um eine Größenordnung unterscheiden. Das entsprechende PSS-Molekulargewicht liegt oberhalb des Grenzwertes von PSS und beträgt $M_w(\text{PSS}) = 76$ kDa. Zur Variation des Anteils der „schwerem“ PDADMA-Moleküle wird folgender Molenbruch definiert

$$\Phi_{\text{PDADMA}}(322\text{ kDa}) = \frac{c(\text{PDADMA}_{322\text{K}})}{c(\text{PDADMA}_{322\text{K}}) + c(\text{PDADMA}_{34,8\text{K}})}, \tag{4.1}$$

wobei $c(\text{PDADMA}_{322\text{K}})$ und $c(\text{PDADMA}_{34,8\text{K}})$ die jeweilige Polyelektrolyt Molekülkonzentration innerhalb der Adsorptionslösung ist. Unabhängig von der Zusammensetzung der Lösung beträgt die Konzentration des PDADMA Monomers 1 mmol/L.

Abb. 4.14 zeigt ellipsometrische Messungen des Schichtwachstums bei unterschiedlichem Φ_{PDADMA} (322 kDa). Bei allen Messungen wächst die Multischicht zunächst parabolisch und geht nach N_{lin} Schichtpaaren in das lineare Wachstum über. Mit ansteigendem Φ_{PDADMA} (322 kDa) ergibt sich für den parabolischen Wachstumsbereich ein stärkerer Anstieg und der Übergang von parabolischem zu linearem Wachstum findet erst bei einer höheren Anzahl an Schichtpaare statt, was ein Anstieg von Δd_{lin} zur Folge hat. Dies bedeutet dass sowohl α, N_{lin} als auch Δd_{lin} mit ansteigendem Φ_{PDADMA}(322 kDa) höhere Werte annehmen. Der begleitete Anstieg ist im Einklang mit dem in Gl. 3.59 gefundenen Zusammenhang bei PDADMA/PSS-Multischichten mit reinen PEs (siehe [Nestler et al., 2013]). Abb. 4.15 zeigt die aus 4.14 bestimmten Schichtparameter N_{lin} und Δd_{lin}. Beide Parameter zeigen eine lineare Abhängigkeit von Φ_{PDADMA}(322 kDa) und ändern sich um mind. einen Faktor 2 ($7 \leq N_{\text{lin}} \leq 15$ bzw. 5 nm $\leq \Delta d_{\text{lin}} \leq 13$ nm). Dieses Verhalten suggeriert eine ideale Mischung, nämlich dass der Anteil der PDADMA-Moleküle in der Schicht dem der Adsorptionslösung entspricht. Aufgrund dieser Beobachtung kann davon ausgegangen werden,

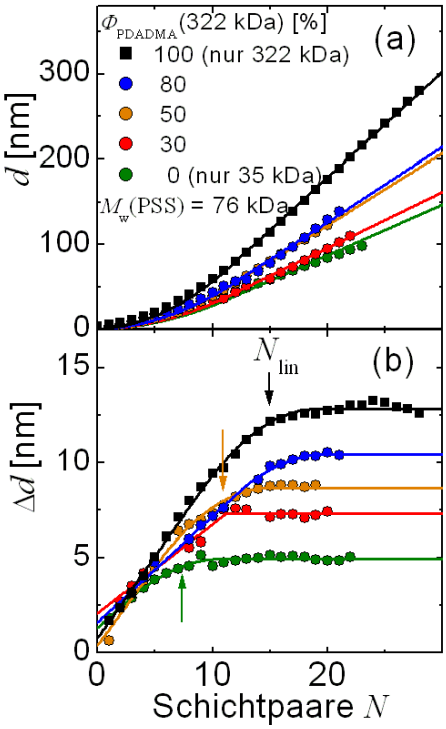

Abbildung 4.14: *in-situ* Ellipsometrie an PEMs, gebaut aus binären PDADMA Mischungen. Schichtdicke (a) und der Schichtdickenzuwachs Δd (b) über N aufgetragen. Die Molekulargewichte betrugen $PDADMA_{322K}$ und $PDADMA_{35K}$ bei PSS_{76K}. Dabei wurde der Molenbruch $\Phi_{PDADMA}(322\ kDa)$ variiert. Die Schichten wurden alle bei einer Salzkonzentration von 0,1 mol/L NaCl hergestellt. Die durchgezogenen Linien entsprechen Fits, welche nach Gl. 3.58 und Gl. 3.61 bei gleichen Parametern N_{lin} und α berechnet wurden. N_{lin} markiert hierbei den Übergang von parabolischem zu linearem Wachstum, welche durch die entsprechenden Pfeile markiert wurden.

dass jedes PDADMA-Molekül, welches die Oberfläche erreicht auch adsorbiert.
Bei einigen Schichten wurde der Einfluss der Adsorptionszeit untersucht und diese auf 2h pro PE-Schicht gesetzt. Diese Messungen gaben jedoch keinen Anhaltspunkt dafür, dass kürzere durch längere PE-Ketten ersetzt werden, was bei neutralen Polymere der Fall wäre [Fleer et al., 1993]. Der Unterschied zu neutralen Polymeren ist, dass geladene Polymere aufgrund der elektrostatischen Natur der Monomere, eine größere Adsorptionsenergie pro Monomer aufweisen. Dies könnte der Grund dafür sein, warum die kurzen nicht von den langen PE-Ketten ersetzt werden, auch nicht bei höheren Adsorptionszeiten.
Liegt eine ideale Mischung vor und die Zusammensetzung der Multischicht entspricht derjenigen in der Adsorptionslösung, so kann Δd_{lin} als Funktion von $\Phi_{PDADMA}(322\ kDa)$ durch $\Delta d_{lin} = \Phi_{PDADMA}(322kDa)\cdot\Delta d_{lin}(PDADMA_{322K}) + \Phi_{PDADMA}(35kDa)\cdot\Delta d_{lin}(PDADMA_{35K})$ mit $\Delta d_{lin}(PDADMA_{322K}) = 12,7$ nm und $\Delta d_{lin}(PDADMA_{35K}) = 4,9$ nm bestimmt werden, siehe Tab. 4.1 sowie Tab. 4.2. Erweitert man diesen Zusammenhang auf eine Mischung aus mehreren PEs mit unterschiedlichen Molekulargewichten, so ergibt sich folgender Aus-

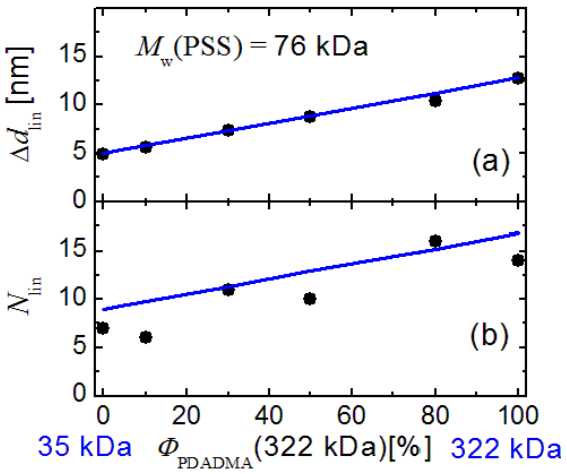

Abbildung 4.15: Die Wachstumsparameter bei den in Abb. 4.14 durchgeführten binären PDADMA-Mischungen. (a) zeigt den Parameter Δd_{lin}, der die Dicke eines Schichtpaares im linearen Wachstumsbereich in salzfreiem Wasser angibt als Funktion des Molenbruchs des Polykations PDADMA, $\Phi_{\text{PDADMA}}(322\text{ kDa})$. Es werden lediglich binäre Mischungen gezeigt; Das PDADMA-Molekulargewicht von PSS wurde konstant gehalten und ist angegeben. (b) N_{lin}, die Anzahl an Schichtpaare bei der das lineare Wachstum einsetzt, über den Molenbruch $\Phi_{\text{PDADMA}}(322\text{ kDa})$. Die durchgezogene Linie in (a) entspricht wurde nach Gl. 4.2 berechnet. Die durchgezogene Linie in (b) ergibt sich aus dem empirischen Zusammenhang reiner Systeme von $N_{\text{lin}} = \Delta d_{\text{lin}}[\text{nm}] + 4$.

druck:

$$\Delta d_{\text{lin}} = \sum_{\text{component}\,i=1}^{M} \Phi_{\text{PDADMA}}(M_w(i))\Delta d_{\text{lin}}(\text{PDADMA}_{M_w(i)}) \quad \text{und } M_w(\text{PSS}) > M_w^{\text{threshold}} = 25\text{kDa} \tag{4.2}$$

mit

$$\Phi_{\text{PDADMA}}(M_w(i)) = \frac{c_{\text{PDADMA}}(M_w(i))}{\sum_j c_{\text{PDADMA}}(M_w(j))}. \tag{4.3}$$

Der entsprechende Parameter N_{lin} ergibt sich nach dem im reinen System gefundenen Zusammenhang $N_{\text{lin}} = \Delta d_{\text{lin}} + 4$. Die in Abb.4.15 durchgezogenen Linien entsprechen dieser idealen Mischung und wurden nach Gl. 4.2 bzw. druch $N_{\text{lin}} = \Delta d_{\text{lin}} + 4$ berechnet. Um Gl. 4.2 auf seine Universalität hin zu testen, wurden ternäre Mischungen durchgeführt. Abb. 4.16 zeigt eine solche durchgeführte Messung. Die gestrichelte Linie zeigt die Dicke eines Schichtpaares im linearen Bereich Δd_{lin} berechnet nach Gl. 4.2. Die gemessenen und nach Gl. 4.2 berechneten Parameter Δd_{lin} und N_{lin} sind in Tab. 4.3 dargestellt. Man erkennt eine gute Übereinstimmung der gemessen Parameter mit einer 20% -igen Abweichung zu den theoretischen berechneten Werten.

In einem nächsten Schritt soll geprüft werden, ob sich die Ergebnisse der *in-situ* durchgeführten ellipsometrischen Messungen auch für Multischichten unter trockenen Bedinungen an Luft reproduzieren lassen. Auch hier sind die Ergebnisse mit dem Modell der idealen Mischung konsistent. Abb. 4.17 zeigt Röntgenreflexionsmessungen an Luft von

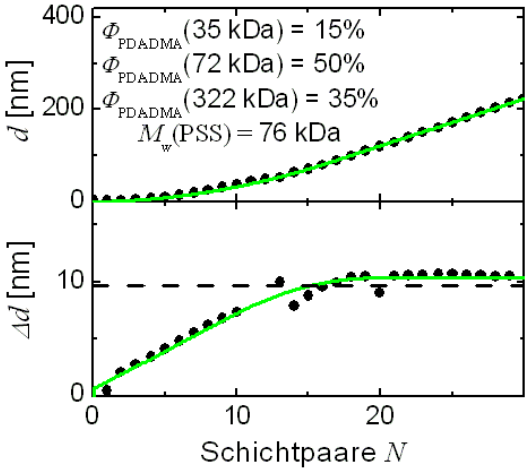

Abbildung 4.16: (a) Dicke einer Multischicht, welche aus einer ternären PDADMA- Mischung (wie angegeben) bei PSS_{76K} hergestellt wurde. (b) zeigt die die Dicke der jeweiligen obersten Doppelschicht Δd. Die gestrichelte Linie in (b) zeigt den nach Gl. 4.2 zu erwartenden Schichtdickenzuwachs im linearen Wachstumsbereich.

Tabelle 4.3: Δd_{lin} für ternäre Mischungen der PDADMA Adsorptionslösung mit M_w(PSS)= 76 kDa (0,1 mol/L NaCl); Die theoretischen Werte wurden nach Gl. 4.2 berechnet.

$\mathbf{\Phi_{PDADMA}(M_w)}$[%]					$\mathbf{\Delta d_{lin}}$[nm]	
24 kDa	35 kDa	72 kDa	210 kDa	322 kDa	exp	theorie
56		30	14		8,6	7,0
60		10	30		9,7	7,1
	60	39		1	5,9	7,0
	15	50		35	10,0	9,7

PDADMA/PSS-Multischichten mit unterschiedlicher Zusammensetzung der PDADMA Adsorptionslösung. Diese Proben wurden nach der *Dipping* Methode präpariert und anschließend an trockener Luft ($3-6\%$ r.h.) vermessen. Dabei entspricht jeder Messpunkt einer präparierten Probe. Der linke Graph zeigt expemplarisch drei Messungen bei $N = 20$ Schichtpaaren. Zwar streuen präparationsbedingt die Messpunkte deutlich mehr als bei den *in-situ* präparierten Multischichten, jedoch folgt der Trend des in Abb. 4.2 dargestellten Verlaufs, so dass die binären PDADMA-Mischungen auch an Luft eine ideale Mischung zeigen.

Zusätzlich zeigt Abb. 4.18 unterstützend, dass die Multischichten bei einer $N = 20$ bzw. $N = 20,5$ (PDADMA-terminiert) sehr homogen sind und eine Rauigkeit von $1,2-1,5$ nm aufweisen, unabhängig von der terminierenden Schicht des PEM.

In diesem Abschnitt konnte gezeigt werden, welchen Einfluss die Zusammensetzung der PDADMA- Adsorptionslösung auf das Schichtwachstum eines PEM hat. Dieses verhält sich wie eine ideale Mischung wie man in Abb.4.2 sieht und die Zusammensetzung der Multischicht entspricht derjenigen der Adsorptionslösung. Aufgrund dessen wurde eine Formel zur Beschreibung des Schichtwachstums bei unterschiedlicher Komposition der Ad-

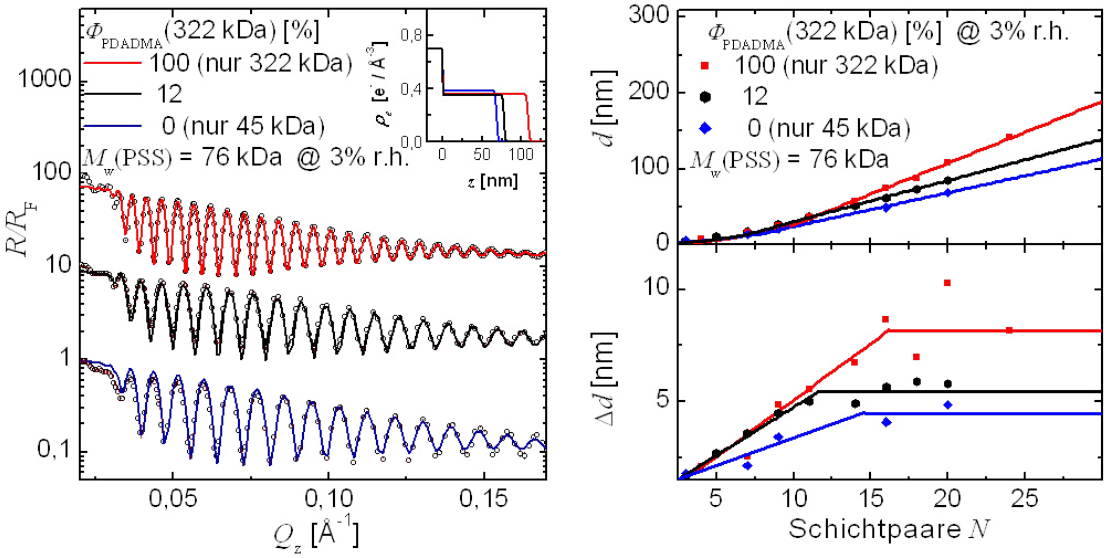

Abbildung 4.17: Links: Fresnelnormierte Röntgenreflexionskurven von PEM, welche aus einer binären PDADMA-Mischung (wie angegeben) bei einem M_w(PSS)= 76 kDa präpariert wurden. Die Multischichten bestehen aus $N = 20$ Schichtpaaren mit der Schichtarchitektur PEI/PSS/(PDADMA/PSS)$_{19}$. Die PDADMA-Molekulargewichte sind PDADMA$_{322K}$ und PDADMA$_{45K}$ gewählt. Der Molenbruch wurde wie angegeben variiert. Der Übersicht halber sind die Reflexionskurven vertikal zueinander verschoben. Die durchgezogenen Linien entsprechen den Fits. Das Inlet zeigt das zu den Reflexionsdaten gehöhrende Elektronendichteprofil, bei dem die Position $z = 0$ der Substrat-Schicht Grenzfläche entspricht. Rechts: Schichtdicke der PEM (oben) und Schichtdickenzuwachs über der Anzahl an Schichtpaaren. Alle Proben sind aus 0,1 mol/L NaCl gebaut und in trockener Luft ($\approx 3\%$ r.h.) gemessen worden.

sorptionslösung erstellt. Diese wurde erfolgreich auf ternäre Mischungen angewendet. Desweiteren konnte gezeigt werden, dass sich diese Ergebnisse auch an Luft unter trockenen Umgebungsbedingungen reproduzieren lassen.

4.4 Einfluss binärer PSS-Mischungen auf das Schichtwachstum

Nachdem im vorherigen Abschnitt der Einfluss von binären Mischungen der PDADMA Adsorptionslösung auf die unterschiedlichen Wachstumsbereiche untersucht wurde, wird nun die Zusammensetzung der PSS-Adsorptionslösung variiert.
Das PDADMA Molekulargewicht bleibt konstant und liegt mit M_w(PDADMA) = 159 kDa über dem Grenzwert von $M_w^{\text{threshold}}$(PDADMA) = 80 kDa. Für die PSS-Adsortionslösung wird analog zu Gl. 4.1 ein Molenbruch definiert. Die PSS-Molekulargewichte werden so gewählt, dass ein Molekulargewicht mit M_w(PSS) = 76 kDa (PSS$_{76K}$) oberhalb des PSS-Grenzwertes von $M_w^{\text{threshold}}$(PSS) = 25 kDa und das andere Molekulargewicht mit M_w(PSS) = 8,6 kDa (PSS$_{8,6K}$) unterhalb des Grenzwertes und somit im exponentiellen Wachstums-

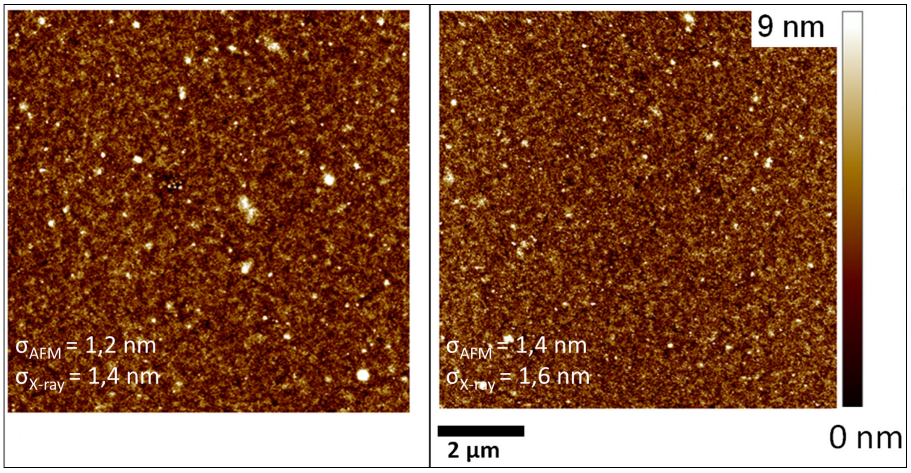

Abbildung 4.18: AFM Aufnahmen von PEMs, welche aus einer binären PDADMA-Mischung aus $\mathrm{PDADMA_{35K}}$ und $\mathrm{PDADMA_{322K}}$ mit $\Phi_{\mathrm{PDADMA}}(322\ \mathrm{kDa}) = 0,3$ gebaut worden sind. In beiden Fällen wurde $\mathrm{PSS_{76K}}$ als Polyanion verwendet. Links: Eine mit $N = 20,5$ Schichtpaaren präparierte Multischicht $(\mathrm{PEI/PSS/(PDADMA/PSS)_{19}/PDADMA})$ und damit im linearen Wachstumsbereich. Rechts: PSS-terminite Multischicht bestehend aus $N = 20$ Schichtpaaren mit folgender Architektur $\mathrm{PEI/PSS/(PDADMA/PSS)_{19}}$. Beide Schichten wurden mit einer Salzkonzentration von 0,1 mol/L NaCl und bei einer Polyelektrolytmonomerkonzentration von $c_{\mathrm{PE}} = 1$ mmol/L präpariert.

bereich liegt. Damit ergibt sich folgender Molenbruch für die binären PSS-Mischungen:

$$\Phi_{\mathrm{PSS}}(76\ \mathrm{kDa}) = \frac{c(\mathrm{PSS_{76K}})}{c(\mathrm{PSS_{76K}}) + c(\mathrm{PSS_{8,6K}})}, \tag{4.4}$$

mit der jeweiligen Molekülkonzentration $c(\mathrm{PSS_{76K}})$ und $c(\mathrm{PSS_{8,6K}})$. Zunächst werden, wie zuvor, ellipsometrische *in-situ* Messungen in Wasser durchgeführt, um das Schichtwachstum im Detail beschreiben zu können. Abb. 4.19 zeigt die Schichtdicke d von binären PSS-Mischungen und den Schichtdickenzuwachs pro deponiertem Schichtpaar Δd. Man sieht bereits bei $\Phi_{\mathrm{PSS}}(76\ \mathrm{kDa}) = 5\%$ kein exponentielles Wachstum mehr und die Schicht wächst lediglich parabolisch und geht bei N_{lin} Schichtpaaren in den linearen Wachstumbereich über. Dies legt die Vermutung nahe, dass für $\Phi_{\mathrm{PSS}}(76\ \mathrm{kDa}) \geq 5\%$ auschließlich schweres PSS-Molekulargewicht adsorbiert und das Wachstum maßgeblich bestimmt. Daraufhin wurde $\Phi_{\mathrm{PSS}}(76\ \mathrm{kDa})$ weiter reduziert, sodass $\Phi_{\mathrm{PSS}}(76\ \mathrm{kDa}) < 5\%$ liegt und sich der Anteil von leichten Molekülen in der Adsorptionslösung weiter erhöht (siehe Abb. 4.20). Diese Abbildung zeigt ellipsometrische *in-situ* Messungen in Wasser von exponentiell wachsenden Multischichten. Gezeigt werden die Schichtdicke d (a, d, g, j), der Schichtdickenzuwachs pro deponiertem Schichtpaar Δd (b, e, h, k) und das Verhältnis von Schichtdicke zu Schichtdickenzuwachs $d/\Delta d$ (c, f, i, l). Der Übersicht halber wird an dieser Stelle auf die Darstellung des parabolischen Wachstumsbereiches verzichtet. Qualitativ lässt sich die Schichtdicke im exponentiellen Wachstumsbereich durch $d(N) \sim e^{CN}$ beschreiben und nach N_{exp} Schichtpaaren geht das Schichtwachstum in das parabolische Wachstumsregime über. Am Ende des exponentiellen Wachstumsregimes beträgt die Schichtdicke $d(N_{\mathrm{exp}}) = d_{\mathrm{exp}}$. Der Wert d_{exp} entspricht der maximalen Strecke innerhalb der Multischicht, welche die PSS-

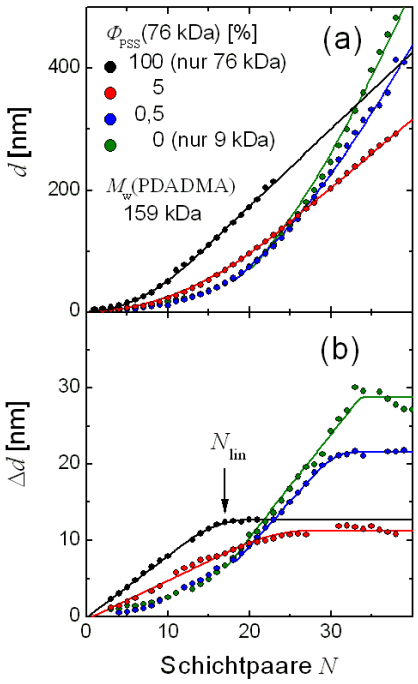

Abbildung 4.19: Ellipsometrische Messungen binärer PSS-Mischungen bestehend aus PSS_{76K} und $PSS_{8,6K}$ bei $PDADMA_{159K}$ und Variation des Molenbruchs $\Phi_{PSS}(76\text{ kDa})$. (a) Schichtdicke d einer PDADMA/PSS Multischicht und (b) die Dicke eines Schichtpaares Δd an der Film/Wasser Grenzfläche über der Anzahl an Schichtpaaren N. Anhand des Parameters Δd kann N_{lin} gut bestimmt werden. Die Schichten wurden alle bei einer Salzkonzentration von 0,1 mol/L NaCl hergestellt. Zur Bestimmung von N_{exp} wird an dieser Stelle auf Abb. 4.20 verwiesen.

Ketten durch freie Diffusion während der Präparation zurücklegen, siehe [Nestler, 2015]. Wie [Nestler, 2015] bereits darlegte ist die zurückgelegte Strecke proportional zur Wurzel der Diffusionszeit. Des Weiteren wurde der Einfluss der Adsorptionszeit untersucht und festgestellt, dass alle kinetischen Prozesse der Adsorption einer Polyelektrolyt-Schicht nach 30 min abgeschlossen sind. Der limitierende Faktor ist demnach nicht die Diffusionszeit, sondern die Diffusionszone (d_{exp}) innerhalb der Multischicht. Bei einer Verdopplung des PSS Molekulargewichts, halbiert sich die Diffusionszone von $d_{\text{exp}} = 80$ nm auf $d_{\text{exp}} = 36$ nm und N_{exp} wird ebenfalls halbiert von $N_{\text{exp}} = 21$ auf $N_{\text{exp}} = 10$ Schichtpaaren. Werden PEM aus einer binären PSS-Mischung präpariert, so wird die Diffusionszone bereits bei einem Anteil des schweren PEs von $\Phi_{\text{PSS}}(76\text{ kDa}) = 0,05\%$ um 60% des ursprünglichen Wertes von $d_{\text{exp}} = 80$ nm auf $d_{\text{exp}} = 50$ nm und N_{exp} von $N_{\text{exp}} = 21$ nm auf $N_{\text{exp}} = 18$ nm reduziert. Erweitert man Abb. 4.4 mit den Wachstumsparametern, welche man durch die ellipsometrischen Messungen in Abb. 4.20 bestimmt hat, erhält man Abb. 4.21. In Abb. 4.21 wird der Einfluss einer binären Mischung auf die Wachstumsparameter N_{exp} und d_{exp} und den Wachstumsexponenten C des exponentiellen Wachstums gemäß $d(N) \sim e^{CN}$ dargestellt. Dieses Ergebnis legt die Vermutung nahe, dass beim Adsorptionsprozess die schweren PSS-Moleküle bevorzugt an der Oberfläche adsorbieren und die leichten aufgrund der geringeren Linienladungsdichte verdrängt werden.
Um diese Hypothese zu bestätigen, wurden zusätzlich Neutronenreflexionsmessungen an

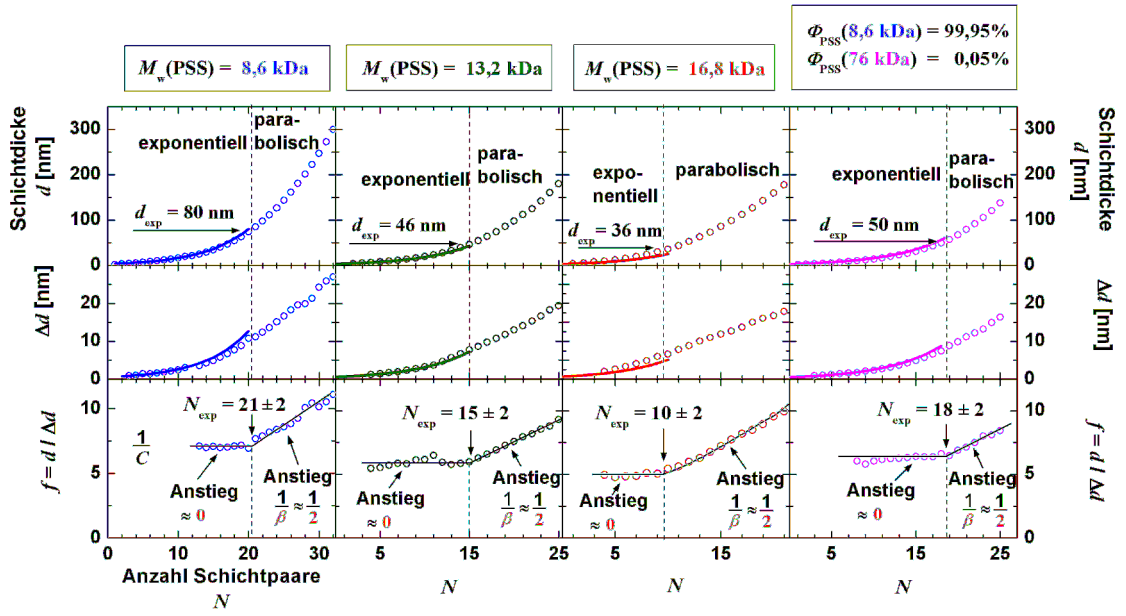

Abbildung 4.20: *In-situ* ellipsometrische Messungen von PDADMA/PSS- Multischichten mit exponentiellem Wachstumsbereich. Die Schichten wurden alle mit einem geringen PSS-Molekulargewicht gebaut oder mit einer $\Phi_{\mathrm{PSS}} = 0,05\%$ binären PSS-Mischung (j-l). Gezeigt wird die Schichtdicke der Multischicht $d(N)$ (a, d, g, j) und das oberste Schichtpaar an der Film-Luft Grenzfläche Δd (b, e, h, k), sowie das Verhältnis $f(N) = d(N)/\Delta d(N)$(c, f, i, l) aufgetragen über die Anzahl an Schichtpaaren N. Die entsprechenden Wachstumsbereiche werden durch den Anstieg von $f(N)$ beschrieben. Der Übergang zwischen dem exponentiellem und parabolischem Wachstum findet bei N_{exp} Schichtpaaren statt. An dieser Stelle hat die Schicht eine Schichtdicke von $d_{\mathrm{exp}}(N_{\mathrm{exp}}) = \gamma e^{CN_{\mathrm{exp}}}$. Das PDADMA Molekulargewicht lag bei 159 kDa. Die Salzkonzentration betrug 0,1 mol/L NaCl; Die Adsorptionszeit war 30 min für jede Polyelektrolytschicht [Paßvogel et al., 2016].

trockener Umgebungsluft (0 % r.h.) durchgeführt, welche in Abb. 4.22 gezeigt werden. Die hierfür verwendeten Siliziumwafer besaßen dafür eine 35-45 nm Oxidschicht, um den Kontrast der Neutronenreflexionsmessungen zu erhöhen und die Wahl der freien Parameter reduzieren zu können. Auf den Wafern wurde jeweils ein PEM adsorbiert, dessen PSS-Adsorptionslösung aus einer binären Mischung bestand. Diese setzte sich aus leichten PSS-Molekülen mit $M_w(\mathrm{PSS}) = 10,6$ kDa bzw. $M_w(\mathrm{PSS}) = 8,6$ kDa und einem Anteil von schweren PSSd Molekülen in der Adsorptionslösung von $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8$ kDa) zusammen. Die Streulängendichte von Silizium wurde auf SLD(Si)$= 2,073 \cdot 10^{-6}$Å^{-2} und die von Siliziumdioxid auf SLD(SiO_2)$=3,617 \cdot 10^{-6}$Å^{-2} festgelegt. Desweiteren wurde die Rauigkeit zwischen Si und SiO_2 auf $\sigma_{\mathrm{Si}} = 5$Å und die von SiO_2 zum PEM auf $\sigma_{\mathrm{SiO_2}} = 4$Å gesetzt. Damit verbleiben als freie Fitparameter die Streulängendichte vom PEM (SLD(PEM)), die Schichtdicke der Multischicht d, die Dicke der Oxidschicht $d(\mathrm{SiO_2})$ und die Rauigkeit zur Luftseite (σ_{luft}).

Mit der Zunahme an schweren Molekülen innerhalb der PSS-Adsorptionslösung zeigen die Reflexionsmessungen (links) bis $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80$ kDa$) = 0,1\%$ lediglich einen schwachen Unterschied in ihrem Profil. Erst bei $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80$ kDa$) = 0,2\%$ ist das zweite Maximum bei

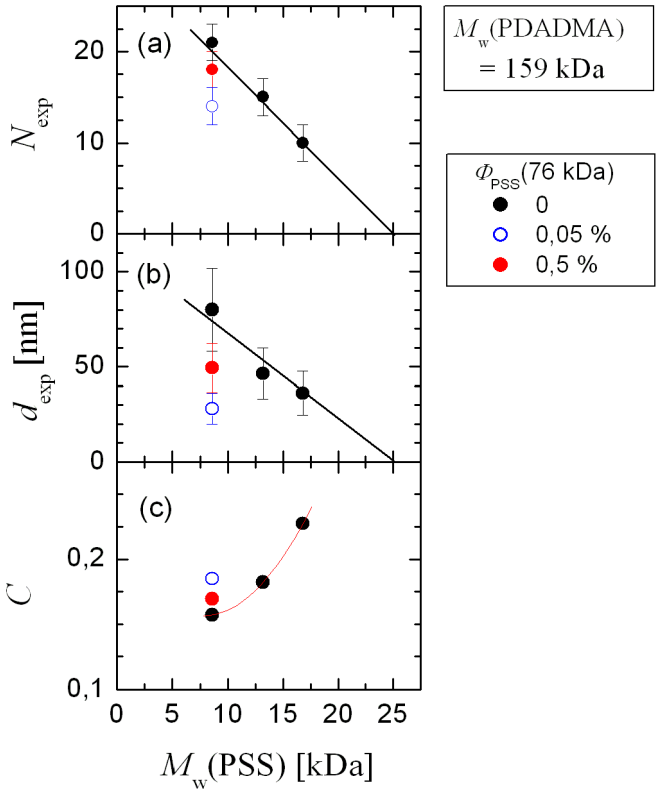

Abbildung 4.21: Wachstumsparameter N_{exp} (a), d_{exp} (b) und Wachstumsexponent C (c) des exponentiell wachsenden Bereichs in Abhängigkeit des PSS-Molekulargewichts. Der Übergang vom exponentiell zum parabolisch wachsenden Bereich findet bei $d_{\text{exp}}(N_{\text{exp}}) = \gamma e^{CN_{\text{exp}}}$ statt. Zusätzlich wird der Einfluss einer binären PSS Mischung der Adsorptionslösung auf die Parameter dagestellt.

einem Q_z von ungefähr 0,03 Å^{-1} ausgeprägter und das nachfolgende Maximum ist weggedämpft worden, was als eine Erhöhung der Streulängedichte interpretiert werden kann (grüne Kurve im SLD-Profil). Mit der Zunahme von $\Phi_{\text{PSSd}}(80,8$ kDa) wird vermehrt eine Überstruktur im Reflexionsprofil erkennbar, was mit einer Erhöhung des Streulängendichteniveaus erklärt werden kann.

Anhand des aus den Reflexionsmessungen bestimmten Streulängendichteprofils erkennt man, dass mit Zunahme der Konzentration der schweren PSSd-Moleküle bereits bei Φ_{PSSd} $(80,8$ kDa$) = 0,2\%$ ein deutlicher Anstieg der Streulängendichte der Polyelektrolytmultischicht zu beobachten ist, welche einen Wert von SLD$(\Phi_{\text{PSSd}}(80,8$ kDa$) = 0,2\%) = 1,52 \cdot 10^{-6}$ Å^{-2} annimmt. Bei $\Phi_{\text{PSSd}}(\text{PSSd}) = 6\%$ hat das Streulängendichteprofil bereits das Niveau der Streulängendichte von Multischichten, welche zu 100 % aus deuteriertem PSSd bestehen, mit SLD$(\Phi_{\text{PSSd}}(80,8$ kDa$) = 6\%) = 2,74 \cdot 10^{-6}$ Å^{-2} angenommen (siehe z.B. das Streulängendichteprofil des deuterierten Blocks in Abb. 4.6). Demzufolge befindet sich ausschließlich schweres PSSd in der Multischicht und das leichte protonierte PSS adsorbiert während der Beschichtung nicht dauerhaft an der Oberfläche.

Abb. 4.23 zeigt die aus Abb. 4.22 bestimmten Streulängendichten in Abhängigkeit von Φ_{PSSd} $(80,8$ kDa$)$. Die Streulängendichte steigt an bis sie bereits bei $\Phi_{\text{PSSd}}(80,8$ kDa$) =$

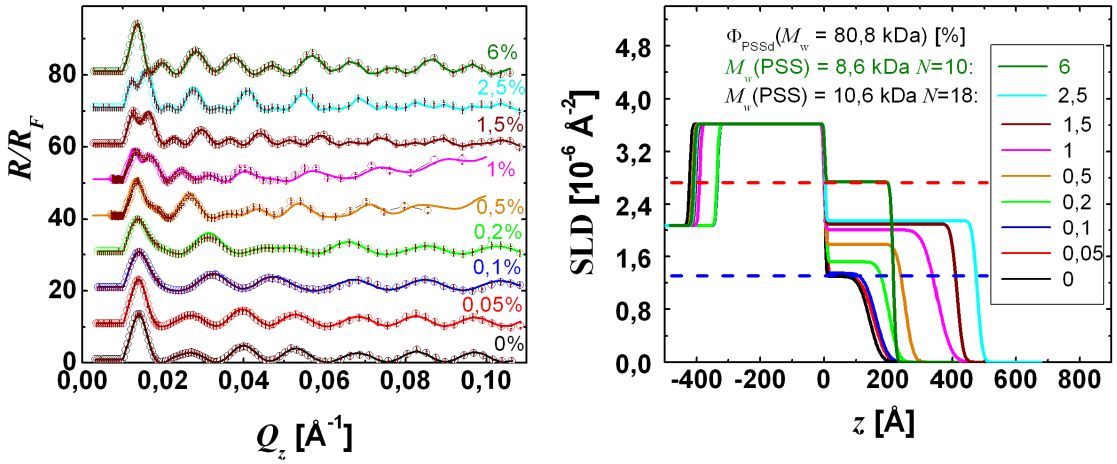

Abbildung 4.22: Normierte Neutronenreflexionsprofile (links) und die dazugehörigen Streulängendichteprofilen für PEMs (rechts), gebaut aus binären PSS-Mischungen mit variiertem Molenbruch $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\,\mathrm{kDa})$ bei einem PDADMA Molekulargewicht von $M_w(\mathrm{PDADMA}) = 159\,\mathrm{kDa}$. Die verwendeten PSS Molekulargewichte betrugen $M_w(\mathrm{PSS}) = 80,8\,\mathrm{kDa}$ sowie 10,6 kDa. Bei $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\,\mathrm{kDa}) = 6\%$ wurde ein PSS-Molekulargewicht von 8,6 kDa verwendet. Der Siliziumwafer besitzt zusätzlich zur nativen eine 35-45 nm dicke Oxidschicht, um durch weniger freie Parameter eine bessere Bestimmung der SLD zu ermöglichen. Der PEM beginnt bei $z = 0$. Die Schichtarchitektur lautet PEI/PSS/$(\mathrm{PDADMA/PSS})_9$ bzw. PEI/PSS/$(\mathrm{PDADMA/PSS})_{17}$. Die gestrichelten Linien (rechts) markieren die Streulängendichten bei Multischichten, welche ausschließlich aus protoniertem PSS ($\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\,\mathrm{kDa}) = 0$, blau) bzw. deuteriertem PSSd ($\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\,\mathrm{kDa} = 100\%$, rot) präpariert wurden. Die Neutronenreflexionsprofile sind vertikal zueinander verschoben. Gemessen wurde bei nominell 0 % r.h..

5% das Streulängendichteniveau einer Multischicht gebaut aus ausschließlich deuteriertem PSSd-Molekülen annimmt. Die Neutronenreflexionsexperimente bestätigen demnach die Resultate der ellipsometrischen Messungen und zeigen, dass bei einer binären PSS-Mischung bereits ein Anteil von $\Phi_{\mathrm{PSSd}}\ (80,8\,\mathrm{kDa}) = 5\%$ der schweren PSSd Moleküle in der Adsorptionslösung ausreicht, um die leichten Moleküle aus dem Film zu verdrängen.
Da die Streulängendichte ein Maß für das in der Multischicht deponierte Material ist, soll zunächst der Anteil der deuterierten Monomere im PEM ($\alpha_{\mathrm{PSSd,\,film}}$) bestimmt werden. Der Anteil der deuterierten Monomere ergibt sich aus den Streulängendichten der Filme und lautet:

$$\alpha_{\mathrm{PSSd,\,film}} = \frac{m(\mathrm{PSSd})_{\mathrm{film}}}{m(\mathrm{PSSd})_{\mathrm{film}} + m(\mathrm{PSS})_{\mathrm{film}}} = \frac{\mathrm{SLD} - \mathrm{SLD}_{\mathrm{prot}}}{\mathrm{SLD}_{\mathrm{deut}} - \mathrm{SLD}_{\mathrm{prot}}}, \tag{4.5}$$

mit der Anzahl der PSSd Monomere im Film ($m(\mathrm{PSSd})_{\mathrm{film}}$), der Anzahl der PSS Monomere im Film ($m(\mathrm{PSS})_{\mathrm{film}}$) und der Streulängendichte einer protonierten Box ($\mathrm{SLD}_{\mathrm{prot}}$), sowie der Streulängendichte einer deuterierten Box ($\mathrm{SLD}_{\mathrm{deut}}$). Möchte man hingegen den Anteil

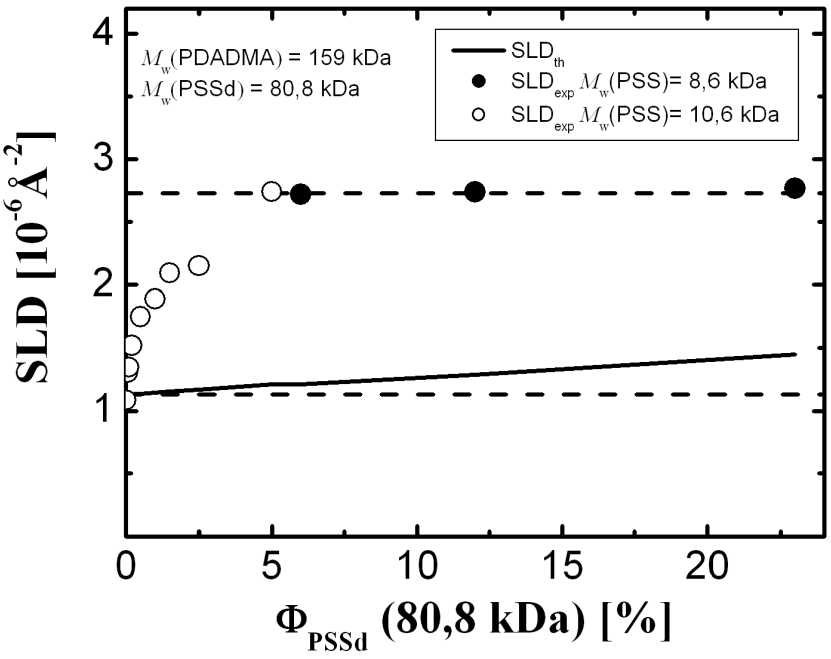

Abbildung 4.23: Die aus Abb. 4.22 bestimmten Streulängendichten über den Anteil schwerer PSSd Moleküle $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\ \mathrm{kDa})$ in Lösung. Bei den geschlossenen Punkten handelt es sich um PEM, welche mit einem PSS-Molekulargewicht von $M_w(\mathrm{PSS}) = 8,6$ kDa präpariert wurden. Die offenen Datenpunkte entsprechen Streulängendichten von Multischichten, deren PSS-Molekulargewicht bei $M_w(\mathrm{PSS}) = 10,6$ kDa liegt. Die schwarzen gestrichelten Linien markieren die Streulängendichte für eine nur aus protonierten PSS-Molekülen ($\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\ \mathrm{kDa}) = 0\%$ mit SLD$= 1,13 \cdot 10^{-6}$ Å^{-2}) bzw. nur aus deuterierten PSSd-Molekülen präparierte Multischicht ($\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\ \mathrm{kDa}) = 100\%$ mit SLD$= 2,73 \cdot 10^{-6}$ Å^{-2}). Die schwarze durchgezogene Linie entspricht dem SLD-Verlauf, wenn eine ideale Mischung vorläge ($\mathrm{SLD}(\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\ \mathrm{kDa})) = \Phi_{\mathrm{PSSd}} \cdot \mathrm{SLD}_{\mathrm{PSSd}} + (1 - \Phi_{\mathrm{PSSd}}) \cdot \mathrm{SLD}_{\mathrm{PSS}}$). Das verwendete PDADMA-Molekulargewicht liegt bei $M_w(\mathrm{PDADMA}) = 159$ kDa.

der PSSd-Moleküle im Film berechnen, so ergibt sich folgende Formel:

$$\Phi_{\mathrm{PSSd,\ film}} = \frac{\alpha_{\mathrm{PSSd,\ film}}}{\alpha_{\mathrm{PSSd,\ film}} - \frac{X(\mathrm{PSSd})}{X(\mathrm{PSS})}(\alpha_{\mathrm{PSSd,\ film}} - 1)} \tag{4.6}$$

mit dem Polymerisationsgrad von PSSd ($X(\mathrm{PSSd})$) bzw. PSS ($X(\mathrm{PSS})$)

$$X(\mathrm{PSSd}) = \frac{M_w(\mathrm{PSSd})}{M_0(\mathrm{PSSd})} \quad , \quad X(\mathrm{PSS}) = \frac{M_w(\mathrm{PSS})}{M_0(\mathrm{PSS})}. \tag{4.7}$$

Abb. 4.24 zeigt mit den aus Abb. 4.22 bestimmten Streulängendichten, die berechneten Monomer- bzw. Molekülanteile der PSSd-Moleküle in der jeweiligen Multischicht. Der Anteil der PSSd Monomere ($\alpha_{\mathrm{PSSd,\ film}}$) bzw. Moleküle innerhalb der Polyelektrolytmultischicht ($\Phi_{\mathrm{PSSd,\ film}}$) steigt mit dem Anteil der PSSd-Moleküle in der Adsorptionslösung $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\ \mathrm{kDa})$. Bei
$\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\ \ \mathrm{kDa}) = 5\%$ betragen $\alpha_{\mathrm{PSSd,\ film}}(80,8\ \mathrm{kDa})$ bzw. $\Phi_{\mathrm{PSSd,\ film}}(80,8\ \mathrm{kDa})$ gleich

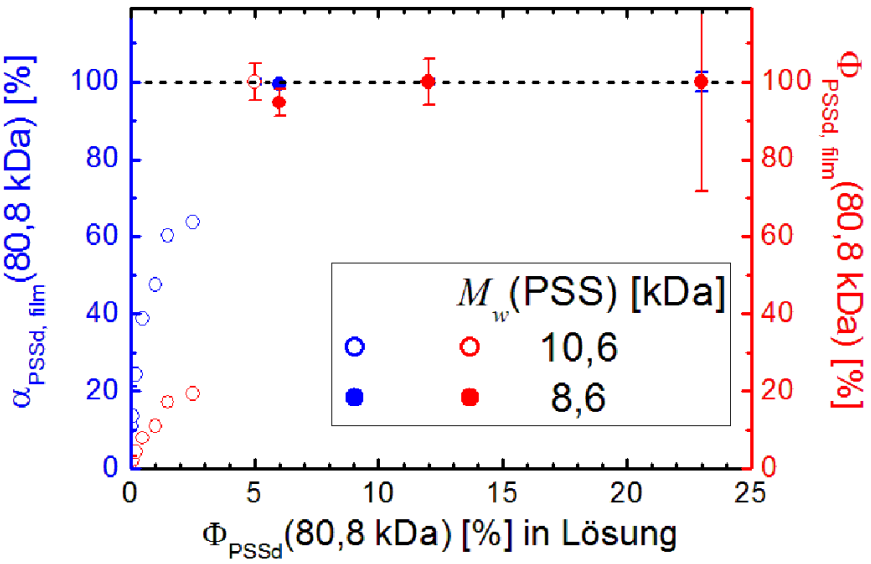

Abbildung 4.24: Monomeranteil $\alpha_{\mathrm{PSSd,\ film}}(80,8\ \mathrm{kDa})$ bzw. Molekülanteil $\Phi_{\mathrm{PSSd,\ film}}(80,8\ \mathrm{kDa})$ im jeweiligen PEM, berechnet aus den in Abb. 4.22 und Abb. 4.23 gezeigten Streulängendichten der Neutronenreflexionsmessungen deren PSS-Adsorptionslösung aus einer binären Mischung besteht (gemäß Gl. 4.4, 3.59, 4.6 und 4.7). Während die offenen Symbole PEMs zeigen, deren PSS-Molekulargewicht bei $M_w(\mathrm{PSS}) = 10,6$ kDa liegt, stellen die geschlossenen Symbole PEMs mit einem Molekulargewicht von $M_w(\mathrm{PSS}) = 8,6$ kDa dar. Das verwendete PDADMA-Molekulargewicht beträgt $M_w(\mathrm{PDADMA}) = 159$ kDa.

100% und der PEM enthält ausschließlich schweres PSSd mit $M_w(\mathrm{PSSd}) = 80,8$ kDa.
Die aus den Neutronenreflexionsmessungen bestimmten Zusammensetzungen der Polyelektrolytmultischichten zeigen deutlich, dass bei einem PSS Beschichtungsschritt mit einer binären Mischung bestehend aus leichten PSS und schweren PSSd Molekülen, mehr schweres PSSd an die Oberfläche adsorbiert, als leichte PSS Moleküle. Es bleibt jedoch die Frage offen, was der molekulare Mechanismus ist. Das Modell exponentiell wachsender PEM beruht auf dem so genannten *IN* und *OUT* Diffusionsmodell, bei dem mindestens ein Polyelektrolyt durch die gesamte Multischicht oder aus ihr wieder hinaus diffundieren kann [Lavalle et al., 2004, Porcel et al., 2006, Porcel et al., 2007]. Eine mögliche Hypothese ist, dass aufgrund der *IN* und *OUT* Diffusion leichte PSS Moleküle wieder aus der Multischicht raus diffundieren, während schweres PSSd aufgrund seines hohen Polymerisationsgrades den Film nicht wieder verlassen kann.
Um diese Hypothese zu überprüfen wurde in einem nächsten Schritt die PSS Adsorptionszeit variiert. Die Schichtarchitektur ist in diesem Fall $Si/SiO_2/PEI/PSS/(PDADMA/PSS)_9$. Der Anteil der schweren PSSd Moleküle in der Adsoptionslösung wurde auf 5 % festgelegt. Bei einer solchen binären Mischung adsorbieren, im Fall der 30 min Adsorptionszeit, lediglich die schweren PSSd Moleküle an der Oberfläche. Während die Adsorptionszeit des PDADMA Beschichtungsschritts 30 min betrug, wurde in Abb. 4.25 die Adsorptionszeit für die PSS Adsorption zunächst auf 10 min und anschließend auf 5 min verringert. Bei

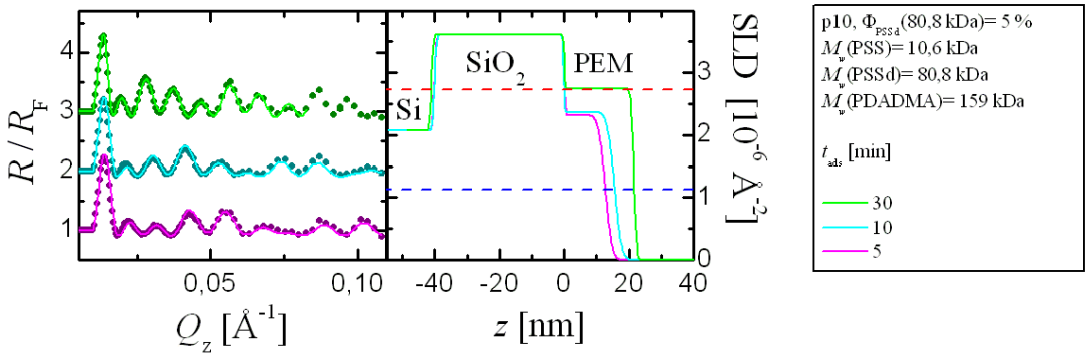

Abbildung 4.25: Neutronenreflexionsmessungen (links) und die daraus bestimmten Streulängendichten (rechts) bei unterschiedlichen PSS-Adsortionszeiten. Die Adsoptionszeit für PDADMA ist konstant bei $t_{\text{ads}} = 30$ min. Die Polyelektrolytmultischicht hat die Schichtarchitektur von $Si/SiO_2/PEI/PSS/(PDADMA/PSS)_9$. Die PSS Adsorptionslösung enthält eine binäre PSS Mischung bestehend aus leichten PSS-Molekülen ($M_w(\text{PSS}) = 10,6$ kDa) und schweren PSSd Molekülen ($M_w(\text{PSSd}) = 80,8$ kDa). Der Anteil der schweren PSSd Moleküle in der Adsorptionslösung liegt bei $\Phi_{\text{PSSd}}(80,8\text{ kDa}) = 5\%$. Die Neutronenreflexionsprofile sind der Übersicht halber vertikal zueinander verschoben. Die gestrichelten Linien (rechts) entsprechen den Streulängendichten einer Multischicht welche aus protoniertem PSS (blau) bzw. deuteriertem PSSd (rot) gebaut wurde.

30 min, wie auch in Abb. 4.24 zu sehen, nimmt die Streulängendichte einen Wert an, die auch eine aus ausschließlich schwerem PSSd gebaute Multischicht annehmen würde. Bei einer Adsorptionszeit von 10 min verringert sich zum Einen die Schichtdicke des PEM (die Abstände der Maxima nimmt ab), zum Anderen wird die Einhüllende zunehmend gedämpft, was eine Reduktion der Streulängendichte bedeutet. Das Streulängendichteprofil (rechts) zeigt eine deutliche Abnahme und liegt zwischen dem Streulängenniveau einer aus deuteriertem PSSd ($\text{SLD}_{\text{deut}} = 2,73 \cdot 10^{-6}$ Å^{-2}) und einer aus protoniertem PSS gebauten Multischicht ($\text{SLD}_{\text{prot}} = 1,13 \cdot 10^{-6}$ Å^{-2}). Eine weitere Verringerung der Adsoptionszeit führt zu einer geringfügig dünneren Schicht und eine weitere jedoch geringere Herabsetzung der Streulängendichte. Demnach befindet sich weniger deuteriertes Material im PEM als bei 30 min Adsorptionszeit.

Erneut lässt sich hier der Anteil der deuterierten Monomere ($\alpha_{\text{PSSd, film}}$) bzw. Moleküle ($\Phi_{\text{PSSd, film}}$) in der Multischicht bestimmen. Abb 4.26 zeigt den Anteil der deuterierten Moleküle in einer Polyelektrolytmultischicht (linke Ordinate, schwarz) mit der dazugehörigen Schichtdicke (rechte Ordinate, grün) bei $N = 10$ Schichtpaaren in Abhängigkeit der Adsorptionszeit von PSS. Der Anteil der schweren PSSd Moleküle im PEM zeigt einen linearen Verlauf der Adsorptionszeit. Die Schichtdicke nimmt zunächst stark zu und geht zwischen nach 12 min in Sättigung, allerdings sind weitere Messungen erforderlich um diesen Trend zu bestätigen.

Diese Messungen zeigen einen kurzfristigen Eintrag der leichten PSS-Moleküle in den PEM bei Adsorptionszeiten unterhalb von 30 min. Zwar benötigt das schwere PSSd aufgrund seiner Masse länger bis es zur Oberfläche diffundiert ist (siehe Diffusionskoeffizient in Tab. 3.1), jedoch ist es aufgrund der höheren Anzahl an Ladungen stärker an der Oberfläche

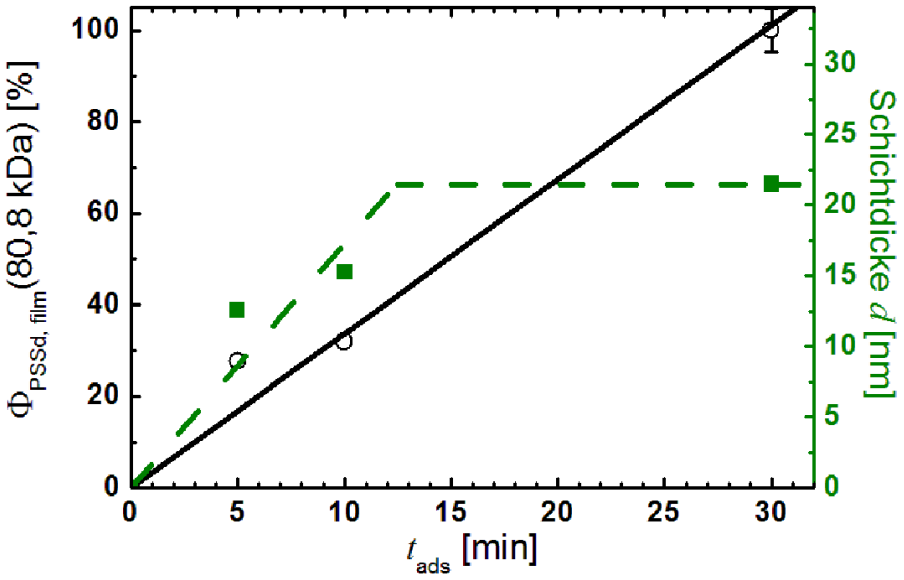

Abbildung 4.26: Anteil der PSSd Moleküle $\Phi_{\mathrm{PSSd,\ film}}(80,8\ \mathrm{kDa})$ im PEM der in Abb. 4.25 gezeigten Neutronenreflexionsmessungen in Abhängigkeit der Adsorptionszeit der PSS-Adsorptionslösung (schwarz, linke Ordinate). Der Anteil der PSSd Moleküle in der Adsoptionslösung beträgt $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\ \mathrm{kDa}) = 5\%$. Die durchgezogene schwarze Linie entspricht einem linearen Fit. (Grün, rechte Ordinate) Schichtdicke d in Abhängigkeit der Adsorptionszeit. Die grün gestrichelte Linie dient zur Führung des Auges. Die untersuchten PEMs bestehen aus $N = 10$ PDADMA/PSS Schichtpaaren.

gebunden (in Form von *tails, loops* und *trains*) und innerhalb des Films immobil. Beim leichtem PSS hingegen diffundieren die PSS Moleküle in den PEM hinein, allerdings nach einer gewissen Zeit auch wieder aus dem Film hinaus.

Abb. 4.27 zeigt einen Vergleich der aus den ellipsometischen Daten aus Abb. 4.20 gewonnenen mit der aus den Neurtonenreflexionsdaten bestimmten Schichtdicke d bei $N = 10$ Schichtpaaren. Bei der Darstellung der Schichtdicke der Neutronenreflexionsdaten in Abb. 4.27 wurde die durch die Schwellung in Wasser bedingte 70%ige Erhöhung der Schichtdicke berücksichtigt. Mit der Reduzierung der Adsorptionszeit der PSS Adsorptionslösung bei einer $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\ \mathrm{kDa}) = 5\%$ binären PSS-Mischung verringert sich die Schichtdicke und nähert sich dem Wert einer aus leichten PSS Molekülen gebauten Multischicht. Aufgrund leicht unterschiedlich verwendeten PSS Molekularmassen ist an dieser Stelle lediglich eine qualitative Übereinstimmung mit den ellipsometrischen Daten zu beobachten, jedoch keine Quantitative.

Der Einfluss der Zusammensetzung der PSS-Adsorptionslösung auf das Schichtwachstum lässt sich folgendermaßen zusammenfassen: Im Gegensatz zu den Adsortionsprozessen bei PDADMA-Mischungen, zeigen die ellipsometrischen Messungen in Wasser deutlich, dass die Zusammensetzung des Films hier nicht derjenigen der Adsorptionslösung entspricht. Bereits bei einem Anteil von $\Phi_{\mathrm{PSS}}(76\ \mathrm{kDa}) = 5\%$ des schweren PSSd Moleküls (95% der Moleküle in der Adsorptionslösung sind leichte PSS Moleküle), findet einerseits kein exponentielles Wachstum statt und die Wachstumsparameter N_{lin} und Δd_{lin} entsprechen

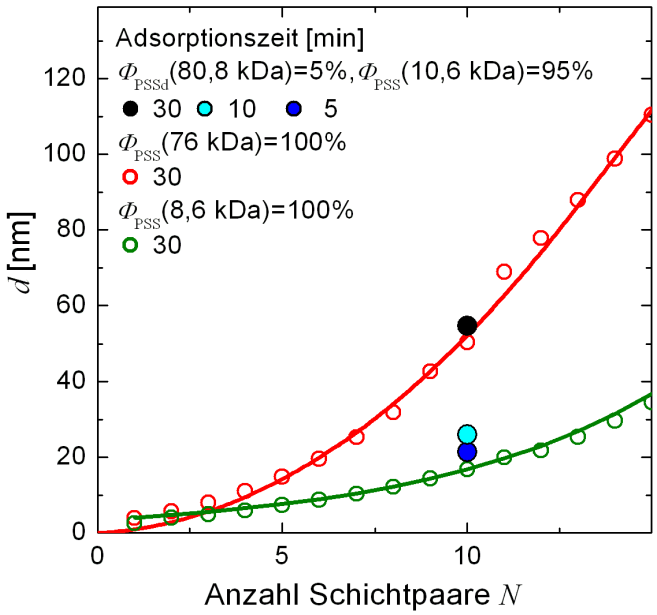

Abbildung 4.27: Ellipsometrische *in-situ* Messungen in Reinstwasser (offene Symbole) mit 30 min Adsorptionszeit (siehe Abb. 4.19) im Vergleich mit den aus Abb. 4.25 der Neutronenreflexionsmessungen bestimmten Schichtdicken bei unterschiedlichen Adsorptionszeiten (volle Symbole, gemessen bei 3% r.h. mit berücksichtigem Wassereintrag). Die Linien entsprechen Fits welche nach Gl. 3.61 berechnet wurden.

denen solcher PEMs, welche ausschließlich aus schweren PSS Molekülen präpariert wurden. Neutronenreflexionsmessungen bei binären PSS-Mischungen mit schwerem deuteriertem PSSd und leichtem protonierten PSS konnten zeigen, dass bei einer Adsorptionszeit von 30 min, ab einem Molenbruch von $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\ \mathrm{kDa}) = 5\%$ ($\Phi_{\mathrm{PSS}}(10,6\ \mathrm{kDa}) = 95\%$) lediglich das schwere PSSd in die Multischicht eingebaut wurde. Mit Hilfe der Streulängendichte konnte die genaue Anzahl der PSS bzw. PSSd Moleküle in den PEM quantifiziert und damit die Menge an deponiertem Material bestimmt werden. Es wäre zu erwarten gewesen, dass aufgrund der geringeren Diffusionzeit der leichteren PSS Moleküle, diese die Oberfläche schneller erreichen, als die schweren PSSd Moleküle. Eine Hypothese ist, dass die leichten Moleküle die Oberfläche zwar schneller erreichen, in die Multischicht gelangen und durch den Film diffundieren. Dabei können diese gemäß der *IN* und *OUT* Diffusion [Porcel et al., 2006, Porcel et al., 2007, Lavalle et al., 2004] den Film auch wieder verlassen. Um diese Hypothese zu verifizieren wurde die Adsortionszeit der PSS Moleküle bei einer binären PSS Mischung mit $\Phi_{\mathrm{PSSd}}(80,8\ \mathrm{kDa}) = 5\%$ reduziert. Eine Reduzierung der Adsorptionszeit zeigt tatsächlich eine Herabsetzung der Streulängendichte und damit einen Eintrag an „leichten“ PSS Molekülen in den Film, was als ein Indiz für die Richtigkeit der aufgestellte Hypothese ist.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Polyelektrolytmultischicht (PEM) werden durch sequentielle Adsorption von entgegengesetzt geladen Polyelektrolyten (PEs) auf festen Substraten hergestellt. Es wird die Polyelektrolytadsorption, sowie das Schichtwachstum von Multischichten bestehend aus dem Polykation Polydiallyldimethylammonium (PDADMA) und dem Polyanion Polystyrolsulfonat (PSS) untersucht. Alle Multischichten werden bei Raumtemperatur (ca. 20°C) präpariert. Zudem beträgt bei allen präparierten PEM die Polyelektrolytmonomerkonzentration 1 mmol/L und die Salzkonzentration der Adsorptionslösung liegt bei $c_{\mathrm{NaCl}} = 100$ mmol/L. Damit werden die starken Wechselwirkungen aufgrund der elektrostatischen Abschirmung geschwächt und entropische Effekte können die Adsorption an der PEM-Oberfläche beeinflussen. PDADMA und PSS unterscheiden sich beide hinsichtlich ihrer Monomerlänge, wobei die von PDADMA mit 0,54 nm doppelt so groß ist wie die von PSS (0,25 nm). Da beide PEs starke Polyelektrolyte sind und damit einen Dissoziationsgrad von nahezu 100% aufweisen, hat PSS damit eine doppelt so hohe Linienladungsdichte als PDADMA. Anders als bei Multischichten, welche aus PEs mit betragsmäßig gleicher Linienladungsdichte (z.B. PAH/PSS) hergestellt werden, wächst bei einem asymmetrischen Ladungsverhältnis die Schicht zu Beginn mit der Anzahl an N der Adsorptionsschritte nichtlinear bis das Schichtwachstum linear wird. Aufgrund der eingestellten Salzkonzentration in der Adsorptionslösung und der Ladungsasymmetrie dieses Systems, stellt sich die Frage in wie weit der Polymerisationsgrad, also die Kettenlänge der PEs, Einfluss auf das Adsorptionsverhalten und damit auf das Schichtwachstum hat. Bestimmt die Elektrostatik oder die Entropie die Adsorption der PEs an der Oberfläche? Adsorbieren die PEs also flach oder in gekäulter Konformation an der Oberfläche und wie ändert sich dieses Verhalten in Abhängigkeit des Polymerisationsgrades?

Um das Schichtwachstum zu beschreiben wird mittels Ellipsometrie die Schichtdicke (d) und der Schichtdickenzuwachs (Δd) bestimmt. Die quantiative Analyse der ellispometrischen Messungen zeigt, dass PDADMA/PSS Mutlischichten mindestens zwei Wachstumsregimes aufweisen. Zunächst wachsen diese parabolisch mit der Anzahl N an deponierten PDADMA/PSS Schichtpaaren, bis das Schichtwachstum nach N_{lin} Schichtpaaren in ein lineares Regime übergeht, wobei der Schichtdickenzuwachs pro adsorbiertem Schichtpaar einen konstanten Wert (Δd_{lin}) annimmt. Aufgrund ihrer relativ einfachen und genauen Bestimmbarkeit, nutzen wir N_{lin} und Δd_{lin} als Schichtparameter zur Beschreibung des

Schichtwachstums. Das parabolische Wachstum lässt sich mit einer Asymmetrie im Adsorptionsverhalten von PDADMA und PSS erklären. Adsorbiert PDADMA an der obersten PSS-Schicht, so wird führt dies zur einer Ladungsüberkompensation und hinterlässt eine positiv geladene Oberfläche [Ghostine et al., 2013]. Während eines PSS Adsorptionsschrittes hingegen, neutralisieren die PSS Moleküle die Oberflächenladung. Damit nimmt die deponierte Stoffmenge pro adsorbiertem PDADMA/PSS-Schichtpaar zu, bis nach N_{lin} Schichtpaaren die PSS-Ketten nicht mehr in der Lage sind, die positiven Oberflächenladungen zu neutralisieren. Die Elektroneutralität wird dabei durch die Einlagerung negativer Ionen erreicht [Ghostine et al., 2013]. N_{lin} und Δd_{lin} folgen beide einem gemeinsamen Mechanismus und hängen daher linear voneinander ab. Je höher N_{lin} ist, desto höher ist die Oberflächenladungsdichte am Ende des parabolischen Wachstumsbereiches und desto größer wird Δd_{lin}.

Damit der Einfluss des Polymerisationsgrades auf das Schichtwachstum untersucht werden kann, werden die Molekulargewichte von PDADMA und PSS variiert (M_w(PDADMA) = 24 kDa...322 kDa und M_w(PSS) = 8,6 kDa...168 kDa). Eine Analyse der Schichtparameter N_{lin} und Δd_{lin} ergibt bei hohen Molekulargewichten von PDADMA und PSS, dass N_{lin} und Δd_{lin} unabhängig von den jeweiligen Molekulargewichten und damit konstant (N_{lin} = 15 und $\Delta d_{\text{lin}} = 12,3 \pm 1,3$ nm) sind. Reduziert man das Molekulargewicht von PDADMA auf einen Wert unterhalb eines Schwellwertes von $M_w^{\text{threshold}}$(PDADMA) = 80 kDa, so nehmen Δd_{lin} und N_{lin} ab. Die Daten legen nahe, dass unterhalb dieses Schwellwertes nur ein Teil einer PDADMA-Kette auf der Oberfläche adsorbiert und der Rest als *tail* in Lösung ragt. Oberhalb des Schwellwertes adsorbiert mindestens noch ein weiterer Abschnitt des PDADMA Moleküls an der Oberfläche. Wir vermuten dass dieses mit mindestens einem *loop* (Schlaufe) in die Adsorptionslösung ragt.

Bei einer Verringerung des PSS Molekulargewichtes unterhalb des Schwellwertes von $M_w^{\text{threshold}}$(PSS) = 25 kDa steigen hingegen die Schichtparameter N_{lin} und Δd_{lin} an (die höchsten Werte bei M_w(PSS) = 8,6 kDa betragen N_{lin} = 33 und $\Delta d_{\text{lin}} = 28,7$ nm) und ein zusätzliches exponentielles Wachstumsregime tritt auf. In diesem stark wachsenden Bereich wachsen die Multischichten erst exponentiell ($d \sim e^{CN}$) und gehen nach N_{exp} Schichtpaaren in das parabolische Regime über und haben an dieser Stelle eine Schichtdicke von $d_{\text{exp}}(N_{\text{exp}})$. Nach insgesamt N_{lin} Schichtpaaren folgt das lineare Wachstum. Neutronenreflexionsmessungen mit selektiv deuterierten PSS Schichten zeigen eine Diffusion der leichten PSS Ketten innerhalb der Multischicht. Ein solches Diffusionsverhalten ist typisch für exponentiell wachsende Schichten und wurde bereits theoretisch vorhergesagt ([Lavalle et al., 2004, Porcel et al., 2006, Porcel et al., 2007]).

Der Parameter $d_{\text{exp}}(N_{\text{exp}})$ beträgt 80 nm bei einem PSS Molekulargewicht von M_w(PSS) = 8,6 kDa und nimmt bis zum Erreichen des PSS-Schwellwertes mit Zunahme von M_w(PSS) monoton ab. PSS-Ketten mit einem Molekulargewicht oberhalb des Schwellwertes von $M_w^{\text{threshold}}$(PSS) bilden klar vertikal lokalisierte homogene Schichten mit einer Grenzflächenunschärfe von $\sigma_{\text{int}} = 2...4,6$ nm, wie durch Neutronenreflexionsmessungen gezeigt wird. Röntgenreflexionsmessungen an Luft zeigen eine hohe Stabilität und die Schichtdicke stimmt qualitativ mit den ellipsometrischen Daten überein. Während die Oberflächenrau-

igkeit der Multischichten bei Molekulargewichten oberhalb der spezifischen Schwellwerte mit Zunahme des Molekulargewichts konstant ist, zeigt sich bei exponentiell wachsenden Multischichten eine Zunahme der Oberflächenrauigkeit mit der Anzahl an PDADMA/PSS Schichtpaaren (von ca. 1,5 nm ($N = 5$) bis ca. 40 nm (bei $N = 15$)). Rasterkraftmikroskopische Messungen könnten hier in Zukunft zusätzlich Aufschluss über die laterale Strukturierung der Oberfläche liefern.

Um den molekularen Mechanismus der Adsorptionsprozesse besser zu verstehen, werden PEM aus binären Mischungen präpariert. Diese setzen sich aus einem Molekulargewicht oberhalb und unterhalb des jeweiligen Schwellwertes ($M_w^{\text{threshold}}(\text{PDADMA}) = 80$ kDa bzw. $M_w^{\text{threshold}}(\text{PSS}) = 25$ kDa) zusammen. Dabei wird der Molenbruch des schweren PEs ($\Phi_{\text{PDADMA}}(M_w(\text{PDADMA}) > 80$ kDa) bzw. $\Phi_{\text{PSS}}(M_w(\text{PSS}) > 25$ kDa)) variiert. Im Falle der binären PDADMA Mischung beinhaltet die Adsorptionslösung Moleküle mit den Molekulargewichten $M_w(\text{PDADMA}) = 35$ kDa und 322 kDa. Dabei wird der Molenbruch $\Phi_{\text{PDADMA}}(322$ kDa) variiert und das Schichtwachstum hinsichtlich der Schichtparameter N_{lin} und Δd_{lin} untersucht ($M_w(\text{PSS}) = 75,6$ kDa). Ellipsometrische Messungen zeigen einen linearen Anstieg der Schichtparameter N_{lin} und Δd_{lin} mit Erhöhung des Molenbruchs $\Phi_{\text{PDADMA}}(322$ kDa). Daraus wird gefolgert, dass die Zusammensetzung in der Adsorptionslösung derjenigen in der Multischicht entspricht. Dem zu Grunde liegend wird eine Formel zur Bestimmung der Schichparameter N_{lin} und Δd_{lin} entwickelt, die zumindest auch auf ternäre Mischungen anwendbar ist. Damit lassen sich die Schichtparameter N_{lin} und Δd_{lin} bei bekannten Molenbrüchen $\Phi_{\text{PDADMA}}(M_w(\text{PDADMA}))$ vorhersagen.

Binäre PSS Mischungen ($M_w(\text{PSS}) = 8,6$ kDa und 75,6 kDa bei $M_w(\text{PDADMA}) = 159$ kDa) zeigen ein völlig anderes Adsorptionsverhalten. Bereits bei einem $\Phi_{\text{PSS}}(76$ kDa$) = 0,05\%$ zeigt sich eine Reduzierung von d_{exp} um 40%. Erhöht man den Anteil der schweren PSS Moleküle in der Adsorptionslösung, so findet man bei $\Phi_{\text{PSS}}(76$ kDa$) = 5\%$ und höheren $\Phi_{\text{PSS}}(76$ kDa) kein exponentielles Wachstum mehr. Demnach befinden sich keine leichten PSS Moleküle mehr in der Multischicht. Um dies zu überprüfen wurden Neutronenreflexionsmessungen an Schichten, welche mit binärer PSS Adsorptionslösung mit „schweren“ deuterierten PSSd ($M_w(\text{PSSd}) = 80,8$ kDa) und „leichten“ protonierten PSS Molekülen ($M_w(\text{PSS}) < 25$ kDa) präpariert wurden, durchgeführt. Aufgrund der höheren Streulängendichte von PSSd, kann die Zusammensetzung des Films und damit der Anteil an schweren PSSd Molekülen in der Multischicht bestimmt werden. Die Messungen bestätigen die ellipsometrischen Daten und zeigen, dass sich ab $\phi_{\text{PSSd}}(80$ kDa$) = 5\%$ keine „leichten“ PSS Moleküle mehr in der Multischicht befinden.

Eine mögliche Erklärung liefert die Theorie der *IN* und *OUT* Diffusion mind. eines Polyelektrolytes in exponentiell wachsenden Filmen [Lavalle et al., 2004, Porcel et al., 2006, Porcel et al., 2007]. Daher wird die Adsorptionszeit der PSS Adsorptionslösung, welche eine binäre PSS Mischung mit $\Phi_{\text{PSS}}(76$ kDa$) = 5\%$ enthält variiert, um in den Film hinein und hinaus diffundierende protonierte kurze PSS Ketten zu bestätigen. Der Anteil der PSSd Moleküle mit $M_w(\text{PSSd}) = 80$ kDa in der Multischicht zeigt mit der Erhöhung der Adsorptionszeit (von 5 bis 30 min) einen monotonen Anstieg. Gleichzeitig erhöht sich die Schichtdicke bis ca. 12 min Adsorptionszeit und geht anschließend in Sättigung. Ver-

gleicht man die aus den Neutronenreflexionsmessungen bestimmte Schichtdichte und den Anteil deuterierter PSSd Moleküle im Film mit den aus den ellipsometrischen Messungen bestimmten Schichtdicken, so zeigt sich qualitativ eine gute Übereinstimmung. Die *IN* und *OUT* diffundierenden „leichten“ PSS Moleküle beeinflussen beim PSS Adsorptionsprozess für exponentiell wachsende PDADMA/PSS Multischichten demnach auch die Wachstumskinetik. Unterhalb von 30 min pro Adsorptionsschritt befinden sich die kurzen PSS Moleküle innerhalb der Multischicht und sind reversibel an freien Bindungsstellen gebunden, desorbieren also auch wieder. Zwar gelangen die protonierten PSS Moleküle aufgrund ihres geringen Polymerisationsgrades schneller an die Oberfläche, diffundieren aber nach einer gewissen Zeit wieder aus dem Film hinaus. Die langsam in der Lösung diffundierenden deuterierten „schweren“ PSSd Moleküle hingegen binden elektrostatisch irreversibel an der Oberfläche und relaxieren höchstens um ihre Position. Ellipsometrische zeitaufgelöste Messungen könnten hier den konkreten quantitativen Verlauf bezüglich der Adsorption an der Oberfläche liefern. Die höhere Linienladungsdichte von PSS gegenüber PDADMA sorgt demnach für unterschiedliches Adsorptionsverhalten bei geringen Molekulargewichten. Weiterführende Experimente mit einem schwachen Polykation, und damit einstellbarer Linienladungsdichte, könnten helfen diesen Einfluss besser zu verstehen.

Abbildungsverzeichnis

2.1 Massenverteilung 7
2.2 Free joined chain Modell 8
2.3 Kugelschalenmodell Gauß 9
2.4 Wahrscheinlichkeit Kugelkoordinaten Polymerkonformation 9
2.5 Wormlike chain modell 12
2.6 Polyelektrolyt in Lösung 15
2.7 Adsorption eines Polyelektrolyts 18
2.8 Dampfdruckdiagramm 21
2.9 Dampfdruck nach Henry und Raoul 22

3.1 Polyanionen 23
3.2 Polykationen 26
3.3 Streugeometrie 27
3.4 Veranschaulichung der Rauigkeit 34
3.5 Reflexionsprofil 34
3.6 Aufbau Ellipsometrie 38
3.7 Reflexion Schichtmodell 39
3.8 Fehlerberechnung der ellipsometrischen Winkel 41
3.9 Foto der Flüssizelle 42
3.10 Beispiel Schichtwachstum 43

4.1 Schichtwachstum bei unterschiedlichen Molekulargewichten 46
4.2 Schichtparameter in Abhängigkeit des Molekulargewichtes von PDADMA und PSS 47
4.3 Einordnung der Wachstumsregimes 49
4.4 Wachstumsparameter im exponentiell wachsenden Bereich 50
4.5 Neurtonenreflexion an PEM mit geringem PSS Molekulargewicht 51
4.6 Röntgen und Neutronenreflexionsdaten unterschiedlicher Positionen im Vergleich 53
4.7 Äußere und interne Rauigkeit im Vergleich 54
4.8 Röntgenmessungen an 17kDa PSS und 322 kDa PDADMA 56
4.9 Schichtwachstum im exponentiellen Bereich an Luft 57
4.10 Rauigkeiten von PEMs mit geringem M_w(PSS) 58
4.11 Röntgenmessung an 8 kDa PSS und 322 kDa PDADMA 58

4.12 Röntgenmessung an 7 kDa PSS und 322 kDa PDADMA 59
4.13 Röntgenmessungen $N = 5$ mit geringem M_w(PSS) und 322 kDa PDADMA 59
4.14 Binäre PDADMA Mischungen: Schichtdicke und -zuwachs 61
4.15 Binäre PDADMA Mischungen: Wachstumsparameter 62
4.16 Ternäre Mischung 63
4.17 PDADMA-Mischung Röntgendaten 64
4.18 PDADMA-Mischungen AFM-Daten 65
4.19 Binäre PSS Mischungen 66
4.20 Exponentiell wachsender Bereich inkl. binärer PSS-Mischungen 67
4.21 Exponentiell wachsender Bereich inkl. binärer PSS-Mischungen: Wachstumsparameter 68
4.22 Neutronenreflexionsmessungen PSS-Mischungen 69
4.23 Streulängendichte binäre PSS-Mischungen 70
4.24 Anteil schwerer PSS Moleküle im PEM 71
4.25 Verschiedene Adsorptionszeiten: Rohdaten 72
4.26 Verschiedene Adsorptionszeiten: Molenbruch und Schichtdicke 73
4.27 Schichtdicke Adsorptionszeiten mit reinem System im Vergleich 74

Literaturverzeichnis

[Bellisent-Funel und Neilson, 2012] Bellisent-Funel, M.-C. und Neilson, G. (2012). *The physics and chemistry of aqueous ionic solutions*, volume 205. Springer Science & Business Media.

[Benjamins et al., 2002] Benjamins, J.-W., Jönsson, B., Thuresson, K., und Nylander, T. (2002). New experimental setup to use ellipsometry to study liquid liquid and liquid solid interfaces. *Langmuir*, 18(16):6437–6444.

[Benoit und Doty, 1953] Benoit, H. und Doty, P. (1953). Light scattering from non-gaussian chains. *The Journal of Physical Chemistry*, 57(9):958–963.

[Bhalerao et al., 2014] Bhalerao, U. M., Acharya, J., Halve, A. K., und Kaushik, M. P. (2014). Controlled drug delivery of antileishmanial chalcones from layer-by-layer (lbl) self assembled pss/pdadmac thin films. *RSC Advances*, 4(10):4970–4977.

[Bieker und Schönhoff, 2010] Bieker, P. und Schönhoff, M. (2010). Linear and exponential growth regimes of multilayers of weak polyelectrolytes in dependence on ph. *Macromolecules*, 43(11):5052–5059.

[Block und Helm, 2009] Block, S. und Helm, C. A. (2009). Single polyelectrolyte layers adsorbed at high salt conditions: Polyelectrolyte brush domains coexisting with flatly adsorbed chains. *Macromolecules*, 42(17):6733–6740.

[Block und Helm, 2011] Block, S. und Helm, C. A. (2011). Equilibrium and nonequilibrium features in the morphology and structure of physisorbed polyelectrolyte layers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115(22):7301–7313. PMID: 21591686.

[Bogdanovic et al., 2002] Bogdanovic, G., Sennerfors, T., Zhmud, B., und Tiberg, F. (2002). Formation and structure of polyelectrolyte and nanoparticle multilayers: Effect of particle characteristics. *Journal of Colloid and Interface Science*, 255(1):44 – 51.

[Caruso et al., 1998] Caruso, F., Caruso, R. A., und Möhwald, H. (1998). Nanoengineering of inorganic and hybrid hollow spheres by colloidal templating. *Science*, 282(5391):1111–1114.

[Czeslik et al., 2010] Czeslik, C., Seemann, H., und Winter, R. (2010). *Basiswissen Physikalische Chemie*. Studienbücher Chemie. Vieweg und Teubner Verlag.

[Decher und Hong, 1991] Decher, G. und Hong, J.-D. (1991). Buildup of ultrathin multilayer films by a self-assembly process, 1 consecutive adsorption of anionic and cationic bipolar amphiphiles on charged surfaces. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*, 46(1):321–327.

[Doi und Edwards, 1988] Doi, M. und Edwards, S. F. (1988). *The theory of polymer dynamics*, volume 73. oxford university press.

[Donath et al., 1998] Donath, E., Sukhorukov, G. B., Caruso, F., Davis, S. A., und Möhwald, H. (1998). Neuartige polymerhohlkörper durch selbstorganisation von polyelektrolyten auf kolloidalen templaten. *Angewandte Chemie*, 110(16):2323–2327.

[Dubas und Schlenoff, 2001] Dubas, S. T. und Schlenoff, J. B. (2001). Polyelectrolyte multilayers containing a weak polyacid: construction and deconstruction. *Macromolecules*, 34(11):3736–3740.

[Fleer et al., 1993] Fleer, G., Stuart, M. C., Scheutjens, J., Cosgrove, T., und Vincent, B. (1993). *Polymers at interfaces*. Springer Science & Business Media.

[Flory, 1953] Flory, P. J. (1953). *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, first edition edition.

[Ge et al., 2016] Ge, A., Matsusaki, M., Qiao, L., Akashi, M., und Ye, S. (2016). Salt effects on surface structures of polyelectrolyte multilayers (pems) investigated by vibrational sum frequency generation (sfg) spectroscopy. *Langmuir*, 32(16):3803–3810.

[Ghostine et al., 2013] Ghostine, R. A., Markarian, M. Z., und Schlenoff, J. B. (2013). Asymmetric growth in polyelectrolyte multilayers. *Journal of the American Chemical Society*, 135(20):7636–7646. PMID: 23672490.

[Guy Ladam und Voegel, 2001] Guy Ladam, Pierre Schaaf, F. J. G. C. G. D. und Voegel, J.-C. (2001). Protein adsorption onto auto-assembled polyelectrolyte films. *Langmuir*, 17(3):878–882.

[Haynie et al., 2011] Haynie, D. T., Cho, E., und Waduge, P. (2011). In and out diffusion hypothesis of exponential multilayer film buildup revisited. *Langmuir*, 27(9):5700–5704. PMID: 21466156.

[Hoda und Larson, 2009] Hoda, N. und Larson, R. G. (2009). Modeling the buildup of exponentially growing polyelectrolyte multilayer films. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(13):4232–4241. PMID: 19260731.

[Hoogeveen et al., 1996] Hoogeveen, N. G., Stuart, M. A. C., Fleer, G. J., und Böhmer, M. R. (1996). Formation and stability of multilayers of polyelectrolytes. *Langmuir*, 12(15):3675–3681.

[Jean Daillant, 2009] Jean Daillant, A. G. (2009). *X-ray and Neutron Reflectivity*, volume 770 of *Lectures Notes in Physics*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

[Jessel et al., 2003] Jessel, N., Atalar, F., Lavalle, P., Mutterer, J., Decher, G., Schaaf, P., Voegel, J.-C., und Ogier, J. (2003). Bioactive coatings based on a polyelectrolyte multilayer architecture functionalized by embedded proteins. *Advanced Materials*, 15(9):692–695.

[Khintchine, 1934] Khintchine, A. (1934). Korrelationstheorie der stationären stochastischen Prozesse. *Mathematische Annalen*, 109:604–615.

[Klitzing, 2006] Klitzing, R. v. (2006). Internal structure of polyelectrolyte multilayer assemblies. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 8(43):5012–5033.

[Koetz und Kosmalla, 2007] Koetz, P. D. J. und Kosmalla, D. S. (2007). *Polyelectrolytes and Nanoparticles*. Springer Berlin Heidelberg.

[Kratky und Porod, 1949] Kratky, O. und Porod, G. (1949). Röntgenuntersuchung gelöster Fadenmoleküle. *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 68(12):1106–1122.

[Lavalle et al., 2004] Lavalle, P., Picart, C., Mutterer, J., Gergely, C., Reiss, H., Voegel, J.-C., Senger, B., und Schaaf, P. (2004). Modeling the buildup of polyelectrolyte multilayer films having exponential growth. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(2):635–648.

[L.D. Landau, 1970] L.D. Landau, E. L. (1970). *Theory of elasticity*, volume 7 of *Course of Theoretical Physics*. Pergamon Press, 2 edition.

[Lechner et al., 1993] Lechner, M. D., Gehrke, K., Nordmeier, E. H., und Guhr, U. (1993). *Makromolekulare Chemie*. Springer.

[Leuthe, 1994] Leuthe, A. (1994). *Untersuchung ultradünner organischer Mono-und Multischichten mittels Röntgenkleinwinkelstreuung und Elektronenbeugung*. PhD thesis.

[Levenberg, 1944] Levenberg, K. (1944). A method for the solution of certain non-linear problems in least squares. *Quarterly of Applied Mathematics*, 2(2):164–168.

[Lowack und Helm, 1998] Lowack, K. und Helm, C. A. (1998). Molecular mechanisms controlling the self-assembly process of polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules*, 31(3):823–833.

[Lvov et al., 1995] Lvov, Y., Ariga, K., Ichinose, I., und Kunitake, T. (1995). Assembly of multicomponent protein films by means of electrostatic layer-by-layer adsorption. *Journal of the American Chemical Society*, 117(22):6117–6123.

[Marquardt, 1963] Marquardt, D. W. (1963). An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. *Journal of the society for Industrial and Applied Mathematics*, 11(2):431–441.

[Mattox, 2003] Mattox, D. M. (2003). *The Foundation of Vacuum Coating Technology*. Springer Berlin Heidelberg.

[Nestler, 2010] Nestler, P. (2010). Ellipsometrische Untersuchungen des Aufbaus von Polyelektrolyt-Multischichten.

[Nestler, 2015] Nestler, P. (2015). *Untersuchungen der Adsorption und Diffusion von Polyelektrolyt-Multischichten Mittels In-situ Ellipsometrie und Neutronenreflektometrie.* phdthesis, Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald.

[Nestler et al., 2013] Nestler, P., Paßvogel, M., und Helm, C. A. (2013). Influence of polymer molecular weight on the parabolic and linear growth regime of pdadmac/pss multilayers. *Macromolecules*, 46(14):5622–5629.

[Netz und Joanny, 1999] Netz, R. R. und Joanny, J.-F. (1999). Complexation between a semiflexible polyelectrolyte and an oppositely charged sphere. *Macromolecules*, 32(26):9026–9040.

[Nicol et al., 2003] Nicol, E., Habib-Jiwan, J.-L., und Jonas, A. M. (2003). Polyelectrolyte multilayers as nanocontainers for functional hydrophilic molecules. *Langmuir*, 19(15):6178–6186.

[NIST, 1999] NIST (1999). List of neutronscattering lengths and cross sections. https://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/list.html.

[NIST, 2015] NIST (2015). Neutron activation and scattering calculator. https://www.ncnr.nist.gov/resources/activation/. [Online; Stand 20. Oktober 2015].

[Odijk, 1977] Odijk, T. (1977). Polyelectrolytes near the rod limit. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 15(3):477–483.

[Painter und Coleman, 2008] Painter, P. C. und Coleman, M. M. (2008). *Essentials of polymer science and engineering.* DEStech Publications, Inc.

[Palik, 1998] Palik, E. D. (1998). *Handbook of optical constants of solids*, volume 3. Academic press.

[Parakhonskiy et al., 2014] Parakhonskiy, B. V., Yashchenok, A. M., Konrad, M., und Skirtach, A. G. (2014). Colloidal micro- and nano-particles as templates for polyelectrolyte multilayer capsules. *Advances in Colloid and Interface Science*, 207:253 – 264. Special Issue: Helmuth Möhwald Honorary Issue.

[Parratt, 1954] Parratt, L. G. (1954). Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Phys. Rev.*, 95:359–369.

[Paßvogel et al., 2016] Paßvogel, M., Nestler, P., Köhler, R., Soltwedel, O., und Helm, C. A. (2016). Influence of binary polymer mixtures on the nonlinear growth regimes of polyelectrolyte multilayer films. *Macromolecules*, 49(3):935–949.

[Picart et al., 2002] Picart, C., Mutterer, J., Richert, L., Luo, Y., Prestwich, G. D., Schaaf, P., Voegel, J.-C., und Lavalle, P. (2002). Molecular basis for the explanation of the exponential growth of polyelectrolyte multilayers. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99(20):12531–12535.

[Porcel et al., 2006] Porcel, C., Lavalle, P., Ball, V., Decher, G., Senger, B., Voegel, J.-C., und Schaaf, P. (2006). From exponential to linear growth in polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 22(9):4376–4383. PMID: 16618190.

[Porcel et al., 2007] Porcel, C., Lavalle, P., Decher, G., Senger, B., Voegel, J.-C., und Schaaf, P. (2007). Influence of the polyelectrolyte molecular weight on exponentially growing multilayer films in the linear regime. *Langmuir*, 23(4):1898–1904. PMID: 17279672.

[R. M. A. Azzam, 1999] R. M. A. Azzam, M. B. (1999). *Ellipsometry and Polarized light*. North-Holland personal library. Elsevier, 4 edition.

[Rajca, 1992] Rajca, A. (1992). An introduction to ultrathin organic films: From langmuirblodgett to self-assembly, by abraham ulman, academic press, london 1991, xxiii, 442pp., 65, isbn 0-12-708230-1. *Advanced Materials*, 4(4):309–309.

[Saikeaw et al., 2016] Saikeaw, R., Bijaisoradat, O., Netcharoensirisuk, P., und Dubas, S. T. (2016). Improved ph sensing of curcumin loaded polyelectrolyte multilayers thin films. *Sensor Letters*, 14(6):572–576.

[Salomäki et al., 2004] Salomäki, M., Tervasmäki, P., Areva, S., und Kankare, J. (2004). The hofmeister anion effect and the growth of polyelectrolyte multilayers. *Langmuir*, 20(9):3679–3683.

[Schlenoff und Farhat, 2016] Schlenoff, J. B. und Farhat, T. (2016). Corrosion control using polyelectrolyte multilayers. *Electrochemical and Solid-State Letters*, 5(4).

[Schmitt et al., 1997] Schmitt, J., Decher, G., Dressick, W. J., Brandow, S. L., Geer, R. E., Shashidhar, R., und Calvert, J. M. (1997). Metal nanoparticle/polymer superlattice films: Fabrication and control of layer structure. *Advanced Materials*, 9(1):61–65.

[Schönhoff, 2003] Schönhoff, M. (2003). Layered polyelectrolyte complexes: physics of formation and molecular properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(49):R1781.

[Schubert und Dunkel, 2003] Schubert, D. W. und Dunkel, T. (2003). Spin coating from a molecular point of view: its concentration regimes, influence of molar mass and distribution. *Materials Research Innovations*, 7(5):314–321.

[Sebastian Koltzenburg, 2014] Sebastian Koltzenburg, Michael Maskos, O. N. (2014). *Polymere*. Springer Berlin Heidelberg.

[Skolnick und Fixman, 1977] Skolnick, J. und Fixman, M. (1977). Electrostatic persistence length of a wormlike polyelectrolyte. *Macromolecules*, 10(5):944–948.

[Soltwedel, 2010] Soltwedel, O. (2010). *Bestimmung und Beeinflussung von lateralen und vertikalen Eigenschaften von Polyelektrolytmultischichten*. Promotion, Ernst-Moritz-Arndt Universität Greifswald.

[Soltwedel et al., 2010] Soltwedel, O., Ivanova, O., Nestler, P., Müller, M., Köhler, R., und Helm, C. A. (2010). Interdiffusion in polyelectrolyte multilayers. *Macromolecules*, 43(17):7288–7293.

[Steitz et al., 2000] Steitz, R., Leiner, V., Siebrecht, R., und Klitzing, R. v. (2000). Influence of the ionic strength on the structure of polyelectrolyte films at the solid/liquid interface. *Colloids and Surfaces A: physicochemical and engineering aspects*, 163(1):63–70.

[Tanford, 1980] Tanford, C. (1980). *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes 2d Ed.* J. Wiley.

[Tang und Besseling, 2016] Tang, K. und Besseling, N. A. (2016). Formation of polyelectrolyte multilayers: ionic strengths and growth regimes. *Soft Matter*, 12(4):1032–1040.

[Tolan, 1999] Tolan, M. (1999). *X-ray scattering from soft-matter thin films*, volume 148 of *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer.

[Ulasevich et al., 2016] Ulasevich, S. A., Brezhneva, N., Zhukova, Y., Möhwald, H., Fratzl, P., Schacher, F. H., Sviridov, D. V., Andreeva, D. V., und Skorb, E. V. (2016). Switching the stiffness of polyelectrolyte assembly by light to control behavior of supported cells. *Macromolecular Bioscience*, 16(10):1422–1431.

[Wang et al., 2011] Wang, X., Liu, F., Zheng, X., und Sun, J. (2011). Water-enabled self-healing of polyelectrolyte multilayer coatings. *Angewandte Chemie International Edition*, 50(48):11378–11381.

[Winter und Noll, 2013] Winter, R. und Noll, F. (2013). *Methoden der biophysikalischen Chemie*. Springer-Verlag.

[Wong et al., 2004] Wong, J. E., Rehfeldt, F., Hänni, P., Tanaka, M., und v. Klitzing, R. (2004). Swelling behavior of polyelectrolyte multilayers in saturated water vapor. *Macromolecules*, 37(19):7285–7289.

[Yim et al., 2000] Yim, H., M. Kent, ., , Matheson, A., Ivkov, R., , Satija, S., Majewski, J., , und Smith, G. S. (2000). Adsorption of poly(styrenesulfonate) to the air surface of water by neutron reflectivity. *Macromolecules*, 33(16):6126–6133.

[Zerball et al., 2015] Zerball, M., Laschewsky, A., und von Klitzing, R. (2015). Swelling of Polyelectrolyte Multilayers: The Relation Between, Surface and Bulk Characteristics. *J. Phys. Chem. B,*, pages 11879–11886.

[Zhang et al., 2015] Zhang, P., Chiu, Y.-C., Tostanoski, L. H., und Jewell, C. M. (2015). Polyelectrolyte multilayers assembled entirely from immune signals on gold nanoparticle templates promote antigen-specific t cell response. *Acs Nano*, 9(6):6465–6477.

[Zhao und Liu, 2014] Zhao, X. und Liu, P. (2014). ph-sensitive fluorescent hepatocyte-targeting multilayer polyelectrolyte hollow microspheres as a smart drug delivery system. *Molecular Pharmaceutics*, 11(5):1599–1610. PMID: 24665978.

[Zhu et al., 2013] Zhu, X., Jańczewski, D., Lee, S. S. C., Teo, S. L.-M., und Vancso, G. J. (2013). Cross-linked polyelectrolyte multilayers for marine antifouling applications. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(13):5961–5968. PMID: 23781913.

Publikationen

- **M. Paßvogel**, P. Nestler, R. Köhler, O. Soltwedel und C. A. Helm.
  Influence of Binary Polymer Mixtures on the Nonlinear Growth Regimes of Polyelectrolyte Multilayer Films. *Macromolecules*, **49**(3):935-949**(2016)**.

- P. Nestler, **M. Paßvogel**, H. Ahrens, O. Soltwedel, R. Köhler und C. A. Helm.
  Branched Poly(ethylenimine) as Barrier Layer for Polyelectrolyte Diffusion in Multilayer Films. *Macromolecules*, **48**:8546-8556**(2015)**.

- P. Nestler, **M. Paßvogel** und C. A. Helm.
  Influence of Polymer Molecular Weight on the Parabolic and Linear Growth Regime of PDADMAC/PSS Multilayers. *Macromolecules*, **46**:5622-5629**(2013)**.

- O. Soltwedel, P. Nestler, H. Neumann, **M. Paßvogel**, R. Köhler und C. A. Helm.
  Influence of Polycation (PDADMAC) Weight on Vertical Diffusion within Polyelectrolyte Multilayers during Film Formation and Postpreparation Treatment. *Macromolecules*, **45**:7995-8004**(2012)**.

Vorträge[1]

- A. Sill, **M. Paßvogel**, A. Weltmeyer, O.Soltwedel, A. Azinfar, P. Nestler und C. A. Helm.
  „Composition of polyanion mixtures influence exponential growth of polyelectrolyte multilayers.“ DPG-Regensburg 2017

- **M. Paßvogel**, P. Nestler, R. Köhler, O. Soltwedel und C. A. Helm.
  „Effect of Binary Polymer Mixtures on the Growth of Polyelectrolyte Multilayers (PEMs)“. DPG-Regensburg 2016

- P. Nestler, **M. Paßvogel**, H. Ahrens, O. Soltwedel, R. Köhler und C. A. Helm.
  „Branched Poly(ethlenimine) as Barrier Layer for Polyelectrolyte Multilayer Films.“
  DPG-Regensburg 2016

- **M. Paßvogel**, P. Nestler und C. A. Helm.
  „Effect of Binary Polymer Mixtures on the Growth of Polyelectrolyte Multilayers (PEMs).“ DPG-Berlin 2015

- P. Nestler, **M. Paßvogel**, O. Soltwedel, R. Köhler und C. A. Helm.
  „Influence of Barrier Layers on Interdiffusion in Polyelectrolyt Multilayers.“
  DPG-Berlin 2015

- P. Nestler, **M. Paßvogel**, O. Soltwedel, R. Köhler und C. A. Helm.
  „Influence of Polycation Molecular Weight on Interdiffusion in Polyelectrolyte Multilayers.“ DPG-Dresden 2014

[1] Vortragender ist unterstrichen

Poster[2]

- Heba S. Mohamad, **M. Paßvogel**, A. Sill und C. A. Helm.
  „Surface forces of polyelectrolyte multilayers in different growth regimes.“
  DPG-Dresden 2017

- P. Nestler, **M. Paßvogel**, A. Sill, A. Azinfar und C. A. Helm.
  „Annealing in polyelectrolyte multilayers: influence of entanglements.“
  DPG-Dresden 2017

- **M. Paßvogel**, P. Nestler und C. A. Helm.
  „Effect of Binary Polymer Mixtures on the Growth of Polyelectrolyte Multilayers.“
  IACIS-Mainz 2015

- P. Nestler, **M. Paßvogel** und C. A. Helm.
  „Influence of Polymer Molecular Weight on the Parabolic and Linear Growth of PDADMA/PSS Multilayers.“ IACIS-Mainz 2015

- P. Nestler, **M. Paßvogel**, O. Soltwedel, H. Ahrens, R. Köhler und C. A. Helm.
  „Influence of Polycation Molecular Weight and Diffusion Barriers on Interdiffusion in Polyelectrolyte Multilayers.“ DPG-Dresden 2014

- **M. Paßvogel**, P. Nestler, R. Köhler und C. A. Helm.
  „Interdiffusion within polyelectrolyte multilayers: influence of kind and weight of polycation and the design of diffusion barriers.“ DPG-Regensburg 2013

- **M. Paßvogel**, P. Nestler, O. Soltwedel, R. Köhler und C. A. Helm.
  „On the internal structure of polyelectrolyte multilayers.“ DPG-Berlin 2012

[2] Posterpräsentation und Herstellung von... ist unterstrichen

Deklaration

Hiermit erkläre ich, dass diese Arbeit bisher von mir weder an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Ernst-Moritz-Arndt-Universität Greifswald noch einer anderen wissenschaftlichen Einrichtung zum Zwecke der Promotion eingereicht wurde. Ferner erkläre ich, dass ich diese Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die darin angegebenen Hilfsmittel und Hilfen benutzt und keine Textabschnitte eines Dritten ohne Kennzeichnung übernommen habe.

_____

Danksagung

An erster Stelle möchte ich mich bei meiner Mentorin und Betreuerin Prof. Dr. Christiane A. Helm ganz herzlich für das Vertrauen und die Möglichkeit zur Promotion bedanken. Desweiteren möchte ich mich bei ihr für die vielen wissenschaftlichen Diskussionen und die Unterstützung zur Fertigstellung dieser Arbeit bedanken.

Natürlich möchte ich mich auch bei meinen Kollegen und Kolleginnen bedanken, die mich während meiner Zeit als Doktorand in der Arbeitsgruppe begleitet haben. Folgende Personen sind hierbei zu nennen: Olaf Soltwedel, Stefan Block, Peter Nestler, Thomas Ortmann, Heiko Ahrens, Andreas Gröning, Frank Lawrenz, Florian Berg, Harm Wulf, Heba Mohamad, Renko Kensbock, Annekatrin Sill, Sebastian Runde, Daniel Hupel, Amir Azinfar, Hans-Joachim Schmidt und Frank Scheffter.

Ein besonderer Dank geht an Peter Nestler für die Einweisung in die Methode der Ellipsometrie und für die Durchführung der ellipsometrischen Messungen zur Bestimmung der Schichtparameter bei unterschiedlichen Polymerisationsgraden der PDADMA und PSS Multischichten. Zusätzlich möchte ich mich bei ihm für die tatkräftige Unterstützung bei der Planung und Durchführung der Neutronenreflexionsmessungen am HZB in Berlin bedanken.

Für die Einweisung in die Methode der Röntgenreflexion und in die Präparation von Polyelektrolytmultischichten gilt mein Dank Olaf Soltwedel, der mich behutsam mit der (weichen) Materie vertraut machte und mir einen angenehmen Einstieg in das für mich neue Forschungsgebiet ermöglichte. Zudem konnte ich immer auf seine langjährige Erfahrung beim Auswerten der Röntgendaten zurückgreifen und auch nach seiner Zeit an der Ernst-Moritz-Arndt Universität stand er bei Problemen oder Rückfragen immer zur Verfügung.

Selbstverständlich möchte ich an dieser Stelle auch den Mitarbeitern des Helmholtz-Zentrums in Berlin bedanken. Meinem Dank gilt zunächst unseren langjährigen Messplatzbetreuern Ralf Köhler und Roland Steitz, die uns nicht nur in kompetenter und humorvoller Art und Weise in das V6 eingearbeitet, sondern uns auch einige Tipps und Tricks in der Auswertung von Neutronenreflexionsdaten verraten haben. Natürlich möchte ich mich auch bei Beatrix Seidlhofer und Markus Trapp recht herzlich für die nicht weniger kompetente Begleitung am V6 bedanken, nachdem Herr Köhler und Herr Steitz andere Aufgaben wahrgenommen hatten.

Ein weiterer Dank geht an Heiko Ahrens, der mir mit seiner weitreichenden Expertise in der Röntgen- und Neutronenreflexion immer zur Seite stand. Sei es bei Diskussionen um die Interpretation der Röntgendaten oder bei der Fehlersuche und Reparatur wenn die „Röntgenkiste“ mal wieder den Geist aufgab. Vielen Dank auch für die Diskussionen mit den Kollegen in der Mittagsrunde, wenn die „Heikopedia“ mit seinem sehr großem und unglaublich vielseitigem Allgemeinwissen mal wieder die Welt erklärt hat.

Großer Dank geht natürlich auch an Antonia Weltmeyer, die ich während der Anfertigung ihrer Bachelorarbeit betreuen durfte. Für ihren großen Einsatz in der Multischichtpräparation, für die Analyse des Schichtwachstums mit geringem PSS-Molekulargwicht und die Hilfe bei der Probenpräparation und -Charakerisierung zur Vorbereitung der letzten Messzeit möchte ganz herzlich bedanken. Durch ihren Fleiß und Ehrgeiz viel mir die Betreuung ihrer Arbeit relativ leicht.

Herzlichen und besonderen Dank geht an meine Lebensgefährtin Marie Scheitor. Dafür dass sie mich in all der Zeit unterstützt, motiviert und auch ertragen hat. Vielen Dank dafür!

Zu Guter Letzt geht mein Dank an meine Familie. Zu aller Erst an meine Eltern die mir nicht nur das Studium ermöglicht, sondern mich immer unterstützt haben und mit Rat und Tat zur Seite standen. Desweiteren möchte ich mich bei meinen drei Brüdern Lars, Marcus und Lucas bedanken auf die ich immer zählen konnte und mit denen ich unsere neue Wahlheimat Greifswald und Umgebung erkundet habe.