

# Grenzflächeninduzierte Kristallisation von Polymeren durch Prefreezing

## Dissertation

zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

der  
Naturwissenschaftlichen Fakultät II  
Chemie, Physik und Mathematik

der Martin-Luther-Universität  
Halle-Wittenberg,

vorgelegt von Frau

**Ann-Kristin Flieger**

geb. am 16. September 1985 in Berlin-Wilmersdorf

Gutachter:

1. Prof. Dr. Thomas Thurn-Albrecht
2. Prof. Dr. Wolf Widdra
3. Prof. Dr. Günter Reiter

Tag der öffentlichen Verteidigung: 4. September 2017

# Inhaltsverzeichnis

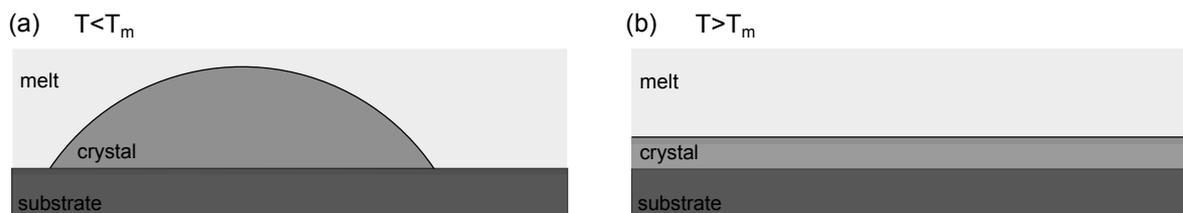
<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Theoretische Grundlagen</b>	<b>5</b>
2.1	Teilkristalline Polymere . . . . .	5
2.1.1	Struktur schmelzkristallisierter Polymere in dünnen Filmen . . .	6
2.1.2	Epitaktische Kristallisation . . . . .	8
2.2	Grenzflächeninduzierte Kristallisation . . . . .	12
2.2.1	Klassische Keimbildungstheorie . . . . .	12
2.2.2	Benetzungstheorie . . . . .	15
2.2.3	Prefreezing . . . . .	19
<b>3</b>	<b>Experimentelle Methoden und Proben</b>	<b>23</b>
3.1	Rasterkraftmikroskopie . . . . .	23
3.1.1	Aufbau und Betrieb im Intermittierenden Modus . . . . .	23
3.1.2	Beschreibung der Cantileverdynamik . . . . .	25
3.1.3	Netto-repulsives und netto-attraktives Regime . . . . .	28
3.1.4	Experimentelle Details . . . . .	31
3.2	Dynamische Differenzkalorimetrie . . . . .	32
3.3	Röntgenweitwinkelstreuung . . . . .	33
3.3.1	Bragg-Brentano-Geometrie . . . . .	34
3.3.2	$\theta - 2\theta$ -Geometrie . . . . .	35
3.4	Materialien und Dünnschichtherstellung . . . . .	36
3.4.1	Verwendete Materialien . . . . .	36
3.4.2	Präparation dünner Filme . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Grenzflächeninduzierte Kristallisation durch Prefreezing</b>	<b>39</b>
4.1	Oberflächeninduzierte Kristallisation von PE auf Graphit . . . . .	39
4.1.1	Epitaktische Kristallisation von PE auf Graphit . . . . .	40
4.1.2	In-situ Beobachtung von Prefreezing . . . . .	42
4.1.3	Temperaturabhängige Dicke der Prefreezing-Schicht . . . . .	48
4.2	Oberflächeninduzierte Kristallisation von PCL auf Graphit . . . . .	53
4.2.1	Epitaktische Kristallisation von PCL auf Graphit . . . . .	53
4.2.2	Schmelzverhalten von PCL im Volumen . . . . .	56
4.2.3	Beobachtung der Prefreezing-Schicht . . . . .	58
4.2.4	Ordnung des Prefreezing-Übergangs . . . . .	65

4.3	Diskussion der Ergebnisse und Ausblick . . . . .	67
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>71</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>75</b>
<b>A</b>	<b>Ergänzende Messreihen</b>	<b>89</b>
A.1	AFM-Messungen: Kristallisation und Schmelzen dünner PE-Filme auf Graphit . . . . .	89
A.1.1	Vollständige Messreihen . . . . .	90
A.1.2	Inversion der Phasenbilder bei netto-attraktiven AFM-Messungen	93
A.2	AFM-Messungen: Kristallisation und Schmelzen dünner PCL-Filme auf Graphit . . . . .	94
A.2.1	Reversibilität von Schmelzen und Kristallisation . . . . .	94
A.2.2	Vollständige Messreihen zum Schmelzen dünner PCL-Filme auf Graphit . . . . .	95
A.3	AFM-Messungen an unverzweigten PE-Filmen auf Graphit . . . . .	99
<b>B</b>	<b>Zusätzliche Messungen</b>	<b>101</b>
B.1	Temperaturabhängige Röntgenmessungen: Kristallisation und Schmelzen dünner PE-Filme auf Graphit und Silizium . . . . .	101
B.1.1	Messprogramm . . . . .	101
B.1.2	Auswertung der Daten . . . . .	103
B.2	AC-Kalorimetrie an dünnen PE-Filmen auf Graphit . . . . .	105
B.3	IR-Mesungen an dünnen PE-Filmen auf Graphit . . . . .	107

# Kapitel 1

## Einleitung

Die Kristallisation von Flüssigkeiten oder Gasen beginnt in der Regel an Grenzflächen zu Festkörpern, wie Substraten und den Wänden eines Behälters, aber auch an Partikeln wie Keimbildnern oder schlicht Verunreinigungen. Generell ist es schwierig, grenzflächeninduzierte Kristallisation aus der Flüssigkeit in-situ auf molekularer Ebene zu beobachten, da die Grenzfläche von der Flüssigkeit bedeckt ist. Die Kristallisation aus der Gasphase ist auf Grund der Zugänglichkeit der Grenzfläche weit mehr untersucht. Mit den hochauflösenden Techniken der Oberflächen- und Grenzflächenphysik konnten sowohl Wachstumsmodi der Kristallisation auf Substraten [1, 2] identifiziert als auch ein thermodynamisches Verständnis der Vorgänge erarbeitet werden [3, 4]. Bei der grenzflächeninduzierten Kristallisation aus der Flüssigkeit gibt es deutlich weniger direkte experimentelle Beobachtungen, jedoch sind zwei verschiedene Mechanismen bekannt. Üblicherweise wird davon ausgegangen, dass die Kristallisation an Grenzflächen durch heterogene Keimbildung initiiert wird [5]. Heterogene Keimbildung ist ein seit langem untersuchter Prozess [6, 7]. Dabei bildet sich bei einer gewissen Unterkühlung, das heißt unterhalb des Schmelzpunktes  $T_m$ , ein Kristallisationskeim auf der Oberfläche (Abbildung 1.1(a)). Dieser ist in seiner Ausdehnung begrenzt und wird in der klassischen Keimbildungstheorie [7] als Kugelkappe modelliert. Ein anderer, weit weniger untersuchter Mechanismus ist Prefreezing [8, 9]. Dabei bildet sich bereits bei Temperaturen oberhalb des Volumenschmelzpunktes  $T_m$  eine kristalline Schicht auf dem Substrat (Abbildung 1.1(b)). Im Gegensatz zur Keimbildung ist Prefreezing ein Gleichgewichtsphänomen mit einer temperaturabhängigen Gleichgewichtsdicke der kristallinen Schicht.



**Abbildung 1.1:** Grenzflächeninduzierte Kristallisation. Schematische Abbildung von (a) heterogener Keimbildung und (b) Prefreezing.

Prefreezing kann als Prewetting der kristallinen Phase interpretiert werden. Prewetting ist ein bekanntes Phänomen bei fluid-fluid Benetzungsübergängen erster Ordnung [10–13]. Am besten ist Prewetting für den Phasenübergang Gas-Flüssigkeit untersucht. Dabei bildet sich ein flüssiger Film auf dem Substrat, obwohl aus thermodynamischer Sicht die Gasphase stabil ist. Die Dicke dieser flüssigen Benetzungsschicht hat einen charakteristischen Verlauf mit einem Sprung in der Filmdicke, da es ein Phasenübergang erster Ordnung ist. Kapitel 2.2.2 dieser Arbeit stellt die Grundlagen der Benetzungstheorie und Prewetting vor. Es wird diskutiert, dass Prefreezing als Prewetting des Kristalls beim Phasenübergang Schmelze-Kristall beschrieben werden kann. Zwar wurde Prefreezing in Simulationen untersucht [14–19], experimentell bisher jedoch nur in einem kolloidalen System [20] beobachtet und nicht detailliert analysiert. Eine indirekte Beobachtung von Prefreezing wurde auch für Metalle veröffentlicht [21, 22]. Eine direkte Messung der Dicke der kristallinen Benetzungsschicht wurde bisher nicht berichtet. In dieser Arbeit wird Prefreezing von Polymeren gezeigt und dabei auch der charakteristische Verlauf der Schichtdicke nachgewiesen.

Polymere sind lange Kettenmoleküle, die sich in den letzten Jahrzehnten zu einem der bedeutendsten und vielfältigsten Industrieprodukte entwickelt haben. Besitzt das Polymer eine ausreichend regelmäßige Struktur, so kristallisiert es in eine teilkristalline Struktur mit einer typischen Größenordnung von einigen zehn Nanometern. Die Entstehung der teilkristallinen Struktur ist seit Jahrzehnten Gegenstand der Forschung, die zur Entwicklung mehrerer Kristallisationstheorien geführt hat [23–25]. Diese Theorien konzentrieren sich allerdings hauptsächlich auf das Wachstum der kristallinen Lamellen. Auf den ersten Schritt des Kristallisationsprozesses wird nicht eingegangen. Zunächst muss in der Schmelze ein kristalliner Keim als Ausgangspunkt für das anschließende Lamellenwachstum gebildet werden. Dies geschieht in der Regel an Grenzflächen zu Festkörpern. Das Verständnis dieses Prozesses ist auch für industrielle Anwendungen essentiell, da die Keimdichte die Kristallit- und Sphärolithgröße bedingt und damit direkt die mechanischen Eigenschaften des teilkristallinen Polymers bestimmt. Der Einsatz von Keimbildnern ist in der Industrie Routine, sowohl zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften als auch zur Beschleunigung der Kristallisation. Wie die als Keimbildner zugesetzten Partikel die Kristallisation beschleunigen, ist auf mikroskopischer Ebene nicht untersucht. Epitaxie wird als zugrunde liegender Mechanismus für eine effektive Wechselwirkung zwischen Polymer und Keimbildner oft diskutiert [26–29]. Auf Graphit epitaktisch kristallisierte Polyethylen-Filme zeigen zudem an der Grenzfläche zum Substrat außergewöhnlich dicke Lamellen sowie eine höhere Temperaturstabilität als im Volumen [30–34], was als ein Hinweis auf Prefreezing anstelle der für gewöhnlich angenommenen heterogenen Keimbildung gesehen werden kann.

Wie sich erwiesen hat, stellen dünne Polymerfilme auf Substraten ein ideales Modellsystem zur Untersuchung der grenzflächeninduzierten Kristallisation aus der Schmelze dar. In dieser Arbeit wurden daher dünne Filme aus epitaktisch kristallisiertem Polyethylen (PE) und Polycaprolacton (PCL) auf Graphitsubstraten bei hohen Temperaturen mit dem Rasterkraftmikroskop (AFM) untersucht. Das Schmelzen und die Kristallisation der Filme auf der Graphitoberfläche konnten in-situ abgebildet werden. Dies war durch die Verwendung des netto-attraktiven Regimes im Intermittierenden

---

Modus möglich [35]. Im Gegensatz zu den Standardmessungen im Intermittierenden Modus bieten die netto-attraktiven Messungen eine stabile Bildgebung bei der Abbildung geschmolzener Oberflächen sowie eine deutlich bessere Auflösung (Kapitel 3.1). Die Abbildung der grenzflächeninduzierten Kristallisation von Polymeren im Vergleich zu niedermolekularen Substanzen hat zwei entscheidende Vorteile. Zum einen kann die teilkristalline, lamellare Struktur der Größenordnung einiger zehn Nanometer problemlos mit dem AFM abgebildet werden. Hochauflösende Techniken, die ein Ultrahochvakuum oder tiefe Temperaturen benötigen, sind nicht erforderlich. Zum anderen tritt bei kurzen Polymerketten autophobes Entnetzen auf. Aus entropischen Gründen entnetzt das geschmolzene Polymer von der kristallinen Schicht, sodass es möglich ist, die Kristallisation an der Grenzfläche zu beobachten. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse beweisen, dass Graphit die Kristallisation von PE und PCL nicht durch heterogene Keimbildung, sondern durch Prefreezing induziert. Dabei können die dünnen Filme auf dem Graphitsubstrat als Modell für die kommerziell relevanten, mit graphitischen Keimbildnern gefüllten Komposite [36–41] gesehen werden. Grundsätzlich stellen die Ergebnisse eine erste vollständige Abbildung und Analyse von Prefreezing als Mechanismus der grenzflächeninduzierten Kristallisation dar. Gezeigt wird sowohl die Reversibilität von Prefreezing als auch eine direkte Messung der Prefreezing-Schichtdicke, die den charakteristischen Verlauf eines Prewetting-Übergangs aufweist.



# Kapitel 2

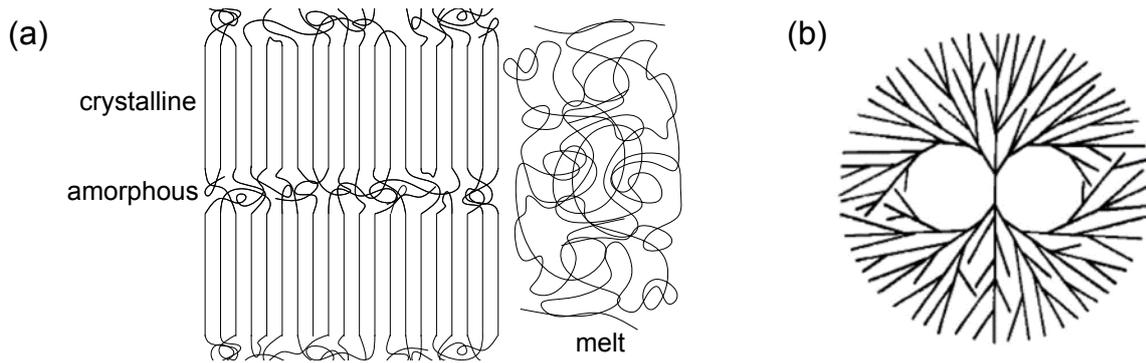
## Theoretische Grundlagen

Als theoretische Grundlage dieser Arbeit soll zunächst die Kristallisation von Polymeren erläutert werden, wobei bekanntes Wissen über die teilkristalline Struktur in dünnen Filmen nach der Kristallisation aus der Schmelze sowie nach epitaktischer Kristallisation zusammengefasst wird. Im darauf folgenden Abschnitt über die grenzflächeninduzierte Kristallisation soll die heterogene Keimbildung mit Hilfe der klassischen Keimbildungstheorie eingeführt sowie Prefreezing auf Grundlage der Benetzungstheorie erklärt werden.

### 2.1 Teilkristalline Polymere

Polymere sind lange Kettenmoleküle, die im flüssigen Zustand als verschlaufte und verknäulte Schmelze vorliegen (Abbildung 2.1(a)). Wird aus der Schmelze kristallisiert, wäre zur vollständigen Kristallisation daher eine Entschlaufung und Streckung der Ketten notwendig, die sehr lange dauern würde und mit einer hohen entropischen Barriere verbunden ist. Die sich ausbildende Struktur ist daher kein idealer Polymerkristall aus vollständig gestreckten Ketten, sondern die in Abbildung 2.1(a) gezeigte teilkristalline Struktur. In den kristallinen Lamellen sind die Ketten gestreckt und auf einem Gitter angeordnet. Zwischen den Lamellen befinden sich amorphe Bereiche mit den nicht aufgelösten Verschlaufungen, End- oder Seitengruppen sowie anderen topologischen Defekten, die nicht in den Kristall eingebaut werden können. Die kristallinen Lamellen haben typischerweise eine Dicke von einigen zehn Nanometern. Beim Wachstum verzweigen die Lamellen und wachsen im Folgenden radial in drei Dimensionen, sodass ein Sphärolith (Abbildung 2.1(b)) entsteht. Sphärolithe sind die übliche Überstruktur bei der Kristallisation aus der ruhenden Schmelze und erreichen Größen zwischen einigen hundert Nanometern und einigen Zentimetern. Dabei ist ein Sphärolith aus einem Kristallisationskeim entstanden und gewachsen, was die Seltenheit des Keimbildungsprozesses verdeutlicht. [42]

Für das Schmelzen einer kristallinen Lamelle ist die Dicke  $d$  des kristallinen Bereichs entscheidend. Die Schmelztemperatur einer Lamelle folgt der Gibbs-Thomson-Gleichung, die die Abhängigkeit der Schmelztemperatur von der Lamellendicke be-



**Abbildung 2.1:** Struktur teilkristalliner Polymere: (a) kristalline Lamellen (Größenordnung einige zehn Nanometer) mit amorphen Bereichen, (b) Sphärolithe (Größen im Zentimeterbereich möglich) als lamellare Überstruktur [42].

schreibt

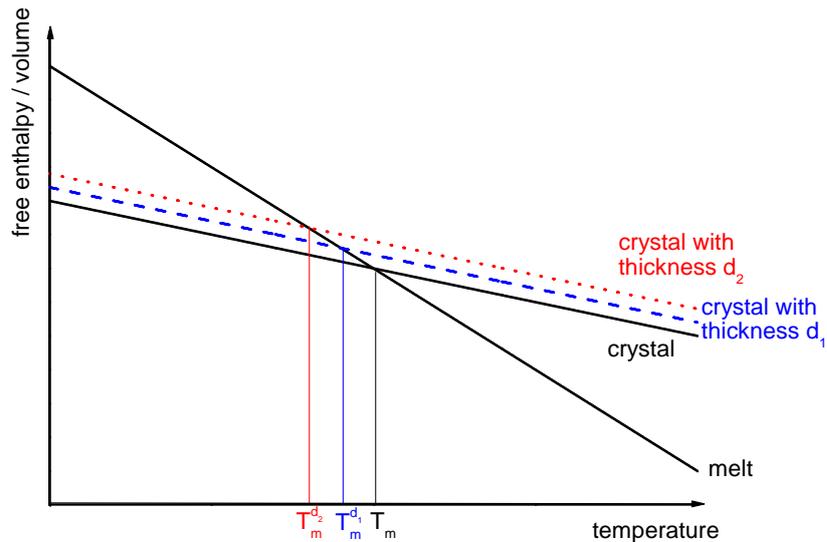
$$T_m^d = T_m^\infty \left(1 - \frac{2\sigma}{\Delta H_{Vol} d}\right). \quad (2.1)$$

Dabei ist  $T_m^d$  die Schmelztemperatur einer Lamelle der Dicke  $d$ ,  $\sigma$  ist die Grenzflächenenergie zwischen Kristall und Schmelze,  $\Delta H_{Vol}$  die Schmelzenthalpie pro Volumen und  $T_m^\infty$  ist der extrapolierte Schmelzpunkt einer unendlich dicken Lamelle [43].

Je dünner eine Lamelle ist, desto geringer ist ihr Schmelzpunkt. Abbildung 2.2 erklärt dies für zwei Lamellen unterschiedlicher Dicke. Am Schmelzpunkt  $T_m^\infty$  sind die freie Enthalpie pro Volumeneinheit des Kristalls  $G_{crystal}$  und der Schmelze  $G_{melt}$  gleich groß. Bildet sich eine kristalline Lamelle mit endlicher Dicke, so entstehen zwei neue Grenzflächen, dazu wird Energie benötigt. Diese erhöht die freie Enthalpie des Kristalls und verschiebt den Schnittpunkt mit  $G_{melt}$  zu kleineren Temperaturen. Der Einfluss der Grenzflächen nimmt mit abnehmender Lamellendicke zu, da die freie Enthalpie pro Volumeneinheit betrachtet wird.

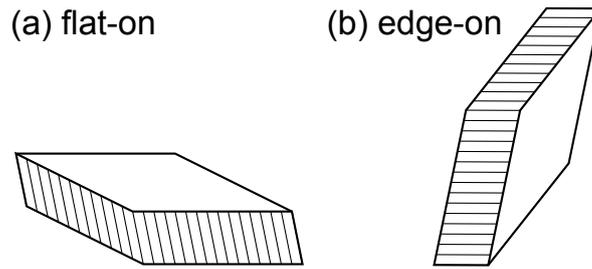
### 2.1.1 Struktur schmelzkristallisierter Polymere in dünnen Filmen

Volumenproben liefern lediglich gemittelte Informationen über die Kristallisation. Im Gegensatz dazu bietet die Untersuchung dünner teilkristalliner Polymerfilme auf Substraten die Möglichkeit Kristallisation und Schmelzen direkt auf lamellarer Ebene, in-situ zu beobachten. Darüber hinaus sind dünne Polymerfilme für industrielle Anwendungen relevant beispielsweise als Beschichtungen, Verpackungsmaterial oder auch im biomedizinischen Sektor und daher Gegenstand zahlreicher aktueller Studien. Wichtigste Parameter für die Morphologie in diesen Filmen sind die Filmdicke und die Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat. Die geometrische Einschränkung des Lamellenwachstums in Richtung der Substratnormalen wird durch die Filmdicke vorgegeben. Das Substrat steht in Wechselwirkung mit dem kristallisierenden Polymer und beeinflusst damit die Morphologie in dünnen Filmen. [44]



**Abbildung 2.2:** Freie Enthalpie des Kristalls und der Schmelze pro Volumeneinheit als Funktion der Temperatur. Am Phasenübergang gilt  $G_{crystal} = G_{melt}$ . Grenzflächeneffekte durch eine endliche Dicke des Kristalls erhöhen die freie Enthalpie und bewirken einen erniedrigten Schmelzpunkt. Je dünner der Kristall ist ( $d_2 < d_1$ ), desto größer ist der Einfluss der Grenzflächenbeiträge auf die freie Enthalpie pro Volumen ( $T_m^{d_2} < T_m^{d_1}$ ).

Bei den in dieser Arbeit gezeigten Proben handelt es sich um ultradünne Filme. Als ultradünne Polymerfilme bezeichnet man üblicherweise Filme mit einer Dicke zwischen der Knäuelgröße des untersuchten Polymers und 100 nm. Teilkristalline Polymere besitzen auch in ultradünnen Filmen die in Abbildung 2.1(a) gezeigte lamellare Struktur. Im Allgemeinen werden zwei bevorzugte Orientierungen beobachtet (Abbildung 2.3): flach auf dem Substrat liegende (flat-on) Lamellen und aufrecht stehende (edge-on) Lamellen [45]. Es ist zu beachten, dass die Polymerketten nicht zwangsläufig parallel zur Lamellennormalen liegen müssen, sondern durchaus geneigt sein können [46, 47]. Die Orientierung der Lamellen in ultradünnen Filmen wurde für viele Polymere und Substrate untersucht. Dabei wurden in Experimenten hauptsächlich zweidimensionale Sphärolithe, dendritische Strukturen oder mehrschichtige Lamellen mit spiralförmiger Anordnung als Morphologien beobachtet. Darüber hinaus wurde folgendes Verhalten festgestellt: Mit abnehmender Filmdicke treten zunehmend flat-on Lamellen auf. Der Artikel von Liu und Chen [44] stellt die wichtigsten Arbeiten und Ergebnisse zur Morphologie ultradünner Polymerfilme dar. Eine Sonderform der kristallinen Struktur in dünnen Filmen wird nach epitaktischer Kristallisation beobachtet. Bei dieser werden deutlich andere Morphologien beobachtet als die üblichen schmelzkristallisierten Strukturen in ultradünnen Polymerfilmen.



**Abbildung 2.3:** Schematische Darstellung der Lamellenorientierung in ultradünnen teilkristallinen Polymerfilmen. In (a) wird eine flach liegende (flat-on), in (b) eine aufrecht stehende Lamelle (edge-on) gezeigt.

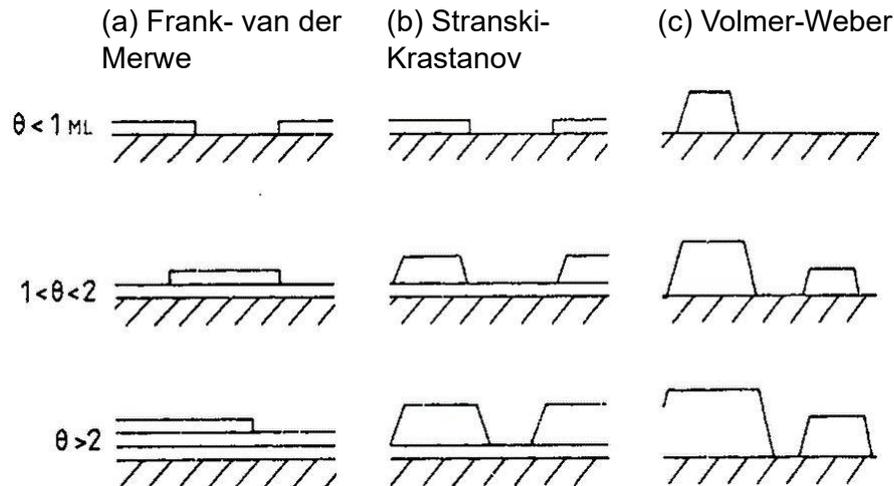
### 2.1.2 Epitaktische Kristallisation

Unter Epitaxie wird das orientierte Aufwachsen eines Kristalls auf einem kristallinen Substrat verstanden. Epitaxie ist ein wohlbekanntes Phänomen aus der Oberflächenphysik. Dabei wächst die epitaktische Schicht in der Regel im Ultrahochvakuum aus der Gasphase auf. Ist die aufwachsende Phase aus einem anderen Material als das Substrat, so wird der Prozess als Heteroepitaxie bezeichnet. Entscheidender Parameter bei Heteroepitaxie ist die Gitterfehlانpassung

$$R = \frac{d_E - d_S}{d_S} \cdot 100\%. \quad (2.2)$$

Diese vergleicht die molekularen Abstände in den Kristallgittern der aufwachsenden Phase und des Substrats an der Grenzfläche. Dabei sind  $d_E$ ,  $d_S$  die Gitterabstände in der betrachteten Richtung des epitaktischen Kristalls und des Substrats. Die Gitterfehlانpassung beeinflusst (neben anderen Parametern) zudem den Wachstumsmodus des Films.

Die drei häufigsten Wachstumsmodi epitaktischer Filme werden in Abbildung 2.4 gezeigt. Beim Frank-van der Merwe-Modus (Abbildung 2.4(a)) wächst der Film in einzelnen Lagen auf. Die Adhäsion der Moleküle an das Substrat ist stärker als die Kohäsion zwischen den Molekülen. Die aufwachsende Phase benetzt das Substrat. Beim Volmer-Weber-Modus (Abbildung 2.4(c)) benetzt der Kristall das Substrat nicht, die Kohäsion ist stärker als die Adhäsion, das Wachstum erfolgt in dreidimensionalen Inseln. Abbildung 2.4(b) stellt den Stranski-Krastanov-Modus dar, bei dem zunächst Lagenwachstum nach Frank-van der Merwe stattfindet. Nach einer gewissen Anzahl an Lagen ist es jedoch günstiger Inseln zu bilden (Volmer-Weber-Modus). Die Dicke, bei der sich das Wachstum vom zweidimensionalen Lagenwachstum zum dreidimensionalen Inselwachstum ändert, kann durch energetische Betrachtungen vorhergesagt werden. Bei kleiner Gitterfehlانpassung kann die epitaktische Schicht zunächst pseudomorph in Lagen wachsen, das heißt das Gitter der aufwachsenden Schicht ist auf die Gitterabstände des Substrats gedehnt bzw. gestaucht. Auch kommensurates Aufwachsen ist möglich, dabei entsprechen die aufwachsenden Gitterabstände einem Vielfachen des Substratgitters. Allerdings treten in pseudomorphen bzw. kommensuraten Lagen elastische Verspannungen auf. Die damit verbundene elastische Verspannungsenergie des



**Abbildung 2.4:** Wachstumsmodi epitaktischer Filme [1].  $\theta$  ist die Bedeckung in Monolagen (ML). (a) Frank-van der Merwe-Modus: einzelne Lagen wachsen auf. (b) Stranski-Krastanov-Modus: zunächst wachsen zweidimensionale Lagen, auf denen sich Inseln bilden. (c) Volmer-Weber-Modus: dreidimensionales Inselwachstum.

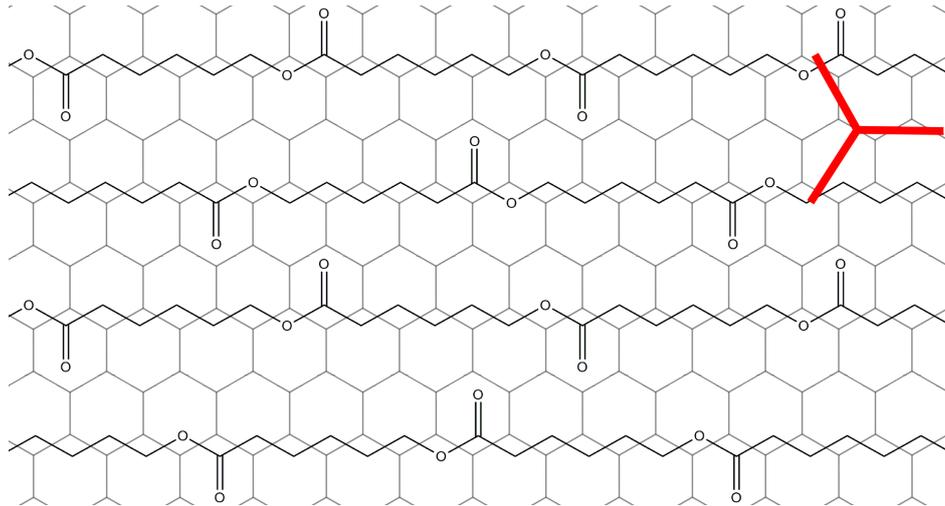
Films nimmt mit wachsender Filmdicke zu, bis es günstiger ist, diese Energie durch den Einbau von Fehlstellen oder den Übergang zum Inselwachstum zu reduzieren. [2, 48]

Beim epitaktischen Wachstum von Polymeren liegt eine andere thermodynamische Situation vor, sodass die in der Oberflächenphysik etablierten Konzepte für die epitaktische Kristallisation aus der Gasphase im Ultrahochvakuum nicht problemlos übertragen werden können. Polymere werden epitaktisch überwiegend aus der Lösung [26] kristallisiert, können aber auch aus der Schmelze epitaktisch aufwachsen [46, 49]. Oft ist die Kontaktfläche zwischen Substrat und Polymer experimentell nicht zugänglich, sodass keine Aussage über ein eventuell pseudomorphes Wachstum und die sich daraus ergebenden Verspannungen getroffen werden können. Im Gegensatz zu niedermolekularen Substanzen kristallisieren Polymere zudem in einen teilkristallinen Zustand. Der Einfluss der amorphen Bereiche auf die Verspannungsenergie ist nicht untersucht, Gitterverspannungen werden daher in der Regel vernachlässigt. Dennoch wird die epitaktische Kristallisation seit einigen Jahrzehnten untersucht [50] und zur Herstellung hochgeordneter Filme funktioneller Polymere (halbleitend oder ferroelektrisch) genutzt. Diese sind für industrielle Anwendungen besonders interessant, allerdings hat sich Epitaxie als Herstellungsmethode noch nicht etabliert [51]. Als kritische Gitterfehlpassung für das Auftreten von Polymerepitaxie wird oft 15% angegeben [26], es wurde aber auch Epitaxie bei größerer Gitterfehlpassung beobachtet [52].

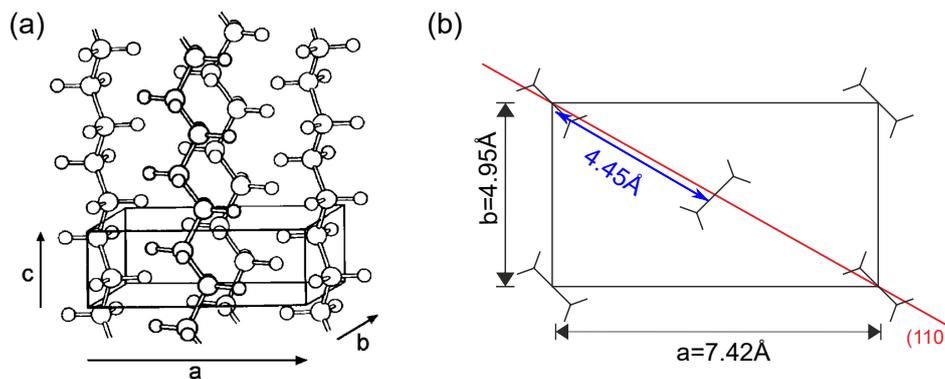
### Epitaktische Kristallisation der in dieser Arbeit verwendeten Polymere

In dieser Arbeit wurde Graphit als epitaktisches Substrat für die Polymere Polyethylen (PE) und Polycaprolacton (PCL) benutzt. Auf der (0001)-Oberfläche des Graphits bilden Kohlenstoffe Sechsecke mit einer Bindungslänge von 1.42 nm [53]. Wegen der Dreifachsymmetrie gibt es drei gleichberechtigte Richtungen auf dieser Oberfläche, die um  $120^\circ$  gegeneinander gedreht sind (rote Linien in Abbildung 2.5). Die Polymere PE

und PCL kristallisieren bei Normaldruck in orthorhombischen Einheitszellen mit sehr ähnlichen Abmessungen [54,55]. Für PE sind diese in Abbildung 2.6 dargestellt. Die Abmessungen der orthorhombischen Zelle betragen  $a = 7.42 \text{ \AA}$  und  $b = 4.95 \text{ \AA}$  für PE, sowie  $a = 7.496 \text{ \AA}$  und  $b = 4.974 \text{ \AA}$  für PCL. Entlang der Kette ist die Einheitszelle auf Grund der größeren Monomereinheit von PCL für die beiden Polymere unterschiedlich: für PE ist  $c = 2.55 \text{ \AA}$  und für PCL  $c = 17.297 \text{ \AA}$ . Die PE-Kette liegt im Kristall in der all-trans-Konformation vor, während PCL eine nichtplanare Zickzack-Konformation einnimmt [56].



**Abbildung 2.5:** Orientierung der PCL-Kette auf Graphit nach Sano et al. [57]. Auf der Graphit-Oberfläche gibt es drei gleichberechtigte Richtungen die mit roten Linien markiert sind.



**Abbildung 2.6:** Orthorhombische Einheitszelle von Polyethylen. (a) Die PE-Ketten sind in all-trans-Konformation auf dem orthorhombischen Gitter angeordnet [42]. (b) Abmaße der Einheitszelle nach [54], die (110)-Ebene mit den Abständen der Ketten senkrecht zueinander ist eingezeichnet.

Die epitaktische Kristallisation von PE auf Graphit ist bekannt [58]. Baukema und Hopfinger [59] haben die energetisch günstigste Ausrichtung eines PE-Kettensegments auf Graphit simuliert, dabei liegt die PE-Kette flach entlang der Verbindungslinien

der C-C-Bindungsmittelpunkte. Diese Ausrichtung entspricht der in Abbildung 2.5 gezeigten Orientierung der PCL-Kette auf Graphit. Mittels Elektronenstreuung haben Takenaka et al. [60] die Kristallstruktur von epitaktisch auf Graphit kristallisiertem PE untersucht. Direkt auf Graphit kristallisiert PE demnach in einer monoklinen Einheitszelle, mit der (010)-Ebene parallel zur Graphitoberfläche. Die monokline Einheitszelle geht mit wachsender Entfernung von Graphit in die orthorhombische über, wobei die (110)-Ebenen parallel zu Graphitoberfläche sind. Doch sowohl für die monokline als auch die orthorhombische Phase ergeben sich Gitterfehlanpassungen von unter 6 %, in Kettenrichtung sowie senkrecht zu den Ketten [46, 61].

Auch Polycaprolacton kristallisiert epitaktisch auf Graphit [49, 57]. Die Struktur von auf Graphit polymerisiertem PCL wurde von Sano et al. [57] mit einem Transmissionselektronenmikroskop abgebildet. Obwohl die Ergebnisse nicht eindeutig sind, ist die wahrscheinlichste Orientierung der PCL-Ketten auf dem Graphit in Abbildung 2.5 dargestellt. Auch für dieses System beträgt die Gitterfehlanpassung weniger als 6% [62] und ist kleiner als die kritische Gitterfehlanpassung von 15%. Die Struktur epitaktisch auf Graphit kristallisierter PCL- und PE-Filme ist hochgeordnet und die Orientierung der Lamellen spiegelt die Symmetrie des Substrats wider [46, 49]. Ein Vergleich mit der sphärolitischen Struktur auf amorphen Substraten erfolgt in Kapitel 4.

## 2.2 Grenzflächeninduzierte Kristallisation

Kristallisation wird in der Regel an Grenzflächen zu Festkörpern initiiert. Meist wird angenommen, dass heterogene Keimbildung stattfindet. Die in dieser Arbeit untersuchten Systeme kristallisieren jedoch durch Prefreezing. Im folgenden Abschnitt sollen die beiden Mechanismen, Keimbildung und Prefreezing, vorgestellt werden. Dazu wird zunächst die klassische Keimbildungstheorie eingeführt und im Anschluss Prefreezing mit Hilfe der Benetzungstheorie erläutert.

### 2.2.1 Klassische Keimbildungstheorie

#### Homogene Keimbildung

Keimbildung ist der erste Schritt bei Phasenübergängen erster Ordnung und kann in vielen alltäglichen Situationen beobachtet werden. Die von Volmer und Weber 1926 veröffentlichte klassische Keimbildungstheorie [7] beruht auf thermodynamischen Überlegungen von Gibbs [63] und soll nun für den Phasenübergang Flüssigkeit-Kristall, also für die Kristallisation, dargestellt werden. Wird eine Flüssigkeit unter den Schmelzpunkt  $T_m$  gekühlt, so beginnt die Kristallisation nicht sofort, da zunächst ein kristalliner Keim gebildet werden muss. Bei einer Temperatur  $T < T_m$  gewinnt ein kristallisierendes Molekül die freie Enthalpie  $\Delta G = G_{melt} - G_{crystal}$ , da der Kristall die stabile Phase ist (vergleiche Abbildung 2.2). Gleichzeitig entsteht jedoch eine neue Grenzfläche  $A$  zwischen kristallinem Keim und der umgebenden Flüssigkeit, was mit einer Grenzflächenenergie  $\gamma$  verbunden ist. In der klassischen Keimbildungstheorie werden diese beiden Beiträge mit

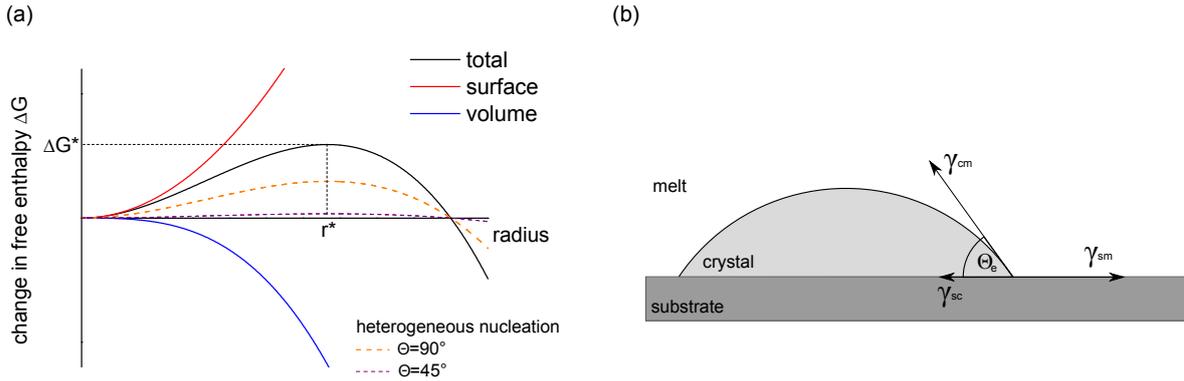
$$G_{crystal} = G_{vol} + \sum \gamma A \quad (2.3)$$

berücksichtigt. Dabei wird davon ausgegangen, dass die mikroskopisch kleinen Keime die makroskopischen Eigenschaften des entstehenden Kristalls besitzen. Für einen kugelförmigen Keim mit dem Radius  $r$  ergibt sich für die Änderung der freien Enthalpie

$$\Delta G = -\frac{4}{3} \pi r^3 \Delta g + 4 \pi r^2 \gamma_{cm}. \quad (2.4)$$

$\Delta g$  ist der Gewinn in freier Enthalpie pro Volumeneinheit ( $\Delta G/V$ ) und  $\gamma_{cm}$  ist die spezifische Grenzflächenenergie Kristall-Flüssigkeit.  $\Delta g$  kann in eine Taylorreihe um den Schmelzpunkt  $T_m$  entwickelt werden,  $\Delta g \approx \Delta h \frac{\Delta T}{T_m}$  wobei  $\Delta h$  die Schmelzenthalpie pro Volumeneinheit ist, sodass die Temperaturabhängigkeit in Form der Unterkühlung  $\Delta T = T_m - T$  eingeführt wird [64].

Volumen- und Oberflächenbeitrag sind in Abbildung 2.7(a) als Funktion des Keimradius  $r$  dargestellt. Aus dem Verlauf der Summe wird deutlich, dass Keimbildung ein aktivierter Prozess ist. Die Aktivierungsbarriere  $\Delta G^*$  muss überwunden werden, damit ein stabiler Keim entsteht. Keime mit einem Radius  $r < r^*$  zerfallen, Keime größer als der kritische Radius  $r^*$  sind stabil und können wachsen, da  $\Delta G$  mit zunehmendem



**Abbildung 2.7:** (a) Schematische Darstellung der freien Enthalpie für die Kristallisation eines kugelförmigen Keims. Dabei ist der Oberflächenanteil rot, der Volumenanteil blau und die Summe aus beiden schwarz dargestellt. Die gestrichelten Linien zeigen im Vergleich dazu den Verlauf für den Fall von heterogener Keimbildung. (b) Heterogene Keimbildung: Kugelkappe auf Substrat. Der Kontaktwinkel ergibt sich aus der Young-Gleichung.

Radius abnimmt. Durch Bestimmung des Maximums der in Gleichung (2.4) gegebenen Funktion können  $r^*$  und  $\Delta G^*$  zu

$$r^* = \frac{2 \gamma_{cm}}{\Delta g} = \frac{2 \gamma_{cm}}{\Delta h \Delta T} T_m, \quad (2.5)$$

$$\Delta G^* = \frac{16 \pi}{3} \gamma_{cm}^3 \left( \frac{T_m}{\Delta h \Delta T} \right)^2 \quad (2.6)$$

berechnet werden [64–67].

Bei homogener Keimbildung wird die Barriere  $\Delta G^*$  durch spontane Fluktuationen in der Flüssigkeit überwunden. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist nach der Boltzmann-Statistik proportional zu

$$\exp\left(-\frac{\Delta G^*}{k_B T}\right). \quad (2.7)$$

Experimentell ist homogene Keimbildung nur schwer zu beobachten [68], da in der Regel heterogene Keimbildung stattfindet.

### Heterogene Keimbildung

Heterogenitäten in der Flüssigkeit, wie zum Beispiel ein festes Substrat, Keimbildner oder Schmutzpartikel, können die Barriere  $\Delta G^*$  (Gleichung (2.6)) reduzieren und damit die Keimbildungsrate deutlich erhöhen. Dieser Vorgang wird heterogene Keimbildung genannt. Ein fremder Festkörper in der Flüssigkeit wirkt als Keimbildungskatalysator, wenn die betreffenden Grenzflächenenergien die Benetzung des Kristalls auf dem festen Substrat fördern. Die ungünstige Grenzfläche Kristall-Flüssigkeit wird teilweise durch

die energetisch günstigere Grenzfläche Kristall-Substrat ersetzt. Statt eines kugelförmigen Keims wird bei heterogener Keimbildung eine kristalline Kugelkappe auf dem Substrat angenommen (Abbildung 2.7(b)). Der Kontaktwinkel  $\theta_e$  ergibt sich aus den Grenzflächenenergien entsprechend der Young-Dupré-Gleichung

$$\gamma_{sm} = \gamma_{sc} + \cos \theta_e \cdot \gamma_{cm}. \quad (2.8)$$

Dabei ist  $\gamma_{sm}$  die spezifische Grenzflächenenergie Substrat-Flüssigkeit und  $\gamma_{sc}$  für die Grenzfläche Substrat-Kristall. Bei der Betrachtung von Volumen- und Oberflächentermen analog zur homogenen Keimbildung müssen nun zwei Grenzflächen berücksichtigt werden. Zum einen die Grenzfläche zwischen Kristall und Flüssigkeit, die der Mantelfläche der Kugelkappe entspricht ( $A_{Mantel} = 2 \pi r^2 (1 - \cos \theta_e)$ ), und zum anderen die Kontaktfläche zwischen Kristall und Substrat ( $A_{Kreis} = \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta_e)$ ). Da der Kontakt zwischen kristallinem Keim und Substrat die zuvor vorhandene Grenzfläche Substrat-Flüssigkeit ersetzt, wird hier die Differenz  $\gamma_{sc} - \gamma_{sm}$  berücksichtigt.

$$\begin{aligned} \Delta G_{het} &= -V_{Kugelkappe} \Delta g + A_{Mantel} \gamma_{cm} + A_{Kreis} (\gamma_{sc} - \gamma_{sm}) \\ &= -\frac{\pi}{3} r^3 (2 + \cos \theta_e) (1 - \cos \theta_e)^2 \Delta g + 2 \pi r^2 (1 - \cos \theta_e) \gamma_{cm} \\ &\quad + \pi r^2 (1 - \cos^2 \theta_e) (\gamma_{sc} - \gamma_{sm}) \end{aligned} \quad (2.9)$$

Zur Bestimmung des Maximums von  $\Delta G_{het}$  wird die erste Ableitung von Gleichung (2.9) gebildet

$$\begin{aligned} \frac{d \Delta G_{het}}{d r} &= -\pi r^2 (2 + \cos \theta_e) (1 - \cos \theta_e)^2 \Delta g + 4 \pi r (1 - \cos \theta_e) \gamma_{cm} \\ &\quad + 2 \pi r (1 - \cos^2 \theta_e) (\gamma_{sc} - \gamma_{sm}) \end{aligned} \quad (2.10)$$

und die Nullstelle bestimmt

$$\left. \frac{d \Delta G_{het}}{d r} \right|_{r=r^*} = 0. \quad (2.11)$$

Es stellt sich heraus, dass die kritische Keimgröße genau wie bei der homogenen Keimbildung  $r^* = \frac{2\gamma_{cm}}{\Delta g} = \frac{2\gamma_{cm}}{\Delta h \Delta T} T_m$  beträgt. Allerdings ist die Barriere für heterogene Keimbildung

$$\begin{aligned} \Delta G_{het}^* &= \frac{16 \pi}{3} \gamma_{cm}^3 \left( \frac{T_m}{\Delta h \Delta T} \right)^2 \cdot \frac{(1 - \cos \theta_e)^2 \cdot (2 + \cos \theta_e)}{4} \\ &= \Delta G^* \cdot \frac{(1 - \cos \theta_e)^2 \cdot (2 + \cos \theta_e)}{4} \\ &= \Delta G^* \cdot f(\theta_e) \end{aligned} \quad (2.12)$$

im Gegensatz zur homogenen Keimbildung (Gleichung (2.6)) um den Faktor

$$f(\theta_e) = \frac{(1 - \cos \theta_e)^2 \cdot (2 + \cos \theta_e)}{4} \quad (2.13)$$

reduziert. Abbildung 2.7(a) enthält als gestrichelte Linien den Verlauf von  $\Delta G_{het}$  (Gleichung (2.9)) für zwei Benetzungswinkel. Bei  $\theta_e = 90^\circ$  ist  $f = 0.5$ , das bedeutet die Barriere ist bereits um die Hälfte reduziert verglichen mit homogener Keimbildung. Ein Benetzungswinkel von  $90^\circ$  ergibt nach der Young-Gleichung (2.8)  $\gamma_{sm} = \gamma_{sc}$ . In diesem Fall macht es aus energetischer Sicht keinen Unterschied ob eine Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit oder zwischen Substrat und Kristall vorliegt. Der Oberflächenbeitrag im Vergleich zur homogenen Keimbildung reduziert sich daher um den Faktor zwei. Bei  $\theta_e = 45^\circ$  beträgt die Barriere nur noch 5% der homogenen. Da die Barriere  $\Delta G_{het}^*$  exponentiell in die Wahrscheinlichkeit zur Bildung eines stabilen Keims eingeht (Gleichung (2.7)), ist sofort offensichtlich, dass heterogene Keimbildung gegenüber der homogenen dominiert. [64–66]

Die klassische Keimbildungstheorie wurde ursprünglich für niedermolekulare Substanzen entwickelt. Auf Grund der Konnektivität der Monomere in einer Polymerkette ergeben sich sofort andere Keimformen. So ist der kristalline Keim bei homogener Keimbildung nicht kugelförmig oder eine Kugelkappe bei heterogener, sondern stets zylindrisch. Außerdem muss eine entropische Komponente berücksichtigt werden, da einzelne Monomere nicht beliebig in die kristallinen Keime eingebaut werden können. Es kann jedoch gezeigt werden, dass bei Berücksichtigung der Kettenstruktur für hohe Molekulargewichte die gleiche Beschreibung wie für niedermolekulare Substanzen möglich ist [64].

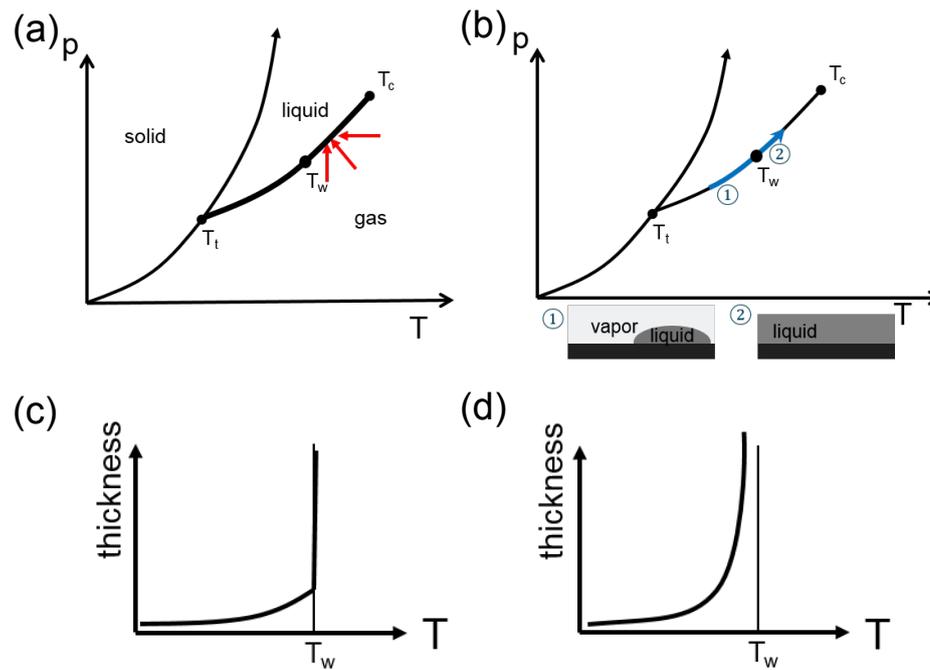
Ein Spezialfall der heterogenen Keimbildung ist der Benetzungswinkel  $\theta_e = 0^\circ$ , das heißt der Keim bedeckt die Substratoberfläche. Hierfür sagt die klassische Keimbildungstheorie nach Gleichung (2.12) keine Barriere voraus:  $\Delta G_{het}^* = 0$ . Bei einem das Substrat vollständig benetzenden Keim versagt die klassische Keimbildungstheorie. Stattdessen kann Prefreezing, ein Benetzungsübergang erster Ordnung, stattfinden [67, 69, 70]. Im folgenden Kapitel sollen zunächst die Grundlagen von Benetzung erläutert werden, bevor der Prefreezing-Übergang beschrieben wird.

## 2.2.2 Benetzungstheorie

Zunächst soll anhand von p-T-Diagrammen und am Beispiel des Phasenübergangs Gas-Flüssigkeit die Terminologie der Benetzungstheorie eingeführt werden. Anschließend werden Benetzungsübergänge diskutiert, insbesondere der Prewetting-Übergang. Schließlich soll Benetzung bei anderen Phasenübergängen betrachtet werden, vor allem das Auftreten von Prewetting beim Phasenübergang flüssig-fest, das auch Prefreezing genannt wird.

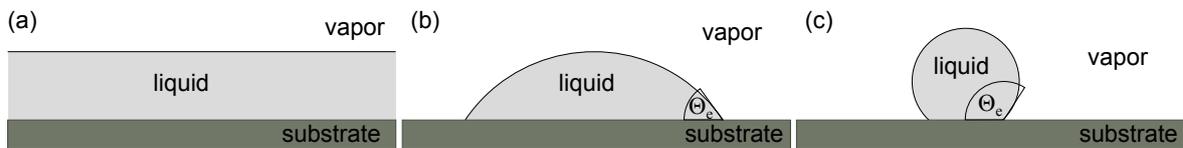
### Terminologie

In der Thermodynamik wird unter Benetzung eine Situation verstanden, in der sich zwei koexistierende Phasen in Kontakt mit einer dritten Phase befinden. Das klassische Beispiel, das auch hier verwendet werden soll, ist eine Flüssigkeit mit ihrer koexistierenden Dampfphase in Kontakt mit einem festen Substrat. Abbildung 2.8(a) zeigt ein typisches p-T-Diagramm mit den Aggregatzuständen fest, flüssig und gasförmig, die durch die Koexistenzlinien getrennt sind. Die Koexistenzkurve flüssig-gasförmig endet



**Abbildung 2.8:** (a) Typisches  $p$ - $T$ -Diagramm ohne Anomalie. Koexistenzlinien trennen die Aggregatzustände fest, flüssig und gasförmig. Am kritischen Punkt  $T_c$  sind Flüssigkeit und Gas nicht zu unterscheiden, am Tripelpunkt sind alle drei Aggregatzustände im thermodynamischen Gleichgewicht. Die roten Linien zeigen mögliche Pfade der vollständigen Benetzung. (b) Ein Benetzungsübergang findet entlang der Koexistenzlinie statt (wie der blaue Pfeil verdeutlicht), bei der Benetzungstemperatur  $T_w$ . Unterhalb von  $T_w$  ist das Substrat nicht benetzt (flüssige Tropfen auf dem Substrat), oberhalb von  $T_w$  hat sich ein makroskopisch dicker Flüssigkeitsfilm gebildet. Das Verhalten der Filmdicke bei einem Benetzungsübergang ist in (c) für einen Übergang erster Ordnung und in (d) für einen Übergang zweiter Ordnung gezeigt.

am kritischen Punkt, an dem Flüssigkeit und Gas nicht mehr zu unterscheiden sind. Dagegen besitzt die Koexistenzlinie zwischen Flüssigkeit und Festkörper keinen Endpunkt, da es beim Übergang flüssig-fest stets zu einem Symmetriebruch kommt. Am Tripelpunkt treffen sich die drei Koexistenzkurven. Ein festes Substrat kann benetzt sein, das heißt ein makroskopisch dicker Flüssigkeitsfilm hat sich auf der Oberfläche gebildet (Abbildung 2.9(a)). In einem Zustand links der flüssig-gasförmig Koexistenzlinie im p-T-Diagramm ist der Stoff flüssig und das Substrat mit Flüssigkeit bedeckt, das heißt benetzt. Rechts der Koexistenz ist jedoch das Gas die stabile Phase, daher wird sich kein makroskopischer Flüssigkeitsfilm auf dem Substrat befinden, das Substrat ist nicht benetzt. Interessant sind daher Zustände auf der Koexistenzlinie. Hier kann das Substrat benetzt sein, muss es aber nicht.



**Abbildung 2.9:** Mögliche Benetzungszustände. (a) Das Substrat ist benetzt, es befindet sich ein makroskopisch dicker Flüssigkeitsfilm auf der Substratoberfläche. (b) und (c): Das Substrat ist nicht benetzt. Bei dem in (b) abgebildeten Fall mit einem Kontaktwinkel  $0 < \theta < 90^\circ$  wird auch von partieller Benetzung gesprochen. In (c) ist der Benetzungswinkel  $\theta \geq 90^\circ$ .

Abbildung 2.9 zeigt die möglichen Situationen. Ist das Substrat nicht benetzt (Abbildung 2.9(b) und (c)), bilden sich Flüssigkeitstropfen mit einem Kontaktwinkel  $\theta_e$  zum Substrat, der sich aus den Grenzflächenenergien über die Young-Gleichung (Gleichung (2.8)) ergibt. Oft wird der in Abbildung 2.9(a) gezeigte Zustand als vollständige Benetzung bezeichnet. In der Theorie wird darunter etwas anderes verstanden: Vollständige Benetzung (complete wetting) ist ein Benetzungsvorgang entlang eines thermodynamischen Pfades, der Koexistenz anstrebt und bei dem sich der Zustand der Substrat-Dampf-Grenzfläche von nicht benetzt zu mit Flüssigkeit benetzt ändert. Beispiele für vollständige Benetzung sind in Abbildung 2.8(a) als rote Pfeile dargestellt. [12, 13, 71]

### Benetzungsübergänge

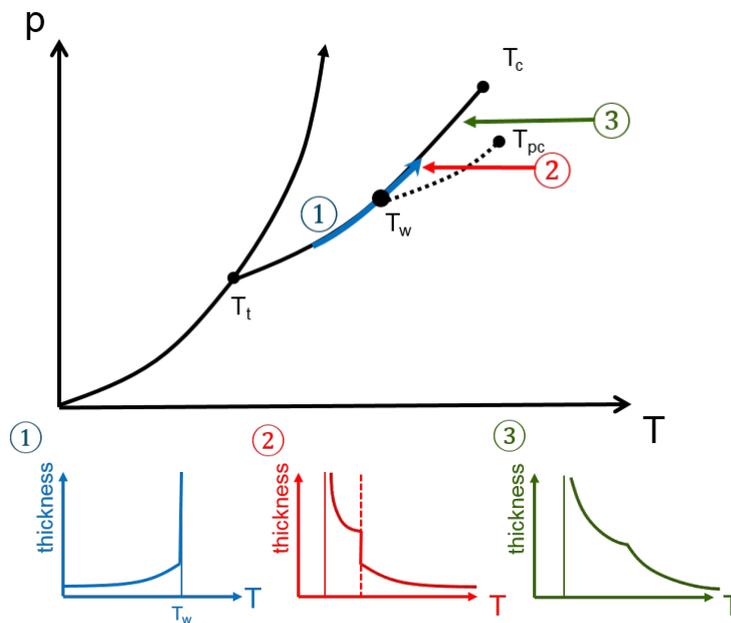
Ein Benetzungsübergang (wetting transition) kann auf einem thermodynamischen Pfad entlang der Koexistenzlinie beobachtet werden, bei dem sich der Zustand der Substrat-Dampf-Grenzfläche von nicht benetzt unterhalb der Benetzungstemperatur  $T_w$  zu benetzt bei Temperaturen oberhalb von  $T_w$  ändert. In Abbildung 2.8(b) ist der Benetzungsübergang als blauer Pfeil dargestellt. Dass es bei hohen Temperaturen zur Benetzung kommt, kann mit Hilfe des Arguments von Cahn erklärt werden [12, 13]. Da die beiden Phasen Gas und Flüssigkeit in der Nähe des kritischen Punkts ununterscheidbar werden, geht die Grenzflächenenergie Flüssigkeit-Gas gegen Null, mit Hilfe der Young-Gleichung und Skalenargumenten konnte Cahn [10] die folgende Benetzung begründen. Zur Bestimmung der Ordnung von Benetzungsübergängen wird die Dicke

des Flüssigkeitsfilms auf dem Substrat beobachtet. Bei einem Benetzungsübergang erster Ordnung kommt es zu einem Sprung in der Filmdicke von endlich für Temperaturen unterhalb der Benetzungstemperatur zu unendlich oberhalb der Benetzungstemperatur (Abbildung 2.8(c)). Dagegen steigt die Filmdicke bei einem Benetzungsübergang zweiter Ordnung bei Annäherung an  $T_w$  kontinuierlich an (Abbildung 2.8(d)). [13]

Mit der Cahn-Landau-Theorie [10] kann gezeigt werden, dass ein Benetzungsübergang erster Ordnung mit einer sogenannten Prewetting-Linie verbunden ist [12, 13].

### Prewetting

Abbildung 2.10 zeigt ein p-T-Diagramm mit einem Benetzungsübergang erster Ordnung auf der Koexistenzlinie gasförmig-flüssig. Vom Benetzungspunkt geht die Prewetting-Linie aus, die im kritischen Prewetting-Punkt  $T_{pc}$  endet. In dem Bereich zwischen Prewetting-Linie und Koexistenzlinie ist ein Flüssigkeitsfilm mit mesoskopischer Dicke auf dem Substrat vorhanden, obwohl thermodynamisch betrachtet die Flüssigkeit nicht die stabile Phase ist. Bei Überquerung der Prewetting-Linie (Pfad 2 in Abbildung 2.10) bildet sich ein Flüssigkeitsfilm mesoskopischer Dicke auf dem Substrat, bei Annäherung an die Koexistenzlinie divergiert die Filmdicke. Pfad 3 zeigt einen Verlauf knapp oberhalb des kritischen Prefreezing-Punktes, statt eines Sprungs in der Filmdicke wird nur noch ein Knick beobachtet. [12, 13, 70]



**Abbildung 2.10:** p-T-Diagramm mit einem Benetzungsübergang erster Ordnung, der mit dem Auftreten einer Prewetting-Linie verbunden ist. Die Prewetting-Linie endet am Prewetting kritischen Punkt  $T_{pc}$ . Für die eingezeichneten Pfade ist die Dicke des Flüssigkeitsfilm schematisch dargestellt.

Prewetting wurde ursprünglich für Flüssigkeits-Gas-Übergänge und Mischungen zweier Flüssigkeiten vorhergesagt [10, 11]. Experimentell wurde Prewetting zunächst

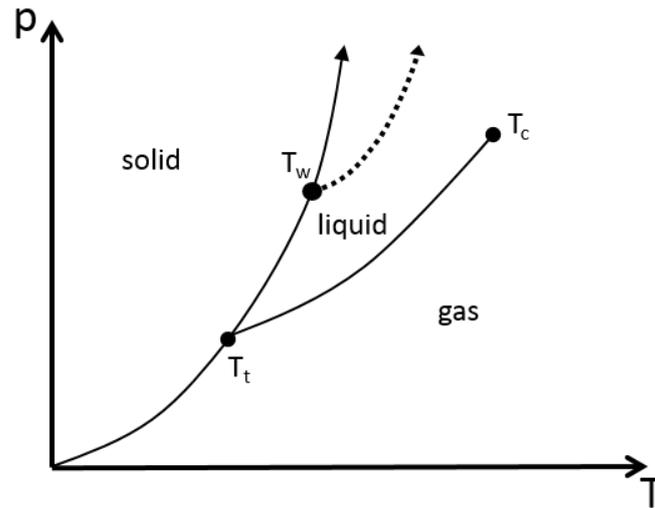
ebenfalls für diese Systeme beobachtet [72–74]. Analog kann Prewetting bei weiteren Phasenübergängen auftreten. So wurde das Prewetting der nematischen Phase beim Übergang isotrop-nematisch in einer flüssigkristallinen Probe auf der Wasseroberfläche in-situ [75] beobachtet. In Polymermischungen wurde Prewetting mit Hilfe von Simulationen gezeigt [76]. Beim Phasenübergang gasförmig-fest dagegen wurde Prewetting bisher nicht beobachtet. Tatsächlich zeigen Experimente, dass sich bei Annäherung an die Koexistenz ein kristalliner Film endlicher Dicke bildet. Eine Divergenz wird nicht beobachtet [77–79], stattdessen tritt „triple point wetting“ [80] auf. In der Nähe des Tripelpunkts  $T_t$  bildet sich eine flüssige Schicht auf dem kristallinen Film. Die Dicke des flüssigen Films divergiert bei Annäherung an  $T_t$  während die Dicke der festen Schicht endlich bleibt. Esztermann et al. [4] schließen daraus, dass es auf der Koexistenzlinie gasförmig-fest keinen Benetzungsübergang gibt. Folglich existiert auch kein Prewetting-Bereich. Als Ursache wird zum einen angenommen, dass elastische Verspannungen im kristallinen Film die Dicke beschränken [81], zum anderen wird auch die Rauigkeit des Substrats für die fehlende Benetzung verantwortlich gemacht. Obwohl sich diese Argumente auch auf den Übergang Flüssigkeit-Kristall übertragen ließen, ist ein Prewetting der kristallinen Phase aus der Flüssigkeit jedoch möglich. Dies wird als Prefreezing bezeichnet und wurde in Simulationen vorhergesagt [14, 18, 82, 83].

## 2.2.3 Prefreezing

### Prewetting der kristallinen Phase

Analog zum Prewetting der flüssigen Phase aus dem Dampf kann auch ein Benetzungsübergang erster Ordnung auf der Koexistenzkurve flüssig-fest stattfinden. Das assoziierte Prewetting der kristallinen Phase wird Prefreezing genannt. Abbildung 2.11 zeigt ein Phasendiagramm mit Prefreezing. Courtemanche et al. [82] zeichnen die Prefreezing-Linie mit einem kritischen Punkt, lassen die Frage aber offen, ob dieser tatsächlich existiert, da auch die Koexistenzkurve Flüssigkeit-Kristall keinen kritischen Punkt besitzt. Die kürzlich von Archer und Malijevský [83] veröffentlichte Studie diskutiert, ob das Wissen über Benetzungsübergänge bei fluiden Benetzungsübergängen (wie der Übergang gasförmig-flüssig oder Mischungen zweier Flüssigkeiten) auf den Phasenübergang Flüssigkeit-Kristall übertragen werden kann. Tatsächlich kann diese Theorie zu großen Teilen auf eine beliebige Situation zweier koexistierender Phasen in Kontakt mit einer dritten generalisiert werden. Ein entscheidender Unterschied zu fluid-fluid-Übergängen liegt jedoch vor allem darin, dass es bei der Kristallisation zu einem Symmetriebruch kommt. Daher gibt es keinen kritischen Punkt der Koexistenzlinie und folglich auch nicht in der Prewetting-Linie. Auch Cahns Argument kann auf Grund des fehlenden kritischen Punktes nicht angewendet werden, weshalb ein Benetzungsübergang auf dieser Koexistenzkurve nicht grundsätzlich auftreten muss [82]. Da sich die kristalline Phase jedoch mit abnehmender Temperatur und steigendem Druck ausbildet, wird sich der Prewetting-Bereich vom Benetzungspunkt ausgehend zu hohen Temperaturen und Drücken öffnen.

Prefreezing wurde mit Hilfe von Simulationen untersucht [14, 18, 82, 83], experimentell aber lediglich in einem kolloidalen System beobachtet [20] und nicht weiter



**Abbildung 2.11:** Phasendiagramm mit Koexistenzlinie von Kristall und Flüssigkeit mit einem Benetzungsumschlag erster Ordnung an  $T_w$  und damit assoziiertem Prefreezing-Bereich.

analysiert. So wurde die Temperaturabhängigkeit der Prefreezing-Schichtdicke bisher experimentell nicht gemessen, sodass bislang kein Rückschluss auf die Ordnung des Übergangs möglich war.

### Phänomenologische Theorie zur Beschreibung des prefreezing-Übergangs

Heni und Löwen [14, 15, 84] haben in Simulationen die Kristallisation kolloidaler Teilchen auf kristallinen Substraten untersucht und eine phänomenologische Theorie zur Beschreibung vom beobachteten Prefreezing aufgestellt. Diese Theorie soll hier vorgestellt werden, wobei sie auf die in dieser Arbeit vorhandenen experimentellen Bedingungen übertragen wird, das heißt statt des Drucks wird die Temperatur als Variable verwendet. Durch die Minimierung der großkanonischen freien Energie pro Einheitsfläche  $\Sigma$  kann die Dicke  $l$  der kristallinen Prefreezing-Schicht bestimmt werden. Es wird ein großkanonisches Ensemble verwendet, da ein Teilchenaustausch zwischen Kristall und Schmelze stattfindet. Vier Beiträge zu  $\Sigma$  müssen berücksichtigt werden:

$$\Sigma(l) = \gamma_{sc} + \gamma_{cm} - \gamma_{sm} + \Delta s \cdot \Delta T \cdot l + \gamma_0 \cdot \exp(-l/l_0) + \Sigma_{elastic}(l). \quad (2.14)$$

Der Beitrag der Grenzflächenenergien ist negativ:  $\gamma_{sc} + \gamma_{cm} - \gamma_{sm} < 0$ . Es ist energetisch günstiger die Grenzfläche Substrat-Schmelze zu ersetzen durch die beiden Grenzflächen Substrat-Kristall und Kristall-Schmelze. Dies ermöglicht das Auftreten von Prefreezing. Der Volumenbeitrag  $\Delta s \cdot \Delta T \cdot l$ , wobei  $\Delta s$  die Änderung der Entropiedichte beim Phasenübergang und  $\Delta T = T - T_m$  die Überhitzung ist, beinhaltet die Kosten in der freien Energie dafür, dass sich eine Phase ausbildet, die thermodynamisch nicht stabil ist. Dieser Beitrag ist positiv und sorgt für eine endliche Filmdicke. Das effektive Grenzflächenpotential ist eine Exponentialfunktion mit den Parametern

$\gamma_0$  und  $l_0$  und beschreibt eine repulsive Wechselwirkung zwischen zwei Grenzflächen. Eine anschauliche Erklärung ist mit der Entropie möglich. Die Grenzfläche kann in sehr dünnen Filmen weniger stark fluktuieren als in einem dickerem Film, da es durch die nahe Substratoberfläche behindert wird. Die Entropie in sehr dünnen Filmen ist daher geringer. Der Entropiegewinn bei Verdickung des Films kann als Repulsion zwischen Substrat und Grenzfläche ausgedrückt werden [13]. Elastische Deformationen des aufwachsenden Kristalls auf dem Substrat werden in  $\Sigma_{elastic}(l)$  zusammengefasst. Bei Polymeren ist über die eventuell auftretenden elastischen Verspannungen im Kristall wenig bekannt. Zum einen ist die Einheitszelle in Kontakt mit dem Substrat experimentell nur sehr schwer zu bestimmen und die Kristalle besitzen nur eine geringe Ausdehnung. Durch die amorphen Bereiche ist jedoch anzunehmen, dass die elastische Verspannung deutlich geringer sein sollte als bei niedermolekularen Substanzen. Aus diesen Gründen wird der Beitrag im Folgenden vernachlässigt ( $\Sigma_{elastic}(l) = 0$ ).

Die Minimierung von Gleichung (2.14) in Bezug auf  $l$  ergibt die Gleichgewichtsdicke  $l_{eq}$

$$\left. \frac{d\Sigma}{dl} \right|_{l=l_{eq}} = 0. \quad (2.15)$$

Die Gleichgewichtsdicke folgt einer logarithmischen Temperaturabhängigkeit

$$l_{eq}(T) = l_0 \ln \left( \frac{\gamma_0}{l_0 \Delta s \Delta T} \right) = l_0 \ln \left( \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T} \right), \quad (2.16)$$

dabei ist  $\Delta T_{max} = \left( \frac{\gamma_0}{l_0 \Delta s} \right)$  die maximale Überhitzung bei der die Prefreezing-Schicht schmilzt bzw. gebildet wird.

Diese phänomenologische Theorie erklärt das Auftreten von Prefreezing anschaulich auf Grundlage energetischer Betrachtungen. Zwar beinhaltet sie keinen Sprung in der Prefreezing-Schichtdicke, wie es für einen Prewetting-Übergang zu erwarten wäre, doch der kontinuierliche, logarithmische Anstieg bei Annäherung an die Koexistenz, in diesem Fall an  $T_m$ , wird beschrieben.



# Kapitel 3

## Experimentelle Methoden und Proben

In diesem Kapitel sollen die verwendeten experimentellen Methoden dargestellt werden. Auch die Proben werden vorgestellt und die Präparation dünner Polymerfilme wird erläutert.

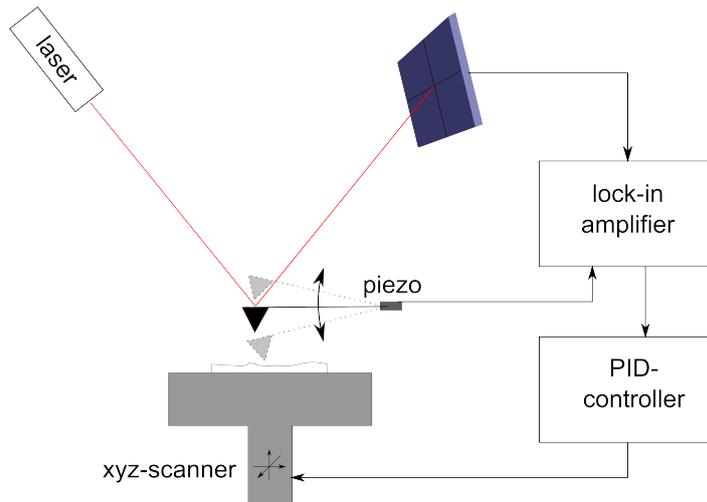
### 3.1 Rasterkraftmikroskopie

Die in dieser Arbeit vorrangig angewendete Methode zur Untersuchung dünner Polymerfilme ist die Rasterkraftmikroskopie (engl. Atomic Force Microscopy, AFM), das 1985 von Binnig et al. entwickelt wurde [85]. Das AFM bildet die Probenoberfläche nicht mittels eines optischen Aufbaus ab, sondern mit Hilfe der Sondenmethode. Dabei wird die Probenoberfläche mit einer Messspitze der Dimension einiger Nanometer abgerastert.

#### 3.1.1 Aufbau und Betrieb im Intermittierenden Modus

Der Aufbau eines AFM ist in Abbildung 3.1 dargestellt. Die Messspitze, mit der die Probenoberfläche sondiert wird, befindet sich am Ende eines Biegebalkens, des sogenannten Cantilevers. Die Auslenkung des Cantilevers wird typischerweise mit Hilfe eines Lasers detektiert. Dazu wird der Laser an der Cantileverrückseite reflektiert und trifft auf eine segmentierte Photodiode. Aus den Signalen der einzelnen Segmente kann die Auslenkung des Cantilevers berechnet werden. Die relative Bewegung von Spitze und Probe zueinander erfolgt mit Hilfe von Piezoelementen. Diese erlauben eine sehr genaue Positionierung in vertikaler und horizontaler Richtung, sodass Auflösungen im Subnanometerbereich erzielt werden können. Dabei kann entweder (wie in Abbildung 3.1 dargestellt) die Probe verfahren werden oder der Cantilever, wie es bei dem in dieser Arbeit verwendeten AFM umgesetzt ist. Der detaillierte elektronische Aufbau hängt stark von Betriebsmodus ab, jedoch wird in der Regel ein Lock-in-Verstärker sowie ein PID-Regler verwendet.

Das AFM kann in verschiedenen Modi betrieben werden. Generell wird zwischen statischen und dynamischen Modi unterschieden. Der älteste Messmodus des AFM ist der statische Kontakt-Modus [85]. Dabei befindet sich die Spitze im ständigen me-



**Abbildung 3.1:** Schematischer Aufbau eines Rasterkraftmikroskops. Im Intermittierenden Modus wird der Cantilever zu Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz angetrieben und steht im unteren Umkehrpunkt der Schwingung in mechanischem Kontakt mit der Probe.

chanischen Kontakt mit der Probe. Beim Abrastern der Probenoberfläche treten im Kontaktmodus dementsprechend große laterale Kräfte auf. Das Scannen von Oberflächen weicher Materie durch die deutlich härtere Siliziumspitze führt zur Zerstörung der Probenoberfläche beziehungsweise zur Verunreinigung der Messspitze. Daher hat sich zur Untersuchung von Polymeroberflächen der Intermittierende Modus etabliert. Der Intermittierende Modus wird auch Tapping Mode oder Amplitude Modulation Mode genannt und zählt zu den dynamischen Modi. Hier wird der Cantilever zu Schwingungen nahe seiner Resonanzfrequenz angeregt, nur im unteren Umkehrpunkt besteht mechanischer Kontakt mit der Probe. Dadurch wird das Auftreten lateraler Kräfte weitgehend reduziert. Im Intermittierenden Modus wird auf die Amplitude des schwingenden Cantilevers geregelt. Die Höhe, und damit der Abstand zwischen Spitze und Probe, wird so verfahren, dass die Amplitude dem voreingestellten Wert (Setpoint) entspricht. Die detektierten Signale sind die Amplitude und die Phase der Schwingung sowie die Höhe des Cantilevers relativ zur Probenoberfläche. Das Höhenbild gibt die Topographie der Probenoberfläche wieder. Dabei muss die Eindringung der Spitze in die Probe berücksichtigt werden, die sich auf der Oberfläche für Bereiche unterschiedlicher Härte ändert und als Artefakt das Höhenbild verfälschen kann. Das Amplitudenbild wird auch Fehlerbild genannt. Bei perfekter Regelung entspricht der Wert der Amplitude stets dem Setpoint. In der Realität treten Abweichungen von Setpoint zum Beispiel an Stufen der Oberfläche auf, da der Regelkreis eine gewisse Zeit zum Einstellen benötigt. Das Amplitudensignal ist daher sensitiv auf Höhenänderungen. Unter dem Phasensignal wird die Phasenverschiebung zwischen schwingendem Cantilever und der äußeren Anregung verstanden. Im folgenden Abschnitt soll dargestellt werden, dass das Phasensignal bei Messungen im repulsiven Regime die mechanischen Eigenschaften widerspiegelt. Dazu wird zunächst ein mathematisches Modell der oszillierenden Spitze eingeführt. [86–88]

### 3.1.2 Beschreibung der Cantileverdynamik mit dem Modell des getriebenen harmonischen Oszillators

Das hier vorgestellte Modell von Schröter et al. [89] beschreibt die Bewegung des Cantilevers als getriebenen harmonischen Oszillator. Die Spitze wird als an einem Federschwinger befestigte Punktmasse modelliert, somit kann die Bewegung senkrecht zur Probenoberfläche mit folgender Gleichung beschrieben werden:

$$m\ddot{z} + \alpha\dot{z} + k(z) = F_{ts}(t) + F_{ext}(t). \quad (3.1)$$

Dabei ist  $m$  die Masse der Spitze,  $k$  die Federkonstante des Federschwingers,  $\alpha$  die Dämpfung und  $F_{ext}(t) = F_0 \cos(\nu t - \varphi)$  die antreibende externe Kraft mit der Amplitude  $F_0$ , der Frequenz  $\nu$  und der Phasenverschiebung  $\varphi$ . Die Wechselwirkung der Spitze mit der Probe wird in  $F_{ts}$  zusammengefasst. Für die wechselwirkungsfrei ( $F_{ts} = 0$ ) schwingende Spitze, zum Beispiel wenn diese weit von der Probenoberfläche entfernt ist, stellt die Differentialgleichung (3.1) ein wohlbekanntes Problem aus der klassischen Mechanik dar. Die Lösungen für Amplitude  $a$  und Phasenverschiebung  $\varphi$  der Schwingung sind

$$a(\nu) = \frac{F_0}{m\sqrt{(\nu^2 - \omega_0^2)^2 + \nu^2\omega_0^2Q^{-2}}}, \quad \varphi(\nu) = \arctan\left(\frac{\nu\omega_0Q^{-1}}{\nu^2 - \omega_0^2}\right). \quad (3.2)$$

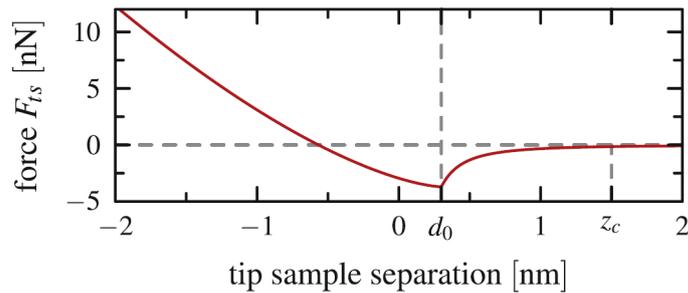
$\omega_0$  ist hier die Resonanzfrequenz des Cantilevers und  $Q$  der Gütefaktor.

Für eine Messung wird die Spitze an die Probe angenähert, bis die Amplitude der Schwingung auf den Wert des Setpoints reduziert ist. Während einer Schwingungsdauer erfährt die Spitze zunächst die langreichweitige attraktive van der Waals-Wechselwirkung und anschließend, sobald mechanischer Kontakt stattfindet, repulsive Kräfte. Entfernt sich die Spitze wieder von der Probe, wirken wiederum attraktive van der Waals-Kräfte. Die Wechselwirkungskraft  $F_{ts}$  kann mit dem DMT-Modell (Derjaguin-Muller-Toporov) [90] beschrieben werden

$$F_{ts}(z) = \begin{cases} -\frac{A_H R}{6z^2} & \text{für } z \geq d_0 \\ \frac{4}{3}E^*\sqrt{R}(d_0 - z)^{3/2} - \frac{A_H R}{6d_0^2} & \text{für } z < d_0, \end{cases} \quad (3.3)$$

wobei  $A_H$  die Hamaker-Konstante,  $d_0$  der atomare Abstand,  $R$  der Spitzenradius und  $E^* = \left(\frac{1-\lambda_t^2}{E_t} + \frac{1-\lambda_s^2}{E_s}\right)^{-1}$  der effektive Modulus mit den Poisson-Zahlen  $\lambda_t, \lambda_s$  und den elastischen Moduln  $E_t, E_s$  jeweils für Spitze und Probe ist. In Abbildung 3.2 ist  $F_{ts}$  als Funktion des Abstandes zwischen Spitze und Probe dargestellt. Wegen des nichtlinearen Verlaufs von  $F_{ts}$  ist eine analytische Lösung von Gleichung (3.1) nur mit Hilfe einer Näherung möglich. Im Folgenden wird die harmonische Näherung verwendet. Obwohl eine nichtlineare Kraft wirkt, ist die resultierende Cantileverbewegung trotzdem harmonisch  $z(t) = a \cos(\nu t)$ . Wird  $F_{ts}$  in eine Fourierreihe

$$F_{ts}(t) = \frac{a_0}{2} + a_1 \cos \nu t + b_1 \sin \nu t + \dots \quad (3.4)$$



**Abbildung 3.2:** Darstellung von  $F_{ts}$  nach dem DMT-Modell mit  $E^* = 1.088$  GPa,  $R = 10$  nm,  $A_H = 0.2$  aJ and  $d_0 = 0.3$  nm [35].

entwickelt, werden nur Fourierkomponenten erster Ordnung ( $a_1$  und  $b_1$ ) berücksichtigt. Höhere harmonische Beiträge spielen keine Rollen, wenn die Resonanzkurve als Response-Funktion verstanden wird. In Gleichung (3.1) eingesetzt folgt

$$a \cos(\nu t) \left[ -m\nu^2 + k - \frac{a_1}{a} \right] - a\nu \sin(\nu t) \left[ \alpha + \frac{b_1}{a\nu} \right] = F_0 \cos \nu t \cos \varphi + F_0 \sin \nu t \sin \varphi. \quad (3.5)$$

Gleichung (3.5) entspricht der Differentialgleichung (3.1) mit  $F_{ts} = 0$ , wenn statt  $k$  und  $\alpha$  die effektiven Parameter  $k_e$  und  $\alpha_e$  eingeführt werden:

$$k_e = k - \frac{a_1}{a} = k + k_{ts}, \quad \alpha_e = \alpha + \frac{b_1}{a\nu} = \alpha + \alpha_{ts}. \quad (3.6)$$

$k_{ts}$  und  $\alpha_{ts}$  berechnen sich aus den Fourierkoeffizienten  $a_1$  und  $b_1$

$$k_{ts} = -\frac{2}{aT} \int_0^T F_{ts}(t) \cos(\nu t) dt, \quad (3.7)$$

$$\alpha_{ts} = \frac{1}{a\pi} \int_0^T F_{ts}(t) \sin(\nu t) dt \quad (3.8)$$

und stellen die zusätzlichen, aus der Wechselwirkung mit der Probe herrührenden, Summanden der effektiven Parameter dar. Dabei gehen die effektiven Parameter auch in die Resonanzfrequenz und den Gütefaktor ein

$$\omega_e^2 = \frac{k_e}{m} = \omega_0^2 + \frac{k_{ts}}{m} \quad \text{und} \quad Q_e = \frac{\omega_e m}{\alpha_e}. \quad (3.9)$$

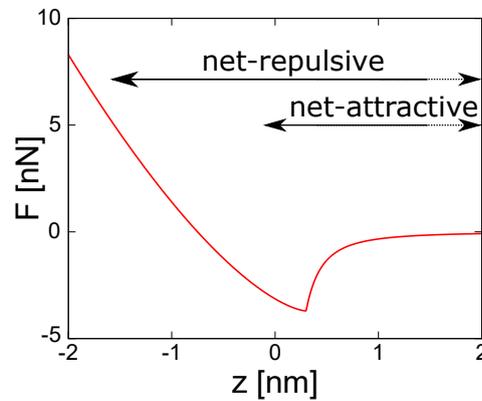
Aus Gleichung (3.9) kann direkt geschlossen werden, dass die Wechselwirkung mit der Probe ( $k_{ts} \neq 0$ ) die Resonanzfrequenz beeinflusst.

Um nun den Phasenkontrast im Intermittierenden Modus zu verstehen muss  $k_{ts}$  genauer betrachtet werden. Nach Gleichung (3.7) ist  $k_{ts}$  definiert als eine Kosinus-Transformation der Wechselwirkungskraft  $F_{ts}$ . Mit Hilfe der Bewegungsgleichung des Cantilevers,  $z(t) = a \cos(\nu t)$ , kann Gleichung (3.7) umformuliert werden. Es zeigt sich,

dass  $k_{ts}$  proportional zu der über eine Schwingungsdauer gemittelten Wechselwirkungskraft  $F_{ts}$  ist

$$\begin{aligned} k_{ts} &= \frac{a_1}{a} = -\frac{2}{aT} \int_0^T F_{ts}(t) \cos(\nu t) dt = -\frac{2}{a^2 T} \int_0^T F_{ts}(t) z(t) dt \\ &= -\frac{2}{a^2 T} \langle F_{ts}(t) \cdot z(t) \rangle. \end{aligned} \quad (3.10)$$

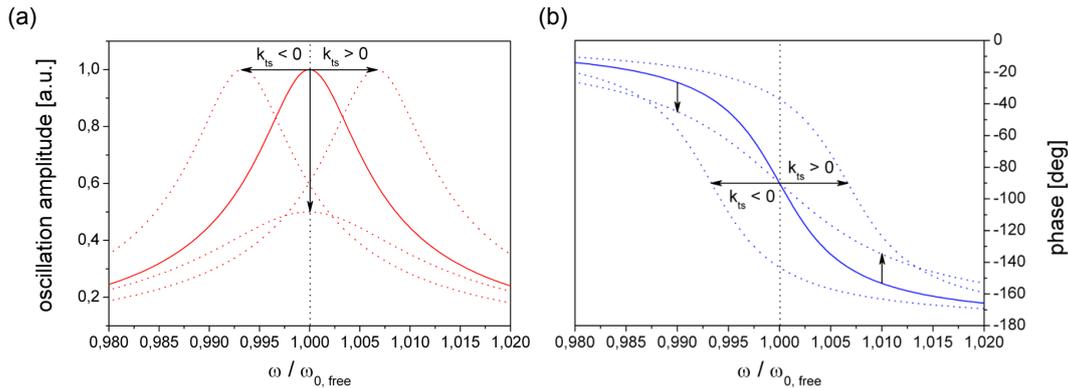
Tatsächlich ist die Spitze für den größten Teil des Schwingungszyklus so weit von der Oberfläche entfernt, dass keine Wechselwirkung mit der Probe stattfindet. Nur im unteren Umkehrpunkt der Spitze ( $\nu t = \pi$ ) ist  $F_{ts} \neq 0$  und  $z(t) < 0$ . Wirkt nun über die Schwingungsdauer gemittelt eine attraktive Wechselwirkungskraft (netto-attraktiv,  $\langle F_{ts}(t) \rangle < 0$ ), so ist  $\langle F_{ts}(t) \cdot z(t) \rangle$  positiv und nach Gleichung (3.10) ist  $k_{ts}$  negativ. Bei einer netto-repulsiven Kraft ( $\langle F_{ts}(t) \rangle > 0$ ) ist  $\langle F_{ts}(t) \cdot z(t) \rangle$  negativ und  $k_{ts}$  demnach positiv. Abbildung 3.3 zeigt den Wirkungsbereich netto-attraktiver und netto-repulsiver Kräfte für kleine Abstände von Spitze und Probe. Für die Abbildung eines



**Abbildung 3.3:** Verlauf von  $F_{ts}$  als Funktion des Abstandes zwischen Spitze und Probe. Die Pfeile markieren den Bereich, den die schwingende Spitze bei netto-attraktiver und netto-repulsiver Wechselwirkung überstreicht. Da die typischerweise verwendeten Amplituden einige zehn Nanometer betragen, ist lediglich die Umgebung des unteren Umkehrpunktes dargestellt.

teilkristallinen Polymers bedeutet das, dass auf einer kristallinen Lamelle  $k_{ts}$  größer ist als auf den amorphen Bereichen. Die kristallinen Bereiche besitzen einen größeren Modul als die amorphen, die Wechselwirkung ist dadurch repulsiver. Da der Cantilever für gewöhnlich bei fester Anregungsfrequenz  $\nu < \omega_0$  betrieben wird, kommt es auf den kristallinen Bereichen mit größerem  $k_{ts}$  nach Gleichung (3.9) zu einer größeren Verschiebung der Resonanzfrequenz. Die Resonanzkurve wird zu höheren Frequenzen verschoben als auf den amorphen Bereichen. Diese Verschiebung ist in Abbildung 3.4 dargestellt. Die daraus resultierende Amplitudenänderung wird durch den Regelkreis ausgeglichen, im Phasensignal ist der Materialkontrast jedoch zu erkennen. Für ein teilkristallines Polymer gilt somit: Die kristallinen Bereiche weisen einen höheren Phasenwert auf als die amorphen.

Bei der bisherigen Betrachtung wurde eine dissipative Wechselwirkung vernachlässigt. Eine Dämpfung  $\alpha_{ts}$  führt zur Abflachung der Resonanzkurven (Abbildung 3.4,



**Abbildung 3.4:** Verschiebung der Resonanzkurve für (a) die Amplitude und (b) die Phase durch  $k_{ts}$ . Ein positives  $k_{ts}$  verschiebt die Resonanzkurven zu größeren Werten, ein negatives  $k_{ts}$  zu kleineren. Die unbeschrifteten Pfeile zeigen den Einfluss einer Dämpfung  $\alpha_{ts}$  [46].

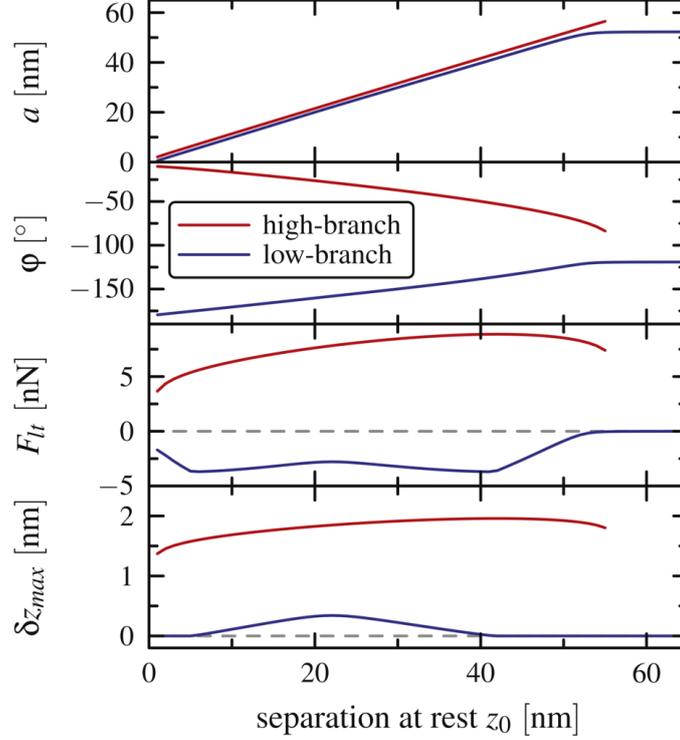
unbeschriftete Pfeile). An dieser Stelle soll betont werden, dass die dissipative Wechselwirkung essentiell für den Phasenkontrast ist. Eine rein konservative Wechselwirkung führt lediglich zu Höhenartefakten, aber zu keinem Phasenkontrast. Dafür ist stets sowohl eine dissipative als auch eine konservative Wechselwirkung nötig [89].

Im Folgenden soll gezeigt werden, dass der Cantilever mehrere stabile Schwingungszustände besitzt. Des weiteren ist es durch die Wahl der Messbedingungen möglich, stabil im netto-repulsiven Regime oder im netto-attraktiven Regime (Abbildung 3.3) zu scannen.

### 3.1.3 Netto-repulsives und netto-attraktives Regime des Intermittierenden Modus

Auf Grundlage der zuvor dargestellten harmonischen Näherung und dem generischem Modell für die Wechselwirkungskraft zwischen Spitze und Probe hat Henze [35, 46] einen Algorithmus entwickelt, um die verschiedenen stabilen Oszillationszustände des Cantilevers zu identifizieren. Dazu wurde die Lösung der Differentialgleichung (Gleichung (3.1)) in eine Nullstellenbestimmung umgewandelt und das Problem damit wesentlich vereinfacht. Mit Hilfe dieser Simulationen findet Henze drei stabile Schwingungszustände des Cantilevers. Die Existenz zweier Oszillationszustände, nämlich dem netto-attraktivem und netto-repulsivem, ist wohlbekannt [91]. Ein dritter, quasi-freier, wurde zum ersten Mal beobachtet. In diesem liegt kein direkter Kontakt mit der Probe vor, sondern nur eine sehr schwache langreichweitige attraktive Wechselwirkung mit der Probe. Mit den Simulationen konnten außerdem die experimentellen Bedingungen herausgefunden werden, unter denen eine stabile Messung im netto-attraktiven Zustand möglich ist und die für gewöhnlich auftretenden spontanen Übergänge in den netto-repulsiven Zustand vermieden werden können. Im Intermittierenden Modus wird üblicherweise der netto-repulsive Oszillationszustand genutzt. Die Standardmessbedingungen sind die Verwendung eines Cantilevers mit ca.  $42 \text{ N m}^{-1}$  Steifigkeit und der Wahl einer Anregungsfrequenz kleiner als die Resonanzfrequenz  $\nu < \omega_0$ . Um eine Mes-

sung stabil im netto-attraktiven Schwingungszustand durchzuführen, muss ein deutlich weicherer Cantilever sowie eine Anregungsfrequenz größer als die Resonanzfrequenz gewählt werden ( $k \approx 1 - 3 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\nu > \omega_0$ ).



**Abbildung 3.5:** Simulation der Amplituden- und Phasenabstandskurve [35]. Außerdem wird die Kraft  $F_{lt}$  im unteren Umkehrpunkt gezeigt sowie die Eindringtiefe  $\delta z_{max}$  der Spitze in die Probe. Rot dargestellt ist der netto-repulsive Schwingungszustand (high-branch), blau der netto-attraktive (low-branch). Als Parameter wurden  $E_t = 100 \text{ GPa}$ ,  $E_s = 1 \text{ GPa}$ ,  $\lambda_{s,t} = 0.3$  (Parameter des effektiven Modulus  $E^*$ , Gleichung (3.3)) sowie für den netto-attraktiven Zweig  $k = 1.2 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\nu > \omega_0$  und für den netto-repulsiven  $k = 42 \text{ N m}^{-1}$ ,  $\nu < \omega_0$  verwendet.

Der netto-attraktive und netto-repulsive Schwingungszustand sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Mit Simulationen wurden für beide Schwingungszustände die Amplituden- und Phasenabstandskurven bestimmt. Der netto-repulsive Zweig wird wegen der höheren Amplitude auch high-branch genannt, der netto-attraktive low-branch. Die beiden Zustände unterscheiden sich insbesondere in ihrem Phasenverhalten. Der netto-repulsive Zweig nimmt höhere Phasenwerte als bei einer freien Schwingung an, die bei Annäherung an die Probe noch weiter ansteigen. Der netto-attraktive Zweig dagegen zeigt bei Annäherung monoton fallende Phasenwerte. Die Phasenabstandskurve wird im Experiment genutzt um zwischen den beiden Regimen zu unterscheiden. Für beide Zweige wurde außerdem die Kraft  $F_{lt}$  im unteren Umkehrpunkt der Schwingung simuliert, die für den netto-repulsiven Zustand stets positiv und für den netto-attraktiven negativ ist. Auch das Eindringen der Spitze in die Probe unterscheidet sich stark. Während die Eindringtiefe im netto-repulsiven Modus 1.5-2 nm beträgt, so ist sie im

netto-attraktiven deutlich reduziert auf weniger als 0.5 nm. Aus den hier dargestellten Unterschieden ergeben sich verschiedene Einsatzbereiche für den netto-repulsiven und netto-attraktiven Zweig.

Im netto-repulsiven Regime finden durch den mechanischen Kontakt mit der Probe sowohl konservative als auch dissipative Wechselwirkungen statt. Somit kann im Phasenbild ein Materialkontrast dargestellt werden (Kapitel 3.1.2). Allerdings ist durch das Eindringen der Spitze in die Probe eine Trennung von Topographie und Materialeigenschaften nur schwer möglich. Beispielsweise dringt die Spitze bei der Abbildung eines teilkristallinen Polymers tiefer in die weicheren amorphen Bereiche ein als in die Kristallite. Die kristallinen Lamellen erscheinen damit im Höhenbild höher. Diese Artefakte sind bei der Beurteilung netto-repulsiv aufgenommener Bilder zu beachten. Das netto-attraktive Regime bietet auf Grund der geringen Eindringung eine größere Höhengsensitivität. Zum Beispiel können molekulare Lagen des Alkans Hexacontan abgebildet werden, durch die im netto-repulsiven Modus hindurchgetappt wird [61]. Die Phase liefert wegen der fehlenden repulsiven Wechselwirkung keinen Materialkontrast. Das Phasensignal ist hier auf Regelfehler zurückzuführen und die beiden Scanrichtungen trace und retrace sind entgegengesetzt [35]. Das geringere Eindringen in die Probe (Abbildung 3.5) ist bei netto-attraktiven Messungen von großem Vorteil, wenn bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes gemessen wird. Durch die reduzierte Wechselwirkung wird die Spitze weniger schnell von geschmolzenem Material verunreinigt. Dies erlaubt deutlich längere Messreihen mit weit besserer Bildqualität. In netto-attraktiven Messungen wird neben dem Höhenbild auch das Amplitudenbild ausgewertet, das sehr empfindlich auf Höhenänderungen reagiert. Kleine Änderungen in der Topographie sind daher gut sichtbar.

Obwohl die Existenz des netto-attraktiven Regimes bekannt ist, überwiegt doch die Bildgebung im netto-repulsiven Modus bei weitem. Zum einen kann das mit dem fehlenden Materialkontrast im Phasenbild bei netto-attraktiven Messungen erklärt werden. Zum anderen war es bisher problematisch, die Probenoberfläche stabil im netto-attraktiven Regime zu scannen, Sprünge in den netto-repulsiven Zweig ließen sich nur schwer vermeiden. Diese Übergänge sind stochastischer Natur und können durch Unebenheiten der Probenoberfläche ausgelöst werden [92]. Zur Vermeidung dieser Sprünge wurde der sogenannte Q-control (Quality control) entwickelt. Technisch wird Q-control durch einen weiteren Regelkreis umgesetzt, der es ermöglicht im netto-attraktiven Regime zu bleiben. Q-control-Messungen sind jedoch langsamer und durch den zusätzlichen technischen Aufbau aufwändiger. Daher wurde der netto-attraktive Zweig des Intermittierenden Modus bislang nur in wenigen Gruppen zur Bildgebung verwendet. Paulo und García [93] bilden Antikörper netto-attraktiv ab. Die Bildgebung im netto-repulsiven Regime führt zur irreversiblen Deformation der Moleküle, sodass die Morphologie nur im netto-attraktiven Modus sichtbar ist. Pignataro [94] verwendet Q-control zur attraktiven Abbildung von Filmen molekularer Dicke und Round und Miles [95] beobachten eine höhere Auflösung von DNA-Molekülen im attraktiven Regime.

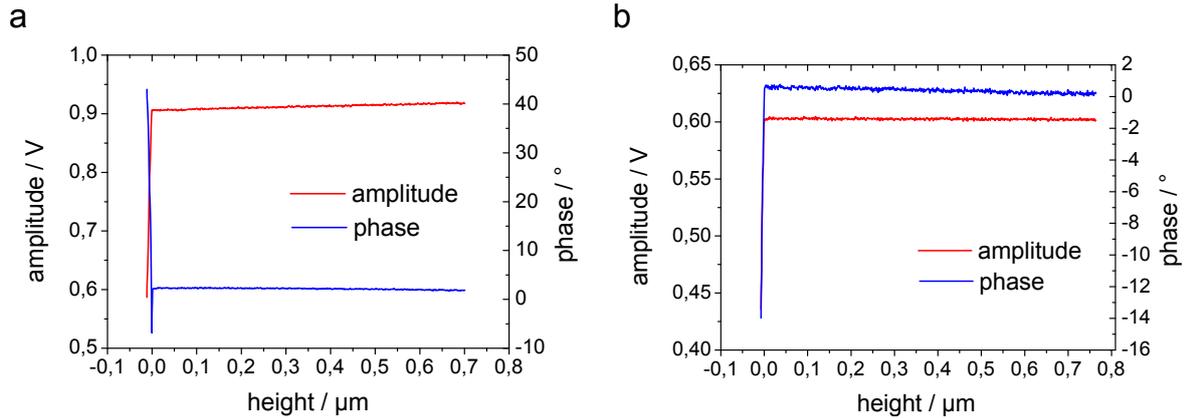
Trotz der besseren Bildqualität und der höheren Auflösung findet der attraktive Modus kaum Anwendung in der Praxis. Im Vergleich zur gesamten Anzahl an Pu-

blikationen im Intermittierenden Modus ist die Zahl der Veröffentlichungen im netto-attraktiven Modus verschwindend gering. Wird netto-attraktiv gemessen, dann entweder durch Verwendung von Q-control oder indem die Parameter der Messung so eingestellt wurden, dass spontane Übergänge in den netto-repulsiven Zustand möglichst vermieden werden. In der Regel wird eine geringere Amplitude gewählt, einige Autoren verwenden auch eine Anregungsfrequenz  $\nu > \omega_0$ . Doch selbst bei einer Anregungsfrequenz  $\nu > \omega_0$  sind spontane Übergänge möglich [86]. Mit den Simulationen von Henze [35, 46] konnte für weiche Cantilever eine Vergrößerung des Amplitudenbereichs nachgewiesen werden, in dem der attraktive Zweig kontinuierlich ist, das heißt keine Übergänge stattfinden. Die Verwendung weicher Cantilever ( $1\text{-}3\text{ N m}^{-1}$ ) hat die stabile netto-attraktive Bildgebung enorm erleichtert.

### 3.1.4 Experimentelle Details

Die AFM-Messungen wurden mit dem NanoWizard 1 und 4 (JPK Instruments, Berlin) im Intermittierenden Modus durchgeführt. Die Bildaufnahme erfolgte mit einer Auflösung von  $512 \times 512$  Pixeln und einer Linienrate von 1 Hz. Bei Raumtemperatur wurde im netto-repulsiven Regime gemessen. Dazu wurden die Cantilever NSG30 von NT-MDT (Moskau, Russland) mit  $\omega_0 = 320\text{ kHz}$  und  $k = 40\text{ N m}^{-1}$  verwendet. Eine Anregungsfrequenz kleiner als die Resonanzfrequenz ( $\nu \approx 0.9995 \omega_0$ ) wurde gewählt sowie eine freie Amplitude von ca. 60 nm. Das Verhältnis von Setpoint zu freier Amplitude betrug stets ca. 80%. Amplituden- und Phasenabstandskurven wurden vor Beginn der Messreihen aufgenommen, um die Qualität der Spitze für netto-repulsive Messungen zu überprüfen. Je größer die wechselwirkende Fläche der Spitze ist, desto ausgeprägter ist der attraktive Abfall in der Phase, eine sehr scharfe Spitze weist daher nur einen sehr kleinen attraktiven Bereich auf (vergleiche Abbildung 3.6a).

Für Messungen bei hohen Temperaturen wurde das netto-attraktive Regime genutzt. Dazu wurden die Cantilever NSG03 von NT-MDT mit  $\omega_0 = 90\text{ kHz}$  und  $k = 1.75\text{ N m}^{-1}$  sowie die Cantilever MPP-21100 von Bruker (Santa Barbara, USA) mit  $\omega_0 = 75\text{ kHz}$  und  $k = 3\text{ N m}^{-1}$  verwendet. Eine Anregungsfrequenz  $\nu > \omega_0$  wurde gewählt, im Bereich  $1.0005 \omega_0 \leq \nu \leq 1.001 \omega_0$ . Das Verhältnis von Setpoint zu freier Amplitude betrug ungefähr 30 nm/35 nm. Als Vorbereitung der netto-attraktiven Messungen wurde zunächst bei Raumtemperatur mit Hilfe von Phasenabstandskurven überprüft, ob bei der gewählten freien Amplitude ein kontinuierlicher netto-attraktiver Zweig vorhanden ist (Abbildung 3.6b). Andernfalls wurde die freie Amplitude reduziert oder eine größere Anregungsfrequenz  $\nu$  gewählt. Bei Raumtemperatur wurde ein Bild im netto-attraktiven Regime aufgenommen um bei den gewählten Messparametern Sprünge zwischen dem netto-attraktiven und netto-repulsiven Bereich auszuschließen. Zur Überprüfung eines netto-attraktiv aufgenommenen Bildes können zusätzlich die Phasenbilder der beiden Scanrichtungen verglichen werden, diese müssen gegensätzlich verlaufen (vergleiche Abbildung A.5). Für die temperaturabhängigen Messungen wurde der beheizbare Probenhalter JPK HTHS verwendet, bei dem keine separate Spitzenheizung vorhanden ist. Da die Probe von unten beheizt wird, ist ein Temperaturgradient in der Probe vorhanden, dabei hat das Substrat eine höhere Temperatur als der dün-



**Abbildung 3.6:** Amplituden- und Phasenabstandskurve eines weichen Cantilevers für (a) den netto-repulsiven Bereich ( $\nu < \omega_0$ ) und (b) den netto-attraktiven ( $\nu > \omega_0$ ). Im netto-attraktiven Regime ist bei Verringerung des Abstandes kein Anstieg in der Phase zu beobachten, während im netto-repulsiven die Phase nach einem kleinen attraktiven Bereich kontinuierlich ansteigt. Die Amplituden- und Phasenabstandskurven entsprechen den in Simulationen bestimmten (Abbildung 3.5). Der Höhenwert 0 wurde als der Punkt definiert, bei dem die Amplitude auf Grund der Wechselwirkung mit der Probe abzufallen beginnt. Die Phasenabstandskurven wurden vor Beginn der Messreihe überprüft um auszuschließen, dass ein Sprung in den netto-repulsiven Zweig auftritt (als bei Annäherung ansteigende Phase sichtbar).

ne Polymerfilm. Nach Erreichen der vorgegebenen Temperatur wurde mindestens fünf Minuten gewartet, bevor die Aufnahme eines Bildes gestartet wurde.

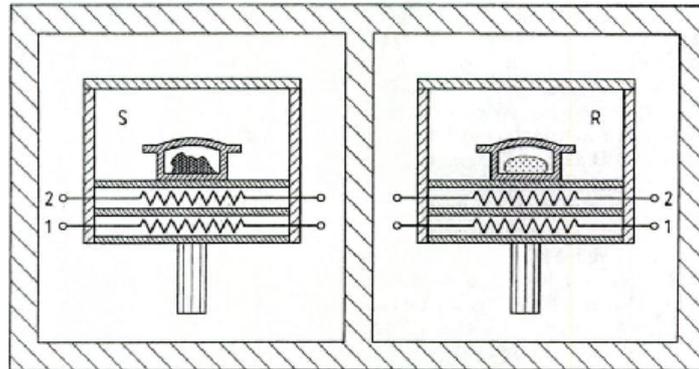
## 3.2 Dynamische Differenzkalorimetrie

Die dynamische Differenzkalorimetrie (engl. Differential Scanning Calorimetry, DSC) ist ein Verfahren zur Untersuchung der thermischen Eigenschaften. In dieser Arbeit wird die DSC genutzt um das Schmelzen und die Kristallisation von Polymerproben im Volumen zu untersuchen. Das hier verwendete UNIX DSC7 von Perkin Elmer (Waltham, USA) ist ein „power compensating“ DSC (Leistungsdifferenzkalorimeter). Der schematische Aufbau ist in Abbildung 3.7 dargestellt. Die zu untersuchende Probe (S) wird in ein Messpfännchen gefüllt, während ein leeres Pfännchen als Referenz (R) dient. Beide Pfännchen befinden sich in zwei thermisch isolierten Kammern, die separat so beheizt werden, dass die Temperatur in Probe ( $T_S$ ) und Referenz ( $T_R$ ) gleich ist. Bei Asymmetrien, zum Beispiel auf Grund von Phasenumwandlungen in der Probe, wird in den Messkammern eine unterschiedliche Leistung benötigt um die vorgegebene Bedingung  $T_S = T_R$  zu erfüllen. Diese Leistungsdifferenz  $\Delta P = P_S - P_R$  entspricht dem Wärmestrom  $\Phi$  durch die Probe. Der Wärmestrom ist definiert als

$$\Phi = \frac{\Delta Q}{\Delta t} = c_P \cdot m_S \cdot \beta, \quad (3.11)$$

wobei  $\Delta Q$  die zugeführte Wärme in der Zeit  $\Delta t$ ,  $m_S$  die Probenmasse und  $\beta = \frac{\Delta T}{\Delta t}$  die Heizrate ist. Oft wird die spezifische Wärmekapazität  $c_p$  gegen die Temperatur

aufgetragen. Mit der DSC kann somit die latente Wärme bei der Kristallisation und dem Schmelzprozess gemessen werden. [96,97]



**Abbildung 3.7:** Schematischer Aufbau eines Leistungsdifferenzkalorimeters [96]. Dabei ist S die Probenmesszelle, R die Referenzmesszelle, 1 ist ein Heizdraht und 2 ist ein Widerstandsthermometer.

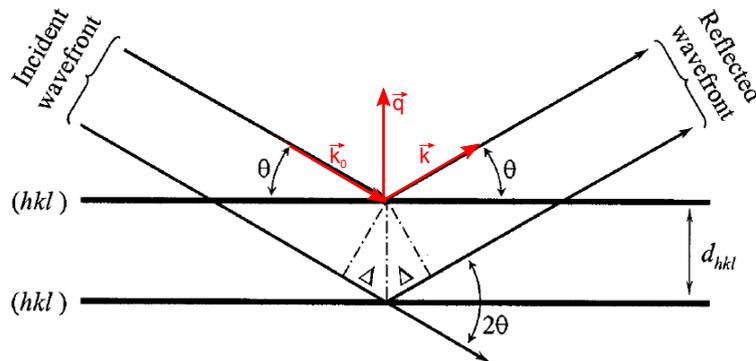
### 3.3 Röntgenweitwinkelstreuung

Zur Untersuchung der Kristallstruktur und der Orientierung der Kristallite wird Röntgenweitwinkelstreuung (engl. Wide Angle X-ray Scattering, WAXS) verwendet. Unter Streuung wird die Ablenkung elektromagnetischer Wellen an Streuzentren (zum Beispiel Atomen) verstanden. Abbildung 3.8 zeigt zwei unter dem Winkel  $\theta$  einfallende Wellenfronten, die an den Netzebenen eines Kristalls mit dem Abstand  $d_{hkl}$  gestreut werden. Der Wegunterschied zwischen den beiden Strahlen beträgt  $2\Delta = 2d_{hkl} \sin \theta$ . Konstruktive Interferenz tritt dann auf, wenn der Wegunterschied ein Vielfaches der Wellenlänge  $\lambda$  beträgt (Bragg-Bedingung)

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta. \quad (3.12)$$

Bei einem Streuexperiment wird der Winkel  $\theta$  variiert. Dabei wird genau dann eine maximale Intensität des gestreuten Lichts gemessen, wenn die Bragg-Gleichung (3.12) erfüllt ist. Über die Bragg-Gleichung ist es daher möglich mittels Röntgenstreuung die Gitterabstände in Kristallen zu bestimmen. Äquivalent zur Bragg-Bedingung ist die Laue-Bedingung. Deren Voraussetzung für konstruktive Interferenz ist, dass der Streuvektor, definiert als die Differenz zwischen gestreutem und einfallendem Wellenvektor  $\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ , gleich dem reziproken Gittervektor  $\vec{G}$  ist.

Für die WAXS-Messungen wurde das Diffraktometer Empyrean von PANalytical (Amelo, Niederlande) eingesetzt. Durch Verwendung unterschiedlicher Röntgenoptiken sind sowohl Pulvermessungen in Bragg-Brentano-Geometrie mit divergentem Röntgenstrahl als auch Streuung an geordneten Filmen mit parallelen Strahlen in  $\theta - 2\theta$ -Geometrie möglich. Die Röntgenröhre wird mit 40 kV und 40 mA betrieben und die charakteristische Strahlung von Kupfer mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  [99] genutzt. Das Diffraktometer ist mit dem Detektor „PIXcel<sup>3D</sup>“ ausgestattet, einem Halb-

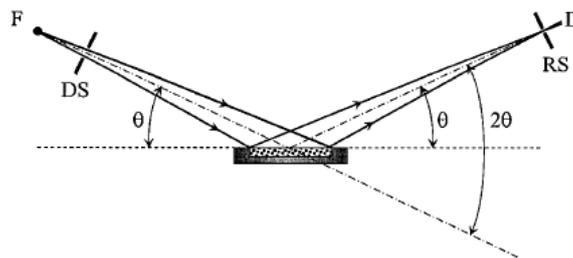


**Abbildung 3.8:** Schematische Skizze zur Veranschaulichung der Bragg-Bedingung [98]. Der unter dem Winkel  $\theta$  einfallende Strahl  $\vec{k}_0$  wird an einer mit den Miller-Indizes  $(hkl)$  bezeichneten Kristallebene gestreut.  $\vec{k}$  ist der Wellenvektor des gestreuten Strahls,  $\theta$  ist der Bragg-Winkel und  $2\Delta$  ist der Wegunterschied zwischen den beiden parallel verlaufenden Strahlen. In dieser  $\theta - 2\theta$ -Geometrie steht der Streuvektor  $\vec{q}$  senkrecht zur Oberfläche, sodass nach der Laue-Bedingung nur die Gitterebenen parallel zur Substratoberfläche detektiert werden.

leiterdetektor mit  $256 \times 256$  Pixel. Die in dieser Arbeit vorgestellten Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt, als Probenbühne wurde die Eulerwiege verwendet.

### 3.3.1 Bragg-Brentano-Geometrie

Für Pulverproben, das heißt Proben mit einer isotropen Richtungsverteilung der Kristallite, wird typischerweise die Bragg-Brentano-Geometrie verwendet. Dabei wird ein divergenter Strahl verwendet, der sich in dieser Geometrie selbst auf den Detektor fokussiert. Diese Selbstfokussierung ergibt sich zum einen aus der Geometrie des Aufbaus und zum anderen durch die Orientierung der Kristallite [98] und ist in Abbildung 3.9 dargestellt.



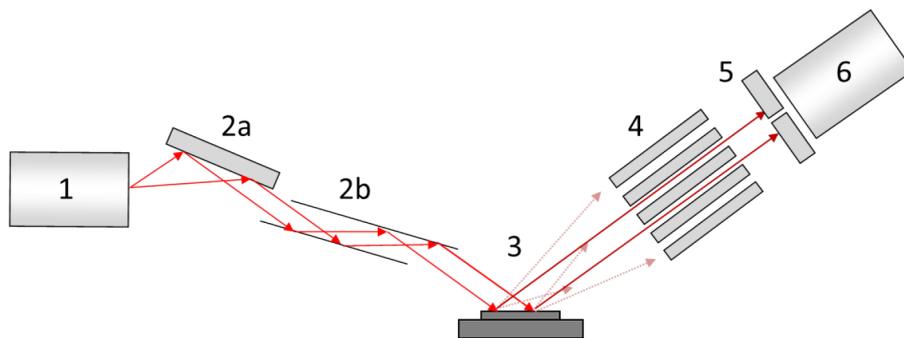
**Abbildung 3.9:** Schematische Skizze der Bragg-Brentano-Fokussierungsgeometrie [98]. F: Fokus der Röntgenquelle, DS: Divergenzschlitz, RS: Receiving-Schlitz, D: Detektor,  $\theta$ : Bragg-Winkel

Für Messungen in der Bragg-Brentano-Geometrie werden auf der Primärseite des Diffraktometers, das heißt zwischen Röntgenröhre und Probe, Soller-Schlitze, ein pro-

grammierbarer Divergenz-Schlitz und eine Maske eingebaut. Sekundärseitig, also zwischen Probe und Detektor, wurden ein programmierbarer Anti-Streu-Schlitz, Soller-Schlitze und ein Nickel-Filter verwendet. In dieser Geometrie wird der Detektor als positionssensitiver Detektor mit einer Schrittweite von  $0.0131^\circ$  betrieben.

### 3.3.2 $\theta - 2\theta$ -Geometrie

Geordnete Proben, wie zum Beispiel epitaktisch kristallisierte Proben, die keine isotrope Richtungsverteilung der Kristallite besitzen, können mit der sogenannten  $\theta - 2\theta$ -Geometrie untersucht werden. Bei diesem Aufbau wird ein paralleler Strahl verwendet, wie es in Abbildung 3.8 dargestellt ist. Aus der Laue-Bedingung ist sofort ersichtlich, dass bei Messungen in der  $\theta - 2\theta$ -Geometrie nur Kristallebenen zum Streusignal beitragen, die parallel zur Oberfläche liegen. Der Aufbau dieser Geometrie im Diffraktometer ist



**Abbildung 3.10:** Schematische Skizze des  $\theta - 2\theta$ -Aufbaus [62]. 1: Röntgenröhre, 2: Hybrid-Monochromator bestehend aus einem parabolischen Röntgenspiegel (2a) und einem Germanium-Kristall (2b), 3: Probe auf Probenbühne, 4: Paralleler Plattenkollimator, 5: Soller-Schlitze, 6: Detektor.

in Abbildung 3.10 gezeigt. Die aus der Röhre austretende divergente Röntgenstrahlung wird im Hybrid-Monochromator parallelisiert, auf der Sekundärseite reduzieren Soller-Schlitze und der Parallele Plattenkollimator die divergent gestreuten Strahlen. Der Detektor wird als Punktdetektor betrieben.

Zusätzlich zu den Messungen am Diffraktometer wurden an der Beamline ID10B am ESRF (European Synchrotron Radiation Facility) in Grenoble Streuexperimente an epitaktisch kristallisierten Filmen auf Graphit durchgeführt. Der Aufbau entspricht der  $\theta - 2\theta$ -Geometrie, wobei mit einem festen Einfallswinkel entsprechend der Peak-Position gearbeitet wurde. Der Liniendetektor wurde in horizontaler Richtung verfahren, um ein zweidimensionales Bild des reziproken Raums zu erhalten. Dieses 2D-Streubild erlaubt Rückschlüsse auf die Orientierung der Kristallite.

## 3.4 Materialien und Dünnfilmherstellung

### 3.4.1 Verwendete Materialien

Als Polymerproben wurden Polyethylen (PE) und Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (PCL) verwendet. Die Polyethylen-Probe (Strukturformel in Abbildung 3.11(a)) stammt von Polymer Source (Dorval, Kanada) und wurde durch Hydrierung von (1, 4)-Polybutadien hergestellt. Daher sind Ethylseitenketten vorhanden, welche die Kristallinität und Schmelztemperatur begrenzen. Das Molekulargewicht ist mit  $M_n = 33 \text{ kg mol}^{-1}$  angegeben, die Polydispersität beträgt  $M_w/M_n = 1.04$ . Das verwendete Poly( $\epsilon$ -caprolacton) (Strukturformel in Abbildung 3.11(b)) wurde in der Gruppe von Professor Binder (Makromolekulare Chemie, Uni Halle) synthetisiert [100], mit einem Molekulargewicht  $M_n = 23 \text{ kg mol}^{-1}$  und einer Polydispersität von  $M_w/M_n = 1.8$ . Als Substrate dienen Graphit und Silizium-Wafer. Bei den Graphitsubstraten handelt es sich um Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) des Typs ZYB erworben bei NT-MDT (Moskau, Russland). Die Abmessungen der Graphitproben betragen  $10 \text{ mm} \times 10 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$  bzw.  $7 \text{ mm} \times 7 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ . Ein Graphitkristall setzt sich aus einzelnen Graphenlagen zusammen, wobei der Abstand zwischen zwei Graphenschichten  $0.335 \text{ nm}$  beträgt [53]. Als Siliziumsubstrate wurden Wafer der Firma Siebert Wafer (Aachen, Deutschland) mit einer natürlichen Oxidschicht eingesetzt.

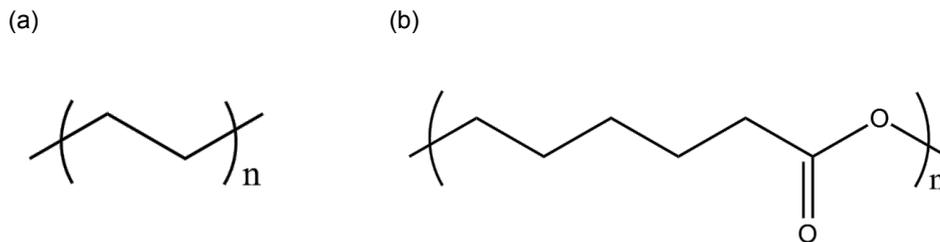
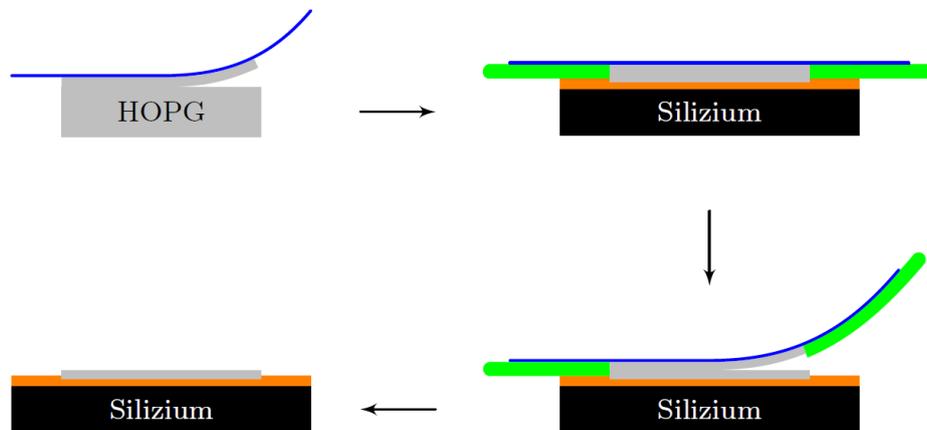


Abbildung 3.11: Strukturformeln von (a) Polyethylen und (b) Polycaprolacton.

### 3.4.2 Präparation dünner Filme

Die Herstellung von Graphit-Substraten ist in Abbildung 3.12 dargestellt. Um aus einem Graphitblock mehrere Proben herzustellen, werden dünne Graphitschichten mit einem Klebestreifen abgezogen und diese mit einem 2-Komponenten-Epoxidharzkleber auf Siliziumstücke geklebt. Ein auf die Größe der Graphitprobe ausgeschnittenes Fenster aus Teflonfolie wird zwischen Klebestreifen und 2-Komponentenkleber platziert, damit der Klebestreifen nach Ende der Trockenzeit problemlos abgezogen werden kann. Nach Abziehen des Klebestreifens befindet sich jeweils eine dünne Schicht Graphit auf dem Substrat und auf dem Klebestreifen. Die Verwendung der Teflonfenster ist essentiell für die Präparation großflächiger Graphitsubstrate. Detailliert ist die Probenpräparation in [46] beschrieben. Zur Reinigung der Silizium-Substrate wurden diese für ca. 30 Minuten mit konzentrierter Schwefelsäure bedeckt. Anschließend werden die Substrate mit destilliertem Wasser gespült und mit einem  $\text{CO}_2$ -Strahl aus dem

SnowJet mechanisch gereinigt. Die frisch abgezogenen Graphitsubstrate und die gereinigten Siliziumstücke werden sofort zur Filmdeposition verwendet, um eine erneute Verunreinigung der Oberflächen zu vermeiden. Die dünnen Polymerfilme wurden durch Rotationsbeschichtung (Spincoating) hergestellt.



**Abbildung 3.12:** Präparation von Graphitsubstraten [46]. Zunächst wird mittels Klebestreifen (blau) Graphit (grau) abgelöst. Im nächsten Schritt wird das Graphit mit Epoxidkleber (orangefarben) auf einem Siliziumsubstrat (schwarz) aufgeklebt. Die Teflonfolie (grün) sorgt für eine einfaches Abziehen des Klebestreifens, wobei eine saubere, da gerade erste gespaltene, Graphitoberfläche entsteht. Auf diese Graphitoberfläche kann direkt gespincoated werden.

Nur bei hohen Temperaturen ist PE in Decahydronaphthalin löslich. Daher wurde die PE-Lösung sowie das Zubehör für den Spincoating-Prozess auf ca. 105 °C erhitzt. Etwa 75  $\mu\text{L}$  Lösung wurden auf dem Substrat deponiert und bei 2000 Umdrehungen / Minute 60 s lang gespincoated. Konzentrationen von 0.03 wt% wurden zur Präparation ultradünner PE-Filme verwendet, sowie 0.5 wt% und 2 wt% für Filmdicken von 25 nm und 160 nm. Um verbleibendes Lösungsmittel aus den Filmen zu entfernen und die Polymere aus der Schmelze zu kristallisieren, erfolgte anschließend die thermische Behandlung der gespincoateten Filme im Vakuumofen. Die Proben wurden für 3 Stunden bei 85 °C getrocknet und für 30 Minuten bei 150 °C aufgeschmolzen und langsam abgekühlt. PCL ist bei Raumtemperatur in Toluol löslich. Die Rotationsbeschichtung erfolgte daher bei Raumtemperatur mit ca. 75  $\mu\text{L}$  Lösung auf dem Substrat und einer Umdrehungszahl von 2000  $\text{min}^{-1}$  für 60 s. Die Filme wurden im Vakuumofen für 30 Minuten auf 85 °C erhitzt und langsam abgekühlt. Für Filmdicken unter 15 nm wurden Konzentrationen von 0.1-0.2 wt% verwendet, sowie 0.5 wt% und 3 wt% für 15 nm bzw. 127 nm Filmdicke.

Die Filmdicke wurde anhand der auf Silizium präparierten Filme bestimmt. Es wurden X-Ray Reflectivity (XRR)-Messungen am PANalytical Empyrean durchgeführt und die Abstände der Kiessig-Oszillationen ausgewertet [62, 101]. Alternativ wurde die Filmdicke mittels AFM-Messungen bestimmt. Dabei wurde die Tiefe eines Kratzers im Polymerfilm vermessen, wobei das Siliziumsubstrat durch das Skalpell nicht beschädigt wird [46]. Beide Methoden zeigen gut übereinstimmende Ergebnisse [62].



# Kapitel 4

## Grenzflächeninduzierte Kristallisation durch Prefreezing

In dieser Arbeit wurden zwei Polymere auf dem Substrat Graphit untersucht: ein verzweigtes Polyethylen (PE) und ein Polycaprolacton (PCL). Beide Polymere bilden Kristallstrukturen mit Abmessungen ähnlich der Graphit (0001)-Oberfläche aus, sodass eine epitaktische Beziehung vorliegt. Die teilkristalline Struktur ist daher in dünnen PE- und PCL-Filmen auf Graphit vergleichbar. Ein deutlicher Unterschied der untersuchten Polymere liegt in der Wechselwirkung mit dem Graphitsubstrat im geschmolzenen Zustand. Während Polyethylen ein unpolares Polymer ist, besitzt die Estergruppe im PCL ein Dipolmoment. In der Schmelze entnetzt PCL daher vom Graphit, die PE-Flüssigkeit benetzt das Substrat.

Obwohl beide Polymere das gleiche generelle Phänomen (Prefreezing) zeigen, sind unterschiedliche Beobachtungen bezüglich der Kristallisation auf Graphit möglich, wie im Folgenden gezeigt werden soll. Kapitel 4.1 beinhaltet die bereits veröffentlichten Ergebnisse von PE auf Graphit [102], PCL auf Graphit wird in Kapitel 4.2 vorgestellt. Anschließend werden die Ergebnisse und offene Fragen diskutiert (Kapitel 4.3).

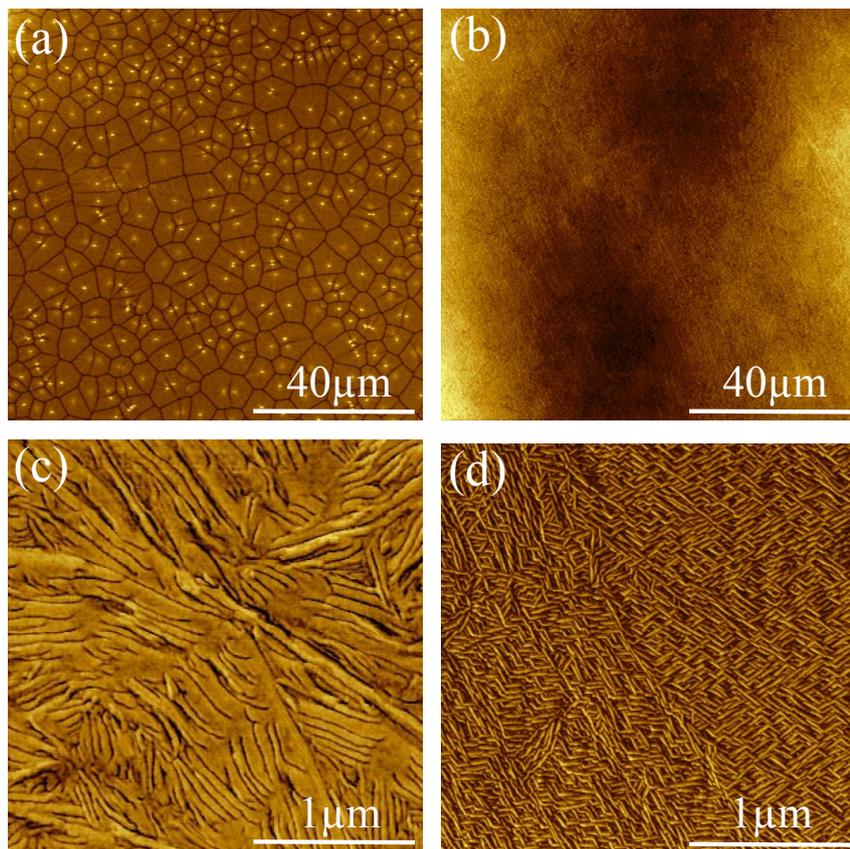
### 4.1 Oberflächeninduzierte Kristallisation von PE auf Graphit

Bei PE auf Graphit handelt es sich um ein gut untersuchtes System: Zum einen ist die epitaktische Kristallisation von PE auf Graphit bekannt [58], zum anderen wurde die Grenzfläche PE-Graphit von Tracz et al. studiert [30–33], indem die Graphitunterlage abgelöst und die freiliegenden PE-Lamellen mit dem AFM abgebildet wurden. Es wurden unüblich dicke Lamellen gefunden, was auf eine Kristallisation bei geringerer Unterkühlung als im Volumen hindeutet [31]. Darüber hinaus zeigen temperaturabhängige AFM-Experimente an PE und langkettigen Alkanen auf Graphit [34, 103] eine Stabilisierung der PE-Kristalle bis zu Temperaturen deutlich oberhalb des Schmelzpunktes. Jedoch wurde der Prozess der Kristallisation von PE auf Graphit bisher nicht in-situ untersucht und ein Zusammenhang zur Keimbildung nicht diskutiert. Dies soll

die vorliegende Arbeit leisten. Dazu wird zunächst die teilkristalline Struktur dünner PE-Filme auf Graphit im Vergleich zu Silizium analysiert.

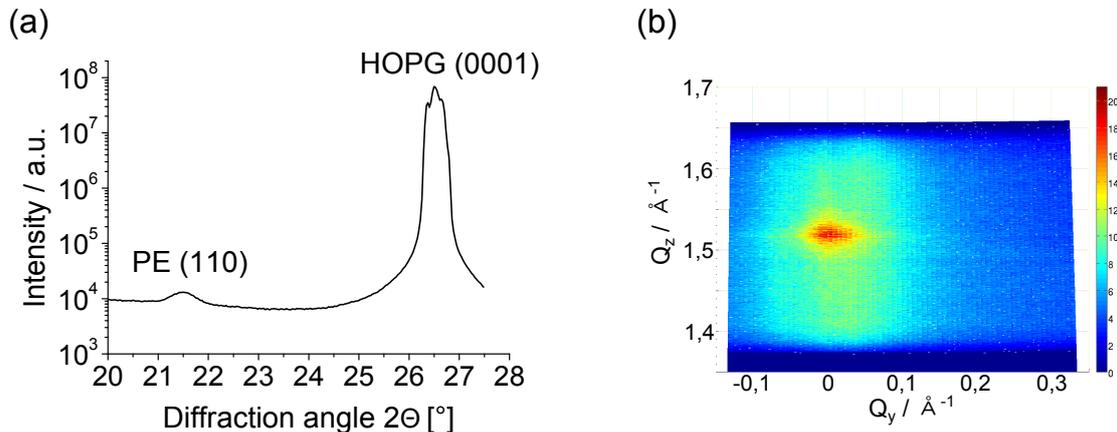
#### 4.1.1 Epitaktische Kristallisation von PE auf Graphit

Der Einfluss eines epitaktischen Substrats auf die schmelzkristallisierte Struktur wird in Abbildung 4.1 gezeigt. Der epitaktischen Struktur auf Graphit gegenübergestellt sind Filme auf Silizium, dessen Oxidoberfläche amorph ist. Das großskalige AFM-Höhenbild auf Silizium (Abbildung 4.1(a)) zeigt viele Sphärolithe, die zu erwartende teilkristalline Überstruktur bei Kristallisation aus der Schmelze. Auf Graphit (Abbildung 4.1(b)) dagegen wird keine sphärolithische Struktur beobachtet. Die AFM-Phasenbilder dünnerer Filme (Filmdicke 25 nm) verdeutlichen die unterschiedliche Lamellenorientierung auf den Substraten. Auf Silizium (Abbildung 4.1(c)) haben die Lamellen eine terrassenartige Anordnung, auf Graphit (Abbildung 4.1(d)) wachsen die Lamellen parallel zur Substratnormalen. Die Ausrichtung dieser edge-on Lamellen folgt den drei Vorzugsrichtungen der Graphit (0001)-Oberfläche.



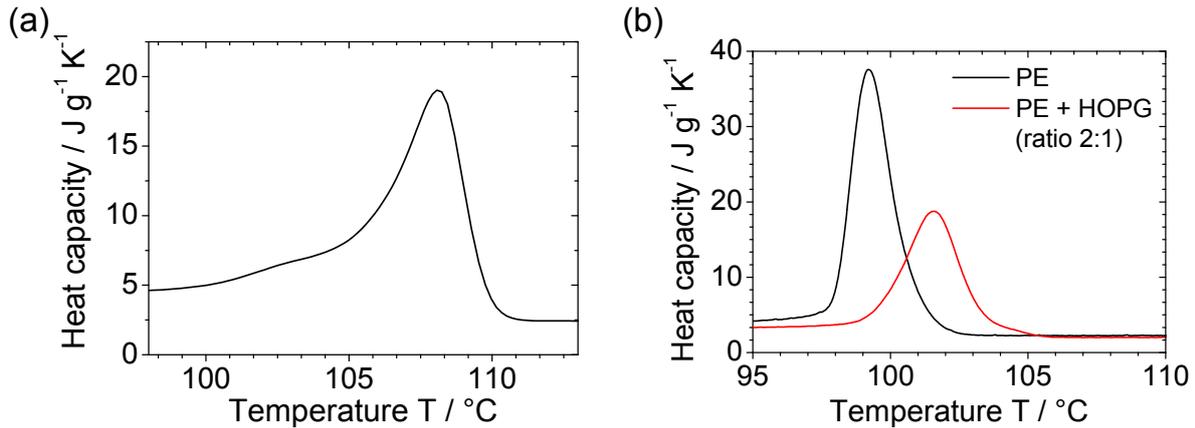
**Abbildung 4.1:** Morphologie dünner schmelzkristallisierter PE-Filme auf Silizium und Graphit [46]. 100 µm große AFM-Höhenbilder von 160 nm dünnen PE-Filmen auf (a) Silizium (Farbskala von 0 bis 100 nm) und (b) Graphit (Farbskala von 0 bis 250 nm). Kleinere AFM-Phasenbilder von 25 nm dünnen PE-Filmen auf Silizium (c) und auf Graphit (d).

Die epitaktische Kristallisation auf Graphit wird weiterhin durch WAXS-Ergebnisse (Abbildung 4.2) bestätigt. Zum einen wird in der  $\theta - 2\theta$ -Messung ausschließlich der (110)-Reflex von Polyethylen beobachtet, die zweidimensionale Abbildung des reziproken Raums zeigt zudem die scharfe Orientierungsverteilung dieses Reflexes. Die (110)-Ebenen wachsen demnach parallel zur Graphitoberfläche, in Übereinstimmung mit der Literatur [58, 60].



**Abbildung 4.2:** Röntgenweitwinkelstreuung an einem schmelzkristallisierten PE-Film mit 60 nm Dicke auf Graphit. (a)  $\theta - 2\theta$ -Messung: Der (110)-Reflex der PE-Einheitszelle sowie der (0001)-Reflex des Graphitsubstrats sind vorhanden. Der in einer PE-Pulverprobe bei  $\theta \approx 24^\circ$  zu beobachtende (200)-Reflex wird auf Grund der epitaktischen Kristallisation nicht beobachtet. Die (110)-Ebenen der PE-Einheitszelle wachsen parallel zur Graphitoberfläche. (b) 2D-Abbildung des reziproken Raumes um den (110)-PE-Reflex, gemessen an der Beamline ID10B am ESRF, Grenoble. Die scharfe Orientierungsverteilung des Reflexes bestätigt die epitaktische Kristallisation.

Der nukleierende Effekt von Graphit auf PE wurde mittels DSC nachgewiesen (Abbildung 4.3(b)), jedoch kann aus Abbildung 4.1 geschlossen werden, dass Graphit nicht nur die Keimbildungsrate erhöht, was man in einer größeren Anzahl an Sphärolithen erkennen würde. Stattdessen legt die Homogenität der dünnen Filme (Abbildung 4.1(b) und (d)) einen anderen Mechanismus nahe: während des Kühlens aus der Schmelze findet Prefreezing statt. Das heißt schon oberhalb der Schmelztemperatur bildet sich auf der Graphitoberfläche eine dünne kristalline Schicht. Von dieser Schicht startet beim weiteren Kühlen die Kristallisation und führt zu der in dünnen PE-Filmen auf Graphit beobachteten hochgeordneten, homogenen Struktur.



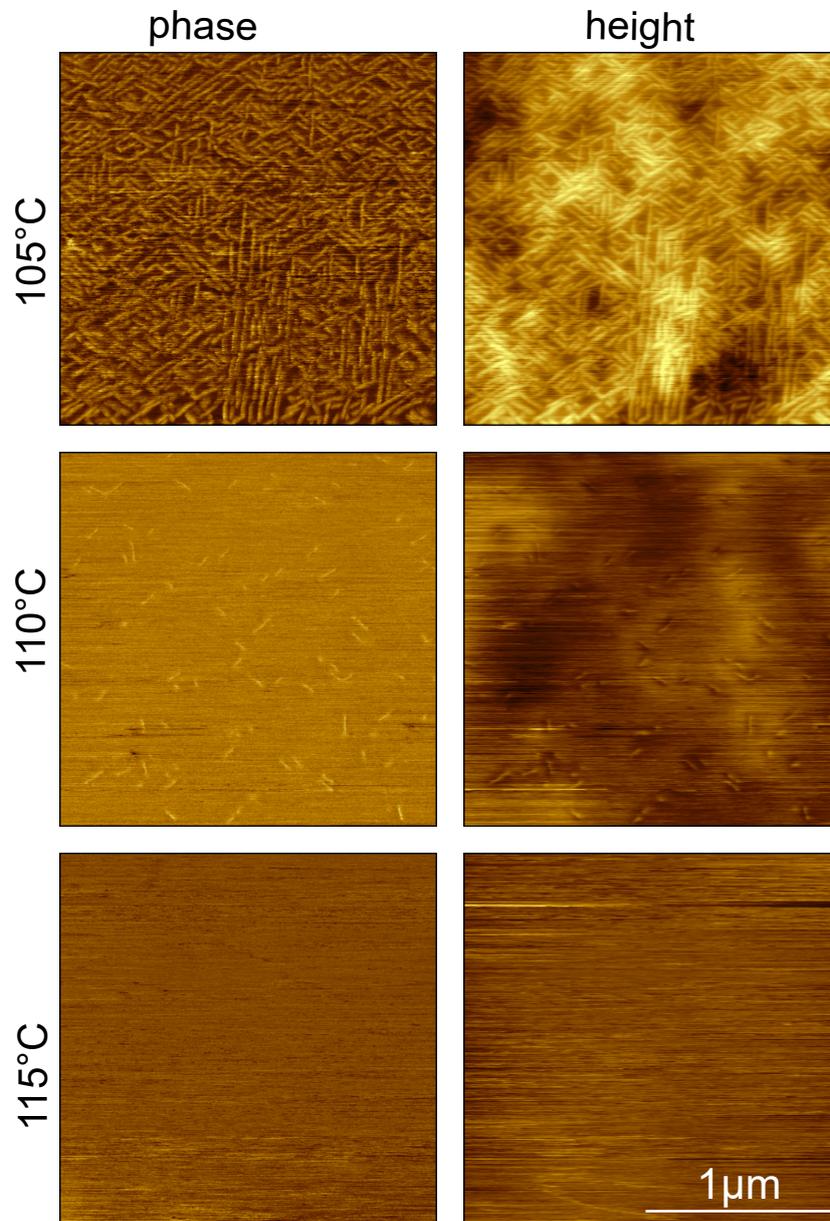
**Abbildung 4.3:** DSC-Messung an PE und einer PE-Probe, der Graphitpulver hinzugefügt wurde [46]. (a) DSC-Heizmessung an PE mit einer Heizrate von  $0.5 \text{ K min}^{-1}$ , die Schmelztemperatur ist  $T_m \approx 108 \text{ °C}$ . (b) DSC-Kühlmessung an PE und PE mit Graphit, Kühlrate  $0.5 \text{ K min}^{-1}$ . Der nukleierende Effekt von Graphit ist an der höheren Kristallisationstemperatur zu erkennen.

#### 4.1.2 In-situ Beobachtung von Prefreezing

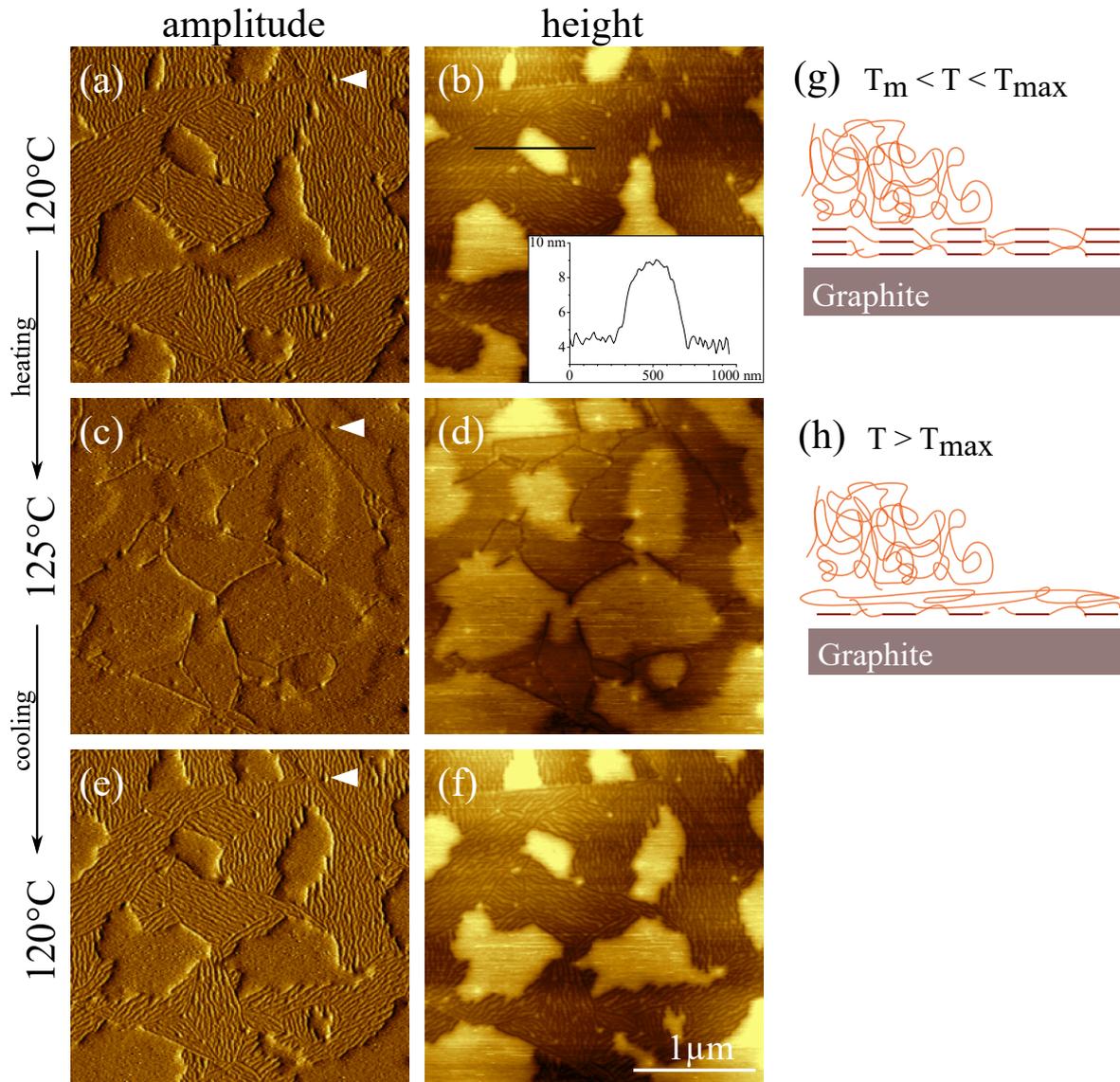
Die im DSC beobachtete Volumenschmelztemperatur von ca.  $108 \text{ °C}$  (Abbildung 4.3(a)) kann mit AFM-Heizmessungen an Filmen mit einigen zehn Nanometer Dicke bestätigt werden (Abbildung 4.4).

Zum Nachweis von Prefreezing werden ultradünne PE-Filme auf Graphit mit nur wenigen Nanometer Dicke hergestellt und im AFM das Schmelzen und die Kristallisation beobachtet (Abbildung 4.5). Das in Abbildung 4.5(a) und (b) gezeigte Amplituden- und zugehörige Höhenbild wurde bei  $120 \text{ °C}$ , deutlich oberhalb des Volumenschmelzpunktes aufgenommen. Eine dünne kristalline Schicht ist sichtbar, deren lamellare Struktur in Domänen unterteilt ist. Die Orientierungen der Lamellen in den einzelnen Domänen sind um  $120^\circ$  entsprechend der Graphitsymmetrie gegeneinander gedreht. Auf dieser kristallinen Schicht befinden sich flache geschmolzene Tropfen von nur wenigen Nanometern Höhe (vergleiche eingefügtes Profil in Abbildung 4.5(b)), der Kontaktwinkel der Tropfen mit der Prefreezing-Schicht beträgt  $2\text{--}5^\circ$ . Dieses Entnetzen einer Flüssigkeit vom eigenen adsorbierten Film ist in der Literatur unter den Begriffen autophobes Entnetzen, partial dewetting oder pseudo dewetting bekannt [104–106]. Dieses Phänomen entropischer Ursache wurde vor allem für Polymerbürsten untersucht [107–110]. Folgende, in Abbildung 4.5(g) schematisch dargestellte, Benetzungssituation liegt vor: Direkt auf dem Graphit befindet sich ein kristalliner PE-Film, der das Substrat vollständig benetzt. Diese kristalline Schicht wird partiell von geschmolzenem Polymer benetzt.

Eine Lamellenverdickung in der graphitnahen PE-Schicht im Vergleich zu dickeren Filmen wurde nicht beobachtet [61] und kann als Ursache für die erhöhte Schmelztemperatur ausgeschlossen werden. Die Stabilisierung der kristallinen Schicht oberhalb des Schmelzpunktes ist daher auf die Wechselwirkung mit dem Graphitsubstrat zurückzuführen. Im Folgenden wird die oberhalb von  $T_m$  beobachtete Schicht als Prefreezing-Schicht bezeichnet. Bei  $125 \text{ °C}$  ist in Abbildung 4.5(c) und (d) die lamellare Struktur



**Abbildung 4.4:** Schmelzen eines 60 nm dicken PE-Films auf Graphit [61]. Netto-repulsive AFM-Messungen beim Heizen, bei 110 °C ist der Großteil der Lamellen geschmolzen. Farbskala der Höhenbilder: 0 bis 25 nm bei 110 °C, 0 bis 18 nm bei 110 °C und 0 bis 12 nm bei 115 °C.

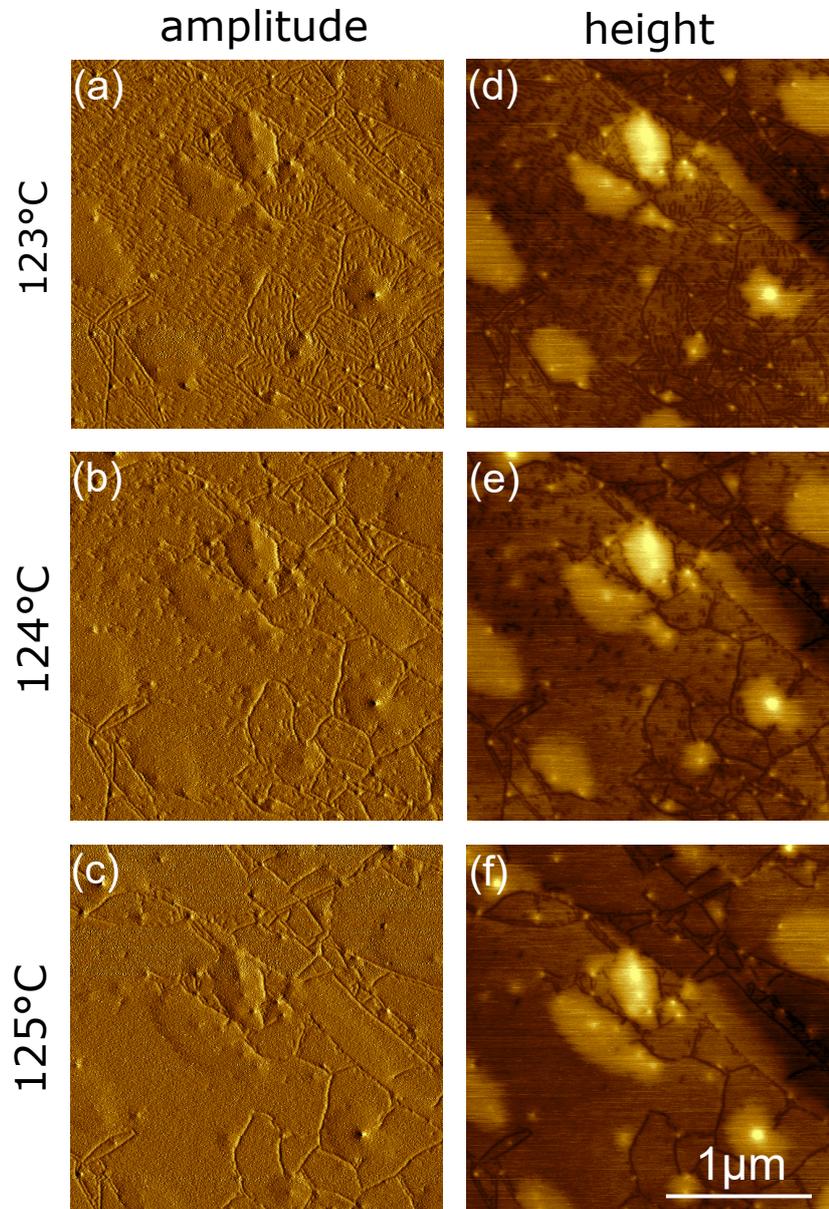


**Abbildung 4.5:** Netto-attraktive AFM-Messungen, die das Schmelzen und Kristallisieren der ultra-dünnen PE-Filme zeigen. Die Bilder (a, b, c, d) wurden während des Heizens aufgenommen, (e, f) während des anschließenden Kühlens. (g, h) Schematische Zeichnungen der in (a-d) beobachteten Strukturen. Die Bilder (a, b, e, f, g) bei  $T = 120^\circ\text{C}$  zeigen eine teilkristalline Schicht, die teilweise mit geschmolzenen Tropfen bedeckt ist. (c, d, h) Bei  $T = 125^\circ\text{C}$  ist die Grenzflächenschicht nicht mehr zu erkennen. (a, c, e) Amplitudenbilder, (b, d, f) Höhenbilder (Farbskala 0-8.5 nm). Das in (b) eingefügte Profil zeigt den mittels der schwarzen Linie markierten Höhenverlauf über den geschmolzenen Tropfen mit einer Höhe von etwa 5 nm. Alle AFM-Bilder zeigen denselben Bereich der Probenoberfläche, wie anhand der mit weißen Dreiecken markierten charakteristischen Merkmale deutlich wird.

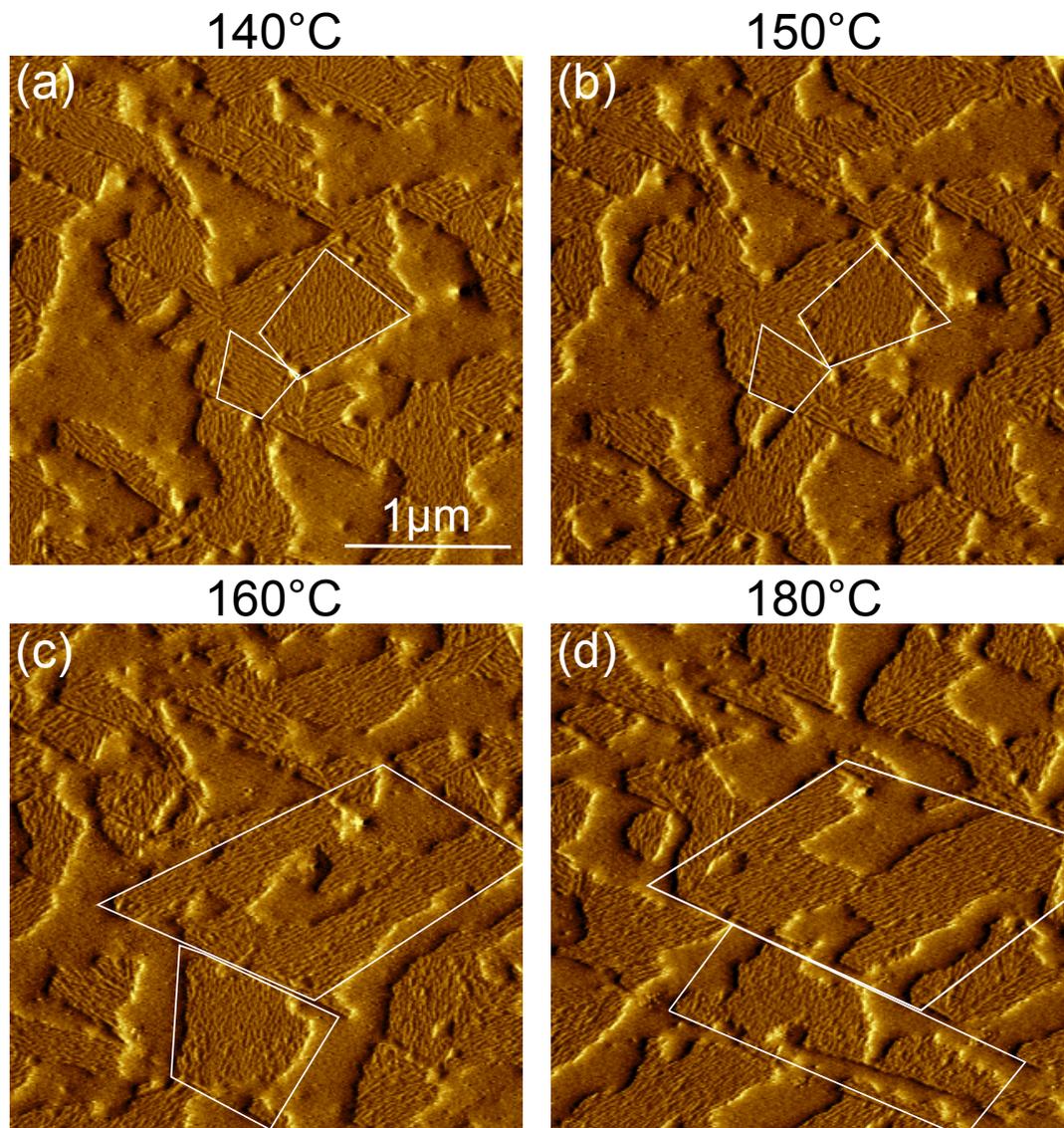
in der dünnen Schicht nicht mehr zu erkennen. Eine genaue Messung der Temperatur  $T_{max}$ , bei der die teilkristallinen Lamellen der Prefreezing-Schicht schmelzen, ist in Abbildung 4.6 zu sehen ( $T_{max} = 124^\circ\text{C}$ ). Abbildung 4.5(h) verdeutlicht die bei  $125^\circ\text{C}$  beobachtete Morphologie (vergleiche AFM-Bilder in Abbildung 4.5(c), (d) bzw. in Abbildung 4.6(c), (f)). Die adsorbierte Schicht ist nun größtenteils geschmolzen, sie benetzt die Graphitoberfläche weiterhin vollständig. Geschmolzene Tropfen benetzen die adsorbierte Schicht partiell.

Es sind mehrere Indizien vorhanden, dass die adsorbierte Schicht bei  $125^\circ\text{C}$  nicht komplett geschmolzen ist, sondern wie in Abbildung 4.5(h) gezeichnet zumindest eine kristalline PE-Monolage auf dem Graphit vorliegt. Wird die Probe wieder auf  $120^\circ\text{C}$  abgekühlt, bilden sich exakt die gleichen lamellaren Domänen wieder aus. Ist noch eine dünne Kristallschicht vorhanden, so kann diese als Vorlage für das Lamellenwachstum dienen und führt zur gleichen Struktur wie beim Aufheizen (Abbildung 4.5(a), (b)). Lediglich die Form der geschmolzenen Tropfen hat sich leicht verändert. Im Höhenbild bei  $125^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.5(d)) sind die Domänengrenzen außerdem noch als schwarze Linien zu erkennen (Tiefe ca. 1 nm), daher ist davon auszugehen, dass auch oberhalb von  $T_{max}$  eine gewisse Ordnung in der Grenzflächenschicht erhalten bleibt. Die Messreihe in Abbildung 4.7 beweist, dass eine gewisse Ordnung in der Prefreezing-Schicht bis zu deutlich höheren Temperaturen als  $T_{max} = 124^\circ\text{C}$  vorhanden ist. Die Amplitudenbilder wurden bei  $120^\circ\text{C}$  aufgenommen, nachdem die Probe zuvor auf eine höhere Temperatur erhitzt wurde. Eine Änderung der Domänenstruktur ist zu beobachten, wenn auf Temperaturen oberhalb von  $150^\circ\text{C}$  erhitzt wird. Auffällig ist vor allem eine Zunahme der Domänengröße. Der Erhalt einer Ordnung bei solch hohen Temperaturen stimmt mit Molekularen Dynamik-Simulationen von Harmandaris et al. [111] überein, in denen eine Adsorption von PE auf Graphit selbst weit oberhalb des Schmelzpunktes beobachtet wird. Auch das von Magonov et al. [34] beobachtete Schmelzen von PE-Einkristallen auf Graphit bei über  $160^\circ\text{C}$  unterstützt diese These.

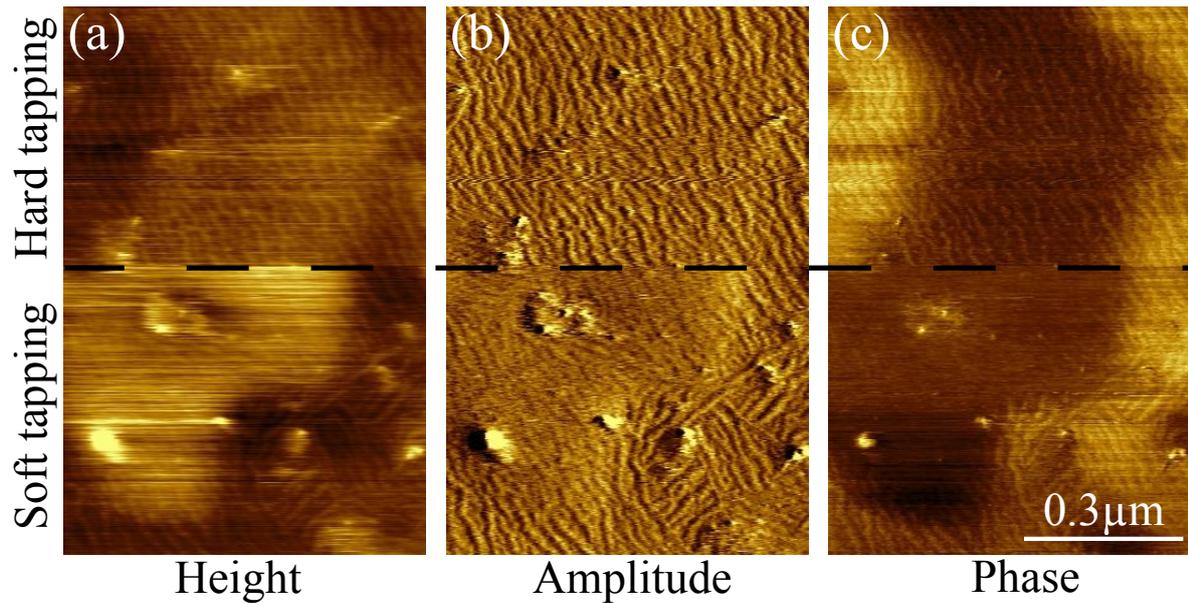
Um die Prefreezing-Schicht auch unter dem geschmolzenen Tropfen abzubilden, wurden netto-repulsive AFM-Messungen durchgeführt (Abbildung 4.8), bei denen durch die Wahl des Setpoints die Eindringtiefe der Spitze in die Probe beeinflusst wird. Dabei kann der Setpoint tief genug gewählt werden, um durch den geschmolzenen Tropfen durchzutappen und die darunter verborgene Prefreezing-Schicht abzubilden. Der untere Bereich der Abbildung 4.8 wurde mit einem hohen Setpoint aufgenommen und wird als soft tapping bezeichnet. Der Tropfen kann in allen Kanälen abgebildet werden, im Höhenbild als erhöhter Bereich, im Amplitudenbild als strukturloser und im Phasenbild als Bereich mit niedrigem Phasenwert, d.h. als weicher Bereich. Die unter dem Tropfen liegende Prefreezing-Schicht kann im hard tapping (oberer Bildbereich) abgebildet werden. Durch Reduktion des Setpoints um 20% ist in Höhe und Amplitude schlagartig kein Tropfen mehr zu erkennen: die Höhe ist flach und der weitere Verlauf des Tropfens ist nur zu erahnen. Das Amplitudenbild ist vollständig mit Lamellen bedeckt und in der Phase ist der Tropfen weiterhin als dunkler, also weicher, Bereich zu identifizieren.



**Abbildung 4.6:** Netto-attraktive AFM-Heiz-Messungen an ultradünnen PE-Filmen auf Graphit zeigen das Schmelzen der Prefreezing-Schicht bei  $T_{max} = 124^\circ\text{C}$  (Höhenskala: 1.1 - 10.3 nm).



**Abbildung 4.7:** Wiederherstellung von Domänen in der Prefreezing-Schicht. Netto-attraktiv gemessene AFM-Amplitudenbilder eines ultradünnen PE-Films auf Graphit, nach vorhergehender thermischer Behandlung. Die gezeigten Bilder wurden alle bei  $T = 120^\circ\text{C}$  aufgenommen, nachdem die Probe zuvor auf eine höhere, im Bild angegebene Temperatur, erhitzt wurde. In den Bildern (a) und (b) sind die Domänen unverändert, wird jedoch auf eine Temperatur oberhalb von  $150^\circ\text{C}$  erhitzt, ändern sich sowohl Größe als auch Orientierung der Domänen (vgl. (c) und (d)). Als Beispiel sind zwei Domänen in den Bildern weiß umrahmt.



**Abbildung 4.8:** Nachweis der geordneten Prefreezing-Schicht unterhalb der geschmolzenen Tropfen, netto-repulsive AFM-Messung an einem ultradünnen PE-Film auf Graphit bei  $T = 115\text{ °C}$ . Während der Messung wurde der Setpoint geändert, unterhalb der gestrichelten Linie war der Setpoint vergleichsweise hoch („soft tapping“), oberhalb ist der Setpoint tiefer („hard tapping“). Die Farbskala im Höhenbild (a) ist 0 bis 4 nm.

### 4.1.3 Temperaturabhängige Dicke der Prefreezing-Schicht

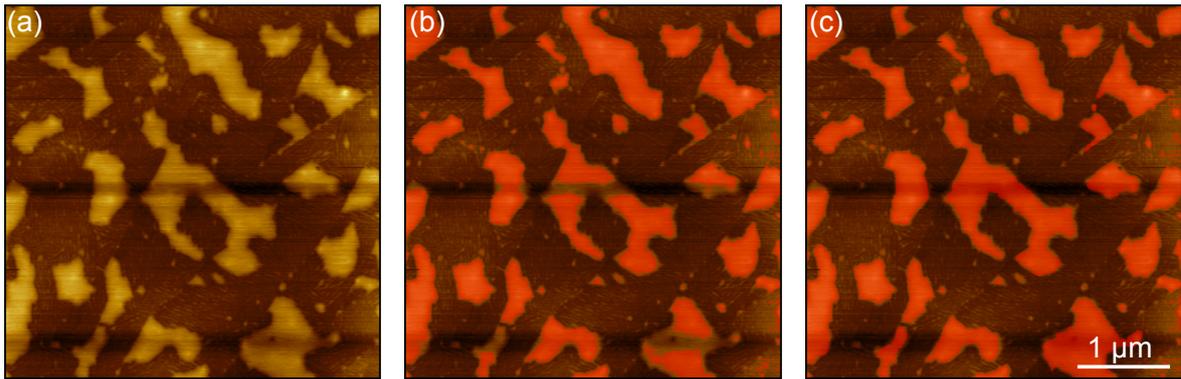
#### Bestimmung des Tropfenvolumens

Eine direkte Messung der Prefreezing-Schichtdicke in Abhängigkeit der Temperatur ist nicht möglich, da die Graphitoberfläche vollständig von der kristallinen Schicht bedeckt ist. Stattdessen kann aus der Änderung des geschmolzenen Volumens auf die Dicke der Prefreezing-Schicht geschlossen werden. Die Bestimmung des Tropfenvolumens erfolgte mit der Software Gwyddion aus den Höhenbildern. Dazu wurden die Pixel zunächst automatisch über einen Schwellwert vom Untergrund separiert (Abbildung 4.9(b)). Alle Pixel mit einem Höhenwert größer oder gleich dem Schwellwert werden den Tropfen zugeordnet, wobei der Schwellwert ungefähr der mittleren Höhe der Prefreezing-Schicht entspricht. Zur Korrektur von Bildartefakten und der Rauigkeit vom Graphitsubstrat ist eine manuelle Nachbearbeitung der Maske nötig (Abbildung 4.9(c)). Um strukturlose, geschmolzene Bereiche der Probe von teilkristallinen Lamellen zu trennen werden daher Höhen- und Amplitudenbild verglichen.

Die Berechnung des Tropfenvolumens erfolgt über die Gleichung

$$V = \sum_{i,j} (h(i,j) - h_0(i,j)) \Delta A. \quad (4.1)$$

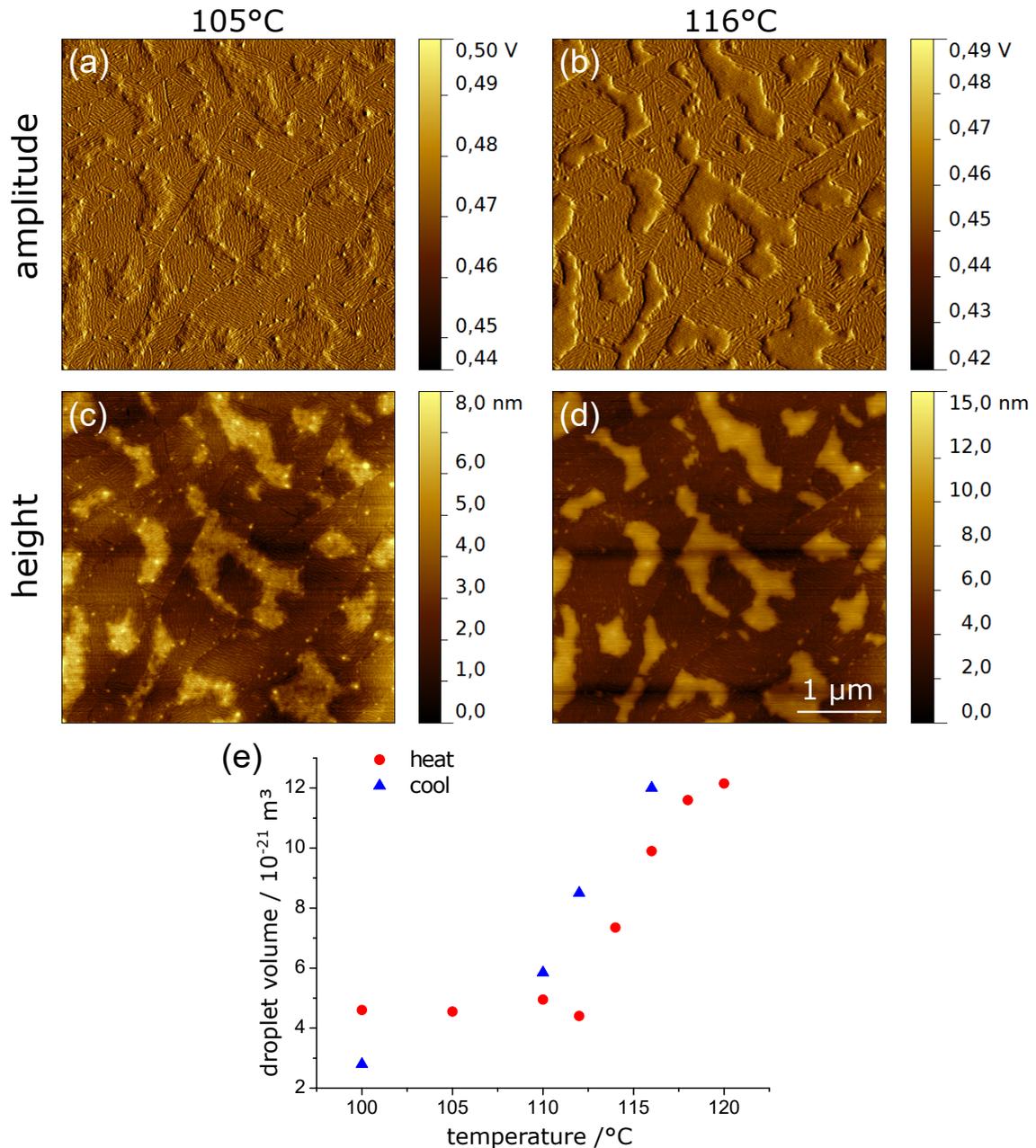
Dabei ist  $h(i,j)$  der Höhenwert und  $\Delta A$  die Fläche eines Pixels an der Position  $(i,j)$ .  $h_0(i,j)$  ist die Höhe des interpolierten Hintergrundes, berechnet mittels Laplace-Interpolation [112] der Tropfenumgebung. Dabei wird eine lokal flache Oberfläche sowie



**Abbildung 4.9:** Netto-attraktives Höhenbild bei 120 °C. (a) Höhenbild nach Leveling. (b) Zur Bestimmung des Tropfenvolumens werden die Tropfen zunächst über einen Schwellwert von der Prefreezing-Schicht abgetrennt. Anschließend erfolgt eine manuelle Bearbeitung (c). Farbskala von 0-15 nm.

eine konstante Dicke der Prefreezing-Schicht angenommen. Diese Annahmen sind gerechtfertigt, wie Abbildung 4.8 zeigt.

Abbildung 4.10 enthält die netto-attraktiven AFM-Bilder eines ultradünnen PE-Films auf Graphit, aus deren Höhenbildern das Tropfenvolumen bestimmt wurde. Das Amplitudenbild bei 105 °C (Abbildung 4.10(a)) ist vollständig von teilkristallinen Lamellen bedeckt, da das Bild unterhalb der Schmelztemperatur aufgenommen wurde. Trotzdem sind im zugehörigen Höhenbild (Abbildung 4.10(c)) Tropfen sichtbar. Diese sind durch autophobes Entnetzen während der Probenpräparation entstanden und beim Abkühlen kristallisiert. Wird die Probe auf 116 °C erhitzt (Abbildung 4.10(b), (d)) sind die Tropfen geschmolzen und im Amplitudenbild strukturlos. Die Tropfen sind nun auch höher, wie ein Vergleich der Höhenbilder-Farbskala bei 105 °C und 116 °C zeigt. Das Tropfenvolumen wurde in den AFM-Höhenbildern wie in Gleichung (4.1) beschrieben ermittelt, dabei wurden Messungen beim Heizen und Kühlen zwischen 100 °C und 120 °C ausgewertet. Das Ergebnis ist in Abbildung 4.10(e) dargestellt. Während des Heizens bleibt das Tropfenvolumen zunächst konstant, da die Tropfen kristallin sind. Erst der Anstieg im Volumen ab ca. 112 °C spiegelt das Schmelzen und Entnetzen wider. Die beim anschließenden Kühlen ermittelten Daten zeigen zwar eine leichte Hysterese, wie es für einen Phasenübergang erster Ordnung zu erwarten ist, vor allem zeigen sie jedoch die Reversibilität. Im Folgenden werden die Heizdaten ausgewertet. Diese sind verlässlicher, da im Laufe der Messungen die Bildqualität auf Grund von Spitzenkontamination abnimmt.



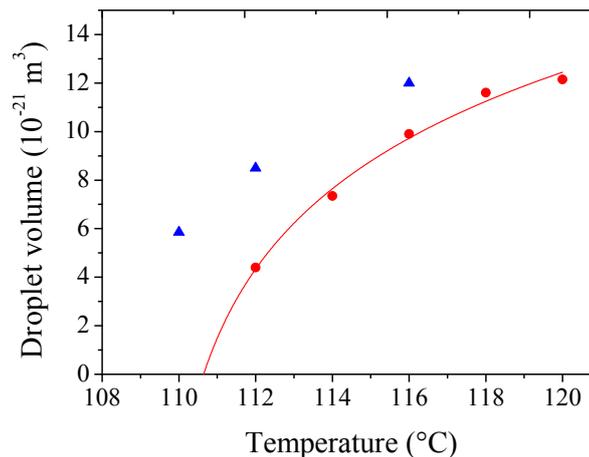
**Abbildung 4.10:** Bestimmung des Tropfenvolumens. Netto-attraktive AFM-Bilder eines ultradünnen PE-Films auf Graphit bei 105 °C ( $T < T_m$ ) in (a) und (c) zeigen flache kristalline Inseln, die während der Probenpräparation entstanden sind. Beim Heizen bilden sich an diesen Positionen geschmolzene Tropfen ((b) und (d), 116 °C  $> T_m$ ). Das Tropfenvolumen für die gesamte Messreihe wird in (e) gezeigt. Der Temperaturbereich mit konstantem Tropfenvolumen entspricht dem kristallinen Zustand. Bei Temperaturen oberhalb  $T_m$  werden die kristallinen Inseln zu geschmolzenen Tropfen, deren äußere Form sich dabei nur geringfügig ändert. Jetzt kommt es zu einem Anstieg im Tropfenvolumen, da die Prefreezing-Schicht nach und nach abschmilzt und das geschmolzene PE in die Tropfen entnetzt.

### Beschreibung mittels phänomenologischer Theorie

Die in Kapitel 2.2.3 dargestellte phänomenologische Theorie zur Beschreibung von Prefreezing sagt eine temperaturabhängige Gleichgewichtsdicke  $l_{eq}(T)$  voraus (Gleichung (2.16)). Da die Prefreezing-Schichtdicke  $l_{eq}(T)$  nicht direkt gemessen werden kann, soll die theoretische Vorhersage auf das messbare geschmolzene Volumen übertragen werden. Dieses ergibt sich aus der Differenz der ursprünglichen, endlichen Filmdicke  $L$  zu  $l_{eq}(T)$ , die Größe der AFM-Bilder gibt die betrachtete Fläche  $A$  vor. Damit berechnet sich das geschmolzene Volumen  $V_{melt}$  zu

$$\begin{aligned} V_{melt}(T) &= A[L - l_{eq}(T)] = A \cdot l_0 \left[ \ln \left( \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T_{min}} \right) - \ln \left( \frac{\Delta T_{max}}{\Delta T} \right) \right] \\ &= A \cdot l_0 \ln \left( \frac{\Delta T}{\Delta T_{min}} \right), \end{aligned} \quad (4.2)$$

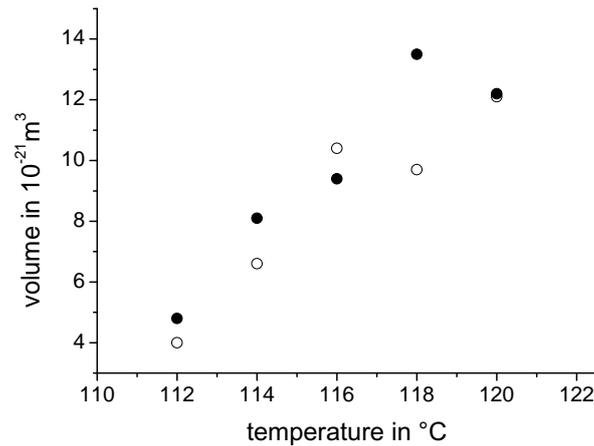
wobei  $\Delta T_{min}$  aus der geringen Filmdicke resultiert und der damit nötigen minimalen Überhitzung, da die Stabilisierung durch die Wechselwirkung mit dem Graphit bis zur Filmoberfläche reicht. Ein Fit an die Heizdaten (Abbildung 4.11) zeigt, dass Gleichung (4.2) das experimentell beobachtete Verhalten gut beschreibt. Die Anpassung ergibt  $l_0 = 0.36$  nm,  $T_m = 109.5$  °C und  $\Delta T_{min} = 1.2$  K.  $T_m$  stimmt gut mit den DSC-Messungen (Abbildung 4.3(a)) sowie Messungen im dicken Film überein (Abbildung 4.4).  $\Delta T_{min}$  entspricht ebenfalls den Beobachtungen, in Abbildung 4.10(e) setzt der Anstieg des Tropfenvolumens und damit das Schmelzen bei ca. 112 °C ein. Der Parameter  $l_0$  ist von der Größenordnung eines intermolekularen Abstandes, da die Wechselwirkung auf molekularer Ebene stattfindet.



**Abbildung 4.11:** Geschmolzenes Tropfenvolumen auf der Prefreezing-Schicht als Funktion der Temperatur (rote Punkte - heizen, blaue Dreiecke - kühlen). Fit entsprechend Gleichung (4.2) (rote Linie).

### Fehlerbetrachtung

Die hier vorgestellte Auswertung des geschmolzenen Volumens zum Rückschluss auf die Dicke der Prefreezing-Schicht ist fehlerbehaftet, hier soll eine Abschätzung des Fehlers erfolgen. Der entscheidende Schritt der Auswertung ist die in Abbildung 4.9 gezeigte Zuordnung von Bildbereichen zum Tropfen mittels manueller Nachbearbeitung der Maske. Dieser Schritt wurde zweimal durchgeführt, wobei Abweichungen von bis zu 30% vom Mittelwert beobachtet wurden (Abbildung 4.12). Für die Auswertung (Abbildung 4.11) wurden die Mittelwerte verwendet.



**Abbildung 4.12:** Zweimalige Bestimmung des geschmolzenes Tropfenvolumens. Die AFM-Höhenbilder beim Heizen wurden, wie in Abbildung 4.9 gezeigt, mit individuell gesetztem Schwellwert und manueller Nachbearbeitung der Maske zweimal ausgewertet.

Mit einem systematischen Fehler ist die Fläche  $A$  in Gleichung (4.2) behaftet. Wird, wie hier, die Fläche des ausgewerteten AFM-Bildes als  $A$  angenommen, so ist durch die Rauigkeit von Substrat und PE-Film ein ungleichmäßiges Schmelzen zu erwarten. Außerdem entspricht die Fläche des AFM-Bildes nicht zwangsläufig der Fläche, aus der die Tropfen ihr geschmolzenes Material beziehen. Dieser Fehler ist durchaus auf 20-30% zu schätzen, was sich, da aus dem Fit entsprechend Gleichung (4.2) das Produkt  $A \cdot l_0$  bestimmt wird, direkt auf  $l_0$  überträgt. Trotz dieses Fehlers lässt sich schlussfolgern, dass der Wert von  $l_0$  im molekularen Bereich liegt. Die ebenfalls über Gleichung (4.2) ermittelten Parameter  $T_m$  und  $\Delta T_{min}$  stimmen mit den in direkten Messungen bestimmten Werten gut überein.

## 4.2 Oberflächeninduzierte Kristallisation von PCL auf Graphit

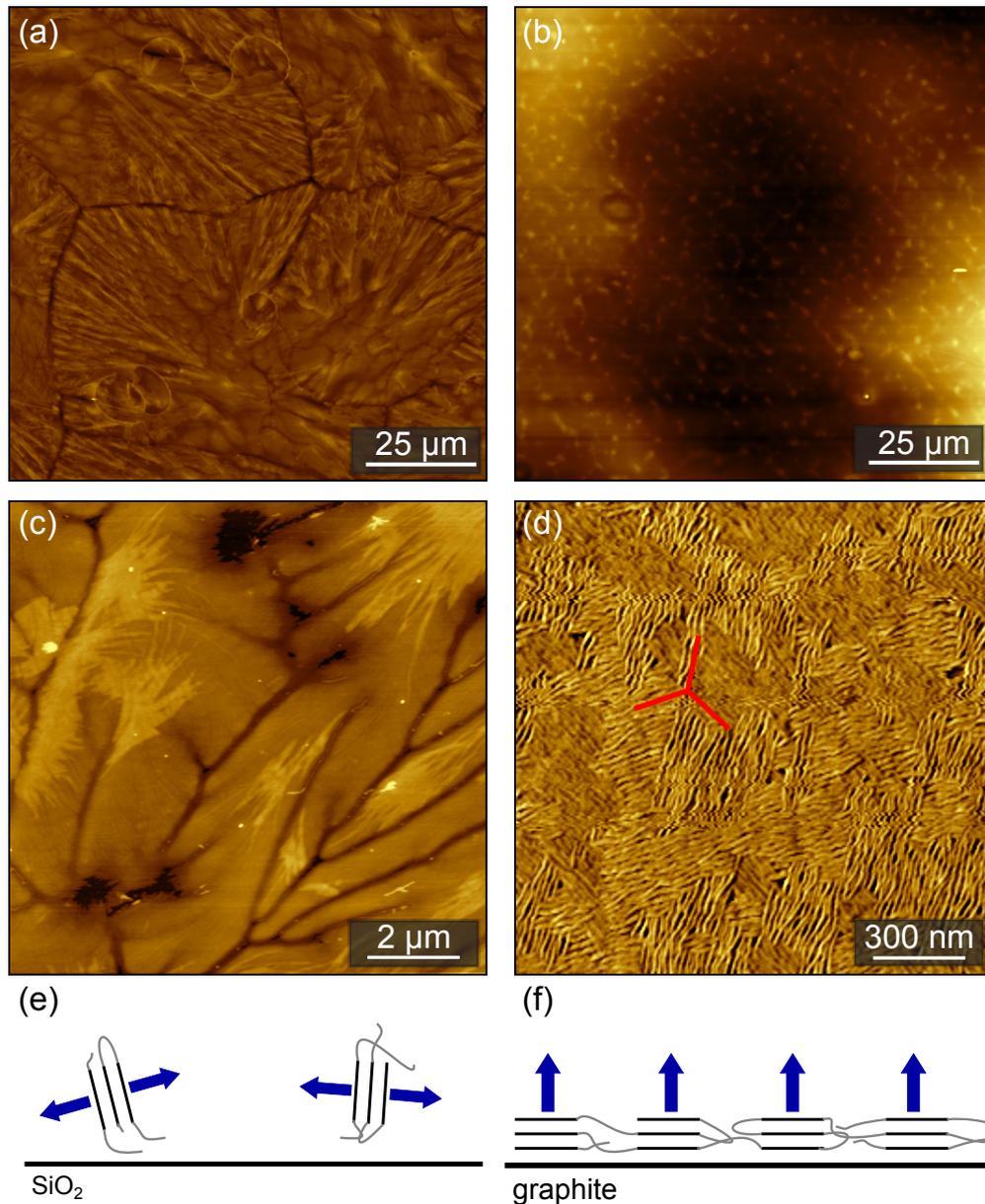
In diesem Kapitel wird die Kristallisation von Polycaprolacton auf Graphit vorgestellt. Die Struktur dünner PCL-Filme auf Graphit- und Silizium-Substraten wurde im Rahmen einer Bachelor-Arbeit untersucht [62], wobei auch Prefreezing von PCL auf Graphit beobachtet wurde. Da die PCL-Schmelze im Gegensatz zur PE-Schmelze in ultradünnen Filmen vom Graphit entnetzt, ist es in diesem System möglich die Dicke der Prefreezing-Schicht direkt zu messen und die Ordnung des Phasenübergangs zu bestimmen.

Dünne PCL-Filme auf Graphit können außerdem als Modellsysteme für die anwendungsrelevanten Komposite aus PCL und graphitischen Füllstoffen betrachtet werden. Graphitische Materialien wie Graphenoxid, reduziertes Graphenoxid, Graphennanoröhrchen oder Graphitflocken werden PCL als Nukleierungsmittel und zur Verstärkung der mechanischen Eigenschaften beigemischt [36, 37, 39, 113]. Diese Komposite werden darüber hinaus für die Anwendung im medizinischen Bereich diskutiert [114–117]. Zwar ist die nukleierende und verstärkende Wirkung der graphitischen Füller auf PCL nachgewiesen, und auch die epitaktische Kristallisation von PCL auf Graphit ist bekannt [49, 57], eine Untersuchung der zugrunde liegenden Wechselwirkung zwischen Polymer und Substrat hat jedoch noch nicht stattgefunden. In diesem Kapitel soll gezeigt werden, dass Graphit die Kristallisation von PCL durch Prefreezing initiiert. Die Vorgehensweise ist analog zu dem in Kapitel 4.1 vorgestellten System PE auf Graphit.

### 4.2.1 Epitaktische Kristallisation von PCL auf Graphit

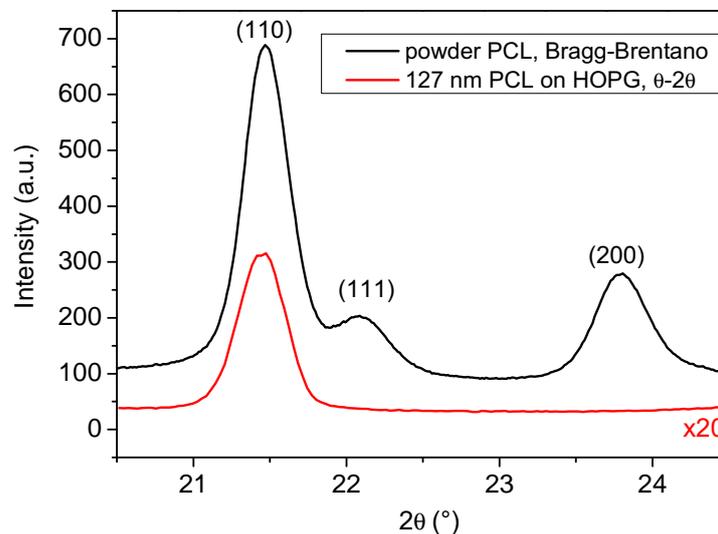
PCL kristallisiert wie PE epitaktisch auf Graphit. Abbildung 4.13 zeigt analog zu Abbildung 4.1 dünne schmelzkristallisierte PCL-Filme auf der neutralen, amorphen Siliziumdioxidoberfläche und dem epitaktischen Substrat Graphit. Die 100  $\mu\text{m}$  großen AFM-Höhenbilder von PCL-Filmen mit 80 nm Dicke zeigen auf (a) Silizium Sphärolithe, während sich auf (b) Graphit keine Sphärolithe gebildet haben. PCL-Filme mit nur 15 nm Dicke weisen auf den beiden Substraten völlig verschiedene Lamellenorientierungen auf. Die Filmdicke von 15 nm entspricht in etwa der Langperiode der PCL-Probe [118]. Auf Silizium (Abbildung 4.13(c)) ist eine flach auf dem Substrat aufliegende Lage Lamellen zu erkennen, diese flat-on Lamellen sind die typischerweise in ultradünnen Filmen gefundene Morphologie (Kapitel 2.1.1). Im Vergleich zu PE (Abbildung 4.1(c)) ist die flat-on Orientierung der PCL-Lamellen auf Silizium stärker ausgeprägt. Die Orientierung der Lamelle auf dem Substrat wird vor allem durch die anisotropen Grenzflächenenergien einer Lamelle bestimmt [44, 45]. Im Gegensatz zur Orientierung auf Silizium wachsen die PCL-Lamellen senkrecht zum Graphit-Substrat auf, die laterale Ausrichtung der Lamellen folgt dabei den Symmetrierichtungen des Graphits.

Das gerichtete Wachstum der PCL-Lamellen auf Graphit kann durch Röntgenweitwinkelstreuung bestätigt werden. Die Messung an einem dünnen Film in  $\theta - 2\theta$ -Geometrie weist nur den (110)-Reflex auf, der im Pulver vorhandene (200)-Reflex



**Abbildung 4.13:** Morphologie dünner schmelzkristallisierter PCL-Filme auf Silizium und Graphit [62]. 100  $\mu\text{m}$  große AFM-Höhenbilder (Farbskala von 0 bis 200 nm) von 80 nm dünnen PCL-Filmen auf (a) Silizium und (b) Graphit. Kleinere AFM-Bilder von 15 nm dünnen Filmen auf Silizium ((c), Höhenskala 0 bis 30 nm) und auf Graphit (Phasenbild in (d), Dreifachsymmetrie von Graphit durch rote Linien gekennzeichnet). Die schematischen Zeichnungen verdeutlichen, wie die Kristallisation auf den beiden Substraten initiiert wird. Auf Silizium (e) findet bei einer gewissen Unterkühlung Keimbildung statt. Ausgehend von den isoliert auftretenden Keimen wachsen die Lamellen in überwiegend flat-on Orientierung. Auf Graphit bildet sich oberhalb der Schmelztemperatur eine kristalline Schicht. Von dieser Prefreezing-Schicht startet das senkrechte Lamellenwachstum.

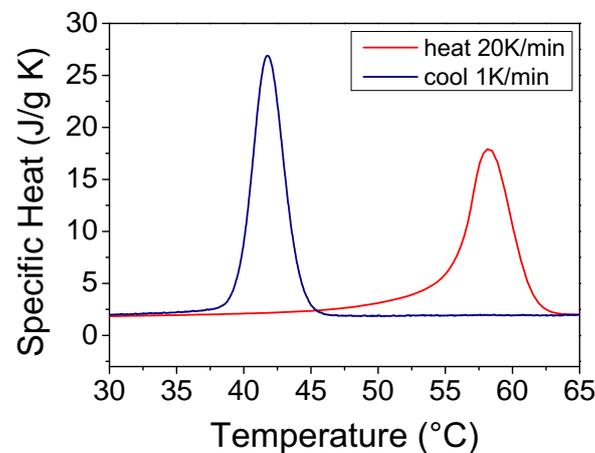
fehlt (Abbildung 4.14). Wie bei Polyethylen ist die (110)-Ebene parallel zur Graphit-Oberfläche. Die in Abbildung 4.13 gezeigten unterschiedlichen Strukturen dünner PCL-Filme auf den beiden Substraten sind bekannt [49, 119]. Da die Filme unter den gleichen Bedingungen kristallisiert wurden, sind die Morphologieunterschiede offensichtlich auf die Wechselwirkung mit dem Substrat zurückzuführen. Auf Silizium (Abbildung 4.13(e)) findet Keimbildung statt, wobei von heterogener Keimbildung an Partikeln im Film und der Substratoberfläche auszugehen ist. Diese isoliert auftretenden Keime sind statistisch im Film verteilt und orientiert. Allerdings dominieren die parallel zum Substrat wachsenden Lamellen, da die senkrecht wachsenden Lamellen durch die geringe Filmdicke in ihrem Wachstum beschränkt sind. Die hochgeordnete und homogene Struktur auf Graphit kann durch die Bildung einer Prefreezing-Schicht erklärt werden. Um diese nachzuweisen, werden temperaturabhängige Messungen an dünnen PCL-Filmen auf Graphit durchgeführt. Zunächst soll jedoch das Schmelzverhalten von PCL in Volumenproben vorgestellt werden.



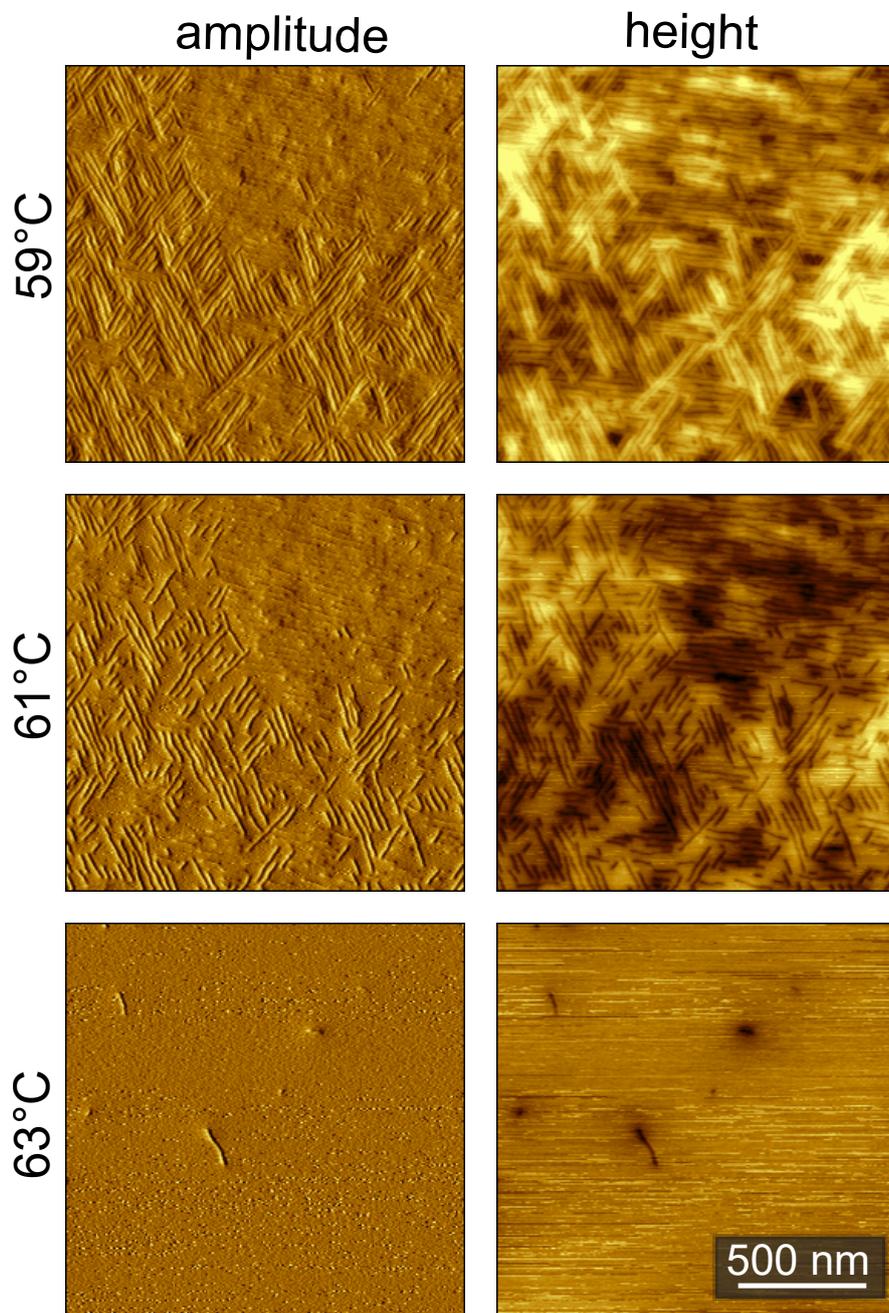
**Abbildung 4.14:** WAXS-Ergebnisse der PCL-Proben. Die Pulvermessung in Bragg-Brentano-Geometrie weist sowohl den (110) als auch den (111) und (200)-Reflex der PCL-Einheitszelle auf. Im Gegensatz dazu ist in der  $\theta - 2\theta$ -Messung an einem 127 nm dünnen Film auf Graphit lediglich der (110)-Reflex vorhanden. Das bedeutet auf Graphit liegt ein gerichtetes Kristallwachstum vor, wobei die (110)-Ebenen der PCL-Einheitszelle parallel zur Graphitoberfläche verlaufen.

### 4.2.2 Schmelzverhalten von PCL im Volumen

Mit Hilfe von DSC-Messungen (Abbildung 4.15) wird die Volumen-Schmelztemperatur von PCL auf ungefähr  $60^\circ\text{C}$  bestimmt. Zusätzlich wurde die Schmelztemperatur in einem PCL-Film mit  $127\text{ nm}$  Dicke mittels AFM gemessen. Abbildung 4.16 zeigt die netto-attraktiv aufgenommenen Bilder. Bei einer Temperatur von  $59^\circ\text{C}$  ist die Oberfläche noch vollständig von Lamellen bedeckt, deren Ausrichtung die Graphit-Symmetrie widerspiegelt. Bei  $61^\circ\text{C}$  schmelzen bereits einzelne Lamellen, sodass eine deutliche Abnahme der Lamellendichte sichtbar wird. Schließlich sind bei  $63^\circ\text{C}$  fast alle Kristallite geschmolzen, nur wenige vereinzelt Lamellen sind noch zu erkennen. Die Ergebnisse von DSC und im AFM zeigen eine gute Übereinstimmung der Volumenschmelztemperatur, obwohl die Temperaturen im AFM auf Grund des Aufbaus zu leicht höheren Werten verschoben sind.



**Abbildung 4.15:** DSC-Messung an PCL während Heizen und Kühlen (Heizrate  $20\text{ K min}^{-1}$ , Kühlrate  $1\text{ K min}^{-1}$ ). Die PCL-Probe schmilzt bei ca.  $60^\circ\text{C}$ .



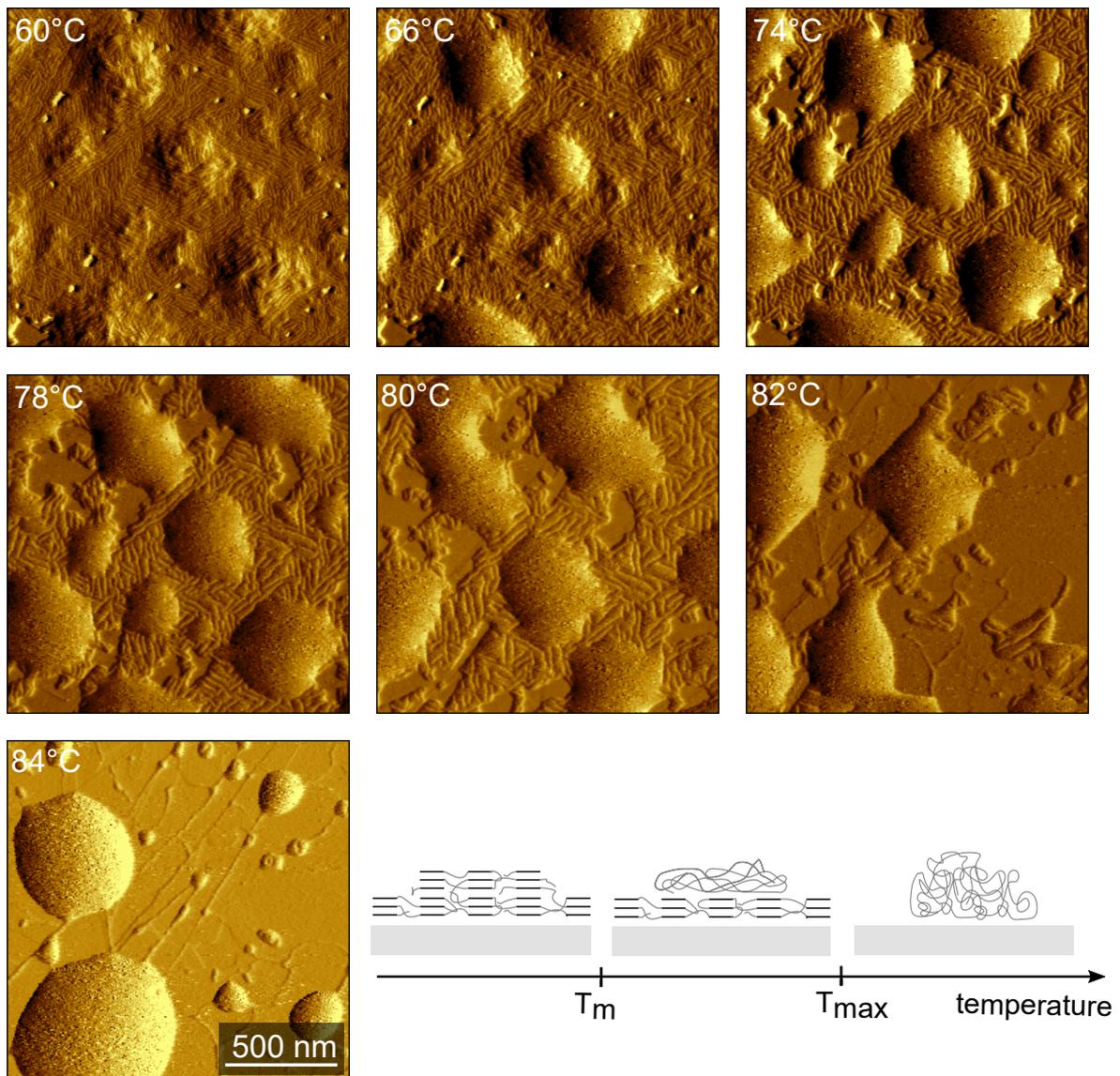
**Abbildung 4.16:** Netto-attraktive AFM-Heiz-Messungen an einem 127 nm dünnen PCL-Film auf Graphit [62]. Die Höhen- und Amplitudenbilder bestätigen das im DSC beobachtete Volumenschmelzen bei ungefähr 62 °C. Im AFM wird das Schmelzen indirekt über das Verschwinden kristalliner Lamellen beobachtet. Die Farbskala der Höhenbilder ist 0 bis 9 nm.

### 4.2.3 Beobachtung der Prefreezing-Schicht

#### Schmelzen und Benetzung in einem ultradünnen PCL-Film auf Graphit

Im Folgenden soll das Schmelzverhalten eines ultradünnen PCL-Films mit ca. 13 nm Filmdicke dargestellt werden. Zur Herstellung dieser Proben wurde eine 0.1-0.2% wt-Lösung auf Graphit gspincoated. Nach dem Spincoaten wurde die Probe im Vakuumofen auf 85 °C erhitzt. Wie die nachfolgenden temperaturabhängigen AFM-Messungen zeigen, müsste das PCL bei dieser Temperatur komplett geschmolzen sein und vom Substrat in große runde Tropfen entnetzen. Beim anschließenden Abkühlen kristallisiert das PCL in dieser Tropfenform. Abhängig vom thermischen Kontakt zwischen Heizplatte und Probe kann im Dünnsfilm jedoch auch eine geringere Temperatur herrschen, sodass es nicht zum vollständigen Schmelzen und zur Entnetzung kommt. Bei den in diesem Abschnitt gezeigten Proben war dies der Fall, beim Erhitzen im Ofen schmilzt lediglich die obere PCL-Schicht und entnetzt autophob von der kristallinen Schicht. Beim Abkühlen bildet sich die in den Abbildungen 4.17 und 4.18 bei 60 °C zu sehende Struktur. Eine 10-15 nm dünne kristalline Schicht bedeckt die Graphitoberfläche fast vollständig. Es sind jedoch einige kleine Löcher in diesem Film vorhanden, zum Beispiel in der unteren linken Ecke des Bildes bei 60 °C, welche den Blick auf die Graphitoberfläche frei geben. Auf der dünnen kristallinen Schicht befinden sich ebenfalls kristalline Tropfen von 10-20 nm Höhe. Sowohl in der dünnen Lage als auch in den Tropfen ist die epitaktische Ausrichtung der Lamellen zu erkennen. Etwa ein Drittel der auf diese Art präparierten Proben weist die beschriebene Struktur auf. Dabei handelt es sich wahrscheinlich nicht um eine Gleichgewichtsstruktur, doch insbesondere die vorhandenen entnetzten Bereiche der dünnen Schicht ermöglichen im Gegensatz zu den PE-Proben erst die direkte Messung der Prefreezing-Schichtdicke. Bei den aus der vollständig entnetzten Schmelze kristallisierten Probe ist eine Abbildung der Prefreezing-Schicht kaum möglich, da diese von der Schmelze bedeckt ist. Als Beispiel für diesen Fall kann der größere PCL-Tropfen in den Abbildungen A.9 und A.10 betrachtet werden.

Abbildung 4.17 enthält netto-attraktiv aufgenommene Amplitudenbilder eines ca. 13 nm dünnen PCL-Films auf Graphit während des Heizens. Bei 60 °C ist die Probe noch vollständig kristallisiert. Die Aufnahme bei 66 °C erfolgte oberhalb der Volumenschmelztemperatur  $T_m \approx 62$  °C, das Schmelzen beginnt in den höchsten Tropfen, die nun strukturlos sind. In der graphitnahen dünnen Schicht sind die Lamellen weiterhin gut zu erkennen, dies ist die kristalline Prefreezing-Schicht. Bei 74 °C beginnt die Prefreezing-Schicht vom Graphit zu entnetzen. Die Löcher vergrößern sich mit steigender Temperatur. Dennoch sind die Lamellen in der graphitnahen Schicht bis zu einer Temperatur von 80 °C sichtbar. Die geschmolzenen Tropfen nehmen in ihrer Ausdehnung zu. Das bei 82 °C aufgenommene Amplitudenbild zeigt eine großflächige Entnetzung des PCL. Vereinzelt gerade Linien in den dünnen Bereichen sind wahrscheinlich vereinzelt Lamellen. Die großen geschmolzenen Tropfen besitzen eine asymmetrische Form, was ebenfalls darauf schließen lässt, dass sich unter dem Tropfen noch eine geordnete Schicht befindet. Bei 84 °C ist das PCL schließlich komplett geschmolzen, große runde Tropfen haben sich gebildet. Durch die Entnetzung vom Substrat sind die Graphitstufen sichtbar, an denen sich kleinere Tropfen aufreihen. Die schemati-

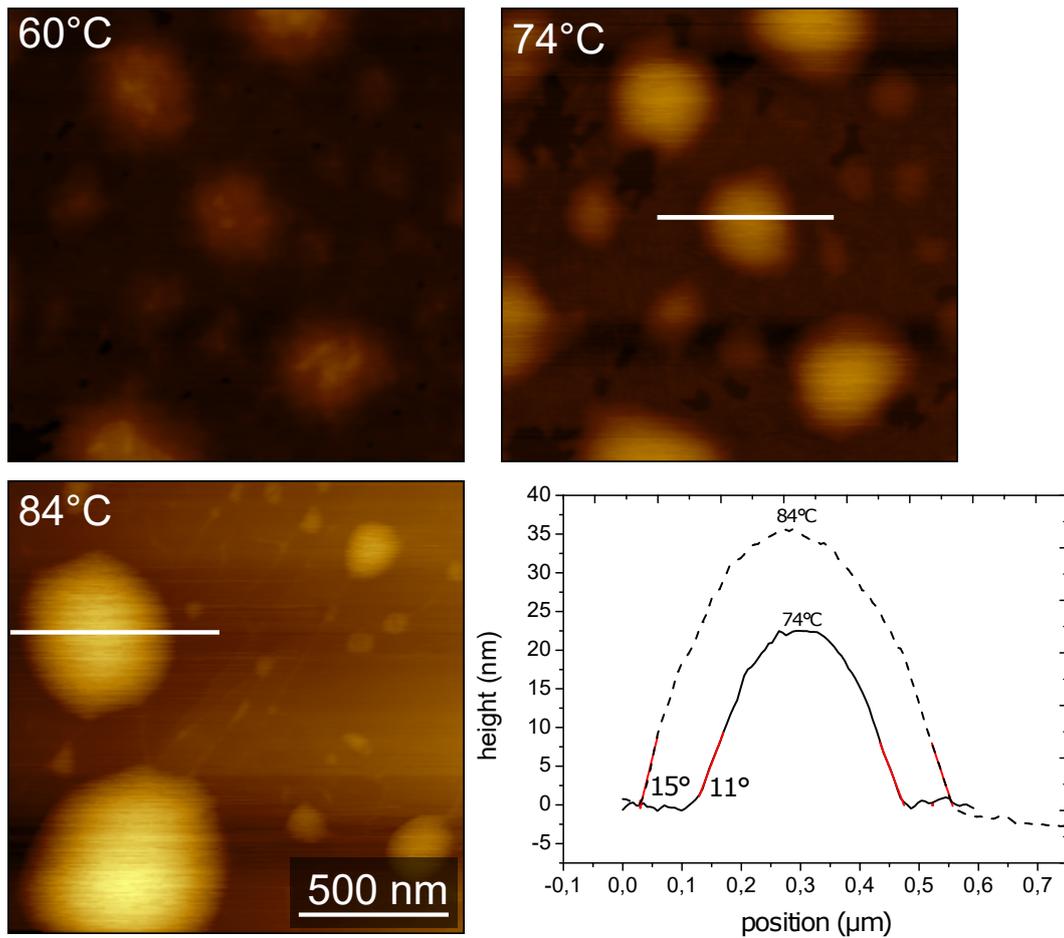


**Abbildung 4.17:** Netto-attraktive AFM-Heiz-Messungen eines ca. 13 nm dünnen PCL-Films auf Graphit, Amplitudenbilder beim Heizen. Mit ansteigender Temperatur wird das Schmelzen und Entnetzen des PCL beobachtet. Die gesamte Messreihe in 2 K-Schritten befindet sich im Anhang (Abbildung A.7). Die schematischen Zeichnungen zeigen die Struktur des PCL-Films in den untersuchten Temperaturbereichen. Unterhalb von  $T_m$  ist der komplette Film kristallin, zwischen  $T_m$  und  $T_{max}$  befinden sich geschmolzene Tropfen auf der kristallinen Schicht und oberhalb von  $T_{max}$  ist das gesamte PCL geschmolzen und entnetzt.

schen Abbildungen verdeutlichen den Schmelzprozess dünner PCL-Filme auf Graphit. Bei Temperaturen unter dem Volumenschmelzpunkt ( $T < T_m$ ) sind sowohl die dünne Schicht als auch die sich darauf befindenden Tropfen kristallin. Im Temperaturbereich zwischen Volumenschmelzpunkt und einer Temperatur  $T_{max}$  ( $T_m < T < T_{max}$ ) ist die dünne Schicht in Kontakt mit dem Substrat kristallin, die Tropfen sind jedoch geschmolzen. Wird  $T_{max}$  überschritten ( $T > T_{max}$ ) ist auch der vormals kristalline Film geschmolzen und das Polymer entnetzt vom Graphit in große runde Tropfen.

Einige zugehörige Höhenbilder zu Abbildung 4.17 sind in Abbildung 4.18 dargestellt. Die Bilder der gesamten Messreihe befinden sich im Anhang (Abbildungen A.7 und A.8). Die Höhenbilder zeigen einen Anstieg im Tropfenvolumen während des Heizens, was mit dem zunehmenden Schmelzen der kristallinen Prefreezing-Schicht erklärt werden kann. Die Profile über geschmolzene Tropfen durchschnittlicher Größe bei einer Temperatur von 74 °C und 84 °C bestätigen die Beobachtung. Allerdings muss beachtet werden, dass hier zwei verschiedene Benetzungssituationen vorliegen. Bei 74 °C befindet sich der geschmolzene Tropfen auf der kristallinen PCL-Schicht, bei 84 °C dagegen auf Graphit. Die drei Phasen in Kontakt sind daher Luft, PCL-Schmelze, PCL-Kristall bei 74 °C sowie Luft, PCL-Schmelze, Graphit bei 84 °C. Aus der Young-Gleichung (Gleichung (2.8)) ergeben sich entsprechend der jeweiligen Grenzflächenspannungen andere Benetzungswinkel für die zwei Fälle. Experimentell wurden die Benetzungswinkel aus einem linearen Fit der Tropfenflanken bestimmt zu 11°(74 °C) und 15°(84 °C). Die Messungenauigkeit beträgt einige Grad und rührt vor allem aus der asymmetrischen Form der AFM-Spitze her. Dennoch lässt sich die generelle Aussage treffen, dass der Benetzungswinkel von geschmolzenem PCL auf Graphit größer ist als auf kristallinem PCL.

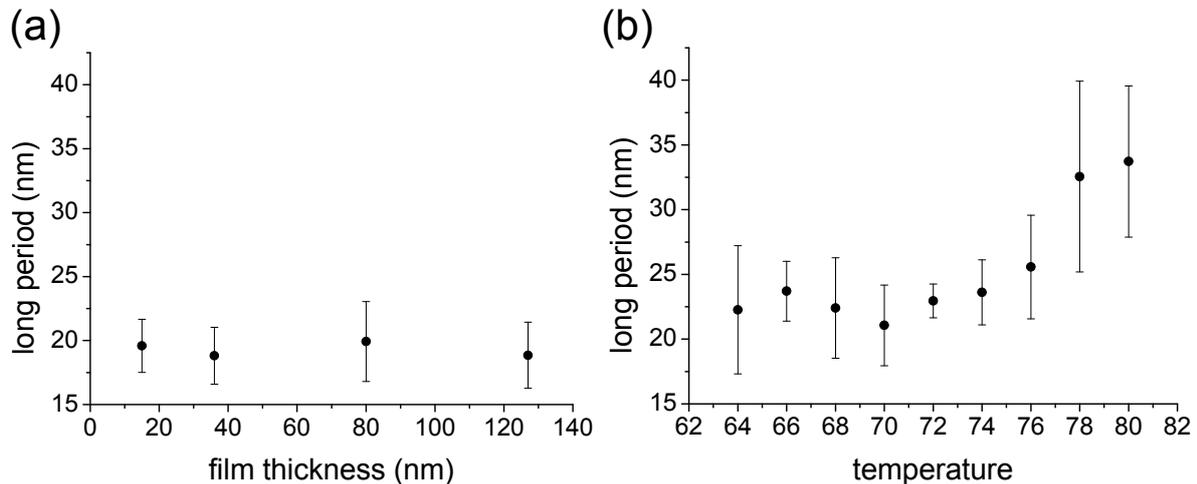
Die Wechselwirkung zwischen den PCL-Ketten und dem Graphit stabilisiert eine kristalline PCL-Schicht bis zu einer Temperatur von 84 °C, ca. 20 K oberhalb des Volumenschmelzpunktes. Auch bei diesen Messungen wurde die Probe von unten beheizt und am Substrat liegt eine höhere Temperatur vor als im geschmolzenen Tropfen. Ein Temperaturgradient kann die Beobachtungen daher nicht erklären. Eine Erhöhung der Schmelztemperatur kann nach der Gibbs-Thomson-Gleichung (Gleichung (2.1)) durch eine Verdickung der kristallinen Lamellen erklärt werden. Im Folgenden soll überprüft werden, ob ein um ca. 20 K erhöhter Schmelzpunkt in den graphitnahen PCL-Schichten durch eine Verdickung der Kristallite erklärt werden kann.



**Abbildung 4.18:** Ausgewählte AFM-Höhenbilder (Farbskala: 0 bis 60 nm) zu den in Abbildung 4.17 gezeigten Messungen. Die Höhenprofile wurden bei 74 °C und 84 °C an den eingezeichneten Positionen entnommen. Die gesamte Messreihe in 2 K-Schritten befindet sich im Anhang (Abbildung A.8).

### Auswertung der Langperiode

Mit dem AFM ist es, auf Grund der begrenzten Auflösung und dem Eindringen der Spitze vor allem in die amorphen Bereiche, schwierig, die Dicke einzelner Kristallite zu messen. Stattdessen wird die Langperiode, die Summe aus kristalliner und amorpher Dicke, bestimmt.

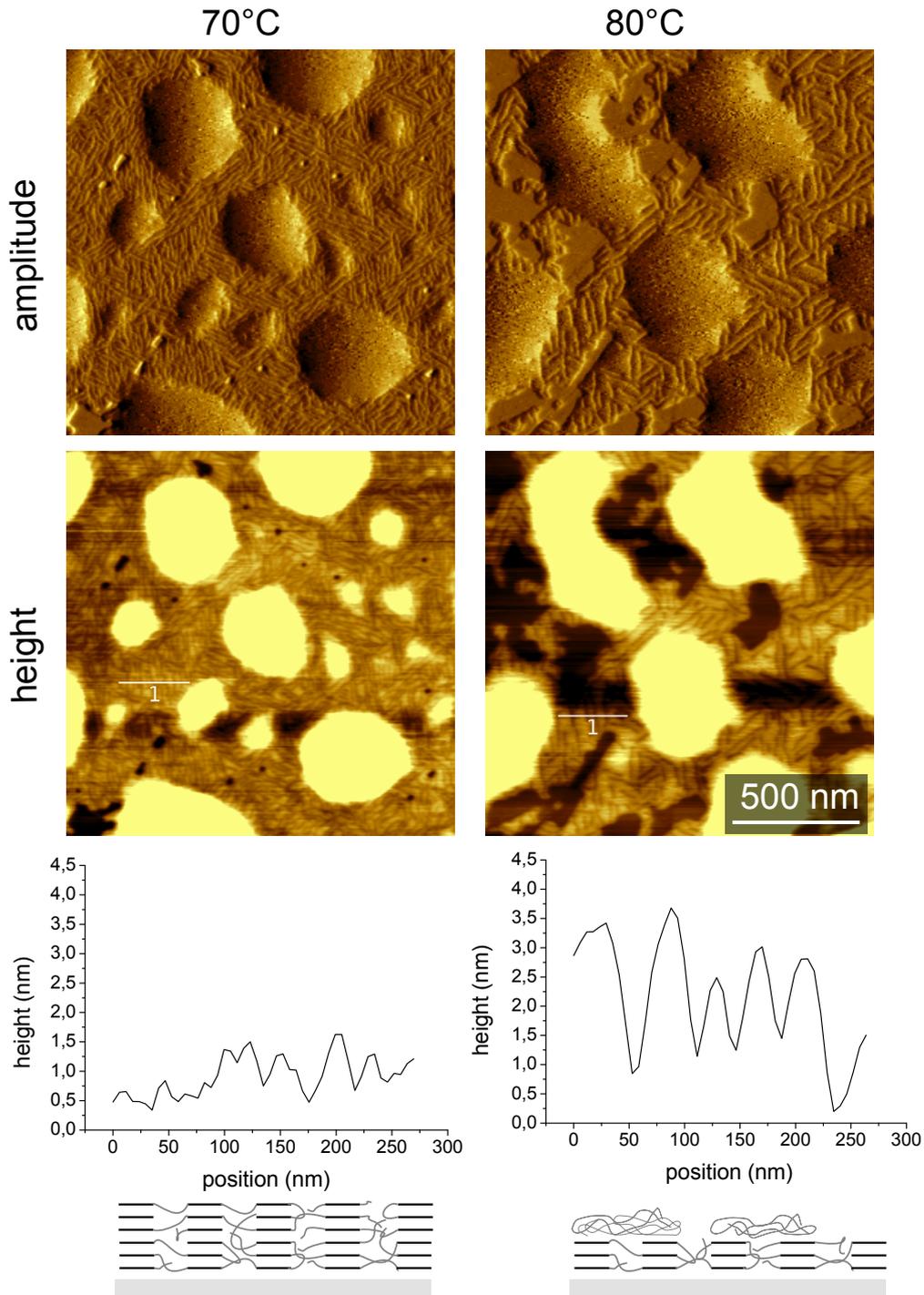


**Abbildung 4.19:** (a) Die Langperiode wurde in PCL-Filmen unterschiedlicher Dicke auf Graphit aus Profilen im Phasenbild (netto-repulsive Messungen beim Raumtemperatur) bestimmt. Die Langperiode nimmt mit abnehmender Filmdicke nicht zu, sondern bleibt konstant. (b) Die Langperiode in Abhängigkeit der Temperatur, gemessen in den netto-attraktiven Amplitudenbildern vom 13 nm dünnen PCL-Film auf Graphit (Abbildung 4.17). Bis 76 °C, das heißt 15 K oberhalb des Volumenschmelzpunktes, bleibt die Langperiode konstant. Eine Stabilisierung durch die Bildung dickerer Kristallite kann daher ausgeschlossen werden. Der scheinbare Anstieg der Langperiode bei 78 °C und 80 °C wird in Abbildung 4.20 näher untersucht.

Abbildung 4.19 zeigt zum einen die Abhängigkeit der Langperiode von der Filmdicke (Abbildung 4.19(a)) und zum anderen die Änderung der Langperiode mit der Temperatur für den in Abbildung 4.17 gezeigten Film von 13 nm Dicke (Abbildung 4.19(b)). Die Langperioden wurden in Grafik (a) aus netto-repulsiv aufgezeichneten Phasenbildern bestimmt, die Aufnahmen erfolgten bei Raumtemperatur. In (b) wurden netto-attraktiv gemessene Amplitudenbilder ausgewertet. Die Langperiode der netto-attraktiven Messungen ist ca. 3 nm größer als bei den netto-repulsiven. Es ist möglich, dass die unterschiedlichen Messbedingungen, wie zum Beispiel das tiefere Eindringen in die Probe bei netto-repulsiven Scans (vergleiche Abbildung 3.5) die Ergebnisse beeinflussen und einen Vergleich erschweren. Die Daten zeigen jedoch klar, dass die Langperiode mit abnehmender Filmdicke nicht zunimmt (Abbildung 4.19(a)). Auch die Langperiode des dünnen Films bleibt mit steigender Temperatur bis ca. 76 °C konstant (Abbildung 4.19(b)). Dies ist schon deutlich oberhalb der Volumenschmelztemperatur  $T_m$ . Der Anstieg der Schmelztemperatur in graphitnahen PCL-Kristalliten kann also nicht durch eine Verdickung erklärt werden. Allerdings wird ein Anstieg in der Langperiode bei 78 °C und 80 °C beobachtet. Dieser wird in Abbildung 4.20 näher analysiert.

Abbildung 4.20 vergleicht dazu die AFM-Messungen bei 70 °C und 80 °C. Die gegenübergestellten Amplitudenbilder zeigen eine mit bloßem Auge sichtbare Verdickung der Lamellen bei 80 °C. Eine detaillierte Betrachtung der zugehörigen Höhenbilder und daraus extrahierter Profile zeigt, dass die größere Langperiode einhergeht mit deutlich tieferen Lamellengrenzen. Die Profile über die Lamellenstruktur zeigt Höhenänderungen von ca. 0.5-1.5 nm bei 70 °C, während bei 80 °C bis zu 3 nm tiefe Einschnitte beobachtet werden. Die schematischen Skizzen in Abbildung 4.20 zeigen eine mögliche Erklärung dieser Beobachtungen. Bei den hohen Temperaturen 78 °C und 80 °C, bei denen eine scheinbare Verdickung der Lamellen beobachtet wird, ist die kristalline Schicht teilweise von geschmolzenem Polymer bedeckt, wodurch nur die Lamellengrenzen zwischen weiter entfernten Kristalliten sichtbar sind.

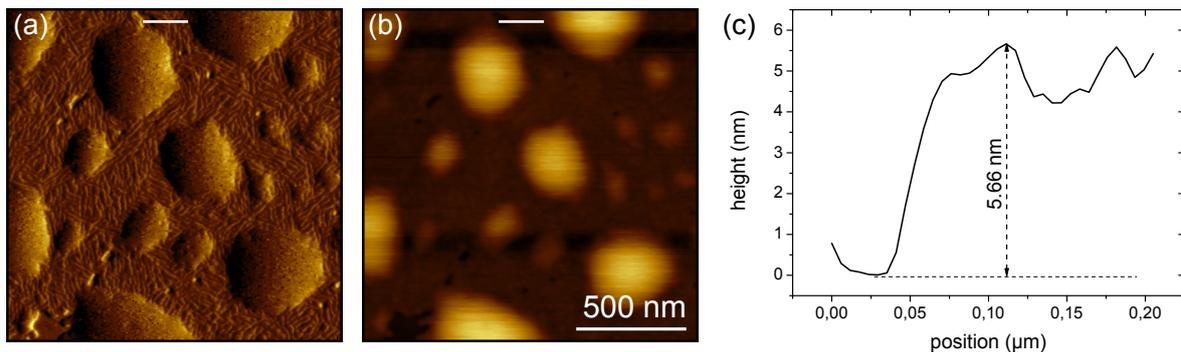
Eine inhaltlich naheliegende Arbeit von Chang et al. [120] untersucht die epitaktische Kristallisation von PCL auf einem geordneten PE-Substrat. Nach einem mehrtägigen Annealing-Prozess messen die Autoren mit dem AFM eine Zunahme der Langperiode nahe der Grenzfläche um den Faktor acht. Dies erklärt die im DSC beobachtete Erhöhung des Schmelzpunktes. In den hier studierten dünnen PCL-Filmen auf Graphit führten auch analoge Annealing-Experimente zu keiner Lamellenverdickung.



**Abbildung 4.20:** Vergleich von Amplituden- und Höhenbildern bei 70 °C und 80 °C. Die Farbskala in den Höhenbildern ist so gewählt, dass nur die Prefreezing-Schicht dargestellt wird. Der Anstieg in der Langperiode ist in den Amplitudenbildern zu erkennen und geht einher mit deutlich tieferen Lamellengrenzen (sichtbar in den Höhenbildern und den extrahierten Höhenprofilen). Eine Deutung dieser Ergebnisse ist in den schematischen Zeichnungen zu sehen. Bei 80 °C ist die kristalline Schicht teilweise von geschmolzenem Material bedeckt, sodass nur einige Lamellengrenzen sichtbar sind.

#### 4.2.4 Ordnung des Prefreezing-Übergangs

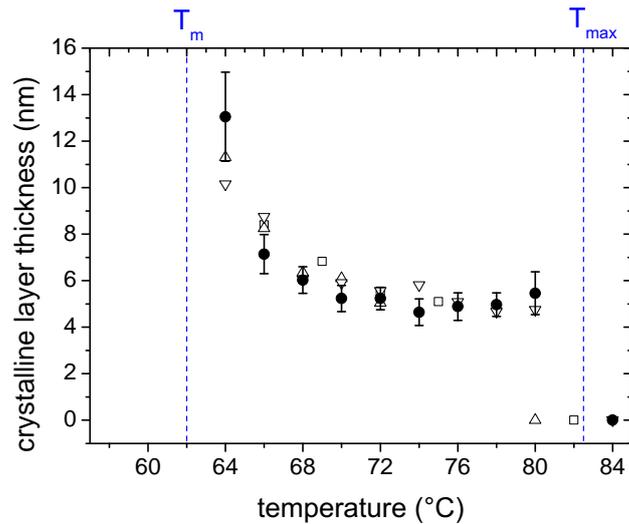
Die in Abbildung 4.17 und 4.18 beobachtete Stabilisierung der kristallinen PCL-Schicht auf Graphit lässt sich wie schon bei Polyethylen mit Prefreezing erklären. Für eine nähere Untersuchung der Wechselwirkung zwischen PCL und Graphit soll die Dicke der Prefreezing-Schicht untersucht werden. Abbildung 4.21 erklärt die Messung der kristallinen Schichtdicke aus den AFM-Bildern. Zunächst wird im Amplitudenbild (Abbildung 4.21(a)) eine Position gesucht, von der aus ein waagerechtes Profil, beginnend in einem Loch im Film (das heißt auf der Substratoberfläche), über die kristalline Schicht gezogen werden kann. An einem geschmolzenen Tropfen endet das Profil. An derselben Stelle wird nun ein Profil aus dem Höhenbild (Abbildung 4.21(b)) extrahiert. Dabei wird das Höhenbild solch einem Leveling unterzogen, dass die betrachtete Graphitoberfläche im Profil planar ist. Als kristalline Schichtdicke wird im Profil der maximale Höhenunterschied zwischen Substratoberfläche und kristalliner Schicht bestimmt (Abbildung 4.21(c)). In jedem Bild wurde die Schichtdicke auf diese Weise an vier verschiedenen Positionen ermittelt, wobei jeweils drei Profile ausgewertet wurden. Pro Temperatur wurden also 12 Messungen durchgeführt und die Standardabweichung als Messunsicherheit verwendet. Wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, könnte die Prefreezing-Schicht bei sehr hohen Temperaturen ( $78^{\circ}\text{C}$  und  $80^{\circ}\text{C}$ ) von einer dünnen geschmolzenen Schicht bedeckt sein, was zu einer möglichen Überschätzung der kristallinen Schichtdicke um 1-2 nm führen würde. Das Resultat der Messreihe sollte im Folgenden beachtet werden.



**Abbildung 4.21:** Bestimmung der kristallinen Schichtdicke am Beispiel der AFM-Messung bei  $72^{\circ}\text{C}$  aus der in Abbildungen 4.17 und 4.18 vorgestellten Messreihe. Im Amplitudenbild (a) wird ein horizontales Profil gezogen. Dieses beginnt in einem Bereich ohne Polymer, verläuft über die kristalline Schicht und endet an einem geschmolzenen Tropfen. Aus dem Höhenbild (b) wird ein Profil (c) an derselben Stelle extrahiert um den maximalen Höhenunterschied zwischen der Substratoberfläche und der kristallinen Schicht zu bestimmen (in diesem Fall 5,66 nm).

Abbildung 4.22 zeigt die Dicke der Prefreezing-Schicht als Funktion der Temperatur für die in Abbildung 4.17 und 4.18 dargestellte Messreihe. Drei weitere Messreihen wurden ebenfalls ausgewertet und als ungefüllte Symbole ins Diagramm eingetragen. Bei  $64^{\circ}\text{C}$  beträgt die Filmdicke durchschnittlich 13 nm, diese sinkt mit ansteigender Temperatur auf einen konstanten Wert. Zwischen  $70^{\circ}\text{C}$  und  $80^{\circ}\text{C}$  wird eine konstante Filmdicke von ca. 5 nm beobachtet. Bei  $82^{\circ}\text{C}$  kann auf Grund der fortgeschrittenen Entnetzung keine kristalline Dicke gemessen werden (vergleiche Abbildung 4.17). Aus

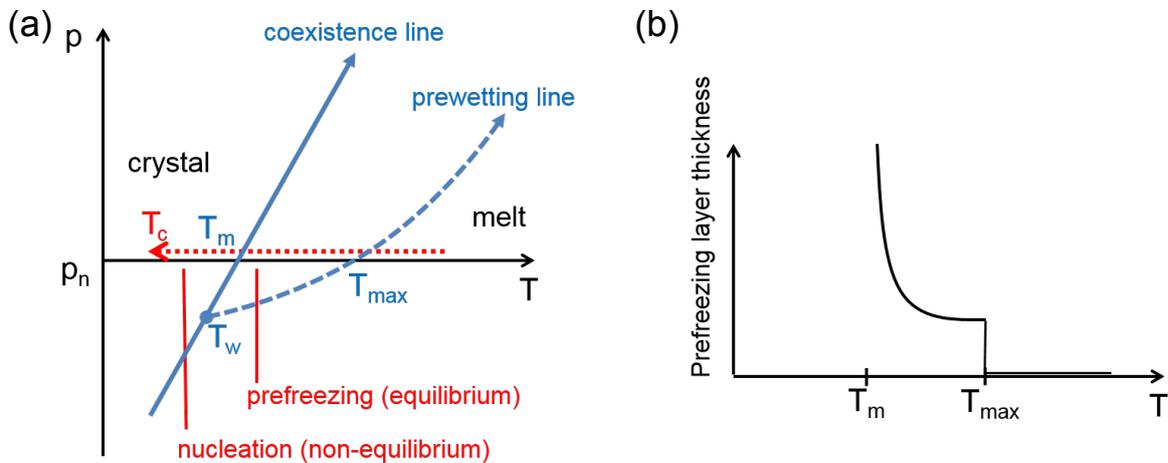
Amplituden- und Höhenbild bei 84 °C kann geschlussfolgert werden, dass der PCL-Film komplett geschmolzen ist, die Dicke wird daher null gesetzt. Die mit ungefüllten Symbolen dargestellten drei weiteren Messreihen reproduzieren den Verlauf. Die Temperatur, bei der ein komplettes Schmelzen des PCL-Films auf Graphit beobachtet wird, variiert zwischen den einzelnen Proben, was auf den unterschiedlichen thermischen Kontakt der jeweiligen Probe mit dem Heizer zurückzuführen ist. Für die Schmelztemperatur der Prefreezing-Schicht  $T_{max}$  wird daher der Mittelwert aus allen vier Messreihen gebildet ( $T_{max} = 82.5\text{ °C}$ ).



**Abbildung 4.22:** Dicke der kristallinen PCL-Schicht auf Graphit in Abhängigkeit von der Temperatur. Schwarze Symbole sind die Messwerte aus der in Abbildung 4.17 und 4.18 gezeigten Messreihe. Die ungefüllten Symbole repräsentieren drei weitere gemessene PCL-Filme auf Graphit. Die beiden vertikalen blau gestrichelten Linien kennzeichnen den Volumenschmelzpunkt  $T_m = 62\text{ °C}$  gemessen in einem dickeren PCL-Film auf Graphit (Abbildung 4.16) sowie die Temperatur  $T_{max} = 82.5\text{ °C}$ , bei der der Film komplett geschmolzen ist (Mittelwert aus allen vier Messreihen).

Der in Abbildung 4.22 gemessene Sprung in der kristallinen Filmdicke bei  $T_{max}$  ist charakteristisch für einen Phasenübergang erster Ordnung. Die gezeigten Daten wurden während des Heizens gemessen. Da die PCL-Schmelze für  $T > T_{max}$  irreversibel von Graphit entnetzt, ist es kaum möglich beim Kühlen die Prefreezing-Schicht abzubilden. Diese ist in den entnetzten Tropfen fast vollständig von geschmolzenem Material bedeckt. Die in Abbildung 4.17 gezeigte autophob entnetzte Struktur ist somit eine wesentliche Voraussetzung für die Dickenbestimmung der Prefreezing-Schicht während des Heizens. Im Anhang wird jedoch die reversible Kristallisation einer nicht komplett geschmolzenen PCL-Probe auf Graphit beim Kühlen gezeigt (Abbildung A.6).

### 4.3 Diskussion der Ergebnisse und Ausblick



**Abbildung 4.23:** (a) Phasendiagramm zur Erklärung des Kristallisationsprozesses von PE und PCL auf Graphit. Prefreezing findet zwischen der Prewetting-Linie und der Koexistenzlinie statt. Heterogene Keimbildung dagegen benötigt eine gewisse Unterkühlung und findet links bzw. unterhalb der Koexistenz statt. (b) Theoretischer Verlauf der Prefreezing-Schichtdicke als Funktion der Temperatur.

In den beiden untersuchten Systemen Polyethylen und Polycaprolacton wurde bei Temperaturen oberhalb des Volumenschmelzpunktes  $T_m$  eine kristalline Polymer-Schicht auf Graphit beobachtet. Das Auftreten dieser Schicht kann als Prefreezing interpretiert werden, als Prewetting der kristallinen Phase beim Phasenübergang Schmelze-Kristall (vergleiche Kapitel 2.2.3). Wie schon im Theorie-Kapitel vorgestellt, zeigt Abbildung 4.23(a) das entsprechende Phasendiagramm mit dem Prefreezing-Bereich. Als Prewetting-Übergang handelt es sich um einen Phasenübergang erster Ordnung mit einem Sprung in der Schichtdicke [10, 12]. Bei Prefreezing verläuft der Kristallisationsvorgang wie folgt: Wird aus der Schmelze gekühlt (roter Pfeil im Phasendiagramm), bildet sich bei Überschreiten der Prefreezing-Linie eine kristalline Benetzungsschicht mesoskopischer Dicke. Bei Annäherung an die Koexistenzlinie divergiert die Filmdicke. Abbildung 4.23(b) zeigt die theoretisch vorhergesagte Temperaturabhängigkeit der Benetzungsschicht. Ein Vergleich dieses theoretischen Verlaufs mit der experimentell bestimmten Kurve für PCL (Abbildung 4.22) zeigt eine gute Übereinstimmung. Bei den ausgewerteten Proben kann auf Grund ihrer begrenzten Filmdicke keine Divergenz in der Nähe des Volumenschmelzpunktes beobachtet werden. Auch wurden die Daten in Abbildung 4.22 lediglich während des Heizens aufgenommen, doch Prefreezing ist ein reversibler Gleichgewichtsprozess, der lediglich auf Grund der Benetzungseigenschaften von PCL auf Graphit nicht beim Kühlen abgebildet werden kann. Dagegen kann die Reversibilität von Prefreezing bei PE beobachtet werden (Abbildung 4.11). Zwar wird bei PE das geschmolzene Volumen ausgewertet und die Schichtdicke nicht direkt gemessen, doch die Reversibilität ist offensichtlich. Es kann eine leichte Hysterese zwischen Heizen und Kühlen beobachtet werden, die jedoch typisch für einen Phasenübergang erster Ordnung ist. Die PE-Daten können gut mit einer phänomenologischen Theorie

beschrieben werden, die keinen Sprung in der Filmdicke beinhaltet, aber die logarithmische Divergenz bei Annäherung an  $T_m$  beschreibt. Auch wenn auf Grundlage der experimentellen Daten bei PE keine Aussage über die Ordnung des Phasenübergangs getroffen werden kann, ist auch in diesem System von einem Übergang erster Ordnung auszugehen.

Wird die Kristallisation an einer Grenzfläche induziert, wird üblicherweise von heterogener Keimbildung ausgegangen. Stattdessen wurde hier mit Prefreezing ein aus thermodynamischer Sicht völlig anderer Prozess beobachtet. Bei heterogener Keimbildung bildet sich bei einer gewissen Unterkühlung  $\Delta T = T_m - T$  ein stabiler kristalliner Keim. Keimbildung ist ein Nichtgleichgewichtsprozess (vergleiche Kapitel 2.2.1). Dagegen findet Prefreezing oberhalb des Volumenschmelzpunktes statt. Prefreezing ist ein Gleichgewichtsphänomen mit einer Gleichgewichtsschichtdicke. Die Morphologie der durchkristallisierten Filme (Abbildungen 4.1 und 4.13) zeigt, dass sich das Kristallwachstum von der Grenzfläche ausgehend durch den gesamten Film fortsetzt. Die Prefreezing-Schicht steht bei Unterschreiten der Volumenschmelztemperatur als Ausgangspunkt oder flächendeckender Kristallisationskeim zur Verfügung, von welchem das Wachstum der Kristallite sofort starten kann. Die gezeigten Messungen stellen die ersten detaillierten Experimente zum Nachweis von Prefreezing dar. Zudem konnte erstmals die Dicke der Prefreezing-Schicht direkt bestimmt werden. Somit wurde ein neuer Mechanismus der grenzflächeninduzierten Kristallisation vorgestellt. Im Folgenden sollen die Ergebnisse weiterführender Untersuchungen angesprochen sowie ein Ausblick gegeben werden.

#### Weitergehende Untersuchungen und Ausblick

Voraussetzung für die Beobachtung der Prefreezing-Schicht ist das autophobe Entnetzen der Schmelze vom Kristall. Dieses Phänomen wurde vor allem für Polymerbürsten untersucht [107–109]. Geschmolzene Ketten entnetzen von der Bürste, da ein Eindringen zusätzlicher Ketten in die Bürste zu einer weiteren Streckung der am Substrat befestigten Ketten führen würde. Die gestreckten Ketten besäßen eine geringere Entropie. Dieser Entropieverlust ist die Erklärung für autophobes Entnetzen. Autophobes Entnetzen ist auch für stark adsorbierte Polymere [106, 121] bekannt. Die Adhäsion an das Substrat ist in diesem Fall stärker als die Kohäsion zwischen den Polymerketten. Auch hier beruht die Entnetzung auf einer entropischen Ursache. Die nicht-adsorbierten Ketten besitzen im geschmolzenen Tropfen eine größere Konformationsentropie als dies in einem dünnen Film auf der adsorbierten Schicht der Fall wäre [105]. Die Molekulargewichtsabhängigkeit der Entnetzung ist für Polymerbürsten bekannt. Das autophobe Entnetzen und damit der Kontaktwinkel zwischen der Bürste und der Schmelze nimmt dabei mit sinkendem Molekulargewicht der Schmelze zu [110]. Für adsorbierte Polymere ist die Molekulargewichtsabhängigkeit nicht untersucht. Es ist jedoch naheliegend, denselben Zusammenhang anzunehmen. Erste Experimente mit unverzweigten PE-Proben der Molekulargewichte  $M_n = 13 \text{ kg mol}^{-1}$  (Abbildung A.11),  $41 \text{ kg mol}^{-1}$  (Abbildung A.12) und  $125 \text{ kg mol}^{-1}$  [61] zeigen diese Tendenz. Eine mögliche Erklärung ist, dass in ultradünnen Filmen für lange Ketten eine Separation der adsorbierten und freien Ketten nicht mehr möglich ist. Bei Polymeren mit hohen Molekulargewichten wäre stets

ein Teil der Kette an das Substrat adsorbiert und eine Entnetzung nicht möglich.

Sowohl PE als auch PCL entnetzen im geschmolzenen Zustand autophob von der eigenen teilkristallinen Schicht und ermöglichen somit die Beobachtung der Prefreezing-Schicht. Die Wechselwirkung der Polymerschmelzen mit dem Graphitsubstrat allerdings unterscheidet sich, was mit dem chemischen Aufbau der Polymere erklärt werden kann. PCL ist durch die Estergruppe polar, sodass die PCL-Schmelze von Graphit entnetzt, während die unpolare PE-Schmelze das Graphit bedeckt. In PCL sorgen die Dipol-Wechselwirkungen für eine stärkere Kohäsion und führen damit zu einer größeren Oberflächenspannung [71, 122]. Die Unterschiede im Benetzungsverhalten der beiden Proben ermöglichen verschiedene Beobachtungen in den Systemen. Durch die Benetzung des Graphits mit der PE-Schmelze ist hier die Prefreezing-Filmstärke nicht direkt messbar und damit keine Aussage über Ordnung des Benetzungsübergang möglich. Dafür kann die Prefreezing-Schicht auch während des Kühlens gemessen und die Reversibilität des Vorgangs gezeigt werden. Die Messungen am PCL stellen eine ideale Ergänzung dar, da hier auf Grund der Entnetzung vom Graphit die Dicke direkt gemessen werden kann und einen Rückschluss auf die Ordnung des Phasenübergangs erlaubt.

Die in dieser Arbeit vorgestellten Beobachtungen können mit Hilfe der Benetzungstheorie und Prefreezing erklärt werden. Dennoch gibt es einige Punkte, die bisher nicht vollständig geklärt werden konnten. Wie bereits diskutiert steht mit der Prefreezing-Schicht ein Kristallisationskeim zur Verfügung, von dem ausgehend das Kristallwachstum sofort bei Unterschreiten der Volumenschmelztemperatur  $T_m$  starten kann. In diesem Fall wäre zu erwarten, dass die Kristallisation im Volumen bei Prefreezing schon bei höheren Temperaturen als bei Substraten mit klassischer Keimbildung beginnt. Um diese Hypothese zu überprüfen wurden temperaturabhängige Röntgenmessungen (Abbildung B.3) sowie AC-DSC Messungen (Abbildung B.4) an PE durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen eine vergleichbare Unterkühlung auf Graphit als auch auf den amorphen Substraten. Auch AFM-Messungen an PCL (Abbildung A.6) zeigen, dass die geschmolzenen PCL-Tropfen auf der Prefreezing-Schicht nicht instantan nach Unterschreiten der Volumenschmelztemperatur kristallisieren. Auch hier ist eine gewisse Unterkühlung nötig. Diese Beobachtungen legen nahe, dass nicht nur die primäre Keimbildung die Unterkühlung für die Kristallisation im Volumen bestimmt. Die sekundäre Keimbildung beim Lamellenwachstum benötigt ebenfalls eine Unterkühlung. Wunderlich und Cormier [123] haben übereinstimmende Ergebnisse in ihren Versuchen erhalten. Die Autoren setzten einer PE-Lösung stabile PE-Kristalle zu, die wider Erwarten nicht als Keime dienen und daher nicht zu einer Reduktion der für die Kristallisation benötigte Unterkühlung führen. Eine ähnliche Beobachtung für PCL machen Wurm et al. [124].

Ebenfalls nicht vollständig geklärt ist der Zusammenhang von Prefreezing und Epitaxie. Die epitaktische Kristallisation sowohl von PE als auch von PCL auf Graphit wurde nachgewiesen. Jedoch ist eine Analyse der genauen epitaktischen Beziehung zwischen aufwachsendem Polymerkristall und Substrat, wie es in der Grenzflächenphysik üblich ist (Kapitel 2.1.2), bei den untersuchten Polymeren nur schwer möglich. Da die Einheitszelle des Polymers in Kontakt mit der Graphitoberfläche unbekannt ist, lassen sich keine Aussagen über mögliche Verspannungen im Gitter oder den elastischen

Beitrag in der vorgestellten phänomenologischen Theorie (Gleichung 2.14) treffen. Ob PCL und PE auf Graphit mittels Prefreezing in einem der in Kapitel 2.1.2 vorgestellten Modi des epitaktischen Wachstums (beispielsweise im Stranski-Krastanov-Modus) kristallisieren, ist daher nicht bekannt. Die Gitterfehlpassung und mögliche elastische Energiebeiträge wurden aus diesen Gründen vernachlässigt. In der in dieser Arbeit verwendeten Beschreibung ist die epitaktische Beziehung indirekt in einer günstigen Grenzflächenenergie  $\gamma$  zwischen Substrat und Kristall berücksichtigt.

Für die beiden epitaktischen Systeme PE und PCL auf Graphit wurde Prefreezing beobachtet und es stellt sich die Frage, ob epitaktische Systeme generell über Prefreezing kristallisieren. Auch ohne Epitaxie ist das Auftreten von Prefreezing denkbar und kann durch eine entsprechende Bilanz der Grenzflächenenergien erklärt werden. Nämlich immer dann, wenn es energetisch günstiger ist die Grenzfläche Substrat-Schmelze durch die beiden Grenzflächen Substrat-Kristall und Kristall-Schmelze zu ersetzen. Genauso ist es denkbar, dass eine epitaktische Struktur durch heterogene Keimbildung initiiert wird (entspricht dem Volmer-Weber-Wachstum in Abbildung 2.4). Darüber hinaus nennen viele Studien Epitaxie als den zugrunde liegenden Mechanismus der heterogenen Keimbildung [26–29]. Um den Zusammenhang zwischen Epitaxie und Prefreezing genauer zu untersuchen, könnte Graphen auf verschiedenen Unterlagen als Substrat verwendet werden. Durch die Graphenschicht ist ein epitaktisches Substrat für zum Beispiel PE und PCL vorhanden, bei Änderung der Unterlage für Graphen (beispielsweise verschiedene Metalle oder amorphe Substrate) wird als Parameter die Grenzflächenenergie geändert. Graphen ist für viele Metallunterlagen benetzungstransparent [125], da sich die Benetzungseigenschaften aus den langreichweitigen van-der-Waals-Wechselwirkungen ergeben [126].

Ein wesentlicher Einflussfaktor auf die teilkristalline Morphologie von Polymeren ist das Vorhandensein eines kristallinen Relaxationsprozesses [118,127]. PE besitzt diese auch  $\alpha_c$ -Mobilität genannte Eigenschaft, die eine Verdickung der Kristallite ermöglicht und, verglichen mit Polymeren ohne  $\alpha_c$ -Mobilität, mit einer höheren Kristallinität einhergeht. Das in dieser Arbeit verwendete verzweigte PE kann keine dickeren Kristallite bilden als durch die Abstände der Seitenketten vorgegeben. PCL besitzt keine  $\alpha_c$ -Mobilität und zeigt über einen großen Bereich an Kristallisationstemperaturen eine mittels AFM kaum messbare Temperaturabhängigkeit der Lamellendicke [118]. Mit einem unverzweigten PE jedoch kann der Einfluss der  $\alpha_c$ -Mobilität auf die Dicke der Lamellen untersucht werden. In der Nähe der Graphitoberfläche sind deutlich dickere Lamellen zu erwarten, wie die Arbeiten von Tracz et al. zeigen [30–33]. Erste Experimente an einem kurzen, unverzweigten PE ( $M_n = 13 \text{ kg mol}^{-1}$ , siehe Abbildung A.11) zeigen eine deutlich komplexere Struktur als die des verzweigten PE. Direkt auf dem Graphit befinden sich gestreckte Ketten-Kristalle und darauf gefaltete Ketten-Kristalle, deren Stabilität sich aus der Anzahl der Faltungen ergibt. Anhand dieser Proben kann die Verbindung von Kristallisationskinetik und thermodynamischer Effekte untersucht werden. Auch die Anwendung der experimentellen Herangehensweise auf Systeme mit heterogener Keimbildung ist ein vielversprechendes Konzept für zukünftige Untersuchungen.

# Kapitel 5

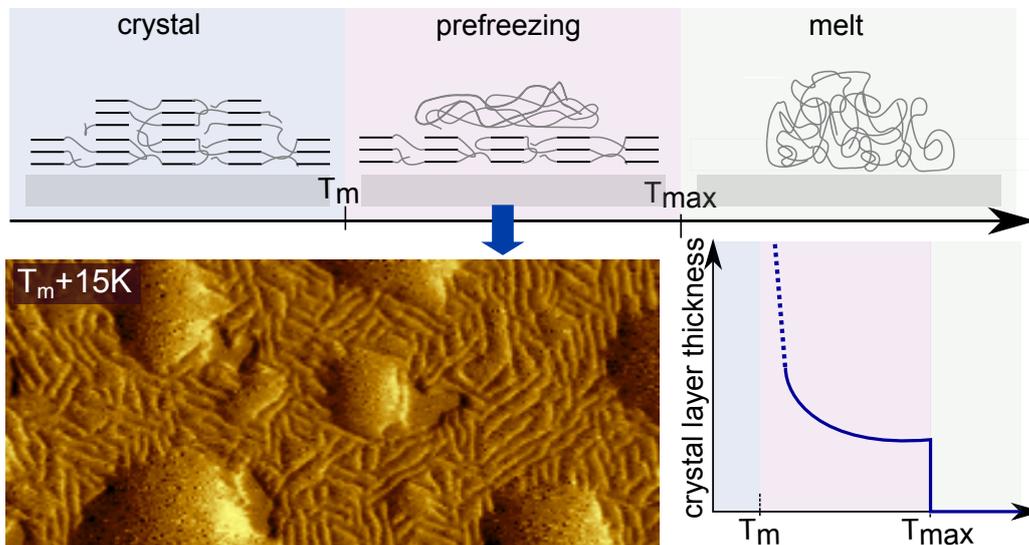
## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die Existenz von Prefreezing erstmals in einem molekularen System dokumentiert und direkt nachgewiesen, dass es sich dabei um einen Übergang erster Ordnung handelt. Mit Hilfe von temperaturabhängigen AFM-Messungen wurde das Schmelzen und die Kristallisation dünner, epitaktisch kristallisierter PE- und PCL-Filme auf Graphit untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Kristallisation von PE und PCL auf Graphit nicht durch heterogene Keimbildung initiiert wird, sondern durch Prefreezing.

Zur Abbildung von teilkristallinen Polymeren mit dem AFM wird der Intermittierende Modus verwendet. Für die Messung flüssiger Oberflächen ist das gebräuchliche netto-repulsive Regime der oszillierenden Spitze jedoch nicht geeignet. Stattdessen war es mit Hilfe der Ergebnisse vorhergehender Arbeiten [35, 46] möglich, stabile netto-attraktive Messungen bei hohen Temperaturen als Methode zu etablieren. Dieses netto-attraktive Regime des Intermittierenden Modus fand trotz höherer Auflösung bislang kaum Verwendung. Mit dieser Methode war es möglich, deutlich längere Messreihen als im netto-repulsiven Regime bei hohen Temperaturen durchzuführen und die Polymeroberfläche auch im geschmolzenen Zustand abzubilden. Zudem konnte durch Verwendung des netto-attraktiven Modus die Bildqualität bei Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes im Vergleich zum netto-repulsiven Regime enorm verbessert werden.

Zunächst wurden dünne Polymerfilme auf Graphit und auf einem amorphen, nicht-epitaktischen Substrat mit Hilfe von netto-repulsiven AFM-Messungen bei Raumtemperatur verglichen. Die unterschiedlichen Strukturen legen nahe, dass die Kristallisation auf den beiden Substraten durch verschiedene Mechanismen initiiert wird. Um Prefreezing auf Graphit direkt nachzuweisen, wurden ultradünne PE- und PCL-Filme auf Graphit bei hohen Temperaturen netto-attraktiv vermessen. In beiden Probensystemen konnte folgende Temperaturabhängigkeit beobachtet werden: Bei Temperaturen unterhalb des Volumenschmelzpunktes  $T_m$  ist der Film kristallin. Bei Temperaturen oberhalb von  $T_m$  aber unterhalb einer Temperatur  $T_{max}$ , kann eine dünne kristalline Schicht auf Graphit beobachtet werden, auf der sich geschmolzenes Polymer befindet. Schließlich ist das Polymer bei  $T_{max}$  vollständig geschmolzen. Abbildung 5.1 stellt diese Strukturen von PE und PCL schematisch dar und beinhaltet ein Amplitudenbild der

Prefreezing-Schicht von PCL.  $T_{max}$  liegt bei PE ca. 16 K oberhalb von  $T_m$ , bei PCL beträgt dieser Stabilisierungsbereich sogar etwa 23 K.



**Abbildung 5.1:** Schematische Abbildung der Strukturen dünner, epitaktisch auf Graphit kristallisierter PE- und PCL-Filme. Bei Temperaturen unterhalb des Volumenschmelzpunktes  $T_m$  ist der dünne Film in einem teilkristallinen Zustand. Bei Überschreiten von  $T_m$  schmelzen zunächst die kristallinen Polymerlagen, die den größten Abstand zur Graphitoberfläche besitzen. Eine kristalline Prefreezing-Schicht kann im AFM bei Temperaturen deutlich oberhalb von  $T_m$  beobachtet werden. Eine Beispielmessung an PCL wird bei einer Temperatur 15 K oberhalb des Schmelzpunktes gezeigt. Auf der lamellaren Schicht sind in diesem Amplitudenbild auch die geschmolzenen Tropfen zu sehen. Die Dicke der Prefreezing-Schicht kann bei PCL direkt gemessen werden und zeigt den typischen Verlauf eines Benetzungsüberganges erster Ordnung, wie es im Graphen unten rechts dargestellt ist. Oberhalb der Temperatur  $T_{max}$  ist auch die Prefreezing-Schicht geschmolzen und im Falle von PCL vom Graphit entnetzt.

Auf Grund der unterschiedlichen Benetzungseigenschaften im geschmolzenen Zustand auf Graphit sind neben dem generell beobachteten Phänomen Prefreezing unterschiedliche Beobachtungen anhand der beiden Polymerproben PE und PCL möglich. Die PE-Schmelze benetzt die Graphitoberfläche, dadurch ist es möglich, die Prefreezing-Schicht auch beim Abkühlen abzubilden. Damit ist bewiesen, dass der reversible Prozess Prefreezing beobachtet wird und nicht nur eine beim Aufschmelzen auftretende Stabilisierung oberhalb des Schmelzpunktes. Durch die Benetzung des Substrats mit PE ist es andererseits nicht möglich, die Dicke der kristallinen Prefreezing-Schicht direkt zu messen. Durch Auswertung des geschmolzenen Volumens kann indirekt die logarithmische Zunahme der Schichtdicke beim Abkühlen gezeigt werden, außerdem ist die Beschreibung mittels einer phänomenologischen Theorie [14] möglich. Ein Rückschluss auf die Ordnung des Prefreezing-Übergangs ist bei PE wegen der Benetzungseigenschaften nicht möglich. Dagegen ermöglicht die Entnetzung der PCL-Schmelze vom Graphitsubstrat genau diesen Nachweis. Eine direkte Messung der kristallinen PCL-Schichtdicke auf Graphit zeigt den typischen Verlauf eines Prewetting-Übergangs. In Abbildung

---

5.1 ist dieser schematisch dargestellt. Beim Heizen sinkt die Prefreezing-Schichtdicke auf einen konstanten Wert von einigen Nanometern ab und fällt schließlich bei  $T_{max}$  sprunghaft auf 0. Da die PCL-Schmelze große runde Tropfen auf Graphit formt, bildet sich die Prefreezing-Schicht beim Abkühlen unterhalb des geschmolzenen Tropfens und kann somit nicht beim Kühlen abgebildet werden. Die in den beiden untersuchten Systemen gemachten Beobachtungen ergänzen sich daher sehr gut.

Sowohl in PE als auch in PCL konnte die Prefreezing-Schicht auf Graphit nachgewiesen werden. In diesen epitaktischen Systemen findet also Prefreezing und nicht heterogene Keimbildung als Mechanismus der grenzflächeninduzierten Kristallisation statt. Die hier vorgestellten Ergebnisse sind die ersten detaillierten experimentellen Untersuchungen von Prefreezing. Prefreezing kann dabei als Prewetting der kristallinen Phase beim Phasenübergang flüssig-fest verstanden werden. Erstmals wurde hier eine direkte Messung der Schichtdicke berichtet, die bisher nur für andere Prewetting-Übergänge veröffentlicht wurde [72–75]. Zwar wurde ein grundsätzlich neuer Prozess der grenzflächeninduzierten Kristallisation nachgewiesen, da aber lediglich zwei Systeme untersucht wurden, existiert bisher kein vollständiges Bild des Prozesses. So ist der Zusammenhang zwischen Epitaxie und Prefreezing nicht geklärt und auch die Auswirkungen auf die Kristallisation im Volumen, wie die benötigte Unterkühlung, bedürfen weiterer Untersuchungen. Dennoch können die dünnen PE- und PCL-Filme auf Graphit als Modellsystem für die kommerziell relevanten, mit Keimbildnern gefüllten Polymere [36–41] betrachtet werden und die dort beobachtete Kristallisationsbeschleunigung kann durch das Auftreten von Prefreezing erklärt werden. Für weitergehende Untersuchungen wäre auch eine Anwendung der experimentellen Herangehensweise auf ein System mit heterogener Keimbildung interessant.



# Literaturverzeichnis

- [1] VENABLES, J A. ; SPILLER, G D T. ; HANBUCKEN, M: Nucleation and growth of thin films. In: *Reports on Progress in Physics* 47 (1984), Nr. 4, 399. <http://stacks.iop.org/0034-4885/47/i=4/a=002>
- [2] HERMAN, M. A. ; RICHTER, W. ; SITTE, H.: *Epitaxy - Physical principles and Technical Implementations*. Springer, 2004
- [3] BIENFAIT, M.: Wetting and multilayer adsorption. In: *Surface Science* 162 (1985), Nr. 1, 411 - 420. [http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028\(85\)90928-8](http://dx.doi.org/10.1016/0039-6028(85)90928-8). – DOI 10.1016/0039-6028(85)90928-8. – ISSN 0039-6028
- [4] ESZTERMANN, A. ; HENI, M. ; LÖWEN, H. ; KLIER, J. ; SOHAILI, M. ; LEIDERER, P.: Triple-Point Wetting on Rough Substrates. In: *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002), Jan, 055702. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.88.055702>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.88.055702
- [5] QUESTED, T. E. ; GREER, A. L.: Athermal heterogeneous nucleation of solidification. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 2683–2692
- [6] LOWITZ: Bemerkungen über das Krystallisieren der Salze, und Anzeige eines sichern Mittels, regelmäßige Krystallen zu erhalten. In: *Crells Chemische Annalen* 1 (1795), S. 3–11
- [7] VOLMER, M. ; WEBER, A.: Keimbildung in übersättigten Gebilden. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 119 (1926), S. 277–301
- [8] SEAR, Richard P.: Nucleation: theory and applications to protein solutions and colloidal suspensions. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007), Nr. 3, 033101. <http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=3/a=033101>
- [9] SEAR, R P.: The non-classical nucleation of crystals: microscopic mechanisms and applications to molecular crystals, ice and calcium carbonate. In: *International Materials Reviews* 57 (2012), Nr. 6, 328-356. <http://dx.doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000015>. – DOI 10.1179/1743280411Y.0000000015
- [10] CAHN, John W.: Critical point wetting. In: *The Journal of Chemical Physics* 66 (1977), Nr. 8, 3667-3672. <http://dx.doi.org/10.1063/1.434402>. – DOI 10.1063/1.434402

- [11] EBNER, C. ; SAAM, W. F.: New Phase-Transition Phenomena in Thin Argon Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 38 (1977), Jun, 1486–1489. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.38.1486>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.38.1486
- [12] BONN, Daniel ; ROSS, David: Wetting transitions. In: *Reports on Progress in Physics* 64 (2001), Nr. 9, 1085. <http://stacks.iop.org/0034-4885/64/i=9/a=202>
- [13] SCHICK, M. ; CHARVOLIN, J. (Hrsg.) ; JOANNY, J. F. (Hrsg.) ; ZINN-JUSTIN, J. (Hrsg.): *Les Houches, Liquids at Interfaces*. North Holland, Amsterdam, 1990
- [14] HENI, M. ; LÖWEN, H.: Surface Freezing on Patterned Substrates. In: *Physical Review Letters* 85 (2000), Nr. 17, S. 3668–3671
- [15] HENI, M. ; LÖWEN, H.: Precrystallization of fluids introduced by patterned substrates. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001), S. 4675–4696
- [16] DIJKSTRA, Marjolein: Capillary Freezing or Complete Wetting of Hard Spheres in a Planar Hard Slit? In: *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004), Sep, 108303. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.93.108303>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.93.108303
- [17] LAIRD, Brian B. ; DAVIDCHACK, Ruslan L.: Wall-Induced Prefreezing in Hard Spheres: A Thermodynamic Perspective. In: *J. Phys. Chem. C* 111 (2007), November, Nr. 43, 15952–15956. <http://dx.doi.org/10.1021/jp073756u>. – DOI 10.1021/jp073756u. – ISSN 1932–7447
- [18] PAGE, A. J. ; SEAR, R. P.: Freezing in the bulk controlled by prefreezing at a surface. In: *Physical Review E* 80 (2009), S. 031605
- [19] DOROSZ, S. ; SCHILLING, T.: On the influence of a patterned substrate on crystallization in suspensions of hard spheres. In: *The Journal of Chemical Physics* 136 (2012), S. 044702
- [20] BLAADEREN, A van ; HOOGENBOOM, JP ; VOSSEN, DLJ ; YETHIRAJ, A ; HORST, A van d. ; VISSCHER, K ; DOGTEROM, M: Colloidal epitaxy: Playing with the boundary conditions of colloidal crystallization. In: *FARADAY DISCUSSIONS* 123 (2003), S. 107–119. <http://dx.doi.org/10.1039/b205203b>. – DOI 10.1039/b205203b. – ISSN 1364–5498. – General Meeting on Non-Equilibrium Behaviour of Colloidal Dispersions, Edinburgh, Scotland, Sep 09–11, 2002
- [21] *Kapitel High-Resolution Transmission Electron Microscopy of Grain-Refining Particles in Amorphous Aluminium Alloys*. In: SCHUMACHER, P. ; GREER, A. L.: *Light Metals 1996*. The Minerals, Metals & Materials Society, 1996, S. 745–753

- [22] SCHUMACHER, P. ; GREER, A.L. ; WORTH, J. ; EVANS, P. E. ; KEARNS, M. A. ; FISHER, P. ; GREEN, A. H.: New studies of nucleation mechanisms in aluminum alloys: implications for grain refinement practice. In: *Materials Science and Technology* 14 (1998), S. 394–404
- [23] LAURITZEN, J. I. ; HOFFMAN, J. D.: Theory of Formation of Polymer Crystals with Folded Chains in Dilute Solution. In: *Journal of Research of the National Bureau of Standards Section A - Physics and Chemistry* 64 (1960), S. 73–102
- [24] SADLER, David M.: Roughness of growth faces of polymer crystals: Evidence from morphology and implications for growth mechanisms and types of folding. In: *Polymer* 24 (1983), Nr. 11, 1401 - 1409. [http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861\(83\)90220-3](http://dx.doi.org/10.1016/0032-3861(83)90220-3). – DOI 10.1016/0032-3861(83)90220-3. – ISSN 0032-3861
- [25] STROBL, G.: From the melt via mesomorphic and granular crystalline layers to lamellar crystallites: A major route followed in polymer crystallization? In: *The European Physical Journal E* 3 (2000), Nr. 2, 165–183. <http://dx.doi.org/10.1007/s101890070030>. – DOI 10.1007/s101890070030. – ISSN 1292-8941
- [26] MAURITZ, K. A. ; BAER, E. ; HOPFINGER, A. J.: The Epitaxial Crystallization of Macromolecules. In: *Journal of Polymer Science* 13 (1978), S. 1–61
- [27] VESELY, D ; RONCA, G: Epitaxial nucleation of crystallization at polymer-filler interfaces. In: *Journal of Microscopy* 201 (2001), FEB, Nr. 2, S. 137–143. <http://dx.doi.org/10.1046/j.1365-2818.2001.00835.x>. – DOI 10.1046/j.1365-2818.2001.00835.x. – ISSN 0022-2720. – 5th International Conference on Microscopy of Composite Materials, St Johns Coll, Oxford, England, Apr 03-04, 2000
- [28] HAUBRUGE, H. G. ; DAUSSIN, R. ; JONAS, A. M. ; LEGRAS, R. ; WITTMANN, J. C. ; LOTZ, B.: Epitaxial Nucleation of Poly(ethylene terephthalate) by Talc: Structure at the Lattice and Lamellar Scales. In: *Macromolecules* 36 (2003), Juni, Nr. 12, 4452-4456. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0341723>. – DOI 10.1021/ma0341723. – ISSN 0024-9297
- [29] NING, Nanying ; FU, Sirui ; ZHANG, Wei ; CHEN, Feng ; WANG, Ke ; DENG, Hua ; ZHANG, Qin ; FU, Qiang: Realizing the enhancement of interfacial interaction in semicrystalline polymer/filler composites via interfacial crystallization. In: *Progress in Polymer Science* 37 (2012), Nr. 10, 1425 - 1455. <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079670011001444>. – ISSN 0079-6700. – Topical Issue on Polymer Physics
- [30] TRACZ, A. ; JESZKA j. ; KUCINSKA, I. ; CHAPEL, J.-P. ; BOITEUX, G.: Nanoscale morphology of melt crystallized polyethylene/graphite (HOPG) interphase. In: *Macromolecular Symposia* 169 (2001), S. 129–135

- [31] TRACZ, A. ; JESZKA, J. K. ; KUCINSKA, I. ; CHAPEL, J.-P. ; BOITEAUX, G. ; KRYSZEWSKI, M.: Influence of the Crystallization Conditions on the Morphology of the Contact Layer of Polyethylene Crystallized on Graphite: Atomic Force Microscopy Studies. In: *Journal of Applied Polymer Science* 86 (2002), S. 1329–1336
- [32] TRACZ, A ; KUCINSKA, I ; JESZKA, JK: Formation of highly ordered, unusually broad polyethylene lamellae in contact with atomically flat solid surfaces. In: *Macromolecules* 36 (2003), DEC 30, Nr. 26, S. 10130–10132. <http://dx.doi.org/10.1021/ma035098r>. – DOI 10.1021/ma035098r. – ISSN 0024–9297
- [33] TRACZ, A. ; KUCINSKA, I. ; JESZKA, J.K.: Unusual crystallization of polyethylene at melt/atomically flat interface: Lamellar thickening growth under normal pressure. In: *Polymer* 47 (2006), S. 7251–7258
- [34] MAGONOV, S. N. ; YERINA, N. A. ; GODOVSKY, Y. K. ; RENEKER, D.: Annealing and Recrystallization of Single Crystals of Polyethylene on Graphite: An Atomic Force Microscopy Study. In: *Journal of Macromolecular Science - Physics* 45 (2006), S. 169–194
- [35] HENZE, T. ; SCHRÖTER, K. ; THURN-ALBRECHT, T.: Investigation of the different stable states of the cantilever oscillation in an atomic force microscope. In: *Nanotechnology* 23 (2012), S. 245702
- [36] KAI, Weihua ; HIROTA, Yuuki ; HUA, Lei ; INOUE, Yoshio: Thermal and mechanical properties of a poly( $\epsilon$ -caprolactone)/graphite oxide composite. In: *Journal of Applied Polymer Science* 107 (2008), Nr. 3, 1395–1400. <http://dx.doi.org/10.1002/app.27210>. – DOI 10.1002/app.27210. – ISSN 1097–4628
- [37] ZHANG, Jinbing ; QIU, Zhaobin: Morphology, Crystallization Behavior, and Dynamic Mechanical Properties of Biodegradable Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/Thermally Reduced Graphene Nanocomposites. In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 50 (2011), Nr. 24, 13885–13891. <http://dx.doi.org/10.1021/ie202132m>. – DOI 10.1021/ie202132m
- [38] STÜRZEL, Markus ; THOMANN, Yi ; ENDERS, Markus ; MÜLHAUPT, Rolf: Graphene-Supported Dual-Site Catalysts for Preparing Self-Reinforcing Polyethylene Reactor Blends Containing UHMWPE Nanoplatelets and in Situ UHMWPE Shish-Kebab Nanofibers. In: *Macromolecules* 47 (2014), August, Nr. 15, 4979–4986. <http://dx.doi.org/10.1021/ma500769g>. – DOI 10.1021/ma500769g. – ISSN 0024–9297
- [39] LV, Qiaolian ; WU, Defeng ; QIU, Yaxin ; CHEN, Jianxiang ; YAO, Xin ; DING, Kunshan ; WEI, Nengxin: Crystallization of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) composites with graphite nanoplatelets: Relations between nucleation and platelet thickness. In: *Thermochimica Acta* 612 (2015), 25 - 33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tca.2015.05.005>. – DOI 10.1016/j.tca.2015.05.005. – ISSN 0040–6031

- [40] MITTAL, V. ; KIM, S. ; NEUHOFFER, S. ; PAULIK, C.: Polyethylene/graphene nanocomposites: effect of molecular weight on mechanical, thermal, rheological and morphological properties. In: *Colloid and Polymer Science* 294 (2016), Nr. 4, 691–704. <http://dx.doi.org/10.1007/s00396-015-3827-x>. – DOI 10.1007/s00396-015-3827-x. – ISSN 1435–1536
- [41] BOURQUE, Alexander J. ; LOCKER, C. R. ; TSOU, Andy H. ; VADLAMUDI, Madhavi: Nucleation and mechanical enhancements in polyethylene-graphene nanoplate composites. In: *Polymer* 99 (2016), 263 - 272. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2016.07.025>. – DOI 10.1016/j.polymer.2016.07.025. – ISSN 0032–3861
- [42] STROBL, G.: *The Physics of Polymers*. Springer, 2007
- [43] WUNDERLICH, Bernhard: *Macromolecular Physics*. Bd. 3 - crystal melting. Academic Press, 1980
- [44] LIU, Y.-X. ; CHEN, E.-Q.: Polymer Crystallization of ultrathin films on solid substrates. In: *Coordination Chemistry Reviews* 254 (2010), S. 1011–1037
- [45] WANG, Y. ; RAFAILOVICH, M. ; SOKOLOV, J. ; GERSAPPE, D. ; ARAKI, T. ; ZOU, Y. ; KILCOYNE, A. D. L. ; ADE, H. ; MAROM, G. ; LUSTIGER, A.: Substrate Effect on the Melting Temperature of Thin Polyethylene Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006), Jan, 028303. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.028303>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.96.028303
- [46] HENZE, Thomas: *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen an dünnen epitaxial kristallisierten Filmen des Polyethylens*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2010
- [47] FLORY, P. J.: On the Morphology of the Crystalline State in Polymers. In: *Journal of the American Chemical Society* 84 (1962), Nr. 15, 2857–2867. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00874a004>. – DOI 10.1021/ja00874a004
- [48] MARKOV, Ivan V.: *Crystal growth for beginners - Fundamentals of Nucleation, Crystal Growth and Epitaxy*. World Scientific, 2003
- [49] KIKKAWA, Y. ; TAKAHASHI, M. ; AOYAGI, M. ; SUGA, H. ; KANESATO, M. ; ABE, H.: Surface Patterning of Poly(-caprolactone): Epitaxial Crystallization and Enzymatic Degradation. In: *Macromolecular Chemistry and Physics* 211 (2010), S. 2480–2483
- [50] WILLEMS, J. ; WILLEMS, I.: Über die orientierte Aufwachsung von Polyäthylen auf Steinsalz. In: *Experientia* 13 (1957), Nr. 12, 465–465. <http://dx.doi.org/10.1007/BF02159396>. – DOI 10.1007/BF02159396. – ISSN 1420–9071
- [51] *Kapitel Epitaxial Crystallization of Polymers: Means and Issues*. In: THIERRY, Annette ; LOTZ, Bernard A.: *Handbook of Polymer Crystallization*. John Wiley & Sons, 2013, S. 237–264

- [52] WITTMANN, J. C. ; LOTZ, B.: Epitaxial crystallization of polymers on organic and polymeric substrates. In: *Progress in Polymer Science* 15 (1990), S. 909–948
- [53] TRUCANO, PETER ; CHEN, RUEY: Structure of graphite by neutron diffraction. In: *Nature* 258 (1975), November, Nr. 5531, 136–137. <http://dx.doi.org/10.1038/258136a0>. – DOI 10.1038/258136a0
- [54] BUNN, C. W. ; ALCOCK, T. C.: The texture of polyethylene. In: *Trans. Faraday Soc.* 41 (1945), 317–325. <http://dx.doi.org/10.1039/TF9454100317>. – DOI 10.1039/TF9454100317
- [55] BITTIGER, H. ; MACHESSAULT, R. H. ; NIEGISCHE, W. D.: Crystal Structure of Poly- $\epsilon$ -caprolactone. In: *Acta Crystallographica* B26 (1970), S. 1923–1927
- [56] HU, Hengliang ; DORSET, Douglas L.: Crystal structure of poly( $\epsilon$ -caprolactone). In: *Macromolecules* 23 (1990), Oktober, Nr. 21, 4604–4607. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00223a017>. – DOI 10.1021/ma00223a017. – ISSN 0024–9297
- [57] SANO, Masahito ; SASAKI, Darryl Y. ; YOSHIMURA, Susumu ; KUNITAKE, Toyoki: Polymerization-induced epitaxy of polylactones on graphite as probed by scanning tunnelling microscopy. In: *Faraday Discuss.* 98 (1994), 307–317. <http://dx.doi.org/10.1039/FD9949800307>. – DOI 10.1039/FD9949800307
- [58] TUINSTRAN, F. ; BAER, E.: Epitaxial crystallization of polyethylene on graphite. In: *Journal of Polymer Science B Polymer Letters* 8 (1970), Nr. 12, S. 861–865
- [59] BAUKEMA, P. R. ; HOPFINGER, A.J.: The Energetics of the Epitaxial Deposition of Poly onto the Basal Plane (0001) of Graphite. In: *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* 20 (1982), S. 399–409
- [60] TAKENAKA, Y. ; MIYAJI, H. ; HOSHINI, A. ; TRACZ, A. ; JESZKA, J. K. ; KUCINSKA, I.: Interface Structure of Epitaxial Polyethylene Crystal Growth on HOPG and MoS<sub>2</sub> Substrates. In: *Macromolecules* 37 (2004), S. 9667–9669
- [61] LÖHMANN, Ann-Kristin: *Rasterkraftmikroskopische Untersuchungen der Schmelztemperatur dünner Polyethylenfilme auf Graphit*. Diplomarbeit, Dezember 2010
- [62] SCHULZ, Martha: *AFM-Untersuchungen zur epitaktischen Kristallisation von Polycaprolacton auf Graphit*. Bachelorarbeit, August 2013
- [63] GIBBS, W. J.: On the Equilibrium of Heterogeneous Substances. In: *Transactions of the Connecticut Academy of Arts and Sciences* 3 (1878), S. 108–248
- [64] MANDELKERN, L.: *Crystallization of Polymers*. Bd. 2 - Kinetics and Mechanisms. Cambridge University Press, 2004
- [65] WUNDERLICH, B.: *Macromolecular Physics - Volume 2: Crystal nucleation, growth, annealing*. Academic Press, 1976

- [66] JONES, R.A.L.: *Soft Condensed Matter*. Oxford University Press, 2002
- [67] KELTON, K. F. ; GREER, A. L.: *Nucleation in Condensed Matter - Applications in Materials and Biology*. Elsevier, 2010
- [68] GASSER, U. ; WEEKS, Eric R. ; SCHOFIELD, Andrew ; PUSEY, P. N. ; WEITZ, D. A.: Real-Space Imaging of Nucleation and Growth in Colloidal Crystallization. In: *Science* 292 (2001), Nr. 5515, 258–262. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1058457>. – DOI 10.1126/science.1058457. – ISSN 0036–8075
- [69] SEAR, Richard P.: Continuity of the nucleation of bulk and surface phases. In: *The Journal of Chemical Physics* 129 (2008), Nr. 16, 164510. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2992160>. – DOI 10.1063/1.2992160
- [70] IWAMATSU, M.: Heterogeneous critical nucleation on a completely wettable substrate. In: *The Journal of Chemical Physics* 134 (2011), S. 234709
- [71] GENNES, P. G. ; BROCHARD-WYART, F. ; QUÉRÉ, D. ; GENNES, P. G. (Hrsg.): *Capillarity and Wetting Phenomena*. Springer, 2004
- [72] TABOREK, P. ; RUTLEDGE, J. E.: Novel wetting behavior of  $^4\text{He}$  on cesium. In: *Phys. Rev. Lett.* 68 (1992), Apr, 2184–2187. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.68.2184>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.68.2184
- [73] CHENG, E. ; MISTURA, G. ; LEE, H. C. ; CHAN, M. H. W. ; COLE, M. W. ; CARRARO, C. ; SAAM, W. F. ; TOIGO, F.: Wetting transitions of liquid hydrogen films. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), Mar, 1854–1857. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.70.1854>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.70.1854
- [74] KELLAY, H. ; BONN, D. ; MEUNIER, J.: Prewetting in a binary liquid mixture. In: *Phys. Rev. Lett.* 71 (1993), Oct, 2607–2610. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.71.2607>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.71.2607
- [75] BAHR, Ch.: Experimental study of prewetting transitions by systematic variation of the surface field at nematic liquid crystal/water interfaces. In: *Europhysics Letters* 88 (2009), Nr. 4, 46001. <http://stacks.iop.org/0295-5075/88/i=4/a=46001>
- [76] PEREIRA, Gerald G.: Theoretical study of the prewetting transition in polymer blends. In: *The Journal of Chemical Physics* 106 (1997), Nr. 10, 4282–4290. <http://dx.doi.org/10.1063/1.473130>. – DOI 10.1063/1.473130
- [77] KRIM, J. ; DASH, J. G. ; SUZANNE, J.: Triple-Point Wetting of Light Molecular Gases on Au(111) Surfaces. In: *Phys. Rev. Lett.* 52 (1984), Feb, 640–643. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.52.640>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.52.640
- [78] *Kapitel Wetting Phenomena*. In: DIETRICH, S.: *Phase Transitions and Critical Phenomena*. Academic Press, 1988, S. 1–128

- [79] MISTURA, Giampaolo ; ANCILOTTO, Francesco ; BRUSCHI, Lorenzo ; TOIGO, Flavio: Wetting of Argon on CO<sub>2</sub>. In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Jan, 795–798. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.82.795>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.82.795
- [80] SOHAILI, Masoud ; KLIER, Jürgen ; LEIDERER, Paul: Triple-point wetting of molecular hydrogen isotopes. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), Nr. 9, S415. <http://stacks.iop.org/0953-8984/17/i=9/a=009>
- [81] GITTES, Frederick T. ; SCHICK, M.: Complete and incomplete wetting by adsorbed solids. In: *Phys. Rev. B* 30 (1984), Jul, 209–214. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.30.209>. – DOI 10.1103/PhysRevB.30.209
- [82] COURTEMANCHE, D. J. ; PASMORE, T. A. ; SWOL, F. van: A molecular dynamics study of prefreezing - Hard spheres at smooth hard walls. In: *Molecular Physics* 80 (1993), Nr. 4, S. 861–875
- [83] ARCHER, Andrew J. ; MALIJEVSKY, Alexandr: Crystallization of soft matter under confinement at interfaces and in wedges. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 28 (2016), Nr. 24, 244017. <http://stacks.iop.org/0953-8984/28/i=24/a=244017>
- [84] HENI, Martin: *Surface Induced Effects in Hard Sphere Systems*, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Diss., 2001
- [85] BINNIG, G. ; QUATE, C. F. ; GERBER, Ch.: Atomic Force Microscope. In: *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986), Mar, 930–933. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.56.930>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.56.930
- [86] BHUSHAN, B. ; FUCHS, H. ; HOSAKA, S.: *Applied Scanning Probe Methods*. Springer, 2004
- [87] SAWYER, L. C. ; GRUBB, D. T. ; MEYERS, G. F.: *Polymer Microscopy*. Springer, 2008
- [88] EATON, P. ; WEST, P.: *Atomic Force Microscopy*. Oxford Univ. Press, 2010
- [89] SCHRÖTER, K. ; A.PETZOLD ; HENZE, T. ; THURN-ALBRECHT, T.: Quantitative Analysis of Scanning Force Microscopy Data Using Harmonic Models. In: *Macromolecules* 42 (2009), S. 1114–1124
- [90] DERJAGUIN, B.V ; MULLER, V.M ; TOPOROV, Yu.P: Effect of contact deformations on the adhesion of particles. In: *Journal of Colloid and Interface Science* 53 (1975), Nr. 2, 314 - 326. [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797\(75\)90018-1](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9797(75)90018-1). – DOI 10.1016/0021-9797(75)90018-1. – ISSN 0021-9797
- [91] GARCÍA, Ricardo ; SAN PAULO, Alvaro: Attractive and repulsive tip-sample interaction regimes in tapping-mode atomic force microscopy. In: *Phys. Rev. B*

- 60 (1999), Aug, 4961–4967. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.60.4961>. – DOI 10.1103/PhysRevB.60.4961
- [92] SANTOS, S. ; GUANG, L. ; SOURIER, T. ; GADELRAH, K. ; CHIESA, M. ; THOMSON, N. H.: A method to provide rapid in situ determination of tip radius in dynamic atomic force microscopy. In: *Review of Scientific Instruments* 83 (2012), S. 043707
- [93] SAN PAULO, Alvaro ; GARCÍA, Ricardo: High-Resolution Imaging of Antibodies by Tapping-Mode Atomic Force Microscopy: Attractive and Repulsive Tip-Sample Interaction Regimes. In: *Biophysical Journal* 78 (2000), Nr. 3, 1599–1605. [http://dx.doi.org/10.1016/S0006-3495\(00\)76712-9](http://dx.doi.org/10.1016/S0006-3495(00)76712-9). – DOI 10.1016/S0006-3495(00)76712-9. – ISSN 0006-3495
- [94] PIGNATARO, Bruno: Nanostructured molecular surfaces: advances in investigation and patterning tools. In: *J. Mater. Chem.* 19 (2009), 3338-3350. <http://dx.doi.org/10.1039/B817510A>. – DOI 10.1039/B817510A
- [95] ROUND, Andrew N. ; MILES, Mervyn J.: Exploring the consequences of attractive and repulsive interaction regimes in tapping mode atomic force microscopy of DNA. In: *Nanotechnology* 15 (2004), Nr. 4, S176. <http://stacks.iop.org/0957-4484/15/i=4/a=011>
- [96] HÖHNE, G. ; HEMMINGER, W. ; FLAMMERSHEIM, H.-J.: *Differential Scanning Calorimetry*. Springer, 1996
- [97] WUNDERLICH, Bernhard: *Thermal Analysis of Polymeric Materials*. Springer, 2005
- [98] PECHARSKY, V. K. ; ZAVYLIJ, P. Y.: *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. Springer, 2003
- [99] ROE, R.-J.: *Methods of X-ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Springer, 2003
- [100] SCHÄLER, Kerstin ; OSTAS, Elena ; SCHRÖTER, Klaus ; THURN-ALBRECHT, Thomas ; BINDER, Wolfgang H. ; SAALWÄCHTER, Kay: Influence of Chain Topology on Polymer Dynamics and Crystallization. Investigation of Linear and Cyclic Poly( $\epsilon$ -caprolactone)s by  $^1\text{H}$  Solid-State NMR Methods. In: *Macromolecules* 44 (2011), Nr. 8, 2743-2754. <http://dx.doi.org/10.1021/ma102838c>. – DOI 10.1021/ma102838c
- [101] TOLAN, Metin: *X-ray scattering from soft-matter thin films: materials science and basic research*. Springer, 1999
- [102] LÖHMANN, Ann-Kristin ; HENZE, Thomas ; THURN-ALBRECHT, Thomas: Direct observation of prefreezing at the interface melt-solid in polymer crystallization. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences* 111 (2014), Nr. 49, S. 17368–17372

- [103] MAGONOV, S. N. ; YERINA, N. A. ; UNGAR, G. ; RENEKER, D. H. ; IVANOV, D. A.: Chain Unfolding in Single Crystals of Ultralong Alkane C390H782 and Polyethylene: An Atomic Force Microscopy Study. In: *Macromolecules* 36 (2003), S. 5637–5649
- [104] HARE, E. F. ; ZISMAN, W. A.: Autophobic Liquids and the Properties of their Adsorbed Films. In: *Journal of Physical Chemistry* 59 (1955), S. 335–340
- [105] ZHANG, F. ; BARALIA, G. ; BOBORODEA, A. ; BAILLY, C. ; NYSTEN, B. ; JONAS, A. M.: Partial Dewetting of Polyethylene Thin Films on Rough Silicon Dioxide Surfaces. In: *Langmuir* 21 (2005), S. 7427–7432
- [106] REITER, Günter ; SOMMER, Jens-Uwe: Crystallization of Adsorbed Polymer Monolayers. In: *Phys. Rev. Lett.* 80 (1998), Apr, 3771–3774. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.80.3771>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.80.3771
- [107] GAY, C.: Wetting of a Polymer Brush by a Chemically Identical Polymer Melt. In: *Macromolecules* 30 (1997), September, Nr. 19, 5939–5943. <http://dx.doi.org/10.1021/ma970107f>. – DOI 10.1021/ma970107f. – ISSN 0024–9297
- [108] FERREIRA, Paula G. ; AJDARI, Armand ; LEIBLER, Ludwik: Scaling Law for Entropic Effects at Interfaces between Grafted Layers and Polymer Melts. In: *Macromolecules* 31 (1998), Juni, Nr. 12, 3994–4003. <http://dx.doi.org/10.1021/ma9712460>. – DOI 10.1021/ma9712460. – ISSN 0024–9297
- [109] MATSEN, M. W. ; GARDINER, J. M.: Autophobic dewetting of homopolymer on a brush and entropic attraction between opposing brushes in a homopolymer matrix. In: *The Journal of Chemical Physics* 115 (2001), Nr. 6, 2794–2804. <http://dx.doi.org/http://dx.doi.org/10.1063/1.1385557>. – DOI <http://dx.doi.org/10.1063/1.1385557>
- [110] LEE, Hoyeon ; LEE, Wooseop ; SOO HAN, Young ; KIM, Eunyoung ; RYU, Du Y.: Autophobic dewetting of polystyrenes on the substrates grafted with chemically identical polymers. In: *Polym J* 48 (2016), April, Nr. 4, 503–507. <http://dx.doi.org/10.1038/pj.2016.10>. – ISSN 0032–3896
- [111] HARMANDARIS, Vagelis A. ; DAOULAS, Kostas C. ; MAVRANTZAS, Vlasis G.: Molecular Dynamics Simulation of a Polymer Melt/Solid Interface: Local Dynamics and Chain Mobility in a Thin Film of Polyethylene Melt Adsorbed on Graphite. In: *Macromolecules* 38 (2005), S. 5796–5809
- [112] *Kapitel* An Optimal Control Approach to Find Sparse Data for Laplace Interpolation. In: HOELTGEN, Laurent ; SETZER, Simon ; WEICKERT, Joachim: *Energy Minimization Methods in Computer Vision and Pattern Recognition. Lecture Notes in Computer Science*. Berlin, Heidelberg : Springer Berlin Heidelberg, 2013. – ISBN 978–3–642–40395–8, 151–164

- [113] WANG, Bingjie ; ZHANG, Yujie ; ZHANG, Jianqiang ; LI, Huyan ; CHEN, Peng ; WANG, Zongbao ; GU, Qun: Noncovalent Method for Improving the Interaction between Reduced Graphene Oxide and Poly( $\epsilon$ -caprolactone). In: *Industrial & Engineering Chemistry Research* 52 (2013), Nr. 45, 15824-15828. <http://dx.doi.org/10.1021/ie402062j>. – DOI 10.1021/ie402062j
- [114] WAN, Chaoying ; CHEN, Biqiong: Poly( $\epsilon$ -caprolactone)/graphene oxide biocomposites: mechanical properties and bioactivity. In: *Biomedical Materials* 6 (2011), Nr. 5, 055010. <http://stacks.iop.org/1748-605X/6/i=5/a=055010>
- [115] MATTIOLI-BELMONTE, Monica ; VOZZI, Giovanni ; WHULANZA, Yudan ; SEGIANI, Maurizia ; FANTAUZZI, Valentina ; ORSINI, Giovanna ; AHLUWALIA, Arti: Tuning polycaprolactone-carbon nanotube composites for bone tissue engineering scaffolds. In: *Materials Science and Engineering: C* 32 (2012), Nr. 2, 152 - 159. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2011.10.010>. – DOI 10.1016/j.msec.2011.10.010. – ISSN 0928-4931
- [116] RAMAZANI, Soghra ; KARIMI, Mohammad: Aligned poly( $\epsilon$ -caprolactone)/graphene oxide and reduced graphene oxide nanocomposite nanofibers: Morphological, mechanical and structural properties. In: *Materials Science and Engineering: C* 56 (2015), 325 - 334. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2015.06.045>. – DOI 10.1016/j.msec.2015.06.045. – ISSN 0928-4931
- [117] HOLMES, Benjamin ; FANG, Xiuqi ; ZARATE, Annais ; KEIDAR, Michael ; ZHANG, Lijie G.: Enhanced human bone marrow mesenchymal stem cell chondrogenic differentiation in electrospun constructs with carbon nanomaterials. In: *Carbon* 97 (2016), 1 - 13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2014.12.035>. – DOI 10.1016/j.carbon.2014.12.035. – ISSN 0008-6223
- [118] SEIDLITZ, Anne: *Einfluss von Kristallisationskinetik und Dynamik im Kristall und in der Schmelze auf die Strukturbildung teilkristalliner Polymere*, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, Diss., 2016
- [119] MAREAU, Vincent H. ; PRUD'HOMME, Robert E.: In-Situ Hot Stage Atomic Force Microscopy Study of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) Crystal Growth in Ultrathin Films. In: *Macromolecules* 38 (2005), Nr. 2, 398-408. <http://dx.doi.org/10.1021/ma0482359>. – DOI 10.1021/ma0482359
- [120] CHANG, H. ; ZHANG, J. ; WANG, Z. ; YANG, C. ; TAKAHASHI, I. ; OZAKI, Y. ; YAN, S.: A Study on the Epitaxial Ordering Process of the Polycaprolactone on the Highly Oriented Polyethylene Substrate. In: *Macromolecules* 43 (2010), S. 362-366
- [121] WIELEN, M. W. J. d. ; STUART, M. A. C. ; FLEER, G. J.: Autophobicity and Layering Behavior of Thin Liquid-Crystalline Polymer Films. In: *Langmuir* 14 (1998), S. 7065-7071

- [122] ISRAELACHVILI, Jacob N.: *Intermolecular and Surface Forces*. 3. Elsevier Academic Press, 2011
- [123] WUNDERLICH, B. ; CORMIER, C.M.: Seeding of Supercooled Polyethylene with Extended Chain Crystals. In: *The Journal of Physical Chemistry* 70 (1966), Nr. 6, S. 1844–1849
- [124] WURM, Andreas ; ZHURAVLEV, Evgeny ; ECKSTEIN, Kathrin ; JEHNICHEN, Dieter ; POSPIECH, Doris ; ANDROSCH, R. ; WUNDERLICH, B. ; SCHICK, Christoph: Crystallization and Homogeneous Nucleation Kinetics of Poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) with Different Molar Masses. In: *Macromolecules* 45 (2012), Mai, Nr. 9, 3816–3828. <http://dx.doi.org/10.1021/ma300363b>. – DOI 10.1021/ma300363b. – ISSN 0024–9297
- [125] RAFIEE, Javad ; MI, Xi ; GULLAPALLI, Hemtej ; THOMAS, Abhay V. ; YAVARI, Fazel ; SHI, Yunfeng ; AJAYAN, Pulickel M. ; KORATKAR, Nikhil A.: Wetting transparency of graphene. In: *Nature Materials* 11 (2012), MAR, Nr. 3, S. 217–222. <http://dx.doi.org/10.1038/NMAT3228>. – DOI 10.1038/NMAT3228. – ISSN 1476–1122
- [126] SHIH, Chih-Jen ; WANG, Qing H. ; LIN, Shangchao ; PARK, Kyoo-Chul ; JIN, Zhong ; STRANO, Michael S. ; BLANKSCHTEIN, Daniel: Breakdown in the Wetting Transparency of Graphene. In: *Physical Review Letters* 109 (2012), OCT 24, Nr. 17, S. 176101. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.109.176101>. – DOI 10.1103/PhysRevLett.109.176101. – ISSN 0031–9007
- [127] HU, W.-G. ; SCHMIDT-ROHR, K.: Polymer ultradrawability: the crucial role of alpha-relaxation chain mobility in the crystallites. In: *Acta Polymerica* 50 (1999), S. 271–285
- [128] BIRKHOLZ, Mario: *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. Wiley-VCH Weinheim, 2005
- [129] SCHICK, C.: Differential scanning calorimetry (DSC) of semicrystalline polymers. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 395 (2009), NOV, Nr. 6, S. 1589–1611. <http://dx.doi.org/10.1007/s00216-009-3169-y>. – DOI 10.1007/s00216-009-3169-y. – ISSN 1618–2642
- [130] HUTH, H. ; MINAKOV, A. A. ; SERGHEI, A. ; KREMER, F. ; SCHICK, C.: Differential AC-chip calorimeter for glass transition measurements in ultra thin polymeric films. In: *European Physical Journal - Special Topics* 141 (2007), FEB, S. 153–160. <http://dx.doi.org/10.1140/epjst/e2007-00033-y>. – DOI 10.1140/epjst/e2007-00033-y. – ISSN 1951–6355. – 3rd International Workshop on Dynamics in Confinement, Grenoble, FRANCE, MAR 23-26, 2006
- [131] SIEBERT, Friedrich ; HILDEBRANDT, Peter: *Vibrational Spectroscopy in Life Science*. Wiley-VCH, Weinheim, 2008

- [132] KRIMM, S. ; LIANG, C. Y. ; SUTHERLAND, G. B. B. M.: Infrared Spectra of High Polymers. II. Polyethylene. In: *The Journal of Chemical Physics* 25 (1956), Nr. 3, S. 549–562



# Anhang A

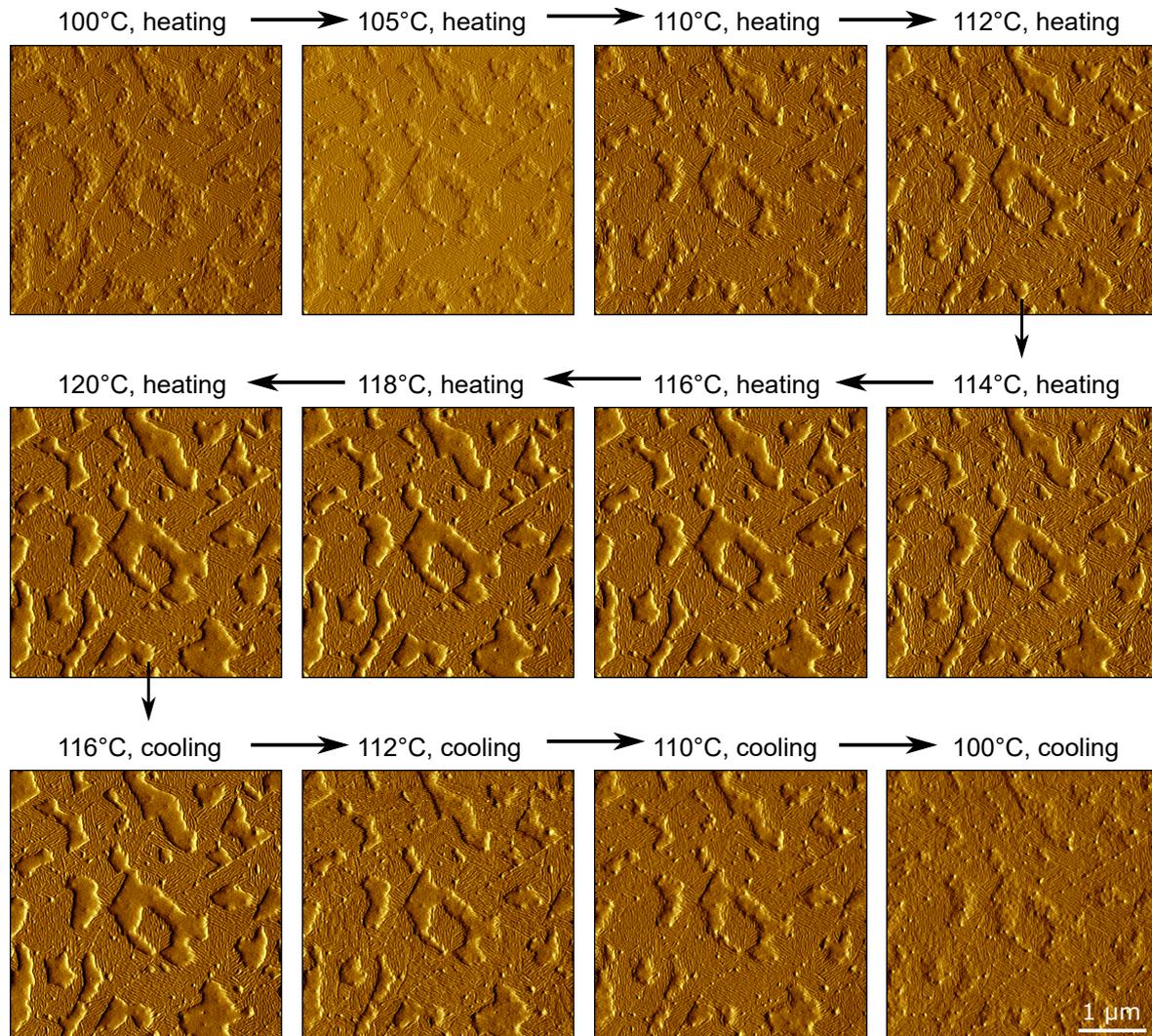
## Ergänzende Messreihen

Die folgenden Daten stellen ergänzende Messungen zu den in der Arbeit gezeigten Ergebnissen dar.

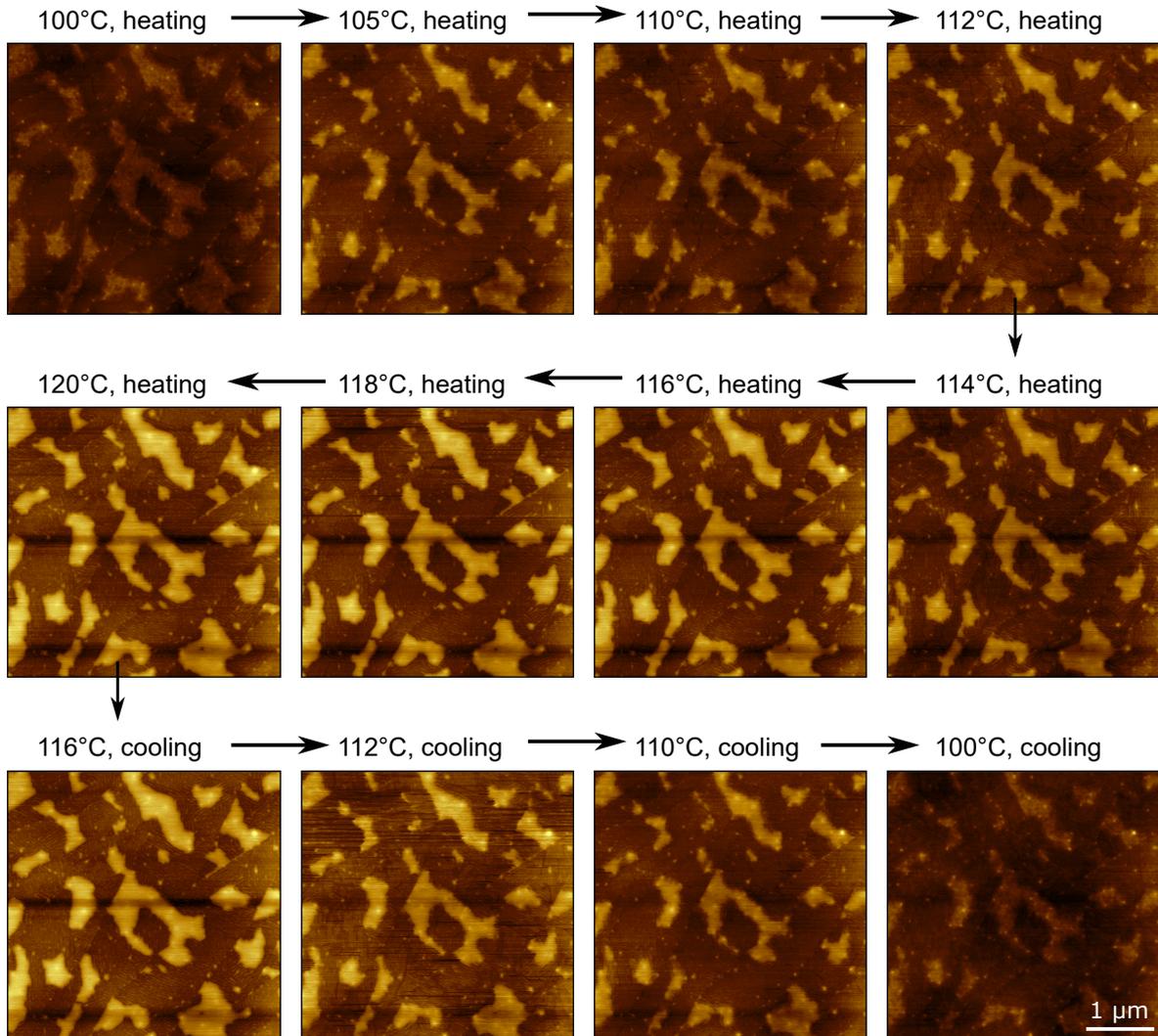
### **A.1 AFM-Messungen: Kristallisation und Schmelzen dünner PE-Filme auf Graphit**

Dieser Abschnitt beinhaltet die vollständigen AFM-Messreihen zu den in Kapitel 4.1 gezeigten Ausschnitten beziehungsweise ausgewerteten Daten. Außerdem wird an Hand einer beispielhaften Messung die Inversion des Phasensignals bei netto-attraktiven Messungen nachgewiesen (Abbildung A.5).

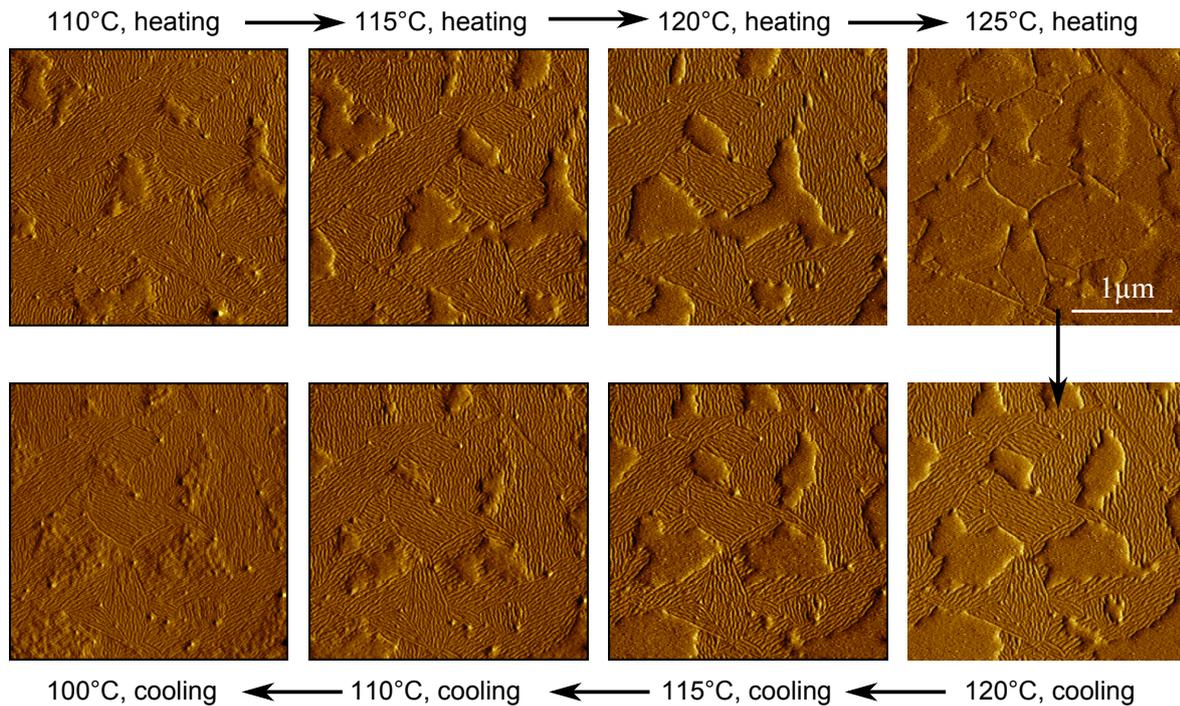
### A.1.1 Vollständige Messreihen



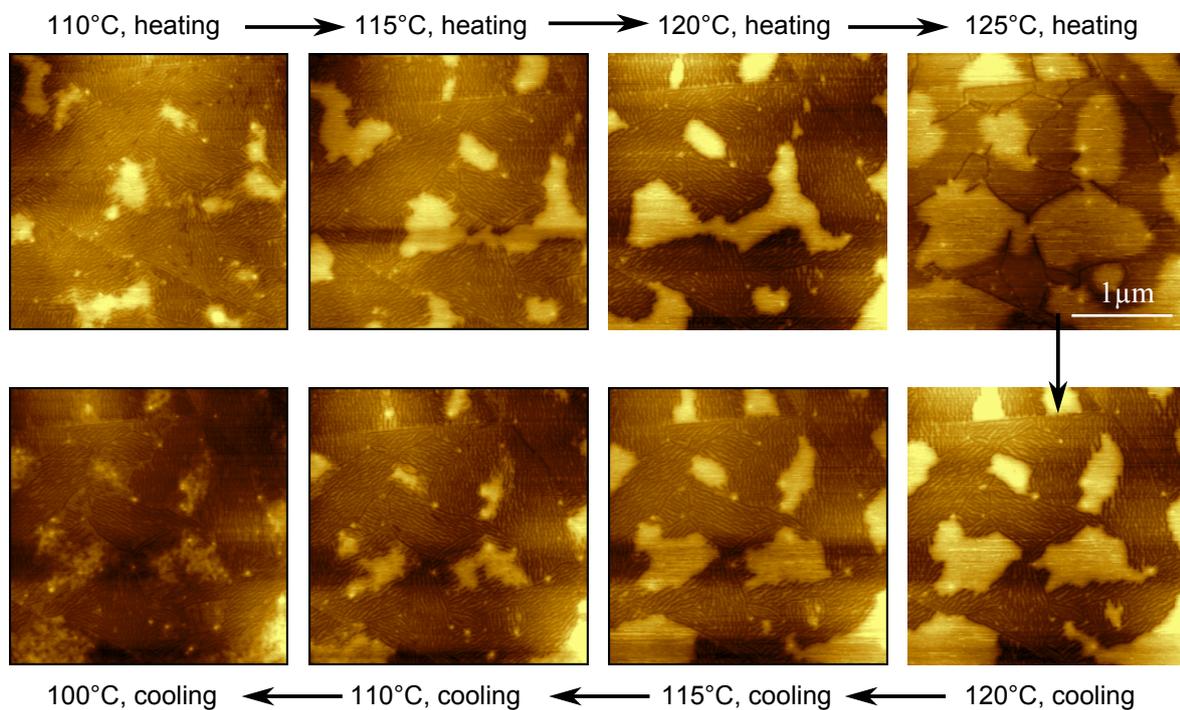
**Abbildung A.1:** Netto-attraktive AFM-Messungen beim Heizen und Kühlen eines ultradünnen PE-Films auf Graphit, Amplitudenbilder. Messreihe zu den in Abbildung 4.10(e) bzw. Abbildung 4.11 gezeigten Daten des geschmolzenen Volumens.



**Abbildung A.2:** Netto-attraktive AFM-Messungen beim Heizen und Kühlen eines ultradünnen PE-Films auf Graphit. Höhenbilder, Farbskala 0 bis 13 nm. Messreihe zu den in Abbildung 4.10(e) bzw. Abbildung 4.11 gezeigten Daten des geschmolzenen Volumens.

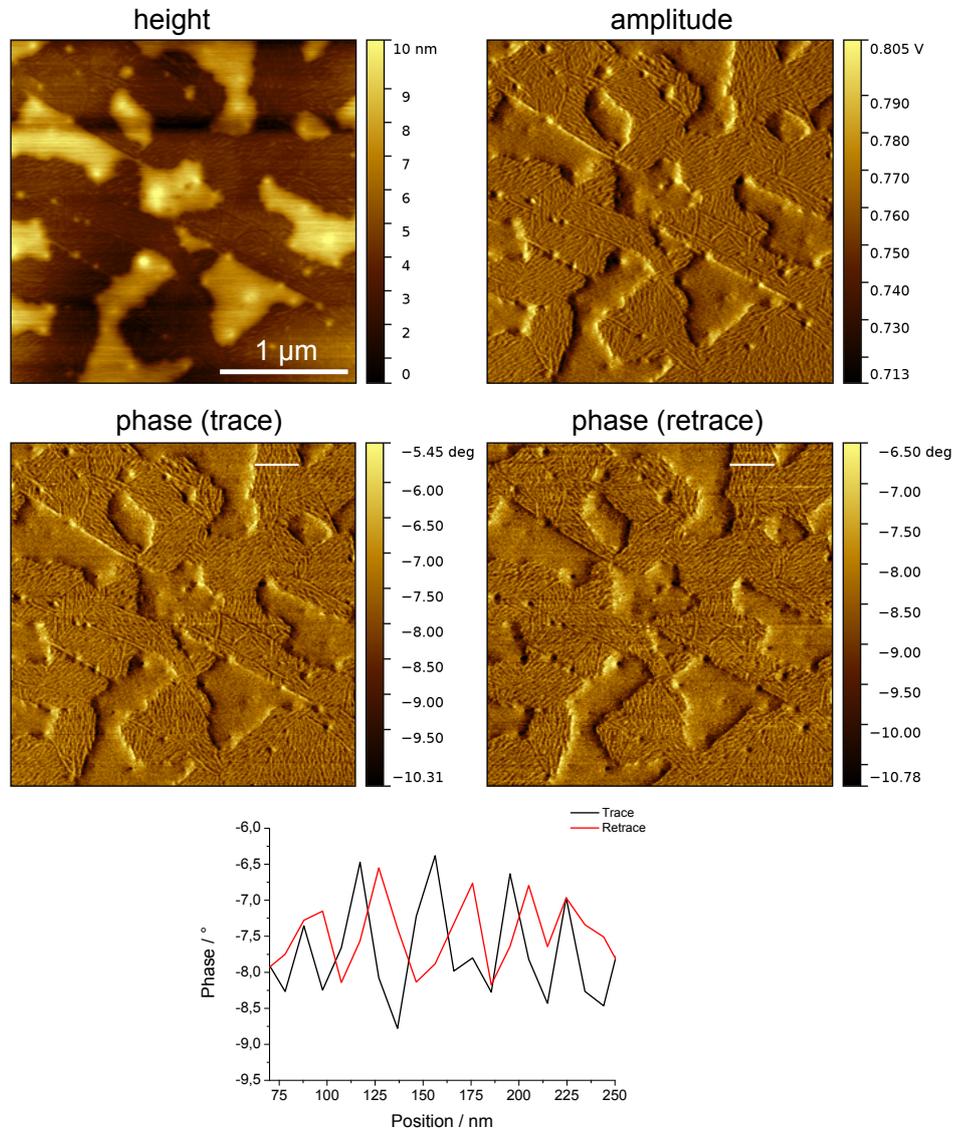


**Abbildung A.3:** Netto-attraktive AFM-Messungen beim Heizen und Kühlen eines ultradünnen PE-Films auf Graphit, Amplitudenbilder. Vollständige Messreihe der in Abbildung 4.5 gezeigten Bilder.



**Abbildung A.4:** Netto-attraktive AFM-Messungen beim Heizen und Kühlen eines ultradünnen PE-Films auf Graphit. Höhenbilder, Farbskala 0 bis 8.5 nm für alle Messungen bis auf die Messungen bei 115 °C, dort 0 bis 11 nm. Vollständige Messreihe der in Abbildung 4.5 gezeigten Bilder.

## A.1.2 Inversion der Phasenbilder bei netto-attraktiven AFM-Messungen

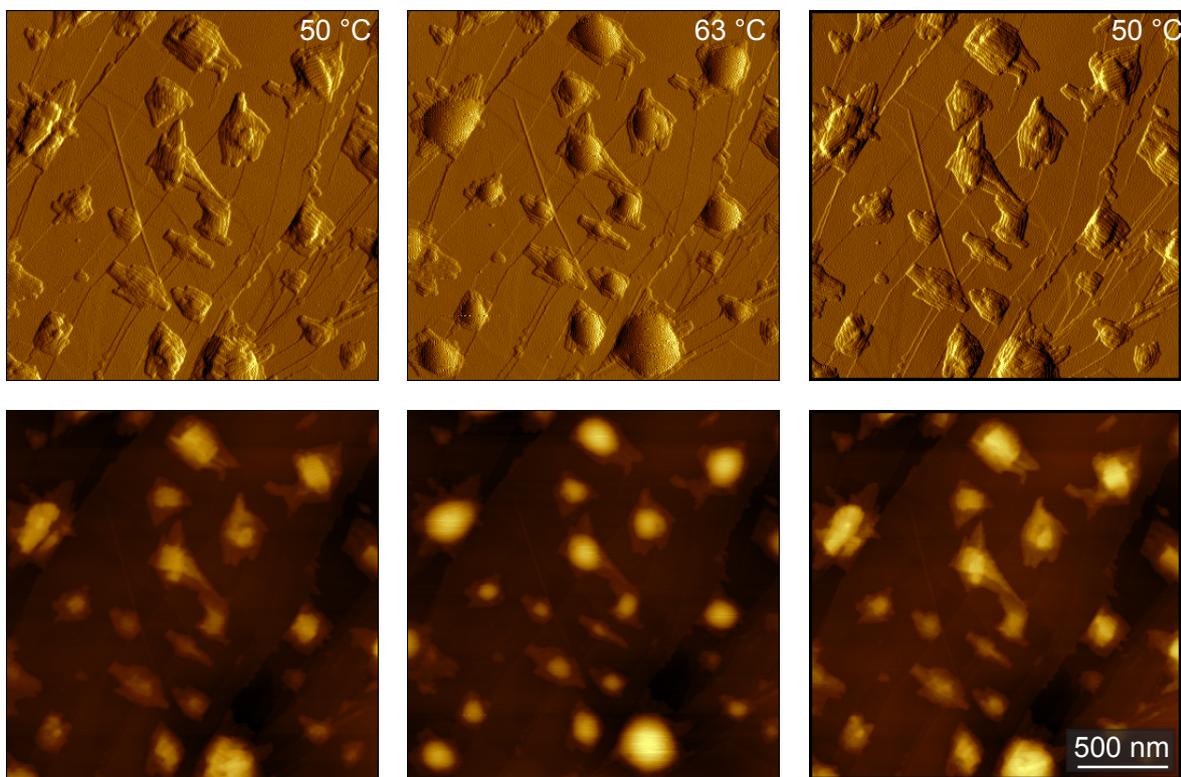


**Abbildung A.5:** Netto-attraktives AFM-Bild eines ultradünnen PE-Films auf Graphit bei 120 °C. Die Kanäle Höhe, Amplitude sowie die beiden Scanrichtungen des Phasenbildes sind dargestellt. Die an der gleichen Stelle der Phasenbilder extrahierten Profile zeigen einen entgegengesetzten Verlauf, wie schon von Henze [35] berichtet.

## A.2 AFM-Messungen: Kristallisation und Schmelzen dünner PCL-Filme auf Graphit

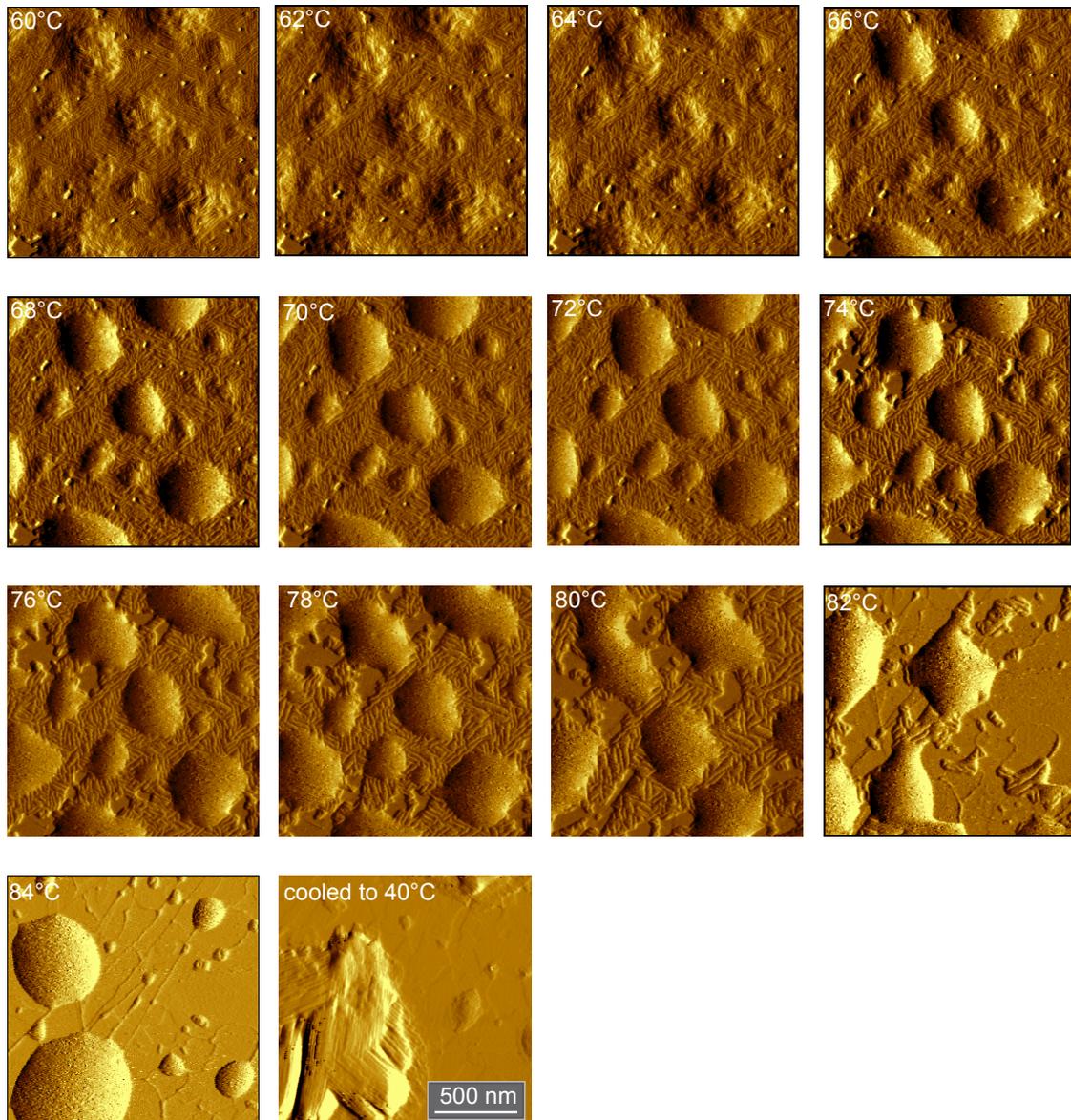
Im Folgenden werden ergänzende AFM-Messungen bezüglich den in Kapitel 4.2 gezeigten Untersuchungen zu PCL auf Graphit vorgestellt. Abbildung A.6 zeigt die Reversibilität des Schmelzen und der Kristallisation der Tropfen. Abbildungen A.7-A.10 sind zwei vollständige Messreihen, die das Schmelzen dünner PCL-Filme auf Graphit zeigen und anhand derer die Dicke der Prefreezing-Schicht bestimmt wurde (Abbildung 4.22).

### A.2.1 Reversibilität von Schmelzen und Kristallisation

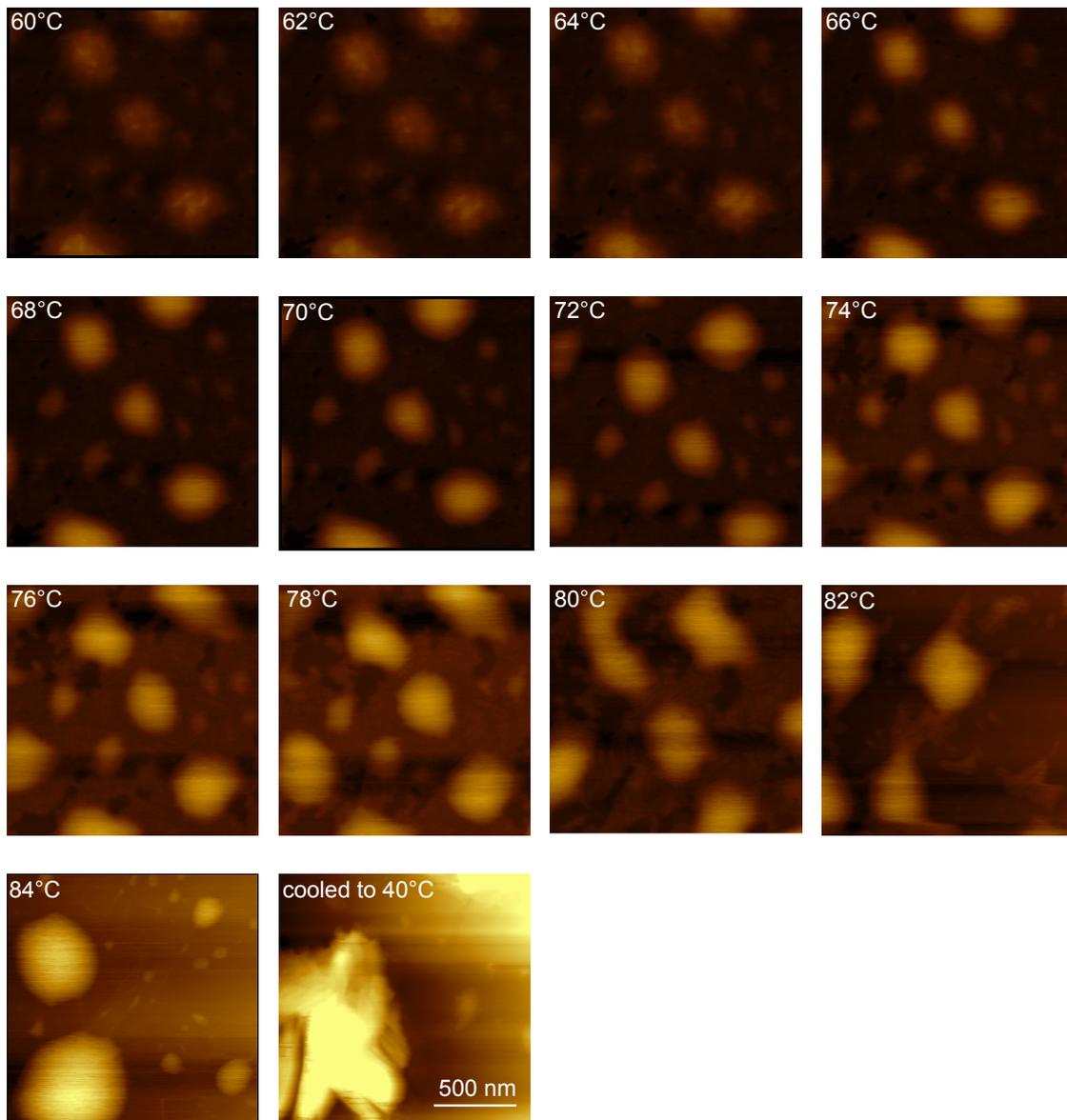


**Abbildung A.6:** Netto-attraktive AFM-Messungen beim Heizen und Kühlen zeigen das reversible Schmelzen und Rekrystallisieren der PCL-Tropfen auf Graphit. Bei 50 °C ist der PCL-Film im kristallisierten Zustand, bei 63 °C sind die Tropfen geschmolzen, befinden sich aber auf der stabilisierten Prefreezing-Schicht. Abkühlen auf 50 °C führt zur Rekrystallisation der zuvor geschmolzenen Tropfen, mit derselben Lamellenorientierung. Verglichen mit der in Abbildung 4.17 gezeigten Messung befindet sich auf dieser Probe deutlich weniger Polymer auf der Substratoberfläche. Große Bereiche sind nicht vom Polymer bedeckt, wodurch die Stufen der Graphitoberfläche als gerade Linien sichtbar sind. Gemessen mit dem MultiMode 8 (Bruker, Santa Barbara, USA) und einem NanoScope V controller. (obere Bilder: Amplitudenbilder, untere Bilder: zugehörige Höhenbilder (Farbskala 0-35 nm))

## A.2.2 Vollständige Messreihen zum Schmelzen dünner PCL-Filme auf Graphit



**Abbildung A.7:** Netto-attraktive AFM-Heiz-Messungen eines ca. 13 nm dünnen PCL-Films auf Graphit, Amplitudenbilder. Vollständige Messreihe zu den in Abbildung 4.17 gezeigten Bildern.



**Abbildung A.8:** Netto-attraktive AFM-Heiz-Messungen eines ca. 13 nm dünnen PCL-Films auf Graphit. Höhenbilder, Farbskala 0 bis 60 nm. Vollständige Messreihe zu den in Abbildung 4.18 gezeigten Bildern.

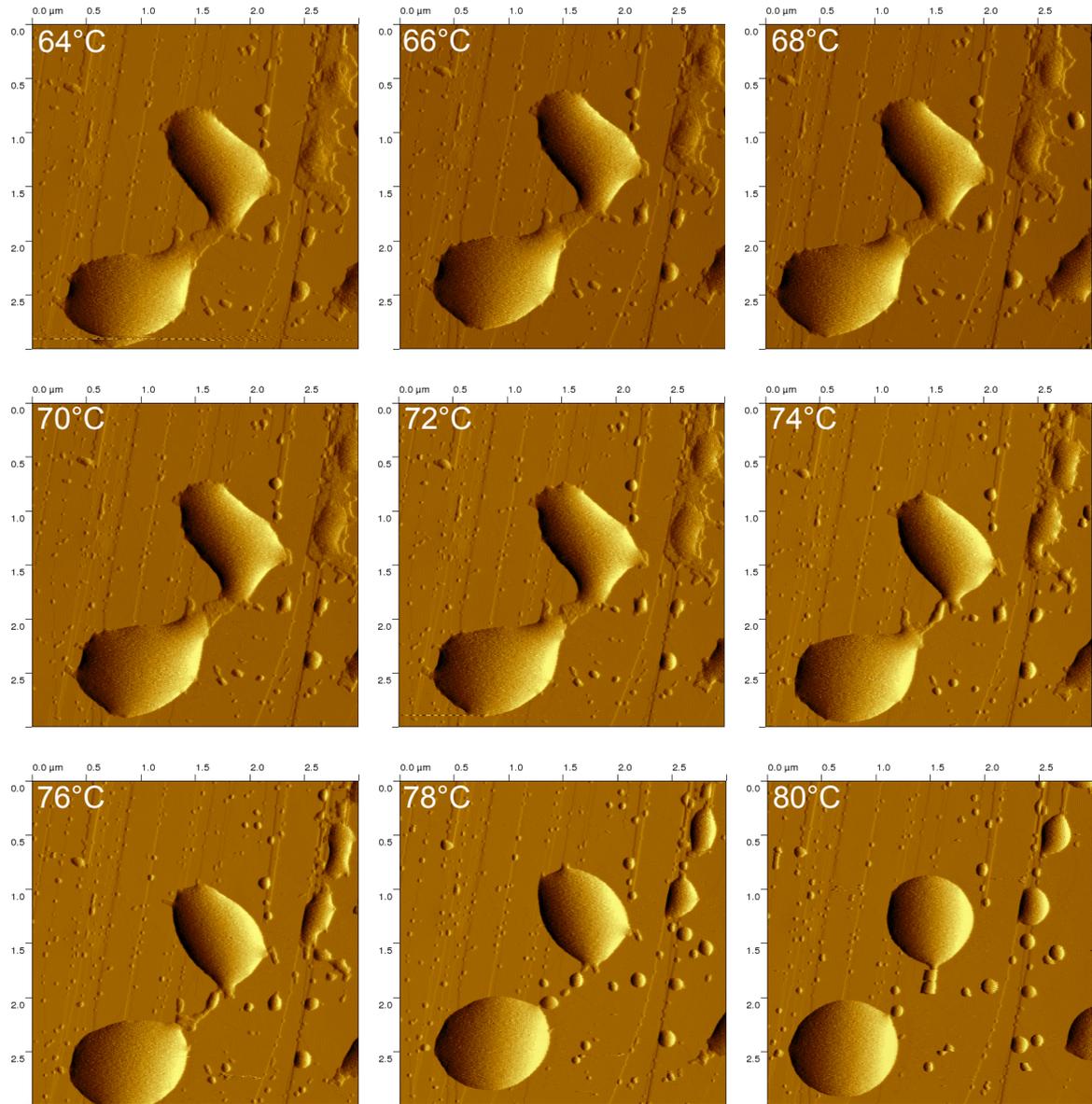


Abbildung A.9: Netto-attraktive AFM-Heiz-Messungen eines ca. 18 nm dünnen PCL-Films mit Tropfen auf Graphit, Amplitudenbilder.

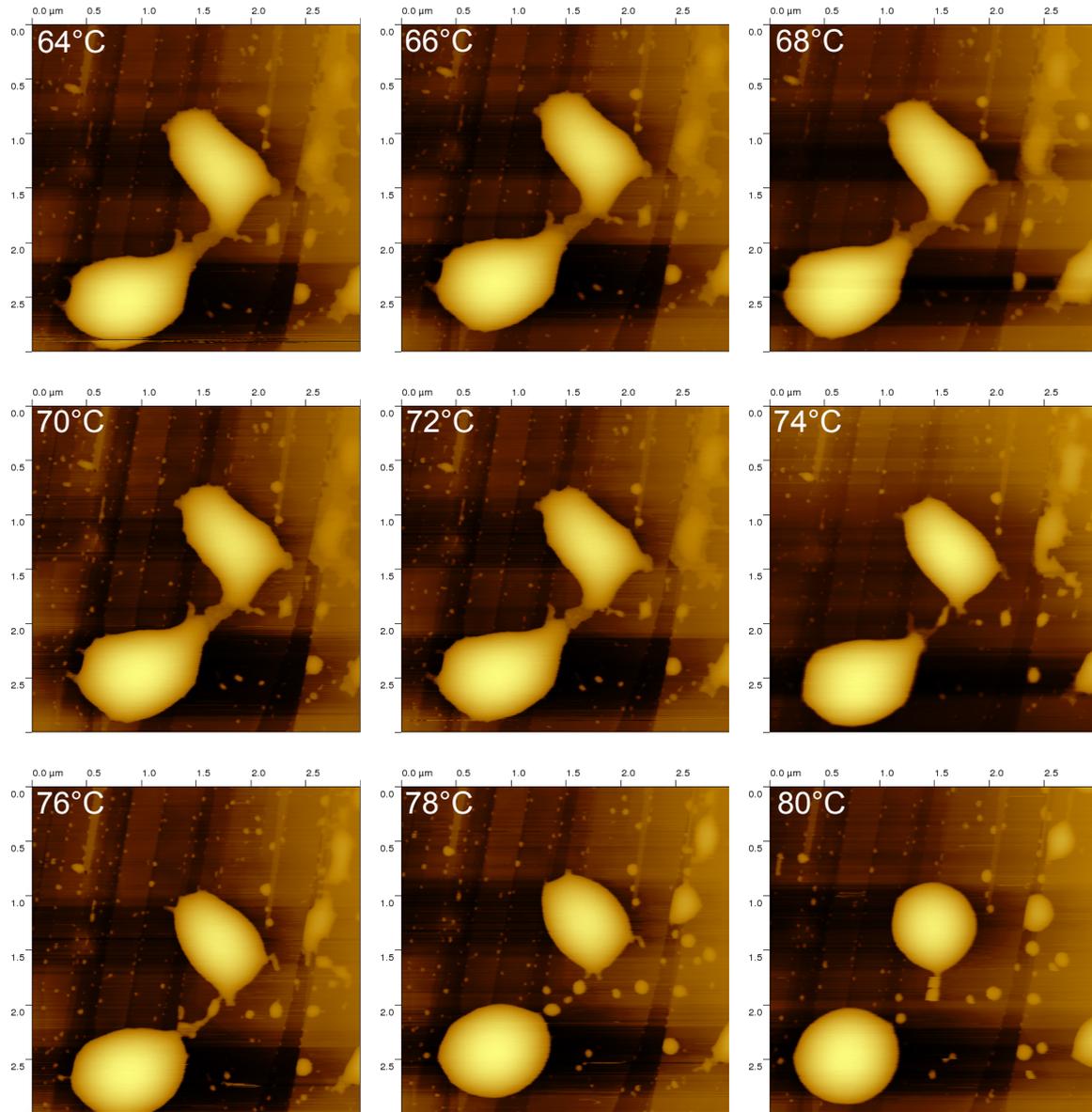
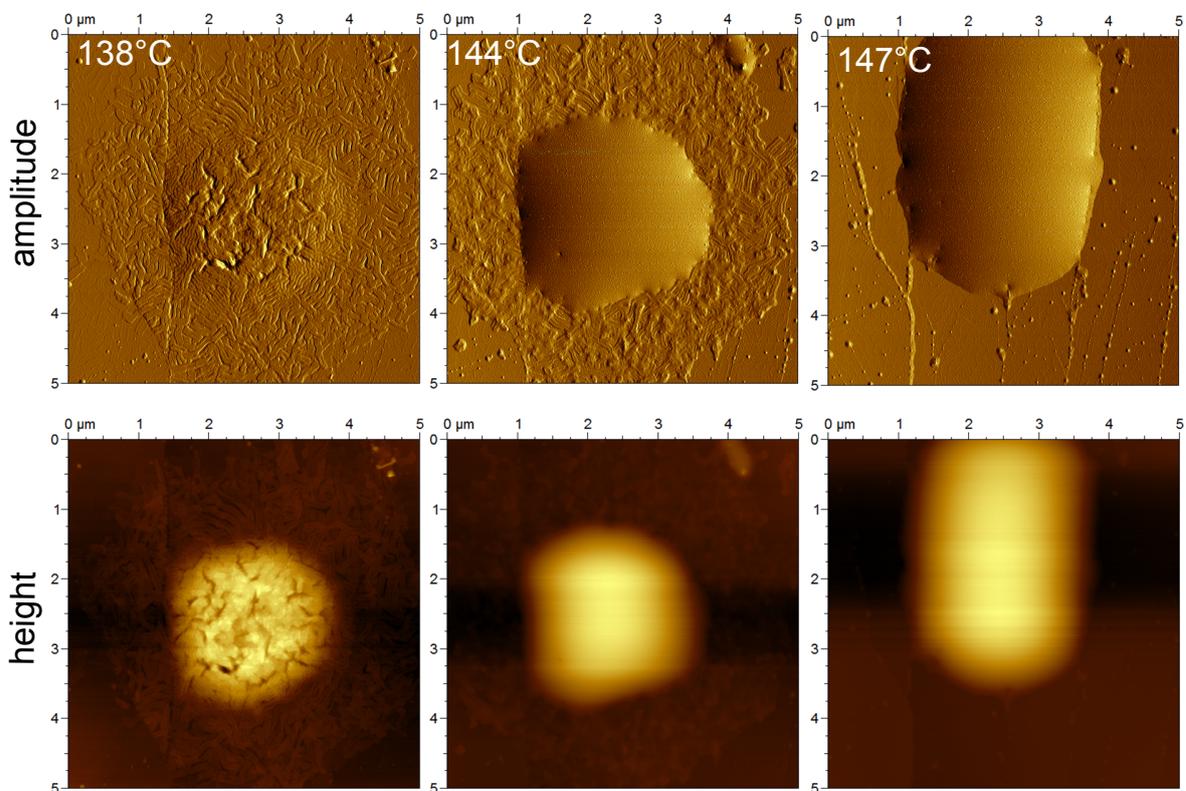


Abbildung A.10: Netto-attraktive AFM-Heiz-Messungen eines ca. 18 nm dünnen PCL-Films auf Graphit. Höhenbilder, Farbskala 0 bis 138 nm.

## A.3 AFM-Messungen an unverzweigten PE-Filmen auf Graphit

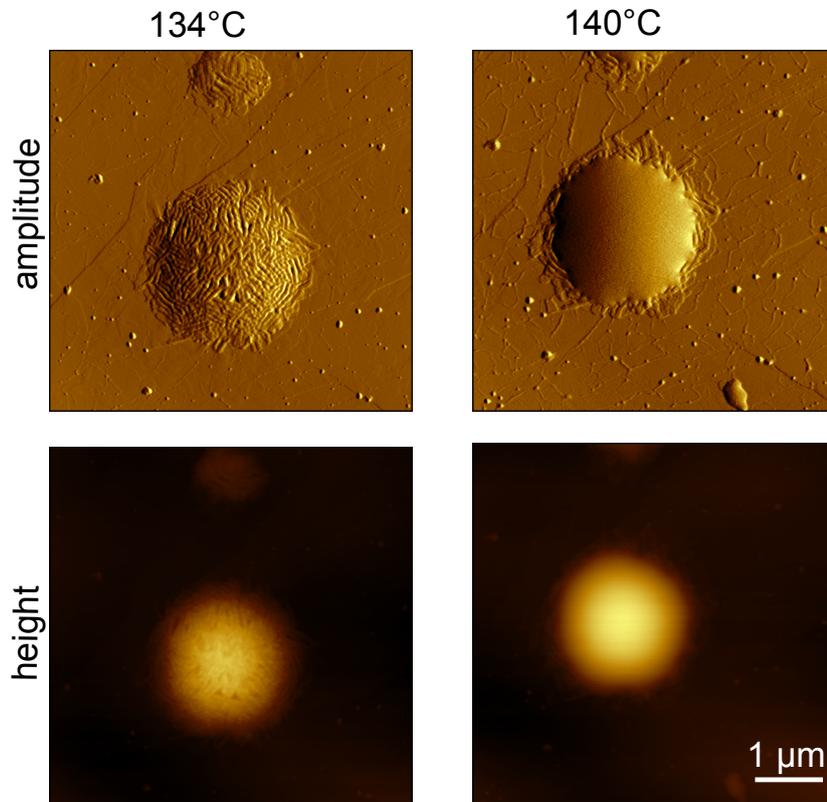
AFM-Messungen an dünnen Filmen unverzweigter PE-Proben der Molekulargewichte  $M_n = 13 \text{ kg mol}^{-1}$  (Abbildung A.11),  $41 \text{ kg mol}^{-1}$  (Abbildung A.12) und  $125 \text{ kg mol}^{-1}$  [61] auf Graphit können genutzt werden, um den Einfluss des Molekulargewichts auf das autophobe Entnetzen zu untersuchen. Bei den kürzesten PE-Ketten mit  $M_n = 13 \text{ kg mol}^{-1}$  ist ein deutliches Entnetzen der Schmelze vom Kristall zu beobachten (Abbildung A.11,  $144^\circ\text{C}$ ), während beim PE mit  $41 \text{ kg mol}^{-1}$  (Abbildung A.12,  $140^\circ\text{C}$ ) die Prefreezing-Schicht fast vollständig von der Schmelze bedeckt ist. Bei der in [61] studierten längsten PE-Probe mit  $125 \text{ kg mol}^{-1}$  ist Prefreezing, vermutlich auf Grund des fehlenden autophoben Entnetzen, überhaupt nicht nachzuweisen.



**Abbildung A.11:** Netto-attraktive AFM-Heiz-Messungen eines aus 0.1%wt-Lösung gespincoatetem dünnen PE-Films auf Graphit. Die PE-Proben sind unverzweigt und besitzen ein Molekulargewicht von  $M_n = 13 \text{ kg mol}^{-1}$ . Die Farbskala der Höhenbilder ist 0 bis 90 nm bei  $138^\circ\text{C}$ , 0 bis 150 nm bei  $144^\circ\text{C}$  und 0 bis 220 nm bei  $147^\circ\text{C}$ .

Die in Abbildung A.11 gezeigte Struktur des unverzweigten PE ist deutlich komplexer als die des in dieser Arbeit untersuchten PE mit Seitenketten (Kapitel 4.1). Direkt auf dem Graphit befinden sich Kristalle aus gestreckten Ketten, darauf eine Schicht der Dicke 5-10 nm mit Kristallen aus gefalteten Ketten und darauf Tropfen der Höhe einiger zehn Nanometer, die ebenfalls aus Kristallen gefalteter Ketten bestehen. Beim

Aufheizen schmilzt zunächst der Tropfen (Abbildung A.11, 144 °C) und bei 147 °C auch die darunter liegende Schicht, während die Kristalle aus gestreckten Ketten direkt auf dem Graphit noch stabil sind. Bei dieser Probe spielt die Kristallisationskinetik eine große Rolle und sollte in zukünftigen Experimenten untersucht werden.



**Abbildung A.12:** Netto-attraktive AFM-Heiz-Messungen eines aus 0.1%wt-Lösung gespincoatetem dünnen PE-Films auf Graphit. Die PE-Proben sind unverzweigt und besitzen ein Molekulargewicht von  $M_n = 41 \text{ kg mol}^{-1}$ . Die Farbskala der Höhenbilder ist 0 bis 140 nm.

# Anhang B

## Zusätzliche Messungen

Bei den im Folgenden gezeigten Messungen handelt es sich um Experimente, bei denen eine quantitative Auswertung nicht möglich beziehungsweise nicht zielführend war. Sie sollen hier zur Dokumentation und für die Planung weiterführender Versuche im Projekt dennoch gezeigt werden.

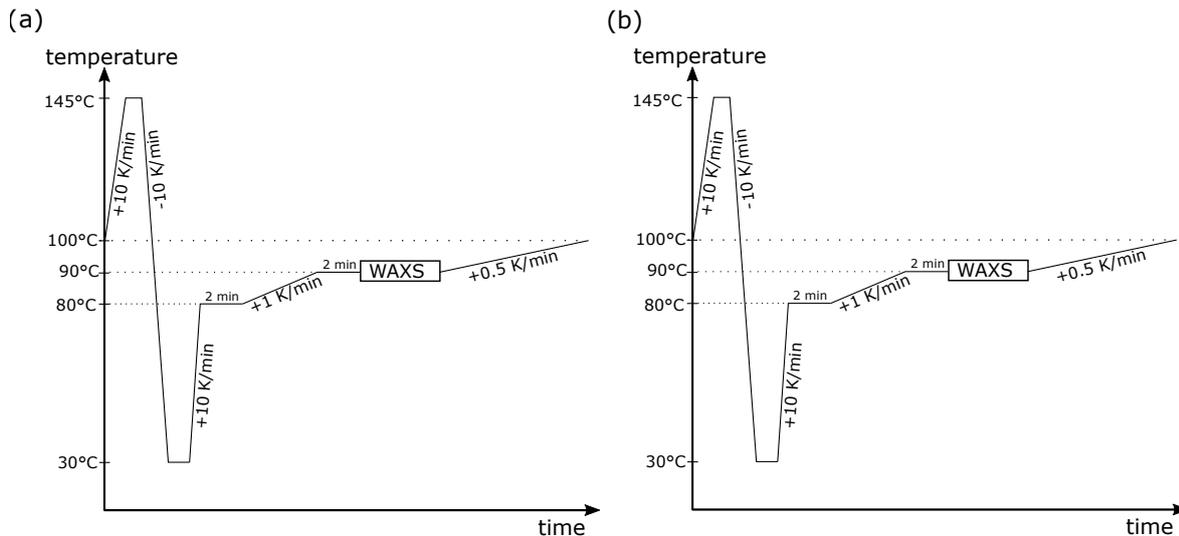
### B.1 Temperaturabhängige Röntgenmessungen: Kristallisation und Schmelzen dünner PE-Filme auf Graphit und Silizium

Die Kristallisation und das Schmelzen von PE-Filmen mit 60 nm Dicke wurde sowohl auf Graphit als auch auf Silizium mit temperaturabhängigen Röntgenmessungen beobachtet. Ziel der Messungen war es, die benötigte Unterkühlung für die Kristallisation auf beiden Substraten zu vergleichen. Die gemessene Unterkühlung beträgt auf beiden Substraten ca. 3 K, es konnte somit kein Unterschied zwischen Silizium und Graphit festgestellt werden. Es ist unklar, ob beide Substrate einen vergleichbaren Effekt auf die Volumen kristallisation haben, oder ob eventuell vorhandene Unterschiede mit den hier gezeigten Messungen nicht darstellbar sind. Auf Grund der geringen Filmdicke sind lange Messzeiten nötig, zudem ist PE ein sehr schnell kristallisierendes Polymer. Möglicherweise vorhandene Unterschiede könnten daher nur bei höheren effektiven Kühlraten gemessen werden.

#### B.1.1 Messprogramm

Für die Messungen wurde der in Kapitel 3.3 beschriebene Aufbau verwendet, die Temperaturkammer TTK 450 dient als Probenbühne. Auf Graphit wurden  $\theta-2\theta$ -Messungen durchgeführt (Kapitel 3.3.2), auf Silizium Messungen im streifenden Einfall (Grazing Incidence Diffraction, GID) [128]. Für GID-Messungen wurde auf der Primärseite der Spiegel als Monochromator eingesetzt, sowie Soller-Schlitze, eine Maske und der  $1/4^\circ$ -Schlitz. Sekundärseitig wurden der programmierbare Anti-Streuschlitz, Soller-Schlitze und ein Nickelfilter verwendet. Der Detektor wurde als positionssensitiver Detektor

verwendet. Ein  $\theta - 2\theta$ -Scan dauert ca. 40 Minuten, eine GID-Messung dagegen nur knapp 10 Minuten. Um beiden Proben beim Kühlen pro Temperaturschritt die gleiche Zeit zur Kristallisation zu ermöglichen, wurden bei Erreichen einer Temperatur auf Graphit 10 Minuten gewartet, auf Silizium 40 Minuten. Bei hohen Temperaturen von ca.  $110^\circ\text{C}$  wurde eine optisch sichtbare Veränderung der Probe auf Silizium festgestellt, daher wurde die Wartezeit bei Temperaturen zwischen  $110^\circ\text{C}$  und  $107^\circ\text{C}$  auf 2 Minuten reduziert und nicht gemessen, im für die Kristallisation relevanten Temperaturbereich jedoch wieder 40 Minuten gewartet.



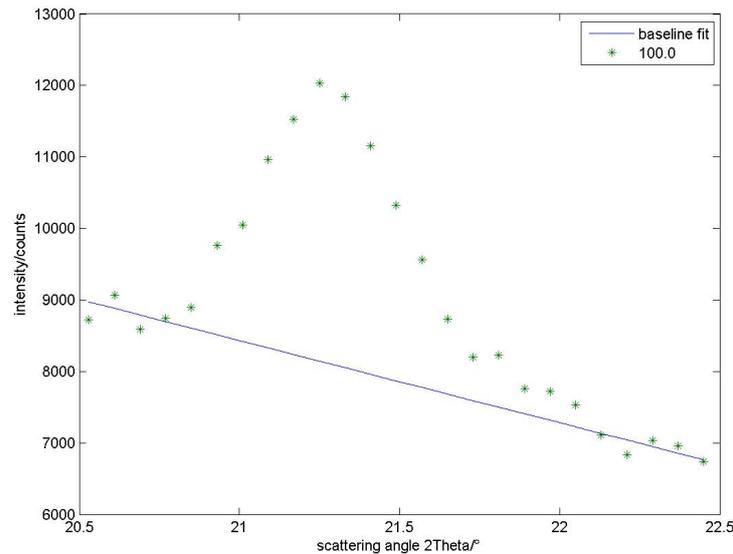
**Abbildung B.1:** Temperaturprogramm der WAXS-Messungen zur Beobachtung von Kristallisation und Schmelzen dünner PE-Filme auf Graphit und Silizium. Vorbereitend für die Kristallisationsmessungen wurde das in (a) dargestellte Programm gefahren, wobei „Cal.“ für Kalibrierung und „WAXS“ für eine Messung steht. Anschließend an Programm (b) wird die Schmelztemperatur bestimmt.

Für PE-Filme auf Graphit wurde folgendes Temperaturprogramm verwendet: Zunächst wird das in Abbildung B.1(a) gezeigte Programm gefahren, wobei die Kalibrierung bei  $100^\circ\text{C}$  und eine erste Messung bei  $30^\circ\text{C}$  erfolgt. Bei Erreichen von  $110^\circ\text{C}$  als finaler Temperaturschritt in Abbildung B.1(a) wird 10 Minuten gewartet und eine Messung gestartet. Im Folgenden wird in  $1\text{ K}$ -Schritten mit  $-0.1\text{ K min}^{-1}$  gekühlt und nach 10 Minuten Wartezeit eine Messung begonnen bis  $100^\circ\text{C}$  erreicht sind. Nach diesen Kristallisationsmessungen wird das in Abbildung B.1(b) gezeigte Programm zur Vorbereitung der Schmelzmessungen durchlaufen. Von  $100^\circ\text{C}$  startend wird bis  $112^\circ\text{C}$  mit einer Rate von  $0.1\text{ K min}^{-1}$  in  $1\text{ K}$ -Schritten geheizt und bei jeder Messung 5 Minuten gewartet bevor die Messung erfolgt.

Das Messprogramm für PE-Filme auf Silizium unterscheidet sich von dem auf Graphit nur für den Kristallisationsbereich zwischen  $110^\circ\text{C}$  und  $95^\circ\text{C}$ . Bei Erreichen von  $110^\circ\text{C}$  wird 2 Minuten gewartet und in Schritten von  $1\text{ K}$  mit  $-0.1\text{ K min}^{-1}$  bis auf  $107^\circ\text{C}$  gekühlt, wobei bei jeder Temperatur 2 Minuten lang gewartet wird. Ab  $106^\circ\text{C}$  wird bei jeder Temperatur 40 Minuten gewartet, eine GID-Messung durchgeführt und mit  $-0.1\text{ K min}^{-1}$  in  $1\text{ K}$ -Schritten bis zu  $95^\circ\text{C}$  gekühlt.

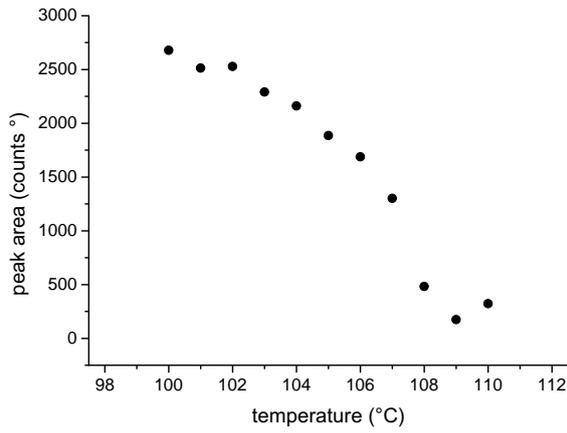
## B.1.2 Auswertung der Daten

Die Auswertung der Daten erfolgte mit einem selbstgeschriebenen MATLAB-Programm und ist in Abbildung B.2 für eine Beispielmessung gezeigt. Zunächst wird eine Basislinie an die ersten fünf und letzten fünf Messwerte angepasst (linearer Fit). Die Peakfläche wird ausgewertet, indem die Fläche unter der Messkurve bestimmt wird (numerische Integration mit Trapezregel) und die Fläche unter der Basislinie subtrahiert wird.

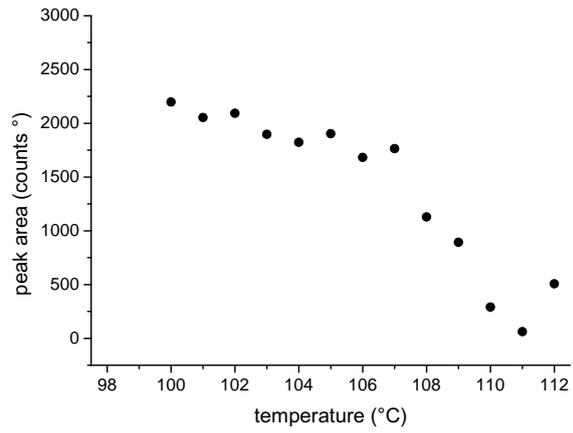


**Abbildung B.2:**  $\theta - 2\theta$ -Messung des (110)-Reflexes eines PE-Film mit 60 nm Dicke bei 100 °C. Grün: Messpunkte. Blau: Basislinienfit an die ersten und letzten fünf Messpunkte. Um die Peakfläche zu bestimmen wird zunächst die Fläche unter den Messpunkten berechnet und anschließend die Fläche unter der Basislinie subtrahiert.

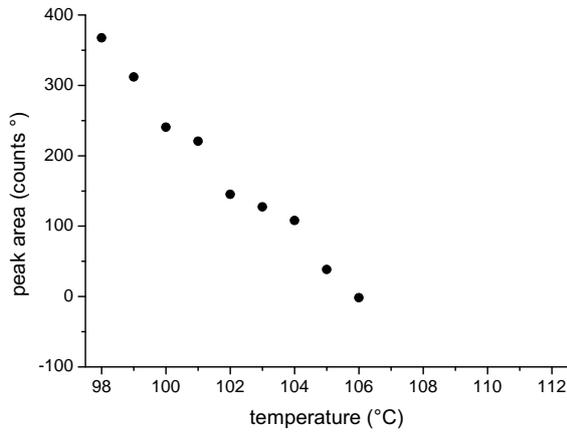
Dies wird für jede Messung durchgeführt und die Peakfläche für die einzelnen Messreihen als Funktion der Temperatur abgetragen (Abbildung B.3). Als Schmelz- und Kristallisationstemperatur wird die Temperatur bestimmt, bei der sich die Peakfläche deutlich von null unterscheidet. Die unterschiedlichen Werte der Peakflächen für Messungen auf den verschiedenen Substraten erklären sich durch die zwei verwendeten Geometrien. Die Temperaturgenauigkeit hängt von der Wärmeleitung durch das Substrat ab und auch vom thermischen Kontakt der Probe mit dem Heizblock, daher sind geringfügige Temperaturunterschiede zwischen den beiden untersuchten Proben nicht auszuschließen. Dennoch lässt sich schlussfolgern, dass der 60 nm dicke PE-Film sowohl auf Graphit als auch auf Silizium bei ähnlichen Temperaturen kristallisiert und schmilzt. Auf beiden Substraten ist bei der verwendeten Kühlrate lediglich eine Unterkühlung von ca. 3 K nötig. Die Schmelztemperatur von ca. 108 °C entspricht der Volumenschmelztemperatur, die in Kapitel 4.1 mittels DSC und AFM-Messungen an einem Film mit 60 nm Dicke auf Graphit bestimmt wurde.



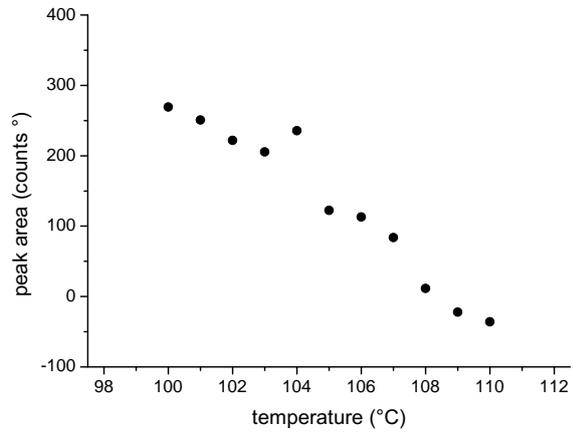
(a) Kühlmessung auf Graphit,  $T_c \approx 107^\circ\text{C}$



(b) Heizmessung auf Graphit,  $T_m \approx 109^\circ\text{C}$



(c) Kühlmessung auf Silizium,  $T_c \approx 104^\circ\text{C}$



(d) Heizmessung auf Silizium,  $T_m \approx 107^\circ\text{C}$

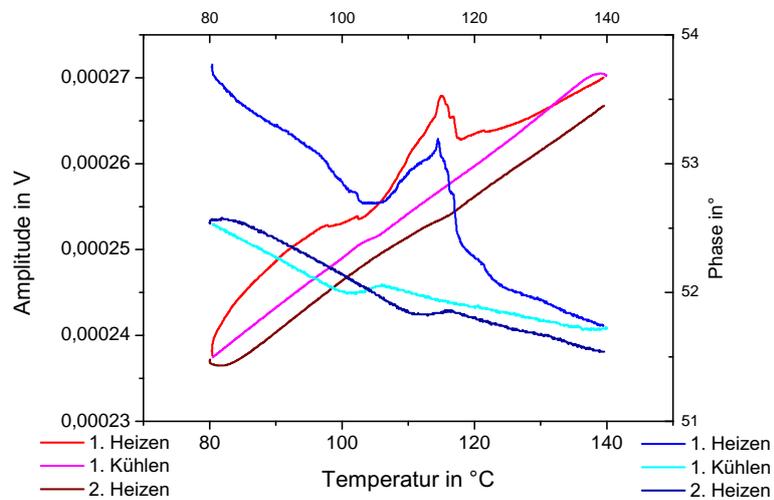
**Abbildung B.3:** Peakfläche des (110)-Reflexes eines Polyethylenfilms mit 60 nm Dicke auf Graphit und Silizium als Funktion der Temperatur. Die Kristallisation kann beim Kühlen, das Schmelzen beim Heizen beobachtet werden.

## B.2 AC-Kalorimetrie an dünnen PE-Filmen auf Graphit

Kalorimetrische Messungen an dünnen PE-Filmen auf Graphit wurden in der Fachgruppe von Prof. Schick, Uni Rostock durchgeführt. Zielstellung war der Nachweis der Prefreezing-Schicht sowie die Messung der benötigten Unterkühlung zur Kristallisation von PE auf Graphit. Dazu wurde AC-Kalorimetrie (AC: alternating current) [129,130] im differentiellen Aufbau (Probe und Referenz) verwendet. Bei der AC-Kalorimetrie wird eine oszillierende Leistung von typischerweise 80 Hz angelegt und die Temperatur der Probe gemessen, bzw. die Differenz zwischen Probe und Referenz. Die Temperatur der Probe oszilliert ebenfalls, bei einer Messung werden Amplitude und Phase (Phasenverschiebung zwischen angelegter Leistung und gemessenem Signal) aufgezeichnet. Es kann gezeigt werden, dass die Wärmekapazität proportional zum gemessenen Signal ist. Phasenübergänge sind als Stufe im Signal sichtbar, da sich die Wärmekapazität ändert. Beim Schmelzen semikristalliner Polymere wird in der Regel noch ein zusätzlicher Peak beobachtet, weil es während der Oszillation zu einem partiellem Schmelzen und zur Rekristallisation kommt.

Bei diesen Experimenten ist die Probenpräparation der entscheidende Schritt. Ein PE-Film der Dicke 60 nm wurde auf Graphit gespincoatet und eine möglichst dünne Graphitflocke mit der Pinzette abgezogen. Die Flocke mitsamt Film wurde unter einem Präparationsmikroskop mit einem Skalpell geschnitten, sodass sie auf die aktive Fläche des Sensors passt (50  $\mu\text{m}$ ) und auf den Sensor transferiert. Abbildung B.4 zeigt solch eine AC-Messung an PE auf Graphit. Beim ersten Heizen verdampft das restliche Lösungsmittel aus dem gespincoateten Film. Beim Kühlen und zweitem Heizen werden Stufen im Signal beobachtet, die entsprechend die Kristallisation und das Schmelzen vom PE anzeigen. Die auf diese Weise ermittelte Schmelztemperatur  $T_m$  und Kristallisationstemperatur  $T_c$  zeigen das bereits mit anderen Methoden beobachtete Volumenverhalten mit einer Unterkühlung von  $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ . Sowohl im Amplituden- als auch im Phasensignal sind Digitalisierungsschritte zu sehen. Das Signal der Probe mit 60 nm Filmdicke befindet sich also an der Auflösungsgrenze, es ist folglich nicht möglich das Schmelzen und Kristallisieren der Prefreezing-Schicht mit nur wenigen Nanometer Dicke zu messen.

Zwar konnte die Prefreezing-Schicht von PE auf Graphit mittels AC-Kalorimetrie nicht nachgewiesen werden, dennoch sind die Ergebnisse vielversprechend. Zunächst ist es als experimenteller Erfolg anzusehen, den dünnen Polymerfilm auf einem Substrat überhaupt zu detektieren. Auf Grund der geringen Filmdicke ist das Signal der Prefreezing-Schicht zu niedrig, um es messen zu können. Bei Proben, die Prefreezing-Schichten größerer Dicke aufweisen, wie zum Beispiel das PCL oder auch die unverzweigten PE-Proben (Abbildung A.11), und einer verbesserten Probenpräparation könnte ein Nachweis von Prefreezing mit AC-Kalorimetrie gelingen.

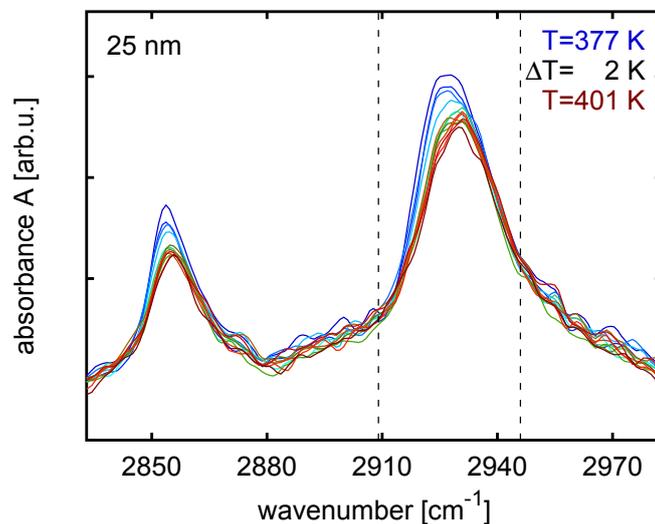


**Abbildung B.4:** Amplitude und Phase einer AC-DSC-Messung an einem 60 nm dicken PE auf Graphit ( $\omega = 80 \text{ Hz}$ , Heiz- und Kühlrate  $2 \text{ K min}^{-1}$ ). Das Signal vom ersten Heizen zeigt das Verdampfen des Lösungsmittels aus dem gespincoatetem Film. Beim Kühlen und 2. Heizen sind sowohl in der Amplitude als auch in der Phase Stufen zu erkennen, die das Schmelzen und die Kristallisation anzeigen.

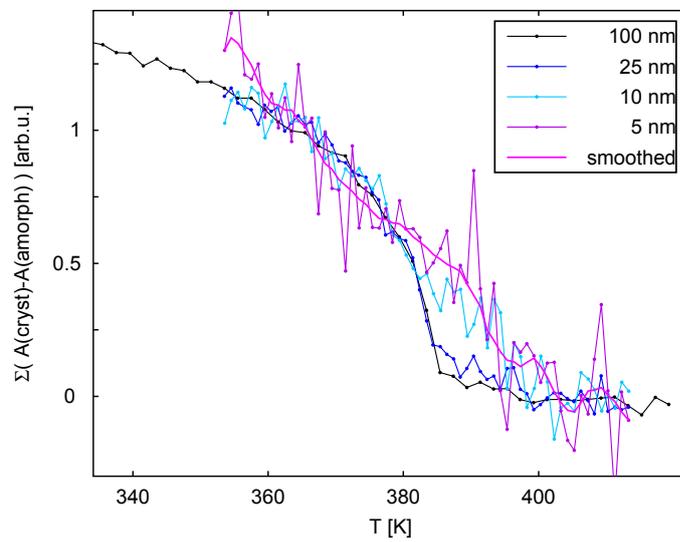
## B.3 IR-Messungen an dünnen PE-Filmen auf Graphit

Ziel der Infrarot-Messungen war die Detektion der Prefreezing-Schicht von PE auf Graphit. Die Messungen wurden von Dr. Wilhelm Kossack (AG Prof. Kremer, Uni Leipzig) durchgeführt. Dazu wurde das Varian FTS6000 FTIR-Spektrometer ausgestattet mit einem UMA Mikroskop und einem Grazing Incidence Objektiv (Einfallswinkel ca.  $85^\circ$ ) verwendet. Bei der Untersuchung von Filmen auf Graphit kommt es auf Grund der leitfähigen Oberfläche zur Feldverstärkung [131]. Dieser Oberflächenverstärkungseffekt ist nützlich bei der Detektion ultradünner Filme.

PE-Filme mit den Filmdicken 5 nm, 10 nm, 25 nm und 100 nm wurden auf Graphit untersucht indem von  $104^\circ\text{C}$  in 2 K-Schritten bis  $128^\circ\text{C}$  geheizt und das Absorptionsspektrum aufgezeichnet wurde. Abbildung B.5 zeigt beispielhaft die Absorptionsspektren für den PE-Film mit 25 nm Filmdicke. Die PE-Absorptionsbande bei einer Wellenzahl von ca.  $2925\text{ cm}^{-1}$  [132] wurde näher ausgewertet indem vom Messergebnis die Absorption bei der höchsten gemessenen Temperatur subtrahiert wird und die Peakfläche bestimmt wird. Diese Fläche ist ein Maß für die Kristallinität des Films und in Abbildung B.6 in Abhängigkeit der Temperatur für die verschiedenen Filmdicken dargestellt. Die Filme mit 25 nm und 100 nm Dicke zeigen einen Abfall der Kristallinität bei  $T_m \approx 110^\circ\text{C}$  und bestätigen das mit anderen Methoden beobachtete Volumenschmelzverhalten. Die 5 nm und 10 nm dicken Filme weisen zwar ein schlechteres Signal-Rausch-Verhältnis auf, trotzdem ist hier ein gewisser kristalliner Anteil bei höheren Temperaturen nachzuweisen. Diese Stabilisierung um ca. 10-15 K lässt sich mit Hilfe von Prefreezing erklären.



**Abbildung B.5:** Absorptionsspektren eines PE-Films mit 25 nm Dicke auf Graphit beim Erhitzen für Temperaturen zwischen  $104^\circ\text{C}$  und  $128^\circ\text{C}$ .



**Abbildung B.6:** Peakflächen der in Abbildung B.5 gezeigten PE-Absorptionsbande als Funktion der Temperatur für die Filmdicken 5 nm, 10 nm, 25 nm und 100 nm. Die geglätteten Daten („smoothed“) sind für den Film mit 5 nm Filmdicke.

# Publikationen

1. A.-K. Löhmann, T. Henze, T. Thurn-Albrecht: *Direct observation of prefreezing at the interface melt-solid in polymer crystallization*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 111(49): 17368-17372 (2014)
2. C. Fuchs, K. Busse, A.-K. Flieger, J. Kressler: *Polymer Crystallization on the Surface of Water or Aqueous Salt Solution*. Chemical Engineering & Technology, 39(7): 1333-1340 (2016)
3. A.-K. Flieger, M. Schulz, T. Thurn-Albrecht: *Interface induced crystallization of polycaprolactone on graphite via first order prewetting of the crystalline phase*.  
Eingereicht



# Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der im beigefügten Literaturverzeichnis angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Alle Stellen, die wörtlich oder sinngemäß aus Veröffentlichungen entnommen wurden, sind als solche kenntlich gemacht.

Ferner habe ich nicht versucht, anderweitig mit oder ohne Erfolg eine Dissertation einzureichen oder mich einer Doktorprüfung zu unterziehen.

Halle (Saale), 29. September 2017

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Ann-Kristin Flieger, geb. Löhmann  
Geburtsdatum: 16.09.1985  
Geburtsort: Berlin-Wilmersdorf  
Staatsangehörigkeit: deutsch  
Anschrift: Georg-Cantor-Str. 17  
06108 Halle (Saale)  
Familienstand: verheiratet, zwei Kinder

## Schulbildung

1992 - 1994 Birger-Forell-Grundschule in Berlin-Wilmersdorf  
1994 - 1998 Giesensdorfer Grundschule in Berlin-Steglitz  
1998 - 2005 Lilienthal-Gymnasium in Berlin-Steglitz

## Studium

10/2005 - 02/2011 Studium der Medizinischen Physik  
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
Abschluss: Diplom (1,2)  
12/2009 - 12/2010 Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht  
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
seit 07/2011 Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht  
an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg  
in der FG Experimentelle Polymerphysik  
07/2014 - 06/2015, Mutterschutz und Elternzeit  
seit 03/2017

Es liegen keine Vorstrafen vor und es sind keinerlei Ermittlungsverfahren eingeleitet.

Halle (Saale), 29. September 2017

---

Ort, Datum

---

Unterschrift



# Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei all denen bedanken, die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben.

Zunächst möchte ich Professor Dr. Thomas Thurn-Albrecht für die Betreuung der letzten Jahre danken. Während Diplom- und Doktorarbeit war er mir nicht nur aus wissenschaftlicher Sicht ein exzellenter Betreuer. Seine Flexibilität und Entgegenkommen haben es mir erst möglich gemacht trotz wachsender Familie meine Doktorarbeit fertig zu stellen. Von ihm konnte ich lernen Studenten in Seminaren, Praktika und Abschlussarbeiten zu betreuen. Für zahlreiche prägende Erfahrungen möchte ich mich herzlich bedanken.

Ich hatte das Glück direkte Hilfe und Mitarbeit durch Studenten zu erhalten, die ein Orientierungspraktikum durchgeführt, eine Bachelor- oder Masterarbeit bei mir geschrieben haben. Martha Schulz hat einen wertvollen Beitrag mit ihrer Bachelorarbeit zu PCL-Filmen auf Si und Graphit sowie den weiterführenden Arbeiten im Rahmen der Hiwi-Stelle geleistet. Außerdem hat sie während meiner Schwangerschaften viele Aufgaben im Chemie-Labor für mich übernommen. Beim Praktikum und der anschließenden Masterarbeit von Jana Rüdell haben wir neben Fachlichem vor allem Frustrationstoleranz gelernt und dass am Ende doch noch alles gut wird. Meinen herzlichen Dank auch an Julia Wernecke (Temperaturkalibrierung des Diffraktometers), Nelyan Lopez-Perez (RISE-Projekt zum unverzweigten PE), Fabian Schuster (Hochtemperaturmessungen am MultiMode) und Eldor Urinov (Testmessungen an kommerziell erhältlichem Graphen). Die Arbeit mit euch hat mich nicht nur fachlich bereichert!

Unterstützung erhielt ich außerdem von Thomas Henze bei Fragen und Problemen mit dem NanoWizard. Katrin Herfurt hat die DSC-Messungen durchgeführt, Wilhelm Kossack die IR-Messungen und Elena Ostas hat die PCL-Proben bereitgestellt. Bei den AC- und Ultrafast-DSC-Messungen in Rostock wurde ich unterstützt von Heiko Huth, Evgeny Zhularev und Christoph Schick. Jens Balko hat mir bei der Durchführung der Röntgenmessungen mit Rat und Tat zur Seite gestanden und Klaus Schröter war ein unverzichtbarer Ansprechpartner bei technischen und allgemeinen physikalischen Fragen. Ich konnte meine Doktorarbeit im Rahmen des SFB TRR 102 anfertigen und erhielt vielfältige Möglichkeiten zur Weiterbildung durch das Graduiertenkolleg, organisiert von Thomas Michael. Die Gespräche mit meinem Mentor Prof. Wolf Widdra waren jedes Mal eine Bereicherung. Viele finanziellen und organisatorischen Probleme wurden von Susanne Morgan, Aline Leuchtenberger und Tina Bourignon gelöst.

Dank der freundschaftlichen Atmosphäre in der Fachgruppe bin ich selbst in frustrierenden wissenschaftlichen Durststrecken trotzdem immer gerne zur Arbeit gegan-

gen. Ich danke Jens Balko, Anne Seidlitz, Martha Schulz, Jana Rüdell, Martin Koch 3 und Ola für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Moralische Unterstützung erhalte ich seit Jahren von Ola, so auch beim Verfassen dieser Arbeit. Meine Eltern, meine Schwiegermutter und unsere Großmütter haben mir viel Rückhalt gegeben, dafür bin ich sehr dankbar. Die Motivation zu Höchstleistungen durch meinen Bruder begleitet mich seit meiner Kindheit. Ihr alle habt meinen Werdegang ermöglicht und geprägt.

Nicht genug danken kann ich meinem Mann Markus für seine Unterstützung in den letzten Jahren. Sein außergewöhnliches physikalisches Verständnis, sein Interesse an meinen Fortschritten und der Interpretation der Ergebnisse führten zu zahlreichen kritischen Diskussionen und interessanten Fragen. Aber auch und gerade bei den alltäglichen Problemen konnte ich mich auf ihn verlassen, wie dem Finden von Vorzeichenfehlern in Rechnungen, bei Fragen zu Hard- und Software und dem Erstellen halbwegs ästhetischer Abbildungen und Vorträgen. Ich bin sehr glücklich dich als Begleiter und Partner zu haben. Markus, Arthur und unsere ungeborene Tochter: ihr seid mein Ein und Alles.