

Mobile Ionen in homogenen und in nanostrukturierten Polymerelektrolyten

Beweglichkeit, Polarisation innerer Grenzflächen und
Orientierung

DISSERTATION

zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

vorgelegt dem
Institut für Physik an der Naturwissenschaftlichen Fakultät II
der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

von

Peter Kohn

geboren am 8. Juli 1976 in Blaubeuren

November 2008

Gutachter:

1. Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht
2. Prof. Dr. S. Trimper
3. Prof. Dr. F. Kremer

Verteidigungsdatum: 7. Mai 2009

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
1.1	Homogene Polymerelektrolyte	4
1.2	Diblock-Copolymere: nanoskopisch heterogene Systeme	7
2	Grundlagen der Messmethoden und der Auswertung	13
2.1	Strommessungen zur Untersuchung von Leitfähigkeit und dielektrischen Eigenschaften	13
2.1.1	Induzierte Ladungen – statische Betrachtung	14
2.1.2	Dynamik freier Ladungsträger und permanenter Dipolmomente	17
2.1.3	Gouy-Chapman-Theorie und Debye-Hückel-Näherung	21
2.1.4	Relaxationsprozesse in Polymeren	24
2.2	Röntgenstreuung	27
2.2.1	Kleinwinkelstreuung	28
2.2.2	Orientierungsabhängiges Streuverhalten einer lamellare Probe	31
3	Apparaturen und Datenanalyse	35
3.1	Aufbau einer Apparatur zur Messung zeitabhängiger Ströme bei hohen angelegten Spannungen	35
3.1.1	Thermisches Verhalten der Messzelle	37
3.1.2	Elektrisches Verhalten des Messplatzes	41
3.2	Sonstige Apparaturen	46
3.2.1	Dielektrische Spektroskopie	46
3.2.2	Röntgenkleinwinkelstreuung	48
4	Probenpräparation und Charakterisierung der dotierten Homopolymere	53
4.1	Probenpräparation	54
4.2	Charakterisierung der dotierten Homopolymere	59
5	Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und Mobilität von Ionen	69
5.1	Einleitung	69
5.2	Grundsätzliche Idee der Messmethode	71
5.3	Experimente und Diskussion	75
5.4	Zusammenfassung und Ausblick	85

6	Orientierung von lamellaren Block-Copolymerdomänen durch ionische Polarisation	87
6.1	Einleitung	87
6.2	Vereinfachte Modelle für die Drehmomente und die Zeitkonstante der ionischen Polarisation	91
6.3	Experimente und Diskussion	98
6.4	Zusammenfassung und Ausblick	105
7	Zusammenfassung	107
A	Anfänglicher Stromverlauf in den Polarisationsexperimenten	109
A.1	Anfänglicher Stromverlauf in verschiedenen Grenzfällen	109
A.1.1	Stromverlauf bei vernachlässigbarer Diffusion	111
A.2	Auswertung der experimentellen Stromverläufe und Diskussion	115
A.3	Zusammenfassung und Ausblick	126
B	LabView-Programme	127
B.1	Temperaturregelung: LakeShoreHeat.vi	128
B.2	Strommessung: KeithleyMeasureCurrent.vi	131
C	Konstruktionspläne der Messapparatur	137
	Literaturverzeichnis	151

Kapitel 1

Einleitung

Polymerelektrolyte sind mehrkomponentige Systeme aus ungeladenen Polymerketten und im Polymer gelösten Ionen. Seit den ersten Untersuchungen zu den ionenleitenden Eigenschaften dieser Materialien [1] sind sie wegen ihrer möglichen Anwendungen in der Batterietechnologie Gegenstand intensiver Forschung [2–5]. Polymerelektrolyte haben im Vergleich zu Elektrolyten mit niedermolekularen Flüssigkeiten als Lösungsmittel eine hohe Viskosität. Diese Eigenschaft bringt Polymerelektrolyten große Vorteile in Fragen der Sicherheit sowie der Verarbeitung ein und ermöglicht zudem neue Batteriegeometrien [6]. Die vergleichsweise geringe Leitfähigkeit dieser Materialien bei Raumtemperatur hat aber ihre großmaßstäbliche Verwendung bisher verhindert [6]. Ein tieferes Verständnis des Transportmechanismus und des Lösungsprozesses sollte es jedoch ermöglichen, höhere Leitfähigkeiten in Polymerelektrolyten zu erzielen [4].

Eine Möglichkeit, die mechanischen Eigenschaften und die Leitfähigkeit von Polymerelektrolyten getrennt zu kontrollieren, ist die Verwendung von nanostrukturierten Materialien, z. B. von mikrophasenseparierten Block-Copolymeren [5, 7–10]. Solche Polymere bilden oft eine geordnete Struktur aus, deren Domänen sich in ihren physikalischen oder chemischen Eigenschaften unterscheiden. Ist die Löslichkeit der Ionen in den verschiedenen Mikrophasen unterschiedlich, so erhält man ein System mit mikroskopisch heterogener Leitfähigkeit und bei zusätzlicher einheitlicher Orientierung der Mikrophasenstruktur eine makroskopisch anisotrope ionische Leitfähigkeit [9]. Sorgt die nicht leitende Phase für die nötige mechanische Stabilität des nanostrukturierten Materials, so kann die ionenenthaltende Komponente bezüglich der Leitfähigkeit optimiert werden, ohne die oben genannten Vorteile eines Polymerelektrolyts zu verlieren. Mögliche technologische Anwendungen setzen eine effiziente Kontrolle der Orientierung der Domänen in den heterogenen Materialien voraus. Denn Grenzflächen, die nicht entlang des elektrischen Felds orientiert sind, verhindern den langreichweitigen Transport von Ionen. An solchen Grenzflächen häufen sich deshalb Ionen an. Die durch diese Ladungstrennung von positiven und negativen Ionen entstehenden Dipole könnten ihrerseits wiederum Einfluss auf die Orientierung der Grenzflächen haben [11]. Die Grenzflächen zwischen den Mikrophasen könnten zudem auch in solchen weichen Materialien zu Effekten führen, die für heterogene Festkörperelektrolyte bekannt sind, wie z. B. einer stark erhöhten Leitfähigkeit entlang der Grenzflächen bei genügend kleinen Domänenabmessungen [12].

Diese Arbeit beschäftigt sich mit zwei Aspekten von mobilen Ionen in Polymeren unterschiedlicher Kettenarchitektur. Zum einen wird eine neue Methode zur separaten Bestimmung der Mobilität von Ionen und der Ladungsträgerdichte in Homopolymeren bei sehr kleinen Ladungsträgerkonzentrationen entwickelt. Zum anderen wird ein geordnetes Block-Copolymer, das beigemengtes Salz selektiv in einer seiner Komponenten löst, in elektrischen Feldern mit kleiner und großer Feldstärke untersucht. Die durch die Ladungsanhäufung an den inneren Grenzflächen entstehende Polarisation wird zunächst bei kleinen Feldern nachgewiesen und charakterisiert, bevor in großen Feldern die Rückwirkung der Kraft auf die angehäuften Ladungen auf die Orientierung der Domänengrenzflächen untersucht wird.

1.1 Homogene Polymerelektrolyte

Eines der prominentesten und meist untersuchten Polymere, das als Lösungsmittel in Polymerelektrolyten verwandt wird, ist auch aus historischen Gründen Poly(Ethylenoxid), PEO, $(-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}-)_n$ [1, 3, 13, 14]. Aufgrund seiner regelmäßigen chemischen Struktur ist dieses Polymer in der Lage zu kristallisieren. Dabei bildet sich eine teilkristalline Struktur mit kristallinen Lamellen und amorphen Zwischenschichten [15]. Da die Ionenleitung hauptsächlich in den amorphen Bereichen stattfindet [13, 16], wurden Versuche unternommen, die Kristallisation zu unterdrücken, um die Leitfähigkeit zu optimieren. Dies kann z. B. durch Vernetzung des Polymers [3] erreicht werden oder durch die Störung der chemischen Regularität der Ketten geschehen, indem man statistische Copolymere verwendet [17]. Zudem zeigt sich, dass auch ein hoher Salzgehalt die Kristallisation des Polymers unterdrücken kann [3]. In amorphen Polymerelektrolyten ist der Ladungstransport diffusiv und die Leitfähigkeit σ allgemein durch

$$\sigma = \sum_i q_i^2 \eta_i \mu_i \quad (1.1)$$

gegeben. Der Index i bezeichnet die verschiedenen vorhandenen geladenen Spezies und μ_i gibt ihre Mobilität, η_i ihre Teilchendichte und q_i ihre Ladung an.

Prinzipiell gibt es zwei Parameter, nämlich die Ladungsträgerdichte η und die Mobilität μ , mit deren Hilfe man die Leitfähigkeit steuern kann. Dies kann durch die Wahl des Polymers oder des Salzes und dessen Menge geschehen. Es zeigt sich aber, dass die beiden Größen η und μ nicht immer unabhängig voneinander verändert werden können. Im Folgenden soll zunächst auf den Lösungsprozess von Salzen in Polymeren und die damit verbundene Erzeugung von mobilen Ladungsträgern eingegangen werden, bevor der Transportprozess etwas näher betrachtet wird.

Damit sich ein Salz in einem Polymer löst, muss hauptsächlich die Gitterenergie des Salzkristalls durch die Wechselwirkung des Lösungsmittels (Polymers) mit den Ionen kompensiert werden [3]. Das Salz sollte daher eine kleine Gitterenergie haben. Als Lösungsmittel eignen sich besonders gut Polymere, die Atome oder Gruppen in ihrer Kette enthalten, die gute Elektronendonatoren sind, denn dann können sie das positive Kation gut lösen [2, 3, 18]. Dieses Kriterium wird z. B. von Polymeren erfüllt, deren Monomereinheit ein Sauerstoffatom, wie PEO oder Poly(Propylenoxid), PPO, $(-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{O}-)_n$, oder eine Carbonyl-Gruppe $\text{C} = \text{O}$, wie Poly(Methylmethacrylat), enthält [19]. In Abb. 1.1 (a) sind schematisch

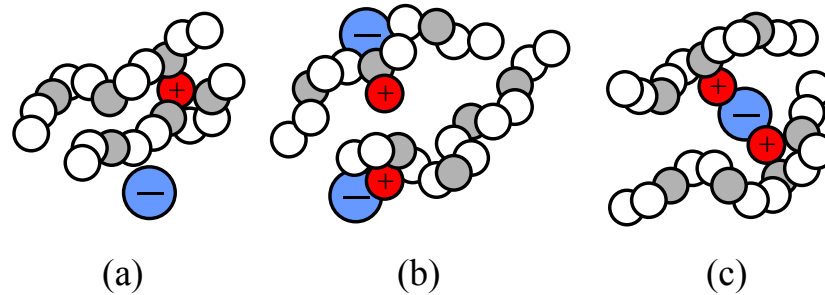


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer Polymerkette, deren Monomereinheit aus zwei weißen und einer grauen Kugel besteht. Die grauen Kugeln symbolisieren die polare, für den Lösungsprozess verantwortliche Gruppe. Verschiedene Strukturen: (a) das Kation (rot) und das Anion (blau) sind frei und mobil, (b) zwei Sorten von neutralen Ionenpaaren, die nicht zur Leitfähigkeit beitragen und (c) ein geladenes Ionentriplett.

ein gelöstes Kation und ein Anion dargestellt. Die Polymerkette besitzt hier pro Monomer, das aus zwei weißen und einer grauen Kugel besteht, eine Einheit (graue Kugel), die für die Löslichkeit verantwortlich ist. Es existieren aber auch noch andere Einflüsse, die die Lösungsseigenschaften beeinflussen. So weisen einige Salze unterschiedliche Löslichkeiten in PEO bzw. PPO auf [19], obwohl beide Polymere Sauerstoffatome, die für die Lösung verantwortlich sind, in ihrer Kette besitzen. Im Gegensatz z. B. zu Wasser sind Polymere eher schlechte Elektronakzeptoren, weshalb Anionen schlechter Komplexe mit dem Polymer ausbilden. Um die physikalischen Prozesse zu verstehen, die die Leitfähigkeit, die Ionenmobilität und die Ladungsträgerdichte bestimmen, ist es zunächst sinnvoll, die Abhängigkeit dieser Größen von der hinzugegebenen Salzmenge zu untersuchen. Ein allgemein übliches Maß für die Salzkonzentration ist das Verhältnis von hinzugegebenen Kationen zu der Anzahl der für den Lösungsprozess verantwortlichen Einheiten. In vielen Fällen existiert eine solche Einheit pro Monomer, und in diesem Fall gilt dann für die Salzkonzentration c :

$$c = \frac{\# \text{ Kationen}}{\# \text{ Monomereinheiten}} . \quad (1.2)$$

Auch wenn in einem Polymerelektrolyt keine Salzkristalle mehr vorhanden sind, d. h. das Salz vollständig gelöst ist, so können sich dennoch neutrale Ionenpaare bilden, die selbst nicht direkt zur Leitfähigkeit beitragen. In Abb. 1.1 (b) sind zwei Sorten von Ionenpaaren schematisch dargestellt. Man unterscheidet dabei Ionenpaare, bei denen die Ionen in direktem Kontakt sind („contact ion pairs“) und solche bei denen die Ionen durch das Lösungsmittel getrennt sind („solvent separated ion pairs“). Spektroskopische Messungen, die meist bei Salzkonzentrationen von $c \gtrsim 1 : 50$ durchgeführt wurden, zeigen, dass mit ansteigendem Salzgehalt der Anteil an solchen Ionenpaaren im Vergleich zu den freien Ionen ansteigt [18, 20]. Leitfähigkeitsmessungen liefern schon ab einer Salzkonzentration von $c \approx 1 : 250$ Hinweise auf Ionenpaare [3]. Diese Leitfähigkeitsuntersuchungen zeigen außer Ionenpaaren auch noch Ionentriplets, vgl. Abb. 1.1 (c), die ab einer etwas größeren Salzkonzentration von $c \approx 1 : 125$ zusätzlich auftreten [3] und zur Leitfähigkeit beitragen. Desweiteren sind auch noch geladene und neutrale Aggregate aus einer größeren Anzahl von Ionen möglich. Wie schon bei den Ionenpaaren hängt auch der Anteil an Ionentriplets von

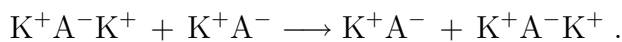
der Salzkonzentration ab (vgl. MacCallum und Vincent in [2] und [3]). Es kann also die Situation entstehen, dass der Anteil an geladenen Spezies, die zur Leitfähigkeit beitragen, mit ansteigender Salzkonzentration zunächst abnimmt, da der Anteil an ungeladenen Ionenpaaren zunimmt, und dann bei größeren Werten von c wieder ansteigt, da Ionentriplets gebildet werden. Wie allgemein gültig diese Aussagen sind, ist jedoch schwer zu sagen, da die allermeisten dieser detaillierten Untersuchungen für die chemisch doch recht ähnlichen Polymere PEO und PPO gemacht wurden. Es existieren aber Untersuchungen, die zumindest zeigen, dass das Polymer Einfluss auf die relativen Anteile von freien Ionen, Ionenpaaren und Aggregaten hat [18].

Nachdem im letzten Absatz die Ladungsträgerdichte etwas näher betrachtet wurde, soll nun erläutert werden, wodurch die Mobilität der Ladungen bestimmt wird. Bei Elektrolyten aus einer niedermolekularen Flüssigkeit (z. B. Wasser) und einem Salz hängt die Mobilität μ der Ionen bzw. ihr Diffusionskoeffizient $D = k_B T \mu$ direkt von der Viskosität Γ des Lösungsmittels ab. Die Stokes-Einstein-Relation $D = k_B T / (6\pi R \Gamma)$ beschreibt dieses Verhalten. Der Radius R entspricht hier nicht dem Radius eines Ions, sondern dem einer Hülle aus Lösungsmittelmolekülen, die sich mit dem Ion bewegt. Für Polymerelektrolyte kann ein solcher Zusammenhang nicht mehr gültig sein, da der Diffusionskoeffizient D der Ionen oberhalb eines kritischen Molekulargewichts unabhängig von letzterem wird [21]. Die Viskosität Γ von Polymeren hängt aber in diesem Bereich stark von der Länge der Polymerketten, d. h. ihrem Molekulargewicht M , ab. Es gilt $\Gamma \sim M^\nu$ mit $\nu = 3,2 \dots 3,6$ [22]. Es sind vielmehr lokalere Kettensegmentbewegungen, die den Ionentransport ermöglichen [23–25]. Die α -Relaxation, d. h. der dynamische Glasübergang, beschreibt solche Segmentbewegungen. Erhöht man die Salzkonzentration, so können die oben beschriebenen freien Ionen, Ionenpaare und Ionentriplets die Segmentmobilität auf zwei Arten beeinflussen. Wie in Abb. 1.1 (a) und (c) zu sehen, können Ionen oder Ionentriplets als physikalische Vernetzungspunkte zwischen Ketten wirken. Existieren genügend viele Vernetzungspunkte, können sie die Segmentdynamik der Polymerkette beeinflussen. Bruce gibt eine Salzkonzentration von ca. $c \approx 1 : 250$ für $\text{LiClO}_4/\text{PEO}$ an, ab der solche Vernetzungspunkte die Kettendynamik verlangsamen [3, 26], d. h. die thermische Glasübergangstemperatur T_g erhöhen. Ein ähnliches Verhalten wird auch für ein PPO-/PEO-Copolymer mit einem etwas anderen Lithiumsalz gefunden (Li-TFSI) [27]. Jedoch ist der Befund für die Salzkonzentrationsabhängigkeit der Glasübergangstemperatur für ein System aus Poly(Methylmethacrylat) und einer ionischen Flüssigkeit (EMI-TFSI), d. h. einem Salz mit sehr niedrigem Schmelzpunkt, völlig konträr. Dieses Salz wirkt als Weichmacher. Der Wert von T_g nimmt mit steigender Salzkonzentration ab [27]. Die Verwendung von Weichmachern ist generell eine Strategie, die Mobilität und damit die Leitfähigkeit von Polymerelektrolyten zu erhöhen [14]. Aufgrund der bisher beschriebenen Kopplung von Transportprozess und Glasübergang wurde lange Zeit angenommen, dass in Polymerelektrolyten unterhalb der Glasübergangstemperatur T_g keine signifikante Leitfähigkeit zu beobachten ist [23, 28]. Neuere experimentelle Untersuchungen [27, 29] zeigen jedoch, dass für bestimmte Systeme auch unterhalb der Glasübergangstemperatur noch mobile Ladungsträger existieren. In diesen Fällen ist der Transport von der stark verlangsamt Matrixdynamik entkoppelt. Dies ist ein Phänomen, das für andere ionenleitende Gläser bekannt ist [30, 31]. Der Transport von Ionen in einer glasigen Matrix ist durch Sprungprozesse der Ionen gekennzeichnet, wobei die das Ion umgebenden Atome oder Moleküle starr sind

und sich nicht mitbewegen.

Der Transport in Polymerelektrolyten scheint also abhängig von Polymer und Salz verschieden eng mit der flüssigkeitsartigen lokalen Segmentdynamik gekoppelt zu sein, wobei die Ionen für langreichweitigen Transport in jedem Fall ihre Lösungsumgebung verlassen müssen. Ein mikroskopisches Verständnis des Ionentransports in Polymerelektrolyten im einfachsten Fall eines freien Kations [vgl. Abb. 1.1 (a)] ist auch Thema aktueller theoretischer Arbeiten [32].

Die Anwesenheit von Ionenpaaren, Ionentriplets und Aggregaten aus einer größeren Zahl von Ionen kann den Transportprozess auf noch eine weitere Art verkomplizieren. Denn außer dem Transport eines Ionentriplets als Ganzem, ist auch ein Hüpfprozess von Kationen K^+ zwischen benachbarten Ionenpaaren K^+A^- und Ionentriplets $K^+A^-K^+$ möglich [26]. Der Transport würde dann nach dem Schema ablaufen



Die Mehrzahl an Untersuchungen zu den Transportprozessen in Polymerelektrolyten wurde mit PEO und PPO durchgeführt, und zwar meist bei so hohen Salzkonzentrationen, dass die Existenz von Ionenpaaren und Ionentriplets nicht ausgeschlossen werden kann und der Transport eine komplizierte Überlagerung verschiedener Prozesse sein kann.

Für ein grundlegendes Verständnis der Leitfähigkeit von Polymerelektrolyten ist es nötig, die Beiträge durch verschiedene Transportmechanismen und unterschiedliche geladene Spezies zu unterscheiden. Eine Möglichkeit dies zu erreichen, sollten Untersuchungen bei kleinen Salzkonzentrationen bieten [3], da wie oben dargestellt einige Prozesse erst bei höheren Salzkonzentrationen auftreten. Die in dieser Arbeit entwickelte und in Kapitel 5 vorgestellte Methode erlaubt es, sowohl die Ladungsträgerdichte als auch die Mobilität von Ionen bei sehr kleinen Salzkonzentrationen unabhängig voneinander zu bestimmen.

1.2 Diblock-Copolymere: nanoskopisch heterogene Systeme

Im Gegensatz zu Homopolymeren, die aus einer Sorte von Monomeren aufgebaut sind [vgl. Abb. 1.2 (a)], bestehen Block-Copolymere aus zwei oder mehr chemisch verschiedenen, aber in sich homogenen Polymerketten, die kovalent aneinander gebunden sind. In Abb. 1.2 (b)-

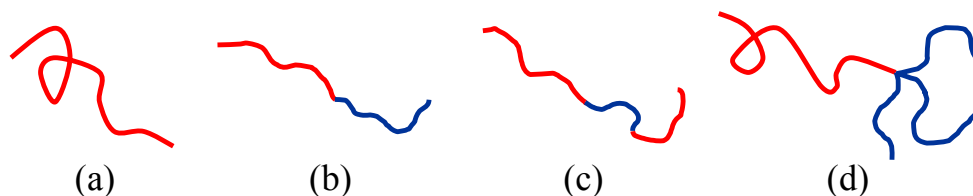


Abbildung 1.2: Schematische Darstellung verschiedener Polymerkettenarchitekturen: (a) ein Homopolymer aus A-Monomeren, (b) ein Diblock-Copolymer aus A- und B-Monomeren, (c) ein ABA-Triblock-Copolymer und (d) ein verzweigtes AB_3 -Block-Copolymer.

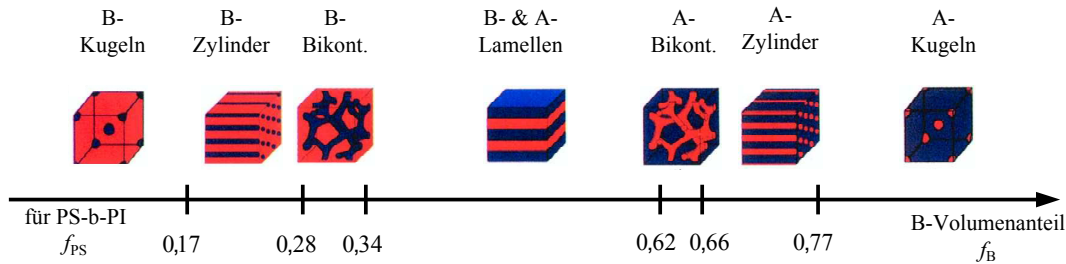


Abbildung 1.3: Schematische Darstellung verschiedener beobachteter Morphologien für Diblock-Copolymere [35]: Mit ansteigendem Volumenanteil der B-Sequenz ändert sich die Struktur von B-Kugeln in einer A-Matrix, die sich auf einem kubisch raumzentrierten Gitter anordnen, zu B-Zylindern in einer A-Matrix, die sich auf einem hexagonalen Gitter anordnen, über eine B-bikontinuierliche Phase zu Lamellen. Für noch größere B-Anteile erhält man entsprechende inverse Strukturen, wobei das Schema nahezu symmetrisch ist. Die angegebenen Volumenanteile, bei denen sich die Morphologie ändert, beziehen sich auf ein Poly(Styrol)-*b*-Poly(Isopren)-Polymer. [36].

(d) sind schematisch drei Beispiele für Block-Copolymere verschiedener Architektur dargestellt, die aus zwei verschiedenen Polymeren aufgebaut sind. In einem Diblock-Copolymer sind eine Polymerkette aus A-Monomeren und eine Polymerkette aus B-Monomeren an einem Ende kovalent aneinander gebunden. Außer einem linearen Aufbau, wie bei einem Diblock- oder einem Triblock-Copolymer [vgl. Abb. 1.2 (a) bzw. (c)], sind auch Architekturen möglich, die Verzweigungen enthalten. Ein Beispiel dafür ist in Abb. 1.2 (d) dargestellt. Multiblock-Copolymere, die viele Verzweigungen enthalten, können eine noch deutlich komplexere Architektur aufweisen [33]. Natürlich können auch mehr als zwei verschiedene Polymere in einem Block-Copolymer kombiniert werden. Die Kettenlängen (Molekulargewichte) der verschiedenen Blöcke sind weitere Parameter, die eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten bieten. Block-Copolymere – und Mischungen aus verschiedenen Homopolymeren in noch größerem Maß – haben eine ausgeprägte Tendenz zu entmischen, auch wenn die Abstoßung zwischen den verschiedenen Monomerspezies relativ klein ist [34]. Aufgrund der kovalenten Bindungen zwischen den verschiedenen Blöcken ist eine makroskopische Entmischung aber unmöglich. Stattdessen bilden sich periodische Strukturen auf Längenskalen im Bereich von 1...100 nm [33], die sog. Mikrophasenstruktur. Die so durch Mikrophasenseparation erhaltenen Morphologien hängen von den Verhältnissen der Kettenlängen der verschiedenen Blöcke zur Gesamtkettenlänge ab. Für ein Diblock-Copolymer wie in Abb. 1.2 (b) definiert man den Volumenanteil an B-Monomeren an der Gesamtkette als [22]

$$f_B = \frac{N_B}{N_B + N_A}, \quad (1.3)$$

wobei $N = N_B + N_A$ den Polymerisationsgrad der Gesamtkette und N_i die Anzahl der Monomere im jeweiligen Block angibt ($i = A, B$). In Abb. 1.3 sind allgemein beobachtbare Morphologien in Diblock-Copolymeren mit ansteigendem Volumenanteil f_B an B-Polymer gezeigt. Die in Abb. 1.3 angegebenen Zahlenwerte für die Volumenanteile, bei denen sich die Morphologie ändert, beziehen sich auf ein Poly(Styrol)-*block*-Poly(Isopren)-Polymer (PS-*b*-PI) [36].

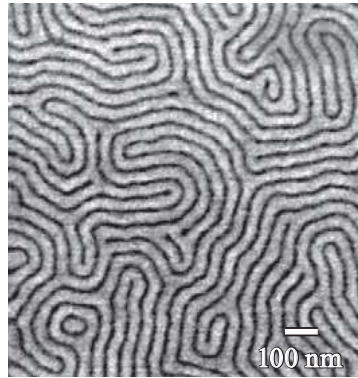


Abbildung 1.4: Draufsicht auf einen PS-*b*-PMMA Film mit lamellarer Morphologie auf einem Substrat: die Grenzflächen zwischen den Domänen sind alle senkrecht zur Substratoberfläche. Die Lamellennormalen sind jedoch isotrop in der Substratebene verteilt. Aus [38].

Es sind vor allem zwei Eigenschaften, die Block-Copolymere für Anwendungen im Bereich der Nanotechnologie interessant machen [37]. Zum einen entstehen die periodischen Mikrophasenstrukturen durch Selbstorganisation, wobei die Domänengrößen relativ einfach über die Gesamtkettenlänge kontrollierbar sind. Zum zweiten lassen sich die verschiedensten Homopolymere, mit ihren unterschiedlichen physikalischen oder chemischen Eigenschaften, zu Block-Copolymeren verbinden. Im mikrophasenseparierten Zustand wird so ein Material erhalten, das bezüglich dieser Eigenschaften auf der Nanometerskala heterogen ist.

Bei der Herstellung von kleinen elektrischen Schaltkreisen kommen Block-Copolymere zum Einsatz, deren Komponenten unterschiedliche Photolack-Eigenschaften zeigen [38]. Filme mit zylindrischer Morphologie, bei denen die Zylinder durch Säuren herausgelöst wurden, können als Template für magnetische Nanostrukturen dienen [39] oder als Membranen in der Biotechnologie eingesetzt werden [40]. In organischen Solarzellen finden Block-Copolymere Verwendung, deren Komponenten im kristallinen Zustand Loch- bzw. Elektronenleiter sind [41]. Zudem können Block-Copolymere auch Nanopartikel selektiv in einer Komponente aufnehmen [42], was zur Herstellung von mesoporösem Platin benutzt werden kann [43]. In letzterer Arbeit wurde das Kation einer ionischen Flüssigkeit als Ligand für Platin-Nanopartikel eingesetzt, um eine selektive Löslichkeit der Nanopartikel in einer der Domänen zu erreichen. Die selektive Löslichkeit von Salzen in einer der Mikrophasen spielt, wie oben schon erwähnt, auch in der Batterietechnologie eine wichtige Rolle [5, 7–10, 44]. Hier kann eine Phase für die nötige mechanische Stabilität des nanostrukturierten Elektrolyts sorgen, während die andere Phase ionenleitend ist.

Für die meisten der oben aufgezählten Anwendungen ist eine einheitliche Ausrichtung der zylindrischen oder lamellaren Mikrodomänen nötig. Block-Copolymere bilden zwar lokal periodische Strukturen aus, doch sind diese im Volumen isotrop orientiert. Einen Eindruck, wie die Struktur einer solchen Probe aussieht, verschafft Abb. 1.4. Gezeigt ist hier die Draufsicht auf einen dünnen Film einer Poly(Styrol)-*b*-Poly(Methylmethacrylat)-Copolymerprobe (PS-*b*-PMMA) mit lamellarer Morphologie auf einem Substrat. Die Lamellennormalen liegen bei dieser Probe zwar alle in der Substratebene, d. h. die Lamellen sind orientiert, aber innerhalb der Substratebene sind die Normalenvektoren isotrop verteilt. In einem dicken Film,

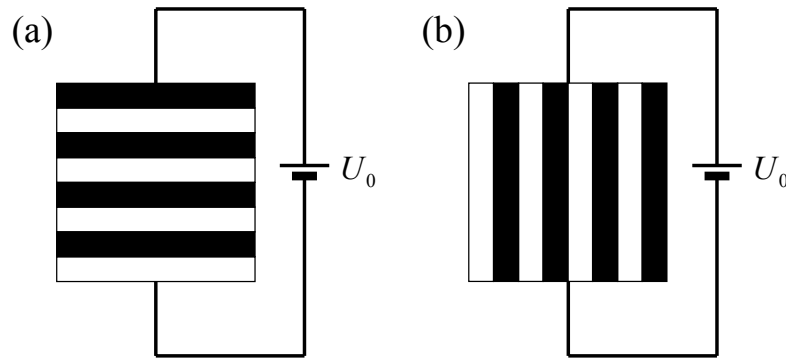


Abbildung 1.5: Schematische Darstellung von zwei geometrisch identischen Kondensatoren, die mit einem Diblock-Copolymer mit lamellarer Morphologie gefüllt sind. Die Domänengrenzflächen sind parallel (a) bzw. senkrecht (b) zum Substrat ausgerichtet.

d. h. im Volumen einer solchen Probe, sind die Lamellen im Normalfall in allen Richtungen isotrop verteilt. Die für Anwendungen wichtige einheitliche Orientierung der Domänen kann auf verschiedene Arten erreicht werden. Durch die kontrollierte chemische Modifikation oder Vorstrukturierung der Oberfläche eines Substrats kann eine Ausrichtung der Mikrophasenstruktur in dünnen Filmen erreicht werden [45–47]. Die Mikrophasen einer Diblock-Copolymerprobe, die einem Scherfeld ausgesetzt wurden, können ebenfalls eine einheitliche Orientierung aufweisen [48]. Als eine weitere effiziente Methode, die Domänenorientierung zu kontrollieren, haben sich elektrische Felder erwiesen [49, 50]. Der Orientierungsmechanismus beruht dabei auf den unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten ε_i der Mikrophasen ($i = A, B$). Weshalb sich die Domänen in einem elektrischen Feld mit ihren Grenzflächen entlang der Feldlinien ausrichten, lässt sich am einfachsten anhand eines Kondensatormodells verstehen [51]. In Abb. 1.5 sind schematisch zwei Kondensatoren dargestellt, die ein Diblock-Copolymer mit lamellarer Morphologie enthalten. Die Schichtdicken d_i der einzelnen Phasen ($i = A$: schwarz, $i = B$: weiß) sollen gleich sein und die Kondensatoren gleiche geometrische Abmessungen (Fläche und Gesamtdicke d_{ges}) haben. Die Kapazitäten der Kondensatoren in Abb. 1.5 (a) bzw. (b) erhält man aus einer Hintereinanderschaltung bzw. Parallelschaltung von Kondensatoren

$$C_{\perp} = \varepsilon_0 \left(\frac{2\varepsilon_A\varepsilon_B}{\varepsilon_A + \varepsilon_B} \right) \frac{A}{d_{\text{ges}}} \quad \text{bzw.} \quad C_{\parallel} = \varepsilon_0 \left(\frac{\varepsilon_A + \varepsilon_B}{2} \right) \frac{A}{d_{\text{ges}}} .$$

Das Symbol „ \perp “ bedeutet Domänengrenzflächen senkrecht zum elektrischen Feld [Abb. 1.5 (a)], während „ \parallel “ Grenzflächen parallel zum Feld symbolisiert [Abb. 1.5 (b)]. Die in einem Kondensator mit Kapazität C gespeicherte Energie W bei einer konstanten Spannung U_0 ist durch $W = \frac{1}{2}CU_0^2$ gegeben. Bei konstanter angelegter Spannung versucht der Kondensator seine Kapazität und damit diese Energie zu maximieren. Ein bekanntes Beispiel für solch ein Verhalten ist die Zunahme des Werts der dielektrischen Funktion $\varepsilon(t)$ und die damit einhergehende Zunahme der Kapazität eines mit dem dielektrischen Material gefüllten Kondensators nach dem Anlegen einer konstanten Spannung. Für den Unterschied $\Delta W = W_{\parallel} - W_{\perp}$

ergibt sich

$$\Delta W = \frac{\varepsilon_0 A}{2d_{\text{ges}}} \frac{(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2}{\varepsilon_A + \varepsilon_B} U_0^2 > 0. \quad (1.4)$$

Dies bedeutet, dass die Orientierung mit Domänengrenzflächen parallel zu den elektrischen Feldlinien [Abb. 1.5 (b)] die energetisch günstigere ist und die Mikrophasen sich so ausrichten werden. Dieser Effekt, der auf der dielektrischen Heterogenität der mikrophasenseparierten Probe beruht und umso ausgeprägter ist, je unterschiedlicher die Werte ε_A und ε_B sind, wurde intensiv in Diblock-Copolymerschmelzen und in konzentrierten Diblock-Copolymerlösungen hinsichtlich des Reorientierungsmechanismus [50, 52–54], des Einflusses der beiden Dielektrizitätskonstanten [55] und der Reorientierungskinetik untersucht [49, 56]. Nachdem Tsori *et al.* [57] zunächst darauf hingewiesen haben, dass mobile Ionen, die von der Polymersynthese stammen und die selektiv in einer Komponente des Block-Copolymers gelöst sind, einen starken Einfluss auf die Morphologie eines Diblock-Copolymers in einem elektrischen Feld haben könnten, lieferten Experimente [58] erste Hinweise dafür, dass ein solcher Einfluss wirklich existiert. In einer weiteren theoretischen Arbeit [11] sagten Tsori *et al.* vorher, dass schon eine relativ geringe Anzahl an mobilen Ionen, die selektiv in einer Komponente des mikrophasenseparierten System gelöst sind, in elektrischen Wechselfeldern zu einem deutlich stärkeren Drehmoment auf die Domänen führen kann, als dies durch den dielektrischen Kontrast der Domänen in statischen Feldern der Fall ist. Die wenigen experimentellen Arbeiten [59–61], die den Einfluss von zu einem Diblock-Copolymer beigemengtem Salz untersuchen, konnten zwar eine Verstärkung des Orientierungseffekts nachweisen, jedoch ist die Rolle der Ionen dabei nicht vollständig geklärt. In diesen Experimenten wurden weiterhin DC-Felder benutzt, was eine Unterscheidung von Effekten, die von mobilen Ionen herrühren, und solchen, die dielektrischer Natur sind, erschwert. Im Hinblick auf detaillierte Untersuchungen und mögliche Anwendungen von einheitlich orientierten heterogenen Ionenleitern wäre ein starker, effektiver Orientierungsmechanismus, der mit elektrischen Wechselfeldern funktioniert, wünschenswert. Denn die Verwendung von statischen Feldern würde wahrscheinlich einen Großteil der mobilen Ionen aus den leitenden Domänen entfernen, da auch die schlecht leitende Komponente nicht vollkommen isolierend ist. Viele der mobilen Ionen würden durch die hohen angelegten Spannungen im Bereich ~ 100 V [62] an die Elektroden transportiert und somit die Leitfähigkeit der ionenleitenden Domänen gemindert. Ein solcher Effekt könnte durch die Verwendung von AC-Feldern vermieden werden.

In Kapitel 6 werden Untersuchungen an einem mit Lithiumsalz dotierten lamellaren Diblock-Copolymer vorgestellt. Zunächst wird mit Impedanzspektroskopieexperimenten, d. h. mit elektrischen Wechselfeldern kleiner Amplitude, nachgewiesen, dass das in dieser Arbeit untersuchte System ein heterogener Ionenleiter ist. Zudem dienen diese Experimente der Charakterisierung der durch die mobilen Ionen verursachten Grenzflächenpolarisation. Röntgenstreuuntersuchungen an Proben, die elektrischen Wechselfeldern mit hoher Amplitude und verschiedener Frequenz ausgesetzt wurden, sollen dann zeigen, in welchem Maß die Kraft auf die an den Grenzflächen angehäuften Ionen die Orientierung der Domänen beeinflusst. Durch die Wahl der Frequenz des äußeren Feldes ist es möglich, die Orientierungsmechanismen, die auf der heterogenen Verteilung der mobilen Ionen bzw. der dielektrischen Heterogenität beruhen, direkt zu vergleichen.

Im folgenden soll kurz der Aufbau der Arbeit geschildert werden. In Kapitel 2 werden die Grundlagen dargestellt, die zur Auswertung der Experimente benötigt werden. Der erste Teil des dritten Kapitels ist der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Apparatur zur Messung kleiner Ströme bei hohen angelegten DC-Spannungen gewidmet. Mit dieser Apparatur konnten die angestrebten Messungen zur separaten Bestimmung von Ionenmobilität und Ladungsträgerdichte in Polymerelektrolyten mit kleiner Salzkonzentration durchgeführt werden. Der zweite Teil des dritten Kapitels enthält eine Beschreibung der Apparatur, an der die Impedanzspektroskopieexperimente durchgeführt wurden, und der Röntgenkleinwinkelstreuunganlage. In Kapitel 4 wird erläutert, anhand welcher Kriterien die Polymerproben ausgewählt und wie die Proben für die verschiedenen Experimente präpariert wurden. Zudem werden in diesem Kapitel die Homopolymere, denen Salz beigemischt wurde, durch Impedanzspektroskopieexperimente charakterisiert. Im fünften Kapitel werden die Messmethode und die Experimente zur Mobilitäts- und Ladungsträgerdichtebestimmung vorgestellt und diskutiert. Die Charakterisierung der Grenzflächenpolarisation durch mobile Ionen in einem nanostrukturierten Ionenleiter und die Untersuchung der Rückwirkung der Kraft, die auf die angehäuften Ionen in elektrischen Feldern wirkt, auf die Ausrichtung der Domänen finden sich in Kapitel 6. Am Ende der Arbeit findet sich eine Zusammenfassung.

Kapitel 2

Grundlagen der Messmethoden und der Auswertung

2.1 Strommessungen zur Untersuchung von Leitfähigkeit und dielektrischen Eigenschaften

Die sich unter der Wirkung eines elektrischen Feldes \vec{E} ändernde Ladungsverteilung innerhalb eines Probenvolumens lässt sich mit Hilfe von Strommessungen in einem geeigneten Stromkreis untersuchen. Die einfachste Probengeometrie, die auch in dieser Arbeit ausschließlich benutzt wurde, ist die eines Kondensators mit parallelen Metallplatten (vgl. Abb. 2.1), in den das zu untersuchende Material eingebracht wird. Der prinzipielle Messaufbau ist ebenfalls in Abb. 2.1 dargestellt. Der Kondensator ist mit einer Spannungsquelle verbunden und ein in Reihe geschaltetes Amperemeter ermöglicht die Strommessung. Die Ladungsverteilung kann sich aufgrund zweier verschiedener Mechanismen ändern. Zum einen können sich freie, mobile Ladungsträger bewegen. Die Stromdichte \vec{j} wird in diesem Fall durch das Ohmsche Gesetz $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ beschrieben, wobei σ die Leitfähigkeit ist. Zum anderen können gebundene positive und negative Ladungen gegeneinander verschoben und so Dipolmomente induziert oder permanente Dipolmomente im äußeren Feld ausgerichtet werden. Der durch gebundene Ladungsträger verursachte Strom wird mit Hilfe der dielektrischen Verschiebung \vec{D} beschrieben: $\vec{j} = \frac{\partial}{\partial t} \vec{D}$. Die Größe $\vec{D} = \epsilon_0 \epsilon \vec{E}$ ist in guter Näherung proportional zum elektrischen Feld \vec{E} , wobei ϵ die Dielektrizitätskonstante und ϵ_0 die Permittivität des Vakuums sind. Da in dieser Arbeit ausschließlich amorphe und deshalb isotrope Materialien untersucht werden, genügt es, sowohl die Leitfähigkeit als auch die dielektrischen Eigenschaften durch skalare Größen zu beschreiben. Die Gesamtstromdichte in der Probe ergibt sich als Superposition der obigen Beiträge [63]:

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} + \frac{\partial}{\partial t} \vec{D} \tag{2.1}$$

$$= \sigma \vec{E} + \epsilon_0 \epsilon \frac{\partial}{\partial t} \vec{E}. \tag{2.2}$$

Gemessen wird jedoch der Strom im äußeren Stromkreis. Wie sich diese Beiträge dort äußern, soll im Folgenden beschrieben werden.

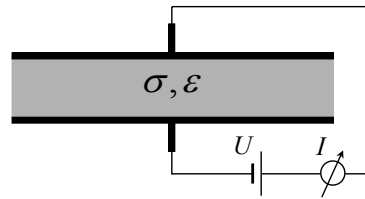


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Kondensators, der das zu untersuchende Material (mit Leitfähigkeit σ und Dielektrizitätskonstante ε als Materialeigenschaften) enthält. Dieser Kondensator ist in Reihe geschaltet zu einer Spannungsquelle, die U liefert, und einem Amperemeter, das den fließenden Strom I misst.

2.1.1 Induzierte Ladungen – statische Betrachtung

Betrachtet man zunächst eine einzelne Ladung $q > 0$ zwischen zwei Metallplatten gleichen Potentials, so wird diese Ladung auf den Metallplatten Ladungen Q_1 und Q_2 entgegengesetzten Vorzeichens induzieren. Dies ist in Abb. 2.2 (a) schematisch dargestellt. Die induzierte Ladungsmenge hängt von der Position x_0 der Ladung und deren Betrag ab [64]:

$$Q_1 = -\frac{d-x_0}{d} \cdot q, \quad (2.3)$$

$$Q_2 = -\frac{x_0}{d} \cdot q. \quad (2.4)$$

Diese Gleichungen erhält man wie folgt. Nimmt man zunächst an, dass die Ladung q im Abstand x_0 zur Metallplatte 1 [jeweils linke Metallplatte in Abb. 2.2 (a) und (b)] über die gesamte Kondensatorfläche A verteilt ist, so ergibt sich eine Situation wie in Abb. 2.2 (b) dargestellt. Summiert man die elektrischen Feldstärken unter Berücksichtigung ihrer Richtung auf, so erhält man:

$$E(x) = \frac{1}{\varepsilon_0 A} (-|Q_1| + |Q_2| - q) \quad x < x_0, \quad (2.5)$$

$$E(x) = \frac{1}{\varepsilon_0 A} (-|Q_1| + |Q_2| + q) \quad x > x_0. \quad (2.6)$$

Wie oben erwähnt, sollen die Metallelektroden auf gleichem Potential sein, so dass gilt:

$$0 = \phi_1 - \phi_2 = \int_0^d E(x) dx. \quad (2.7)$$

Mit den obigen Feldern ergibt diese Bedingung:

$$0 = \frac{1}{\varepsilon_0 A} (-|Q_1| + |Q_2| - q) \cdot x_0 + \frac{1}{\varepsilon_0 A} (-|Q_1| + |Q_2| + q) \cdot (d - x_0). \quad (2.8)$$

Verwendet man jetzt noch $Q_1 + Q_2 = -q$, so erhält man die beiden Gleichungen (2.3) und (2.4). Weiterhin besagt das Superpositionsprinzip [64], dass die von einer Ladungsverteilung induzierte Ladung Q die Summe der von den Punktladungen, aus der die Verteilung

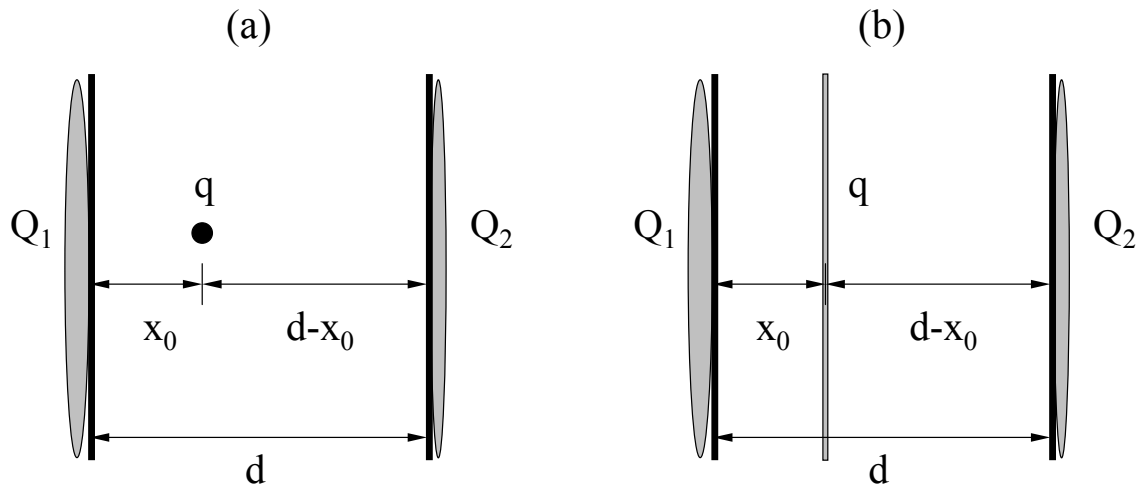


Abbildung 2.2: (a) Schematische Darstellung der auf zwei Metallelektroden mit Abstand d induzierten Ladung, die von einer Punktladung q stammen, die den Abstand x_0 zu einer der Elektroden besitzt. (b) Die Ladung q ist über die Kondensatorfläche A verteilt, ansonsten wie in (a). Nach [64].

besteht, induzierten Ladung ist. Da die betrachtete Ladungsverteilung aus einer einheitlichen Verteilung von Punktladungen besteht, gelten die Gleichungen (2.3) und (2.4) auch für jede einzelne Punktladung (mit entsprechender Ladung q/A) und somit auch für die in Abb. 2.2 (a) dargestellte Situation.

Betrachtet man jetzt anstatt einer einzelnen Ladung den Fall eines elektrisch neutralen Materials mit vielen beweglichen Ladungsträgern, die entweder die Ladung $+q$ oder $-q$ haben, so beschreibt man die induzierten Ladungen Q_1 und Q_2 mit Hilfe der Ladungsdichten $\rho^\pm(x)$ für die positiven und negativen Ladungen. Es soll gelten:

$$Q = \int_0^d |\rho^+(x)| dx = \int_0^d |\rho^-(x)| dx . \quad (2.9)$$

Die gesamte auf den Elektroden induzierte Ladung erhält man, indem man mit Hilfe der Gleichungen (2.3) und (2.4) über alle Ladungen summiert. In der kontinuierlichen Form ergibt sich dann [64]:

$$Q_1 = -Q_2 = \frac{1}{d} \int_0^d [x|\rho^+(x)| - x|\rho^-(x)|] dx . \quad (2.10)$$

Solange die Ladungsschwerpunkte der Ladungsverteilungen

$$s^\pm = \frac{1}{Q} \int_0^d x|\rho^\pm(x)| dx \quad (2.11)$$

wie in Abb. 2.3 (a) übereinstimmen, wird keine Ladung induziert. Verschieben sich die La-

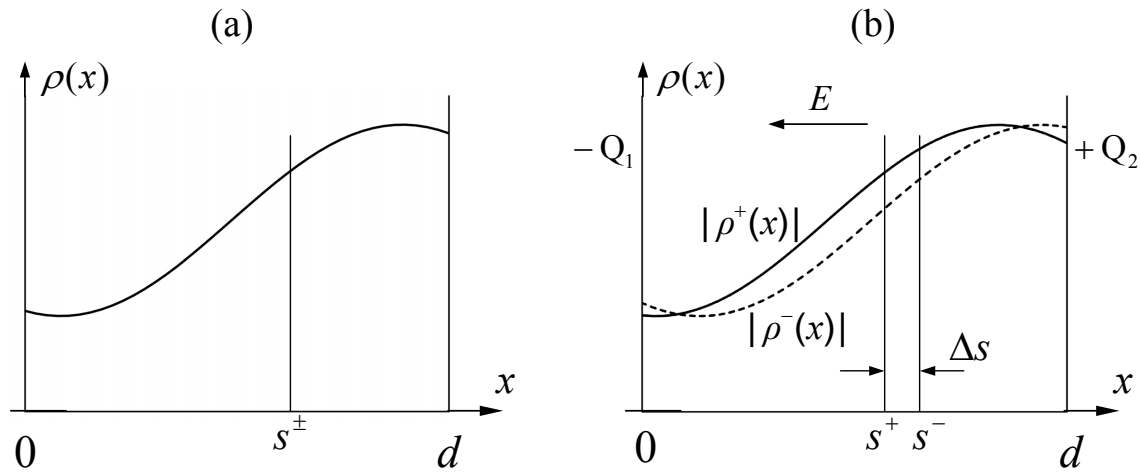


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung: (a) zeigt zwei beliebige, aber gleiche Ladungsverteilungen $|\rho^+|$ und $|\rho^-|$, wobei s^\pm ihren gemeinsamen Ladungsschwerpunkt angibt. (b) Unter der Wirkung eines elektrischen Feldes haben sich die Ladungsschwerpunkte ein wenig gegeneinander verschoben. Auf den Elektroden bei $x = 0$ bzw. $x = d$ wurde die Ladung $-Q_1$ bzw. Q_2 induziert. Die Ladungen, die das Feld E erzeugen, sind nicht dargestellt. Nach [64].

dungsschwerpunkte unter der Wirkung eines elektrischen Feldes [Abb. 2.3 (b)], so wird auf den Elektroden Ladung induziert [64]:

$$Q_1 = -Q_2 = \frac{Q}{d}(s^+ - s^-) = \frac{Q}{d}\Delta s. \quad (2.12)$$

In einem Experiment mit konstanter Spannung und Anfangs- bzw. Endzustand wie in Abb. 2.3 (a) bzw. (b) wäre insgesamt die Ladungsmenge Q_1 durch den äußeren Stromkreis geflossen und mit dem Amperemeter gemessen worden.

Wurde bisher die induzierte Ladung aufgrund freier Ladungsträger im Material betrachtet, so sollen jetzt ausschließlich permanente Dipolmomente vorhanden sein. Bringt man ein solches Material in einen Kondensator ein (vgl. Abb. 2.1), so werden sich die Dipolmomente im elektrischen Feld ausrichten. Ihre Orientierungsverteilung ist im Gleichgewicht durch eine Boltzmann-Verteilung gegeben. Ist das Material homogen und isotrop, so ist die Polarisation an jedem Ort innerhalb der Probe identisch (bei Mittelung über ein genügend großes Volumen). Aus der Maxwell Gleichung $\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = 0$ [63] (keine freien Ladungsträger: $\rho_{\text{frei}} = 0$) folgt jedoch, dass dort wo sich die Polarisation \vec{P} ändert, Oberflächenladungen entstehen ($\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P}$). In einem Kondensator mit parallelen Elektroden ändert sich die Polarisation nur direkt an der Grenzfläche Metall-Dielektrikum. Im Volumen der Probe ist das elektrische Feld \vec{E} und damit auch die Polarisation $\vec{P} = \epsilon_0(\epsilon - 1)\vec{E}$ konstant. Integration der Gleichung $-\vec{\nabla} \cdot \vec{P} = \rho$ ergibt an den Grenzflächen eine Ladung $-Q = AP_n$, wobei A die Kondensatorfläche ist und P_n die Komponente von \vec{P} in Richtung der äußeren Flächennormale [65]. Für die hier beschriebene Geometrie, in der Feldrichtung und Flächennormale der Grenzschicht parallel sind, gilt $P_n = P$.

Das Anlegen der Spannung U_0 an die Kondensatoren $C_{\text{diel}} = \epsilon\epsilon_0 A/d$ mit Dielektrikum und

$C_{\text{vak}} = \varepsilon_0 A/d$ ohne Dielektrikum führt zu verschieden großen Ladungen auf den Elektroden:

$$Q_{\text{vak}} = C_{\text{vak}} \cdot U_0 = \varepsilon_0 A \frac{U_0}{d}, \quad (2.13)$$

$$Q_{\text{diel}} = C_{\text{diel}} \cdot U_0 = \varepsilon \varepsilon_0 A \frac{U_0}{d}. \quad (2.14)$$

Verwendet man den linearen Zusammenhang $P = \varepsilon_0(\varepsilon - 1)E$ und $E = U_0/d$, so erhält man:

$$Q_{\text{diel}} = \left[A \varepsilon_0 \frac{U_0}{d} + A \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \frac{U_0}{d} \right] \quad (2.15)$$

$$= Q_{\text{vak}} + A \cdot P. \quad (2.16)$$

Die Spannungsquelle liefert also genau soviel Ladung nach, dass die durch die Polarisierung entstandene Ladung $A \cdot P$ kompensiert wird. Das elektrische Feld im Inneren ist daher nicht abgeschirmt. Wie später gezeigt wird, ist diese vollständige Kompensation der an der Grenzfläche entstandenen Ladungen für angehäuften freie Ladungsträger im Allgemeinen nicht möglich.

2.1.2 Dynamik freier Ladungsträger und permanenter Dipolmomente

Nachdem im letzten Abschnitt der statische Fall behandelt wurde, sollen jetzt die Bewegungen der freien Ladungsträger und der permanenten Dipolmomente nach dem Einschalten einer konstanten Spannung und die daraus resultierenden Ströme betrachtet werden. Um den prinzipiellen Verlauf der zeitabhängigen Ströme zu verstehen, werden zunächst nur idealisierte Prozesse diskutiert. Anstatt mit einer konstanten Spannung können diese Prozesse auch mit Hilfe von Wechselspannungen verschiedener Frequenzen untersucht werden. Welche Messkurven sich dann ergeben, wird im zweiten Teil dieses Abschnitts dargestellt.

Zunächst wird das Verhalten freier Ladungsträger betrachtet. Hierbei sollen sowohl die positiven als auch die negativen Ladungen frei und mobil sein und zudem soll an der Grenzschicht zu den Metallelektroden kein Ladungstransfer stattfinden, d. h. es sollen keine elektrochemischen Prozesse an der Elektrode existieren. Legt man zum Zeitpunkt $t = 0$ eine Spannung U_0 an und hält die Potentialdifferenz U_0 zeitlich konstant, so werden die positiven und negativen Ladungen sich zu den entgegengesetzten Metallelektroden bewegen und dort anhäufen. Helmholtz hat vorgeschlagen, dass sich die Kapazität dieser Grenzschicht wie die eines dünnen Kondensators verhält, und diese Schicht als „Doppelschicht“ bezeichnet. Der Doppelschichtkondensator C_{DS} wird also durch Ladungen aufgeladen, die aus dem Volumen des Elektrolyten an die Grenzschicht fließen. In einem Ersatzschaltkreis beschreibt man diesen Sachverhalt durch die Reihenschaltung der Kapazität C_{DS} und eines Widerstands R_{B} , der die Leitfähigkeit des Volumens beschreibt. Damit diese Ersatzschaltung den physikalischen Gegebenheiten entspricht, müssen mehrere Bedingungen erfüllt sein.

- Die Aufteilung des Elektrolyten in eine Grenzschicht (Doppelschichtkondensator) und einen Volumenanteil (Widerstand) ist nur dann zulässig, falls die Ausdehnung L_{DS} der Doppelschicht sehr viel kleiner ist als die Gesamtdicke d des Elektrolyten.
- Die Beschreibung mit Hilfe eines zeitlich konstanten Widerstands R_{B} ist nur dann eine gute Näherung, wenn das Aufladen des Doppelschichtkondensators nur einen sehr

kleinen Bruchteil der freien Ladungsträger verbraucht. Diese Bedingung ist umso besser erfüllt, je kleiner die angelegte Spannung U_0 ist.

Nach dem Einschalten der Spannung U_0 gilt für die Reihenschaltung zu jedem Zeitpunkt t : $U_0 = U_{C_{DS}} + U_{R_B}$, wobei $U_{C_{DS}}$ und U_{R_B} den Spannungsabfall über dem Doppelschichtkondensator bzw. über dem Volumen beschreiben. Solange $U_{R_B} \neq 0$ ist, wirkt auf die Ladungsträger eine Kraft und sie werden zur Grenzfläche transportiert bis für lange Zeiten $U_0 = U_{C_{DS}}$ und $U_{R_B} = 0$ gilt. Nach den Kirchhoff'schen Regeln wird also die Aufladung eines Kondensators über einen Widerstand gemessen und man erhält für den Strom

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{R_B C_{DS}}\right) \quad (2.17)$$

mit $I_0 = U_0/R_B$. Für die angehäuften Ladung $Q(t)$ gilt:

$$Q(t) = I_0 \int_0^t \exp\left(-\frac{\hat{t}}{R_B C_{DS}}\right) d\hat{t} = Q_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{R_B C_{DS}}\right)\right]. \quad (2.18)$$

Die Polarisation aufgrund gebundener Ladungsträger in einem elektrischen Feld entsteht, wie oben gesagt, zum einen durch die Orientierung permanenter Dipolmomente und zum anderen durch die Verschiebung positiver und negativer Ladungen gegeneinander. Die induzierten Dipole können von Verschiebung von Ladungen innerhalb eines Moleküls oder der Verschiebung eines Atomkerns gegen seine Elektronenhülle herrühren. Die Zeitabhängigkeit der beiden Prozesse Orientierung bzw. Erzeugung unterscheiden sich deutlich. Hier soll jedoch nur die Orientierungspolarisation betrachtet werden. Diese Polarisation wird gut durch die Differentialgleichung

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau}(P - \epsilon_0 \chi E_0) \quad (2.19)$$

beschrieben [66]. Dabei sind $\chi = \epsilon - 1$ die Suszeptibilität und τ die für die Relaxation charakteristische Zeit. Eine Prozess dessen Zeitabhängigkeit mit einer Differentialgleichung wie Gl. (2.19) beschrieben werden kann, wird Debye-Prozess genannt. Die Lösung dieser Differentialgleichung beschreibt die Zeitabhängigkeit der Polarisation nach dem Einschalten eines konstanten elektrischen Feldes:

$$P(t) = \epsilon_0 \chi E_0 \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right)\right]. \quad (2.20)$$

Da die Polarisation und die auf den Elektroden induzierte Ladung proportional zueinander sind (vgl. Abschnitt 2.1.1), misst man, analog zur obigen Beschreibung der Polarisation durch freie Ladungsträger, auch im Fall der Orientierung von Dipolen einen exponentiell abfallenden Strom

$$I(t) = I_0 \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right). \quad (2.21)$$

Die Zeitkonstante $R_B C_{DS}$ der Doppelschichtaufladung ist für die hier untersuchten Polymerelektrolyte mit ihren geringen Leitfähigkeiten um viele Größenordnungen größer als die

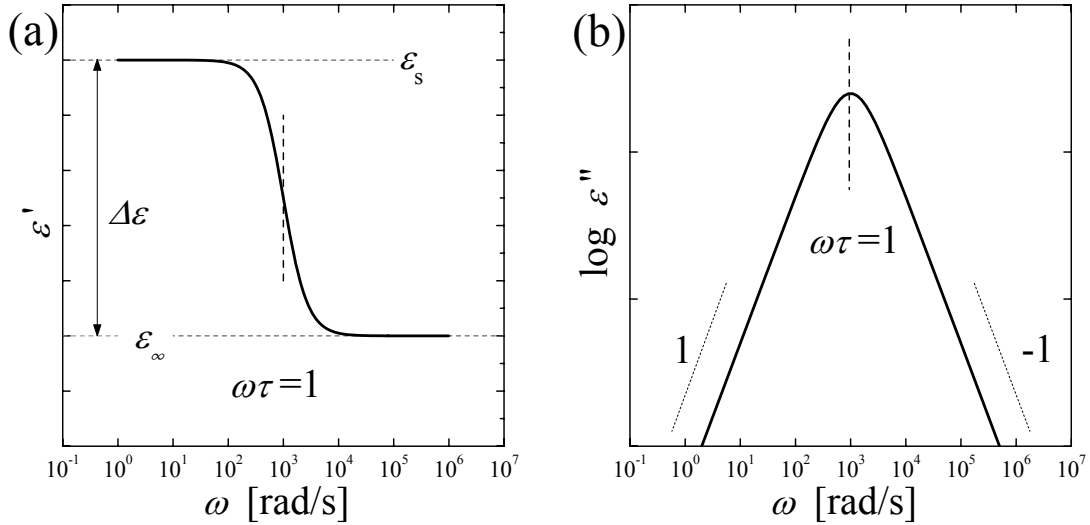


Abbildung 2.4: Änderung des (a) Real- und (b) Imaginärteils der komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ [Gl. (2.24)] mit der Frequenz ω für einen Debye-Prozess.

Relaxationszeit τ : $R_B C_{DS} \gg \tau$. Oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt die Relaxationszeit τ bei den hier untersuchten Materialien bei $\tau < 10^{-3}$ s. Solche kleinen Zeitkonstanten lassen sich wesentlich einfacher mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie, d. h. mit Wechselspannungen verschiedener Frequenz, bestimmen. Eine übliche Messgröße ist die frequenzabhängige, komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$. Für ein oszillierendes elektrisches Feld $E(t) = E_0 \cdot \exp(i\omega t)$ und der stationären Lösung $P(t) = P_0 \cdot \exp(i\omega t)$ erhält man für die Amplituden aus Gl. (2.19)

$$\frac{P_0}{E_0} = \frac{\varepsilon_0 \chi}{1 + i\omega\tau} \quad (2.22)$$

oder indem man $P = \varepsilon_0 \chi E$ und $\varepsilon - 1 = \chi$ verwendet

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon}{1 + i\omega\tau} = \frac{\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.23)$$

Wie oben bereits gesagt, tragen sowohl induzierte Dipole als auch permanente Dipole zur dielektrischen Funktion bei. Die Orientierung permanenter Dipole ist dabei typisch bei sehr viel kleineren Frequenzen ω zu beobachten als die Erzeugung. Der Beitrag des letzteren Prozesses zur dielektrischen Funktion wird im Folgenden als ε_∞ bezeichnet und die Änderung der Dielektrizitätskonstante aufgrund des Orientierungsprozesses mit $\Delta\varepsilon$. Für die komplexe dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ erhält man somit:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} - i \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (2.24)$$

Der Real- und der Imaginärteil der Funktion $\varepsilon(\omega)$ eines Debye-Prozesses sind in Abb. 2.4 dargestellt. Während im Realteil ε' eine Stufe mit Höhe $\Delta\varepsilon$ zu sehen ist, zeigt der Imaginärteil ε'' bei $\omega\tau = 1$ ein Maximum. Desweiteren sind die Flanken dieser Funktion bei

niedrigen Frequenzen proportional zu ω , während sie bei hohen Frequenzen proportional zu $1/\omega$ sind. Der Beitrag der frei beweglichen Ladungsträger zum dielektrischen Spektrum hat den gleichen funktionalen Verlauf wie die Kurven in Abb. 2.4, da das Aufladen des Doppelschichtkondensators ebenfalls ein Debye-Prozess ist (vgl. analoge zeitabhängige Ströme oben). Dieser Vorgang wird auch als Elektrodenpolarisation bezeichnet [66]. Da jedoch, wie oben bereits gesagt, die Zeitkonstante $R_B C_{DS}$ sehr groß ist, lässt sich die Elektrodenpolarisation im realen Experiment für die hier untersuchten Proben (in vertretbarer Zeit) nicht vollständig beobachten. Das Maximum des Imaginärteils ε'' befindet sich für die Elektrodenpolarisation bei der Frequenz $\omega = (R_B C_{DS})^{-1}$. Die Flanke $\varepsilon'' \sim \omega^{-1}$ ist jedoch bei genügend hohen Temperaturen schon zu erkennen. Diese Flanke erlaubt, wie im Folgenden gezeigt wird, die Bestimmung der Leitfähigkeit des Elektrolyten. Ausgehend von Gl. (2.2)

$$\vec{j} = \sigma \vec{E} + \varepsilon_0 \varepsilon \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} ,$$

in der σ die Gleichstromleitfähigkeit beschreibt, erhält man für ein oszillierendes elektrisches Feld $\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(i\omega t)$ und eine deshalb ebenfalls oszillierende Stromdichte $\vec{j} = \vec{j}_0 \exp(i\omega t)$

$$\vec{j}_0 = (\sigma + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon) \vec{E}_0 . \quad (2.25)$$

In der hier betrachteten Geometrie eines Kondensators mit parallelen Elektroden genügt es eine Dimension zu betrachten:

$$\frac{j_0}{E_0} = \sigma + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon . \quad (2.26)$$

Die dielektrische Funktion $\varepsilon = \varepsilon(\omega)$ ist eine komplexe Größe mit Real- und Imaginärteil, $\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega)$. Somit folgt:

$$\frac{j_0}{E_0} = \sigma + \omega \varepsilon_0 \varepsilon'' + i\omega \varepsilon_0 \varepsilon' . \quad (2.27)$$

Die in der dielektrischen Spektroskopie gemessene Größe ist eine effektive Dielektrizitätskonstante $\tilde{\varepsilon}(\omega) = \tilde{\varepsilon}'(\omega) - i\tilde{\varepsilon}''(\omega)$ für die allgemein gilt

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \frac{j_0}{i\omega \varepsilon_0 E_0} . \quad (2.28)$$

Bringt man Gl. (2.27) in die Form (2.28), so erhält man:

$$\tilde{\varepsilon}'(\omega) = \varepsilon' , \quad (2.29)$$

$$\tilde{\varepsilon}''(\omega) = \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} + \varepsilon'' . \quad (2.30)$$

Der Verlauf des experimentell ermittelten Imaginärteils $\tilde{\varepsilon}''$ als Funktion der Frequenz hängt von den Absolutwerten der Leitfähigkeit σ , der Relaxationszeit τ und der Stärke der Relaxation $\Delta\varepsilon$ ab (vgl. Abb. 2.4). In den in dieser Arbeit betrachteten Systemen sind die beiden Beiträge in Gl. (2.30) gut zu unterscheiden. Bei hohen Frequenzen zeigt sich ein Relaxationsprozess (die Orientierung permanenter Dipolmomente in den Polymerketten), während

bei niedrigeren Frequenzen der Leitfähigkeitsbeitrag $\tilde{\epsilon}'' = \sigma/(\epsilon_0\omega)$ dominiert. In dieser Betrachtung wurden Abschirmeffekte, wie sie beim Aufladen des Doppelschichtkondensators auftreten, nicht berücksichtigt. Für sehr kleine Frequenzen ω machen sich diese dadurch bemerkbar, dass zum einen die Funktion $\tilde{\epsilon}''(\omega)$ mit kleiner werdenden Frequenzen weniger stark als $\sim \omega^{-1}$ ansteigt und zum anderen der Realteil $\tilde{\epsilon}'(\omega)$ merklich zunimmt. Dieses beobachtbare Verhalten wird auch erwartet, da (vgl. oben) die Elektrodenpolarisation ein Debye-Prozess ist.

In diesem Abschnitt wurde anhand idealisierter Prozesse gezeigt, dass man mit Hilfe von zeit- bzw. frequenzabhängigen elektrischen Messungen die Dynamik der permanenten Dipolmomente der Polymermatrix, d. h. ihre Relaxationszeit, und die Dynamik der freien Ladungsträger, d. h. die Leitfähigkeit σ , bestimmen kann. Auch hier sei noch einmal darauf hingewiesen, dass der Begriff „Dynamik“ der freien Ladungsträger eigentlich mit ihrer Mobilität μ einher geht, die gemessene Leitfähigkeit $\sigma = e^2\mu\eta$ jedoch auch noch von der Ladungsträgerdichte η abhängt.

2.1.3 Gouy-Chapman-Theorie und Debye-Hückel-Näherung

Die Gouy-Chapman-Theorie liefert eine Begründung für das im letzten Abschnitt eingeführte bzw. postulierte Konzept eines dünnen Doppelschichtkondensators. Die Gouy-Chapman-Theorie beruht auf der Lösung der Poisson-Boltzmann-Gleichung in einem Halbraum [67]. Diese soll im Folgenden zunächst vorgestellt und am Ende dieses Abschnitts einige generell nötige Erweiterungen diskutiert werden.

Eine flache Metallelektrode bei $x = 0$ mit Potential ϕ_0 sei in Kontakt mit einem Elektrolyten. Weiter existiere nur eine Sorte mobiler Ladungsträger mit der Ladung $+e$ und einer Ladungsträgerdichte η_0 im Gleichgewicht. Die Ladungsträgerkonzentration wird sich nun gemäß der Boltzmann-Verteilung einstellen [67]:

$$\eta(x) = \eta_0 \cdot \exp\left[-\frac{e\phi(x)}{k_B T}\right]. \quad (2.31)$$

wobei $\phi(x)$ das Potential in Abstand x zur Elektrode ist, dessen Ableitung weit von der Elektrode verschwinden soll: $d\phi(x)/dx = 0$ für $x \rightarrow \infty$. Somit ist die Ladungsdichte $\rho(x) = e\eta(x)$ gegeben durch

$$\rho(x) = \rho_0 \cdot \exp\left[-\frac{e\phi(x)}{k_B T}\right]. \quad (2.32)$$

Das Potential ϕ ist selbst durch die Ladungsverteilung ρ über die Poisson-Gleichung $\Delta\phi = -\rho/(\epsilon_0\epsilon)$ gegeben. Setzt man die Ladungsverteilung aus Gl. (2.32) in die Poisson-Gleichung ein, so erhält man die Poisson-Boltzmann-Gleichung [67]:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{\rho_0}{\epsilon_0\epsilon} \cdot \exp\left[-\frac{e\phi(x)}{k_B T}\right]. \quad (2.33)$$

Die Benutzung der Kettenregel und einmalige unbestimmte Integration liefert

$$\left(\frac{d\phi}{dx}\right)^2 = \frac{2k_B T \eta_0}{\epsilon_0\epsilon} \left[\exp\left(-\frac{e\phi(x)}{k_B T}\right) - 1\right] \quad (2.34)$$

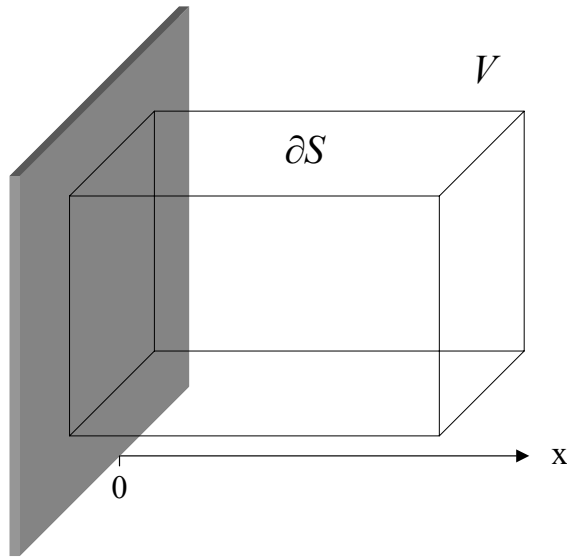


Abbildung 2.5: schematische Darstellung: Um die vor einer Elektrode (grau) angehäuften Ladung zu bestimmen, muss man die Ladungsdichte über das Volumen V integrieren.

und nach Umformen

$$E(x) = \frac{d\phi(x)}{dx} = - \left(\frac{8k_B T \eta_0}{\varepsilon \varepsilon_0} \right)^{1/2} \sinh \left(\frac{e\phi(x)}{k_B T} \right). \quad (2.35)$$

Eine nochmalige Integration dieser Gleichung ergibt den Potentialverlauf [67]

$$\phi(x) = \frac{k_B T}{e} \operatorname{artanh} \left[\tanh \left(\frac{e\phi_0}{k_B T} \right) \exp \left(-\frac{x}{L_D} \right) \right]. \quad (2.36)$$

Dabei gibt

$$L_D = \left(\frac{\varepsilon \varepsilon_0 k_B T}{2e^2 \eta} \right)^{1/2} \quad (2.37)$$

die Debye-Länge an. Die Ladungsmenge Q , die sich vor der Elektrode angehäuften hat, lässt sich ebenfalls mit Hilfe von Gl. (2.35) bestimmen. Betrachtet man, wie in Abb. 2.5 dargestellt, ein Volumen V mit Oberfläche ∂S , das die gesamte an der Elektrode angehäuften Ladung Q enthält, so erhält man mit dem Gauß'schen Satz:

$$Q = \int_V \rho(x) d^3x \quad (2.38)$$

$$= \varepsilon \varepsilon_0 \oint_{\partial S} \vec{E} \cdot \vec{n} dA. \quad (2.39)$$

Hierbei ist \vec{n} der Einheitsvektor der Flächennormale des Oberflächenelements dA , der aus dem eingeschlossenen Volumen heraus zeigt. Das elektrische Feld besitzt, wenn wie hier

eine flache Elektrode betrachtet wird und Randeffekte vernachlässigt werden, nur eine Komponente in x -Richtung. Das Skalarprodukt $\vec{E} \cdot \vec{n}$ verschwindet dann für alle Oberflächen in Abb. 2.5, die nicht parallel zur Elektrode sind. Oben wurde gefordert, dass das Potential weit entfernt von der Elektrode konstant wird, d. h. $E = 0$ für $x \rightarrow \infty$. Deshalb trägt das Integral über die Oberfläche, die zwar zur Elektrode parallel aber weit entfernt ist, auch nichts bei. Weiterhin ist die Feldstärke $E(x) = d\phi/dx$ bei $x = 0$ aus Symmetriegründen über die gesamte Elektrodenfläche A konstant. Das Integral (2.39) wird somit zu $Q = \varepsilon\varepsilon_0 A E(x = 0)$ und unter Verwendung von Gleichung (2.35) erhält man

$$Q = \varepsilon\varepsilon_0 A \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} \quad (2.40)$$

$$= A (8k_B T \varepsilon \varepsilon_0 \eta)^{1/2} \sinh \left(\frac{e\phi_0}{k_B T} \right). \quad (2.41)$$

Das Potential $\phi(x)$ ist nur bis auf eine Integrationskonstante festgelegt, so dass ohne Einschränkung $\phi(x \rightarrow \infty) = 0$ gefordert werden darf. Damit gilt $U_0 = \phi_0$, wobei U_0 die angelegte Spannung bezeichnet. Die Änderung der vor der Elektrode angehäuften Ladung Q mit der angelegten Spannung U_0 bestimmt die Kapazität C_{DS} der diffusen Doppelschicht:

$$C_{DS} = \frac{dQ}{dU_0} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{L_D} \cosh \left(\frac{eU_0}{k_B T} \right). \quad (2.42)$$

Der erste Faktor in Gl. (2.42) ist die Kapazität eines Kondensators mit parallelen Elektroden im Abstand L_D und der Fläche A , der mit einem Material mit Dielektrizitätskonstante ε gefüllt ist. Der zweite Faktor zeigt, dass die Doppelschichtkapazität für sehr große Spannungen U_0 divergiert. Interpretiert man die Größe $L_D \cosh^{-1}[eU_0/(k_B T)]$ als die Ausdehnung der diffusen Ladungsschicht, so ist das Anwachsen der Kapazität C_{DS} mit ansteigender Spannung U_0 eine Folge der immer kleiner werdenden Ausdehnung der Ladungswolke.

Durch das Lösen der Poisson-Boltzmann-Gleichung konnte gezeigt werden, dass sich die an der Elektrode angehäuften Ladung in der Tat als Kondensator beschreiben lässt. Dessen Kapazität ist allerdings nicht konstant, sondern hängt von der angelegten Spannung ab. Die Divergenz der Kapazität C_{DS} für große Spannungen ist eine Folge der Betrachtung der Ladungen als Punktladungen, die beliebig nahe an die Elektroden gebracht werden können. Eine realistischere Beschreibung der Doppelschicht, die eben diese Divergenz vermeidet, erhält man durch die Einführung einer kompakten sog. Stern-Schicht der Dicke L_S [67,68]. Der Wert der Größe L_S soll unabhängig von der angelegten Spannung sein. Die Stern-Schicht berücksichtigt, dass die Ladungen (Ionen) und die Lösungsmittelmoleküle eine endliche Ausdehnung haben. Sie wird mit Hilfe einer zusätzlichen Kapazität $C_S = \varepsilon\varepsilon_0 A/L_S$ berücksichtigt, die in Reihe zur obigen Kapazität C_{DS} geschaltet ist. Für die Gesamtkapazität C_{tot} erhält man also:

$$C_{tot} = \left(\frac{1}{C_{DS}} + \frac{1}{C_S} \right)^{-1} = \varepsilon\varepsilon_0 A (L_{DS} + L_S)^{-1} \quad (2.43)$$

$$= \frac{C_{DS} C_S}{C_{DS} + C_S}. \quad (2.44)$$

Hier beschreibt [vgl. Gl. (2.42)] die Größe $L_{DS} = L_D \cosh^{-1}[eU_0/(k_B T)]$ die spannungsabhängige Ausdehnung der Doppelschicht. Für große Spannungen U_0 gilt $L_{DS} \rightarrow 0$ und

deshalb $C_{\text{tot}} = C_S$. In [69, 70] wird die Dicke der Stern-Schicht für ein wässriges Elektrolyt mit gelösten Natriumionen mit $L_S \approx 0,5 \text{ nm}$ angegeben. Diese Dicke entspricht der Summe aus dem Durchmesser eines Wassermoleküls und dem Radius eines Na^+ -Ions.

Eine bekannte Näherung von Gl. (2.42) ist die Debye-Hückel-Näherung. Für hohe Temperaturen T bzw. kleine Spannungen U_0 , wenn $eU_0/(k_B T) \ll 1$ ist, vereinfacht sich zum einen der Potentialverlauf in Gl. (2.36) und zum anderen kann der zweite Faktor in Gl. (2.42) vernachlässigt werden. In der Debye-Hückel-Näherung erhält man für den Potentialverlauf und die Doppelschichtkapazität

$$\phi_D(x) = \phi_0 \exp\left(-\frac{x}{L_D}\right), \quad (2.45)$$

$$C_D = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{L_D}. \quad (2.46)$$

Aufgrund der Poisson-Gleichung $\Delta\phi = -\rho/(\varepsilon\varepsilon_0)$ hat auch die Ladungsdichte $\rho(x)$ in dieser Näherung einen exponentiellen Verlauf. Ob man allerdings die gesamte angehäuften Ladung nur mit Hilfe der Kapazität C_D beschreiben kann, d. h. ob man $C_{\text{tot}} = \varepsilon\varepsilon_0 A/L_D$ annehmen darf, hängt vom Verhältnis L_D/L_S der Debye-Länge zur Dicke der Stern-Schicht ab. Denn für kleine Spannungen, wenn die Debye-Hückel-Näherung gilt, wird die Gesamtkapazität zu $C_{\text{tot}} = \varepsilon\varepsilon_0 A(L_D + L_S)^{-1}$. Da die Debye-Länge [vgl. Gl. (2.37)] von der Dichte der freien und mobilen Ladungsträger η abhängt, die experimentell oft schwer zugänglich ist, stellt die Näherung $C_{\text{tot}} = \varepsilon\varepsilon_0 A/L_D$ eine problematische Annahme für die Auswertung von experimentellen Daten dar. Neuere theoretische Arbeit [68, 71, 72] gehen auf diese Problematik ein und zeigen, dass schon für relativ kleine Spannungen und Ladungsträgerkonzentrationen Effekte zu erwarten sind, die nicht mehr mit Hilfe der obigen Theorie beschrieben werden können. Dennoch wird die Debye-Hückel-Näherung mit der zusätzlichen Annahme $C_{\text{tot}} = \varepsilon\varepsilon_0 A/L_D$ oft benutzt, um mit Hilfe von dielektrischen Messungen nicht nur die Leitfähigkeit zu bestimmen, sondern auch einen Wert für die Ladungsträgerdichte η oder die Mobilität μ der Ladungen zu erhalten [73]. Eine Methode, die diese Schwierigkeiten bei der Mobilitätsbestimmung vermeidet, wird im Kapitel 5 vorgestellt.

2.1.4 Relaxationsprozesse in Polymeren

Experimentell gemessene Relaxationsspektren weisen häufig Abweichungen vom idealen Debye-Verhalten, wie es in Abb. 2.4 dargestellt ist, auf [66]. Es sind mehrere empirische Funktionen bekannt, die den auftretenden Abweichungen Rechnung tragen. In dieser Arbeit werden zwei davon, nämlich die Cole-Cole (CC) [74] und die Havriliak-Negami (HN) Funktion [75], benutzt:

$$\varepsilon_{\text{CC}}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau_{\text{CC}})^\beta}, \quad (2.47)$$

$$\varepsilon_{\text{HN}}(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^\beta]^\gamma}. \quad (2.48)$$

Die explizite Darstellung der Real- und Imaginärteile dieser Funktionen findet man in [66]. In Abb. 2.6 (a) und (b) ist gezeigt, wie sich die Parameter β in der CC-Funktion bzw. β

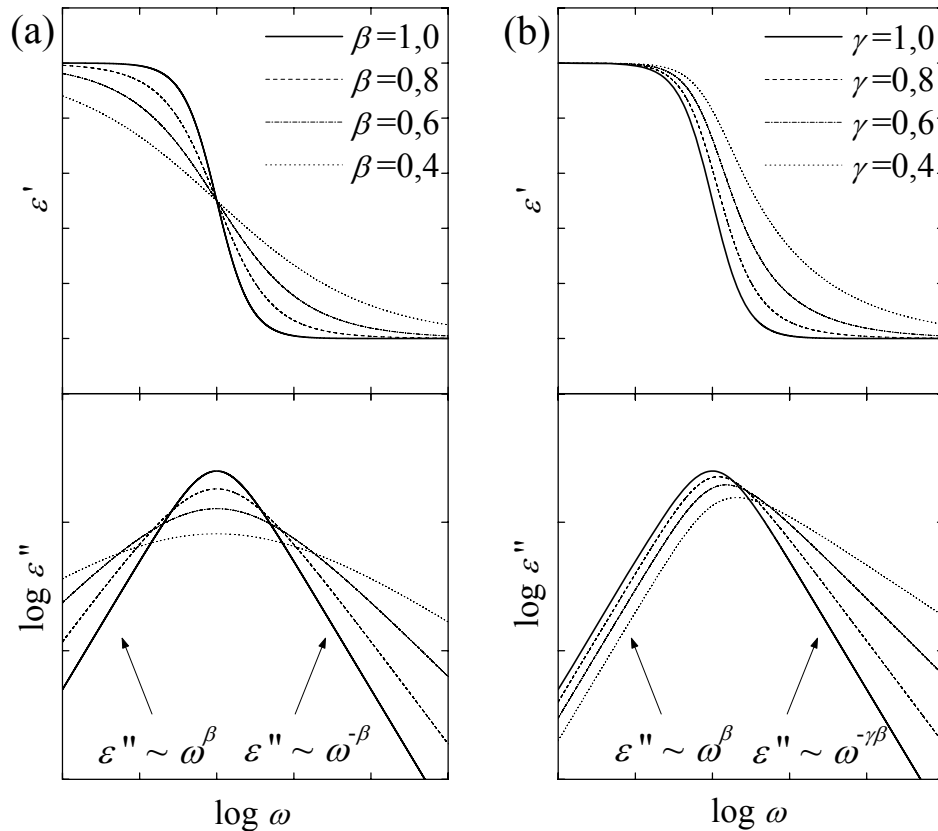


Abbildung 2.6: (a) Funktionale Verlauf des Real- und Imaginärteils der Cole-Cole Funktion für verschiedene Werte des Parameters β . (b) Real- und Imaginärteil der HN-Funktion für verschiedene Werte von γ , wobei immer $\beta = 1$ ist. Nach [66].

und γ in der HN-Funktion auf den Verlauf von $\epsilon'(\omega)$ bzw. $\epsilon''(\omega)$ auswirken. Für $\beta = 1$ bzw. $\beta = \gamma = 1$ gehen die Funktionen (2.47) bzw. (2.48) wieder in die Form eines Debye-Prozesses (2.23) über. Ein Wert von $0 < \beta < 1$ bewirkt für die CC-Funktion eine symmetrische Verbreiterung der Stufe im Realteil und des „Peaks“ im Imaginärteil. Die Flanken von $\epsilon''(\omega)$ bei Frequenzen unterhalb und oberhalb des Maximums sind proportional zu $\epsilon'' \sim \omega^\beta$ und $\epsilon'' \sim \omega^{-\beta}$. Die HN-Funktion beschreibt dagegen eine asymmetrische Verbreiterung der Funktionen. Im Gegensatz zur CC-Funktion stimmt bei der HN-Funktion $\omega_{\text{HN}} = 1/\tau_{\text{HN}}$ nicht mehr mit dem Maximum ω_m der Funktion $\epsilon''(\omega)$ überein. In Abb. 2.6 (b) ist der Wert ω_{HN} konstant, die Lage des Maximums von $\epsilon''(\omega)$ ändert sich für verschiedene Werte des Parameters γ . Die Frequenz ω_m kann jedoch mit Hilfe der Werte ω_{HN} , β und γ berechnet werden [66]

$$\omega_m = \omega_{\text{HN}} \left[\sin \frac{\beta\pi}{2 + 2\gamma} \right]^{1/\beta} \left[\sin \frac{\beta\gamma\pi}{2 + 2\gamma} \right]^{-1/\beta} . \quad (2.49)$$

Wann immer in dieser Arbeit Relaxationsfrequenzen oder Zeiten angegeben werden, sind ω_m bzw. τ_m gemeint.

In Polymeren werden oft mehrere aufeinanderfolgende Relaxationen beobachtet, die von der

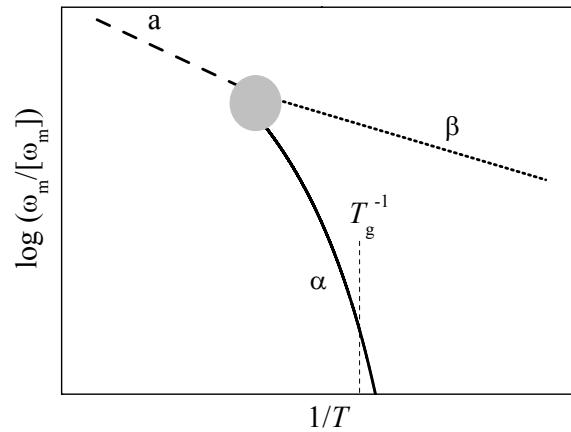


Abbildung 2.7: Schematische Arrhenius-Auftragung: Unterhalb einer stoffspezifischen Temperatur existieren in vielen Polymeren zwei Relaxationsprozesse (α und β). Oberhalb dieses Temperaturbereichs ist nur eine Relaxation zu beobachten (a). Zusätzlich ist die inverse thermische Glasübergangstemperatur T_g^{-1} eingetragen.

Orientierung der permanenten Dipole herrühren. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationszeiten unterscheidet sich deutlich. Im Folgenden wird von zwei Relaxationen ausgegangen. Die α -Relaxation, die auch als dynamischer Glasübergang bezeichnet wird, zeichnet sich durch eine gekrümmte Spur im Arrhenius-Diagramm in Abb. 2.7 aus. Die für diese Relaxation charakteristische Frequenz $\omega_{m,\alpha}$ zeigt eine Vogel-Fulcher-Tamann-Temperaturabhängigkeit [66]:

$$\log \omega_{m,\alpha} = \log \omega_0 - \left(\frac{B}{T - T_V} \right) . \quad (2.50)$$

Die Relaxationszeit bei der kalorimetrisch bestimmten Glasübergangstemperatur liegt häufig im Bereich von $\tau_m(T_g) \approx 100$ s [66]. Die Vogel-Temperatur T_V liegt meist im Bereich 30 K – 70 K unterhalb der thermischen Glastemperatur T_g [22]. Im Unterschied dazu folgt die Temperaturabhängigkeit der für die β -Relaxation charakteristischen Frequenz $\omega_{m,\beta}$ einer Arrhenius-Abhängigkeit:

$$\omega_{m,\beta} = \omega_0 \exp \left(- \frac{E_a}{k_B T} \right) \quad (2.51)$$

Die Aktivierungsenergie E_a bestimmt die Steigung der β -Spur im Arrhenius-Diagramm (Abb. 2.7). Die β -Relaxation beschreibt einen lokalen Prozess. Die sehr viel stärkere Temperaturabhängigkeit des α -Prozesses im Vergleich zum β -Prozess wird oft mit einer Zunahme der Kooperativität der Relaxation begründet. Das bedeutet, dass mit abnehmender Temperatur die Relaxation eines Dipols mit der Relaxation der Dipole in einer immer größer werdenden Umgebung gekoppelt ist. Oberhalb eines bestimmten, von Substanz zu Substanz verschiedenen Temperaturbereichs ist dann nur noch eine Relaxation zu beobachten, die oft als a -Prozess bezeichnet wird. Das genaue Verhalten der α - und β -Relaxation in dem Temperaturbereich, in dem sie verschmelzen (graue Fläche in Abb. 2.7), ist ebenso vom untersuchten

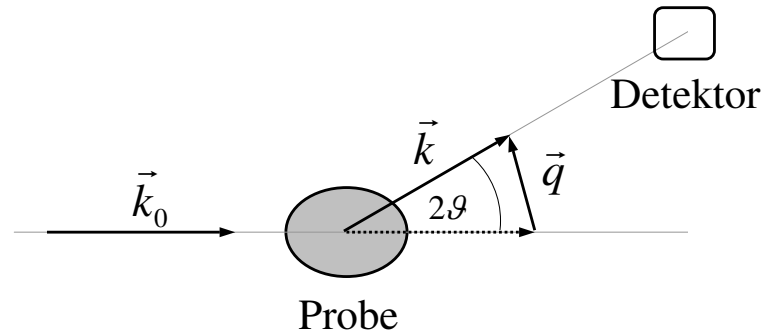


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung eines Streuexperimentes

Stoff abhängig [76], wie die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz $\omega_{a,m}$ des a -Prozesses. Die Größe $\omega_{a,m}(T)$ kann entweder Gl. (2.50) oder Gl. (2.51) folgen (auch mit anderen Parametern als diejenigen des α - bzw. β -Prozesses).

2.2 Röntgenstreuung

Mit Hilfe von Röntgenstreuexperimenten lassen sich Erkenntnisse über die Struktur der untersuchten Substanzen auf einer Längenskala von typischerweise einigen Ångström bis einigen zehn Nanometern gewinnen. In dieser Arbeit wurde ausschließlich die charakteristische Kupfer- K_α -Strahlung ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) verwendet. Die monochromatische Strahlung lässt sich als ebene Welle mit Wellenvektor \vec{k}_0 beschreiben. Abbildung 2.8 zeigt den schematischen Aufbau eines Streuexperimentes. Der einfallende Strahl (mit Wellenvektor \vec{k}_0) trifft auf die Probe und wird gestreut. Die gestreute Welle mit Wellenvektor \vec{k} trifft in großem Abstand zur Probe auf den Detektor. Die Differenz dieser beiden Wellenvektoren definiert den Streuvektor \vec{s}

$$\vec{s} = \frac{\vec{q}}{2\pi} = \frac{1}{2\pi} (\vec{k}_0 - \vec{k}) . \quad (2.52)$$

Für elastische Streuung, d. h. $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$, erhält man

$$|\vec{s}| = \frac{2}{\lambda} \sin \vartheta . \quad (2.53)$$

Treffen die parallel einfallenden Strahlen innerhalb der Probe auf Elektronen, so werden diese zu Schwingungen angeregt und emittieren ihrerseits eine elektromagnetische Welle, die die gleiche Frequenz wie die einfallende Welle besitzt und in Phase mit dieser ist. Die von verschiedenen Elektronen emittierten Wellen interferieren. Folglich hängt die registrierte Intensität $I(\vec{s})$ von der Beobachtungsrichtung \vec{s} ab. Für N freie Elektronen an den Orten \vec{r}_i ($i = 1, \dots, N$) ergibt sich für die Amplitude in einer bestimmten Beobachtungsrichtung

$$A(\vec{s}) = A_0 b_e \sum_{i=1}^N \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}_i) . \quad (2.54)$$

Hierbei ist A_0 die Amplitude des Primärstrahls, während b_e die Richtungsabhängigkeit und die Stärke des vom schwingenden Elektron erzeugten Feldes beschreibt. Für unpolarisierte Röntgenstrahlung hat $b_e(\vartheta)$ die Form [63, 77] („Thompson Formel“)

$$b_e(\vartheta) = r_e \left(\frac{1 + \cos^2(2\vartheta)}{2} \right)^{1/2}. \quad (2.55)$$

Der Faktor $r_e = e^2/(m_e c^2)$ ist der klassische Elektronenradius. In Experimenten wird im Allgemeinen nicht an freien Elektronen gestreut, sondern an Elektronen, die in Atomen oder Molekülen gebunden sind. Bei den Frequenzen der Röntgenstrahlen verhalten sich diese allerdings wie freie Elektronen [77]. Geht man zu einer kontinuierlichen Beschreibung der Elektronenverteilung über, so wird Gl. (2.54) zu

$$A(\vec{s}) = A_0 b_e \int_V \eta(\vec{r}) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r}. \quad (2.56)$$

Hier bezeichnet $\eta(\vec{r})$ die Elektronendichteverteilung und V das vom Primärstrahl beleuchtete Probenvolumen. Die am Detektor registrierte Intensität ist

$$I(\vec{s}) \sim |A(\vec{s})|^2. \quad (2.57)$$

2.2.1 Kleinwinkelstreuung

Röntgenkleinwinkelstreuung wird benutzt, um Strukturen von der Größenordnung von einem Nanometer oder größer zu untersuchen. Die Informationen über diese relativ großen Strukturen sind in der gestreuten Intensität bei kleinen Winkeln, typischerweise $2\vartheta \lesssim 2^\circ$ [78], enthalten. Da die Elektronenverteilung auf atomarer Längenskala hier keine Rolle mehr spielt, kann man zu einer mittleren Elektronendichte übergehen. Im Folgenden beschreibe $\eta(\vec{r})$ diese gemittelte Elektronendichte. Desweiteren erkennt man, dass die Größe b_e in Gl. (2.55) bei diesen Winkeln als Konstante $b_e = r_e$ angesehen werden kann. Die Gleichung, die die Amplitude der gestreuten Strahlung beschreibt, bleibt also formal gleich

$$A(\vec{s}) = A_0 b_e \int_V \eta(\vec{r}) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r},$$

wobei die Funktion $\eta(\vec{r})$ im Gegensatz zu Gl. (2.56) eine mittlere Elektronendichte angibt. Untersucht man Proben mit periodischen Strukturen auf der oben genannten Längenskala, wie z. B. mikrophasenseparierte Block-Copolymere, so lässt sich die gemittelte Elektronendichte völlig analog zu Kristallen aus Atomen oder Molekülen mit Hilfe eines Gitters (Bravais-Gitter) beschreiben, an dessen Gitterpunkten sich Einheitszellen befinden. Die Gittervektoren seien $\vec{r}_{uvw} = u\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3$ ($u, v, w \in \mathbb{N}_0$) und die (gemittelte) Elektronendichteverteilung innerhalb der Einheitszelle sei $\rho_{e,u}(\vec{r})$. Somit lässt sich die gesamte Elektronendichteverteilung im Fall eines unendlich ausgedehnten Kristalls als Faltungsprodukt aus

der Funktion $\rho_{e,u}(\vec{r})$ und der Lage der Gitterpunkte $z(\vec{r})$ schreiben [78]

$$\eta(\vec{r}) = \int \rho_{e,u}(\vec{x}) z(\vec{r} - \vec{x}) d\vec{x} \quad (2.58)$$

$$= \rho_{e,u}(\vec{r}) * z(\vec{r}) \quad (2.59)$$

$$= \rho_{e,u}(\vec{r}) * \left[\sum_{u,v,w} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{uvw}) \right]. \quad (2.60)$$

In einem realen Streuexperiment liegt jedoch immer nur ein endlicher Kristall mit Volumen V_c vor. Um das zu berücksichtigen, führt man eine Funktion $\sigma(\vec{r})$ ein, welche folgende Eigenschaft besitzt

$$\begin{aligned} \sigma(\vec{r}) &= 1 \quad \text{wenn } \vec{r} \in V_c, \\ \sigma(\vec{r}) &= 0 \quad \text{sonst.} \end{aligned}$$

Die Funktion $\sigma(\vec{r})$ beschreibt also die Form des kristallinen Volumens, was bedeutet, dass die Lage der Gitterpunkte jetzt durch $z(\vec{r}) \cdot \sigma(\vec{r})$ beschrieben wird. Die Funktion $\eta(\vec{r})$ wird somit zu

$$\eta(\vec{r}) = \rho_{e,u}(\vec{r}) * [z(\vec{r}) \cdot \sigma(\vec{r})]. \quad (2.61)$$

Setzt man dies nun in Gl. (2.56) ein und benutzt das Faltungstheorem [78], so ergibt sich für die Fouriertransformierte (FT) der Funktion η

$$\frac{A(\vec{s})}{A_0 b_e} = \int \{ \rho_{e,u}(\vec{r}) * [z(\vec{r}) \cdot \sigma(\vec{r})] \} \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.62)$$

$$= \text{FT}[\rho_{e,u}(\vec{r})] \cdot \{ \text{FT}[z(\vec{r})] * \text{FT}[\sigma(\vec{r})] \} \quad (2.63)$$

$$= F(\vec{s}) \cdot \{ Z(\vec{s}) * \Sigma(\vec{s}) \}. \quad (2.64)$$

Die gestreute Intensität ist also

$$\frac{I(\vec{s})}{I_0 b_e^2} = |F(\vec{s})|^2 \cdot |Z(\vec{s}) * \Sigma(\vec{s})|^2. \quad (2.65)$$

Der Verlauf der Intensität ist zum einen durch den Formfaktor $F(\vec{s})$ der Einheitszelle und zum anderen durch die Streuung am endlichen Gitter bestimmt. Der Einfluss des Faktors $|F(\vec{s})|^2$ auf die Intensität wird im nächsten Abschnitt am Beispiel einer Probe mit lamellarer Struktur noch näher diskutiert.

Die Funktion $Z(\vec{s}) = \text{FT}[z(\vec{r})]$ definiert selbst wieder ein Gitter im reziproken Raum, das sog. reziproke Gitter. Es gilt [78]:

$$Z(\vec{s}) = \int \sum_{uvw} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{u,v,w}) \exp(-2\pi i \vec{s} \cdot \vec{r}) d\vec{r} \quad (2.66)$$

$$\begin{aligned} &= \left(\sum_u \exp(-2\pi i u \vec{s} \cdot \vec{a}_1) \right) \left(\sum_v \exp(-2\pi i v \vec{s} \cdot \vec{a}_2) \right) \\ &\quad \cdot \left(\sum_w \exp(-2\pi i w \vec{s} \cdot \vec{a}_3) \right). \quad (2.67) \end{aligned}$$

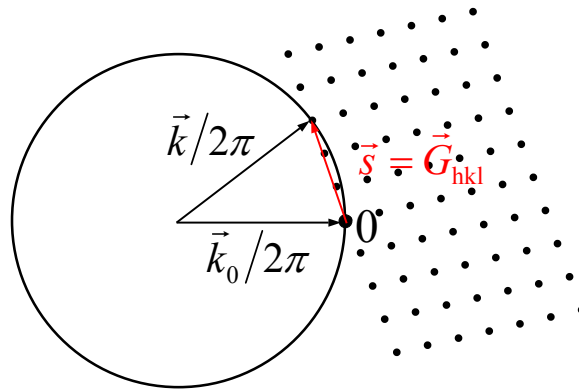


Abbildung 2.9: Die Ewald-Konstruktion zeigt auf graphische Weise, für welche Streuvektoren \vec{s} die Reflexionsbedingung von Laue erfüllt ist.

Die Funktion $Z(\vec{s})$ hat von Null verschiedene Werte für Streuvektoren \vec{s} , die folgende Bedingungen erfüllen [78] ($h, k, l \in \mathbb{N}_0$)

$$\vec{s} \cdot \vec{a}_1 = h, \quad (2.68)$$

$$\vec{s} \cdot \vec{a}_2 = k, \quad (2.69)$$

$$\vec{s} \cdot \vec{a}_3 = l. \quad (2.70)$$

Alle Streuvektoren, die diese Bedingungen erfüllen, heißen reziproke Gittervektoren $\vec{G}_{hkl} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3$, wobei die Vektoren \vec{b}_i die Relation $\vec{b}_i \cdot \vec{a}_j = \delta_{ij}$ erfüllen. Die Funktion $Z(\vec{s})$ lässt sich somit schreiben als

$$Z(\vec{s}) = \sum_{h,k,l} \delta(\vec{s} - \vec{G}_{hkl}). \quad (2.71)$$

Aus dieser Gleichung ergibt sich die Laue'sche Reflexionsbedingung

$$\vec{s} = \vec{G}_{hkl}. \quad (2.72)$$

Es wird nur dann Intensität beobachtet, falls der Streuvektor \vec{s} mit einem reziproken Gittervektor übereinstimmt. Ferner kann gezeigt werden, dass jeder reziproke Gittervektor \vec{G}_{hkl} der Normalenvektor einer Netzebenenschar ist. Aus der Definition der Vektoren \vec{G}_{hkl} ist klar, dass alle Vektoren $\vec{G}_{h'k'l'}$ mit $(h', k', l') = n \cdot (h, k, l)$ in die gleiche Richtung zeigen ($n \in \mathbb{N}$) und somit die gleiche Netzebenenschar beschreiben. Die Größe n wird als Ordnung des Reflexes (h, k, l) bezeichnet. Den Abstand d_{hkl} zweier benachbarter Netzebenen der entsprechenden Schar, erhält man aus dem Reflex n -ter Ordnung gemäß

$$\frac{n}{d_{hkl}} = |\vec{G}_{h'k'l'}|. \quad (2.73)$$

Die Ewald-Konstruktion, vgl. Abb. 2.9, ist hilfreich, um zu verstehen, unter welchen Umständen bestimmte Reflexe zu beobachten sind. Der einfallende Strahl \vec{k}_0 zeigt auf den Ursprung des reziproken Gitters. Da $|\vec{k}_0| = |\vec{k}|$ gilt, liegen alle möglichen Streuvektoren \vec{s} auf

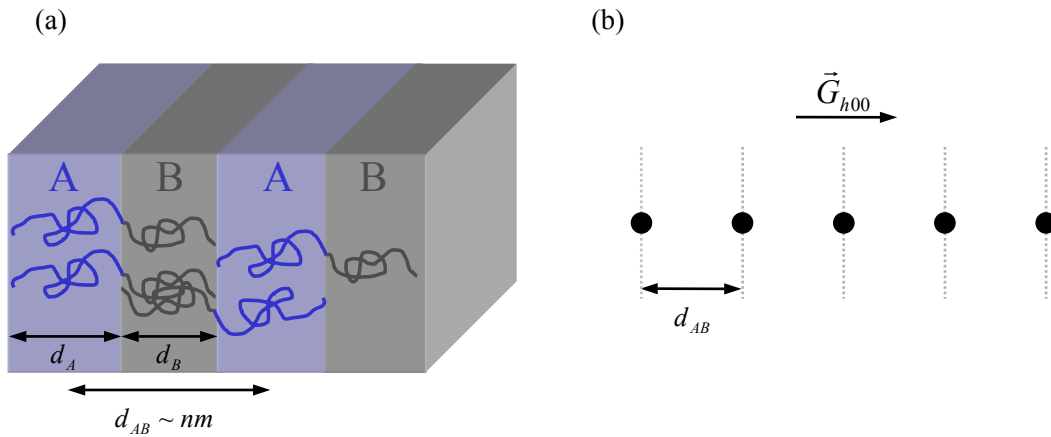


Abbildung 2.10: Die lamellare Stapelstruktur wird durch die Dicken der einzelnen A- und B-Lamellen beschrieben (a), deren Periodizität durch die Summe dieser Dicken d_{AB} gegeben ist. Teil (b) zeigt einen Ausschnitt des Bravais-Gitters einer solchen Struktur.

einem Kreis (einer Kugeloberfläche in drei Dimensionen). Die Laue-Bedingung (2.72) ist genau dann erfüllt, falls ein reziproker Gitterpunkt auf diesem Kreis liegt. Die Reflexstreuung der zugehörigen Netzebenenschar ist beim entsprechenden Streuvektor zugänglich.

Wie bereits oben erwähnt, beobachtet man in der Kleinwinkelstreuung die Intensität bei Winkeln $2\vartheta \approx 2^\circ$. Bei diesen kleinen Winkeln ist es erlaubt, die Ewald-Kugel als Ebene mit Normalenvektorrichtung \vec{k}_0 , die durch den Ursprung des reziproken Gitters geht, zu nähern.

2.2.2 Orientierungsabhängiges Streuverhalten einer lamellare Probe

Wie schon in der Einleitung dargestellt, bilden Diblock-Copolymere, die symmetrisch oder nahezu symmetrisch bezüglich des Volumenanteils der einzelnen Komponenten sind, eine lamellare Stapelstruktur aus. In Abb. 2.10 (a) ist eine solche Morphologie schematisch dargestellt. Abbildung 2.10 (b) zeigt einen Ausschnitt des Bravais-Gitters des eindimensionalen Kristalls. Nach dem im vorherigen Abschnitt Gesagten ist klar, dass die reziproken Gittervektoren Normalenvektoren der einzelnen Lamellen sind und dass gilt

$$|\vec{G}_{h00}| = \frac{h}{d_{AB}} = \frac{h}{d_A + d_B}. \quad (2.74)$$

Das Streubild $I(\vec{s})$ ist nach Gl. (2.65) nicht alleine durch die Streuung am Gitter, beschrieben durch $|Z(\vec{s})|$, gegeben. Die beobachtete Intensität wird durch Streubeiträge modifiziert, die aus der Streuung an einer Einheitszelle resultieren. In Abb. 2.11 (a) ist die (gemittelte) Elektronendichte $\rho_{e,u}(x)$ innerhalb einer Einheitszelle in einem lamellaren System dargestellt. Die Fouriertransformierte $F(s)$ dieser Funktion beeinflusst nach Gl. (2.65) den Verlauf der Streuintensität. Für die in Abb. 2.11 (a) dargestellte Verteilung $\rho_{e,u}(x)$ ergibt sich

$$F(s) \sim \frac{\sin(\pi d_B \cdot s)}{\pi s}. \quad (2.75)$$

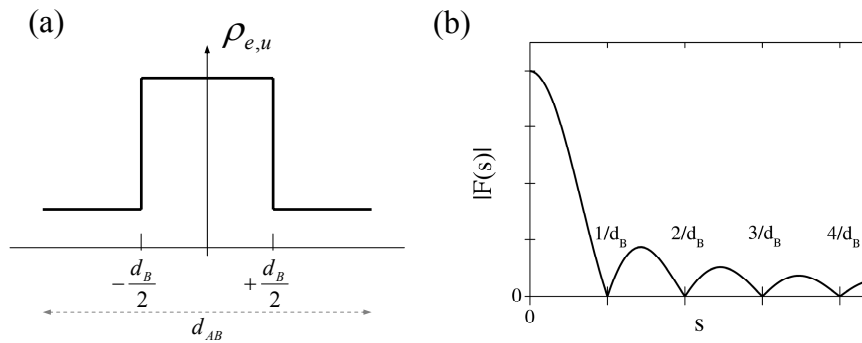


Abbildung 2.11: Die Elektronendichteverteilung $\rho_{e,u}$ innerhalb einer Einheitszelle (a) beeinflusst die beobachtete Streuintensität, da das Betragsquadrat ihrer Fouriertransformierten, die in (b) dargestellt ist, als Faktor in Gl. (2.65) eingeht.

In Abb. 2.11 (b) ist der Betrag des Formfaktors $F(s)$ dargestellt. Die Nullstellen von $|F(s)|$ liegen bei ganzzahligen Vielfachen der inversen Schichtdicke d_B , d. h. bei $s = n/d_B$ ($n = 1, 2, \dots$). Wenn nun die Schichtdicken d_A und d_B gleich oder ähnlich groß sind, d. h. $d_A + d_B = 2d_B$ gilt, fallen die Lagen der Bragg-Reflexe gerader Ordnung ($h = 2, 4, 6, \dots$) bei $s = h/(2d_B)$ gerade mit Nullstellen des Formfaktors zusammen und die Reflexe werden deshalb stark unterdrückt.

Abhängig von der Orientierung der Lamellenstapel kann sich das beobachtete zweidimensionale Streubild erheblich unterscheiden. Existieren in einer (makroskopischen) Probe viele Lamellenstapel, die isotrop im Raum orientiert sind, so ist die Intensitätsverteilung im reziproken Raum nicht mehr durch Punkte wie bei einem Einkristall, sondern durch Kugeloberflächen mit dem Ursprung des reziproken Koordinatensystems als Mittelpunkt gegeben. Dies ist analog zu der Situation eines Streuexperiments an einem Pulver. Das beobachtete Streubild, d. h. der Schnitt der Ewald-Ebene mit der Intensitätsverteilung im reziproken Raum, einer solchen Probe sind Ringe, sog. Scherrer-Ringe. Dreht man diese Probe, wie in Abb. 2.12 (a) dargestellt, um den Winkel α , der als Winkel zwischen dem Primärstrahl und der Substratnormalen definiert ist, so dreht man die Intensitätsverteilung im reziproken Raum [vgl. Abb. 2.12 (b)] ebenfalls um α um die k_z -Achse. Da die Intensität auf Kugeloberflächen verteilt ist, besteht das erhaltene Streubild [Schnitt der Ewald-Ebene $k_y k_z$ in Abb. 2.12 (b) mit diesen Kugeloberflächen] für alle Einfallswinkel α aus Kreisen mit isotroper Intensität. Für anisotrope Orientierungsverteilungen kann das Streubild vom Einfallswinkel abhängen, wie im Folgenden an drei Beispielen erläutert werden soll. In Abb. 2.13 sind exemplarisch drei verschiedene Orientierungen der Stapel herausgegriffen, wobei immer nur der Winkel γ zwischen Substratnormale und Lamellennormale vorgegeben sein soll. Die Orientierung der Stapel in der Substratebene soll isotrop sein. Zusätzlich sind in Abb. 2.13 die zugehörigen Intensitätsverteilung im reziproken Raum für den Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$ dargestellt.

Für Lamellen, die wie Abb. 2.13 (a) parallel zum Substrat orientiert sind ($\gamma = 0^\circ$), wird für $\alpha = 0^\circ$ keine Streuintensität beobachtet. Dreht man jedoch die Probe zu $\alpha = 90^\circ$ um die z -Achse und damit die Streuintensität im reziproken Raum um den gleichen Winkel um die k_z -Achse, so erhält man als Streubild zwei äquatoriale Punkte.

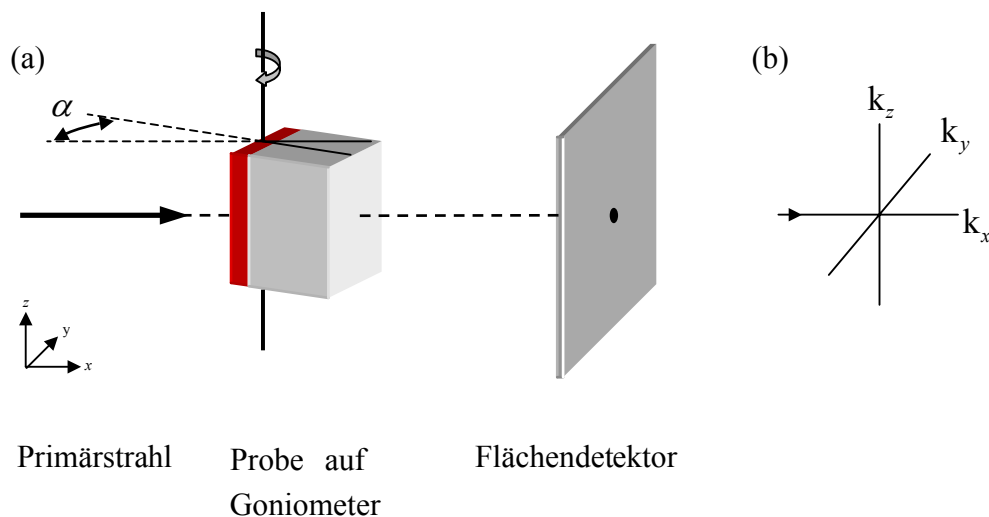


Abbildung 2.12: (a) Wird die sich auf einem Substrat (rot) befindende Probe (grau) im Experiment auf einem Goniometer befestigt, so erlaubt dies den Einfallswinkel α zwischen Primärstrahlrichtung und Substratnormalen zu ändern. (b) Zugehöriges reziprokes Koordinatensystem: Die Ewald-Ebene entspricht der $k_y k_z$ -Ebene.

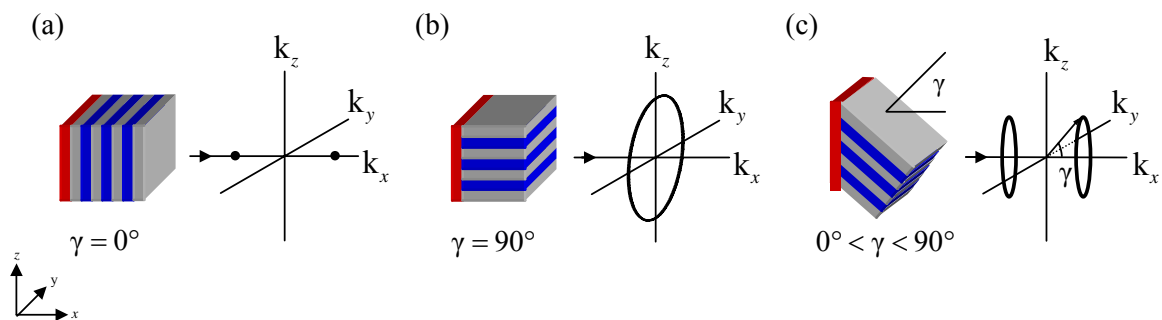


Abbildung 2.13: Schematische Darstellung von Lamellen mit vorgegebener Orientierung auf einem Substrat (rot) und der zugehörigen Intensitätsverteilung im reziproken Raum bei einem Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$ für Lamellen, die (a) parallel bzw. (b) senkrecht zum Substrat sind oder (c) einen festen Winkel γ zwischen Lamellennormale und Substratnormale einschließen. Die Lamellennormalen sollen in der Substratebene isotrop verteilt sein. Der einfallende Strahl hat einen Wellenvektor in Richtung k_x , wie durch das kleine Dreieck angedeutet.

Für den anderen Extremfall senkrecht orientierter Lamellen ($\gamma = 90^\circ$) in Abb. 2.13 (b), mit beliebiger Orientierung der Lamellennormalen in der Substratebene, erscheint für den Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$ ein isotroper Ring im Streubild. Für jeden anderen Einfallswinkel $\alpha \neq 0^\circ$ schneidet die Intensität im reziproken Raum die $k_y k_z$ -Ebene nur noch in zwei Punkten auf der k_z -Achse und das resultierende Streubild besteht aus zwei meridionalen Punkten.

Für Lamellen mit $0^\circ < \gamma < 90^\circ$ wie in Abb. 2.13 (c) zeigt das Streubild für Einfallswinkel $\alpha < 90^\circ - \gamma$ keine Reflexe. Ist $\alpha = 90^\circ - \gamma$, so erscheinen im zweidimensionalen Streubild zwei äquatoriale Punkte und für noch größere Einfallswinkel $\alpha > 90^\circ - \gamma$ schneidet die Intensität im reziproken Raum die Ewald-Ebene in vier Punkten.

Natürlich liegen in realen Proben meist nicht Strukturen vor, die durch einen einzigen Win-

kel γ beschrieben werden, sondern durch eine bestimmte Verteilung von γ . Nach dem oben Gesagten eignen sich Streuexperimente bei verschiedenen Einfallswinkeln α , um Aussagen über diese Verteilung zu erhalten. In dieser Arbeit wurden Streuexperimente an lamellaren Block-Copolymerproben durchgeführt, um die Wirkung eines elektrischen Felds auf die Orientierungsverteilung der Stapel zu charakterisieren.

Kapitel 3

Apparaturen und Datenanalyse

3.1 Aufbau einer Apparatur zur Messung zeitabhängiger Ströme bei hohen angelegten Spannungen

Wie in der Einleitung formuliert, bestand eines der Ziele dieser Arbeit darin, eine Methode zu entwickeln, die es erlaubt, die Mobilität von freien Ionen in Polymerelektrolyten zu bestimmen. Eine grundsätzliche Voraussetzung dieser Methode, die in Kapitel 5 vorgestellt wird, besteht darin, hohe Spannungen an die zu untersuchende Probe anlegen zu können. In den durchgeführten Experimenten wurden Spannungen bis zu $U = 300 \text{ V}$ benutzt. Das zur Verfügung stehende dielektrische Spektrometer, das ebenfalls das Beobachten von ionischen Strömen erlaubt, lässt nur eine geringe Variation der Amplitude der angelegten Spannung im Bereich weniger Volt zu und ist deshalb für die angestrebten Messungen ungeeignet. Es war daher nötig, eine neue Apparatur aufzubauen.

Für die geplanten Experimente musste die Apparatur folgende Anforderungen erfüllen. Es sollten isotherme Messungen bis zu einer Temperatur von mindestens $T = 200^\circ \text{ C}$ unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) möglich sein. Die Abmessungen der Apparatur und ihre thermische Isolation sollten so gewählt werden, dass diese Temperatur mit der maximalen Heizleistung von 50 Watt des vorhandenen Temperaturreglers der Firma Lakeshore erreicht werden kann. Zudem sollte die Messzelle so dimensioniert werden, dass Proben, die zuvor im dielektrischen Spektrometer untersucht wurden, direkt auch in der neuen Apparatur verwendet werden können. Die Apparatur sollte es außerdem ermöglichen, möglichst kleine Ströme bei angelegten Spannungen im Bereich einiger hundert Volt zu messen.

Da zu Beginn nicht klar war, wie klein die Ströme wirklich sein würden, wurde bei der Konstruktion darauf geachtet, dass alle elektrischen Zuleitungen Abschirmungen gegen äußere Felder besitzen und dass diese Abschirmungen gegeneinander isoliert sind, so dass sie, wenn nötig, separat geerdet werden können. Als elektrisches Isolationsmaterial wurde die Glas Keramik Macor verwandt. Dieses Material wurde gewählt, da es eine hohe Dauergebrauchstemperatur ($T > 800^\circ \text{ C}$) und einen hohen spezifischen Widerstand ($\rho_{\text{spez}} > 10^{14} \Omega \text{ m}$) besitzt. Der entscheidende Vorteil von Macor gegenüber dem Polymer Teflon, das ebenfalls eine hohe Dauergebrauchstemperatur und einen hohen spezifischen Widerstand besitzt, ist die um ein vielfaches höhere Wärmeleitfähigkeit der Glaskeramik von $\lambda = 1,5 \text{ W}/(\text{m K})$ im Vergleich zu $\lambda = 0,3 \text{ W}/(\text{m K})$ von Teflon. Um eine möglichst gute Wärmeleitung im beheizten

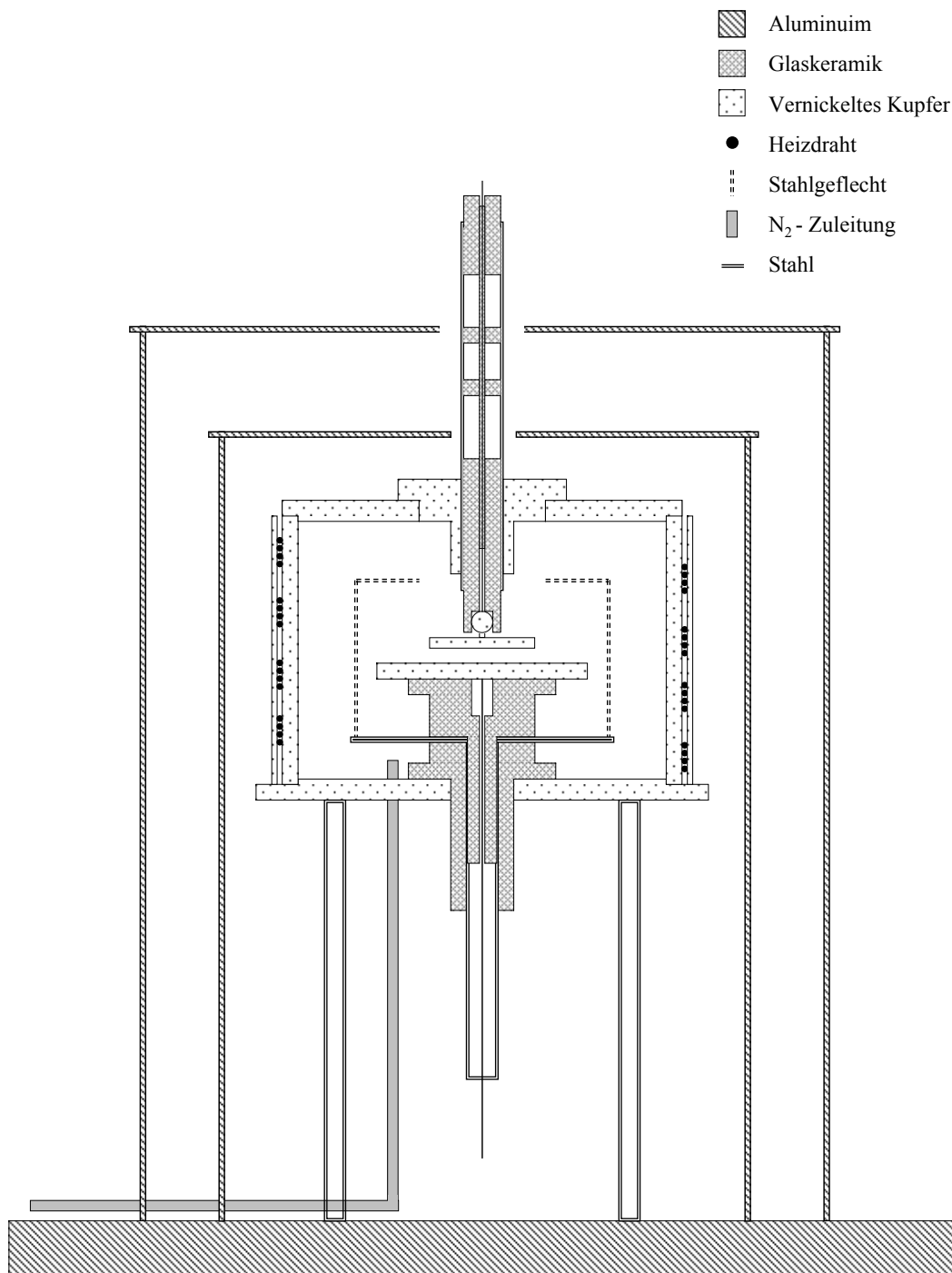


Abbildung 3.1: Ein Querschnitt (nicht maßstabsgetreu) durch die zylinderförmige Apparatur zeigt ihre verschiedenen Bestandteile. Die eigentliche Messzelle aus vernickeltem Kupfer steht auf Stahlröhrchen auf einer Aluminiumplatte und ist von zwei Hohlzylindern aus Aluminium umschlossen. Dieses Gehäuse ist mit Heizdrähten umwickelt (Höhe des Gehäuses: 54 mm; Durchmesser: 76 mm). Ins Innere des Gehäuses der Messzelle führt eine Stickstoffzuleitung, sowie elektrische Zuleitungen zu den Elektroden aus Kupfer. Die elektrische Isolation verschiedener Komponenten wurde durch Bauteile aus Glaskeramik erreicht.

Teil der Apparatur zu gewährleisten, wurden dort – soweit möglich – alle Teile aus Kupfer gefertigt und, um Oxidation zu vermeiden, vernickelt.

Abbildung 3.1 zeigt schematisch die unter den obigen Vorgaben konstruierte Apparatur (für eine maßstabsgetreue Zeichnung vgl. Anhang C). Die einzelnen Bestandteile, ihre Funktionsweise sowie das thermische und elektrische Verhalten der Apparatur werden in den folgenden zwei Abschnitten charakterisiert. Es soll dabei gezeigt werden, dass die oben genannten Anforderungen durch den Aufbau in Abb. 3.1 erfüllt wurden.

Sowohl der Temperaturregler als auch das Elektrometer mit integrierter Spannungsquelle wurden mit Hilfe von LabView-Programmen, die im Anhang B näher beschrieben werden, gesteuert und ausgelesen.

3.1.1 Thermisches Verhalten der Messzelle

Im ersten Teil dieses Abschnitts soll zunächst die Messzelle hinsichtlich ihres thermischen Verhaltens beschrieben und die Gründe für die Art der technischen Realisierung ihrer Komponenten erläutert werden.

Abbildung 3.2 zeigt einen schematischen Aufbau der Messapparatur, wobei die zwei Aluminiumzylinder mit Deckel (vgl. Abb. 3.1), die Wärmeverluste in die Umgebung durch Konvektion vermindern sollen, nicht dargestellt sind. Der beheizbare Teil der Messzelle ① besteht aus einem oben und unten bis auf Durchführungen geschlossenen Hohlzylinder aus vernickeltem Kupfer, auf den Heizdrähte gewickelt sind (rote Punkte in Abb. 3.2). Im Innenraum ist der Ort ②, an dem während den Messungen die Proben platziert werden, elektrisch durch ein Bauteil ③ aus der Glaskeramik Macor gegen das Gehäuse isoliert. Der thermische Widerstand dieses Bauteils ist mit R_{w1} bezeichnet. Die grau eingezeichneten Elektroden werden später die Elektroden der Probe kontaktieren. Der gesamte beheizbare Teil der Apparatur steht auf vier Stahlröhrchen, die auf einer Aluminiumgrundplatte ④ montiert sind. Um den Wärmewiderstand R_{w2} zwischen Grundplatte und beheiztem Gehäuse möglichst groß zu halten, wurde zum einen der Abstand zwischen Gehäuse und Grundplatte relativ groß gewählt (120 mm) und zum anderen wurden dünnwandige Stahlröhrchen (Wandstärke 0,2 mm bei einem Durchmesser von 4 mm) verwandt. Zum Wärmewiderstand R_{w2} tragen alle Komponenten bei, die sowohl Kontakt zum Gehäuse als auch zur Grundplatte haben. Im Einzelnen sind dies:

- Stickstoffzuleitung
- vier Stahlröhrchen
- elektrische Anschlüsse zur unteren Elektrode für die Strommessungen.

Die elektrischen Leitungen werden in einem dünnwandigen Stahlrohr unterhalb der Elektrode ② am Ort ⑥ aus dem Innenraum herausgeführt (vgl. auch Abb. 3.1). An dieser Stelle wird durch Konvektion (in Abb. 3.2 durch eine geschlossene gestrichelte Kurve dargestellt) Wärme verloren gehen. Eine weitere mögliche Wärmeverlustquelle stellt die elektrische Zuleitung zur oberen Elektrode dar. Der entsprechende Wärmewiderstand ist in Abb. 3.2 mit R_{w3} bezeichnet. Die Zuleitung besteht aus einem Stahldraht mit Durchmesser $\varnothing = 0,2$ mm

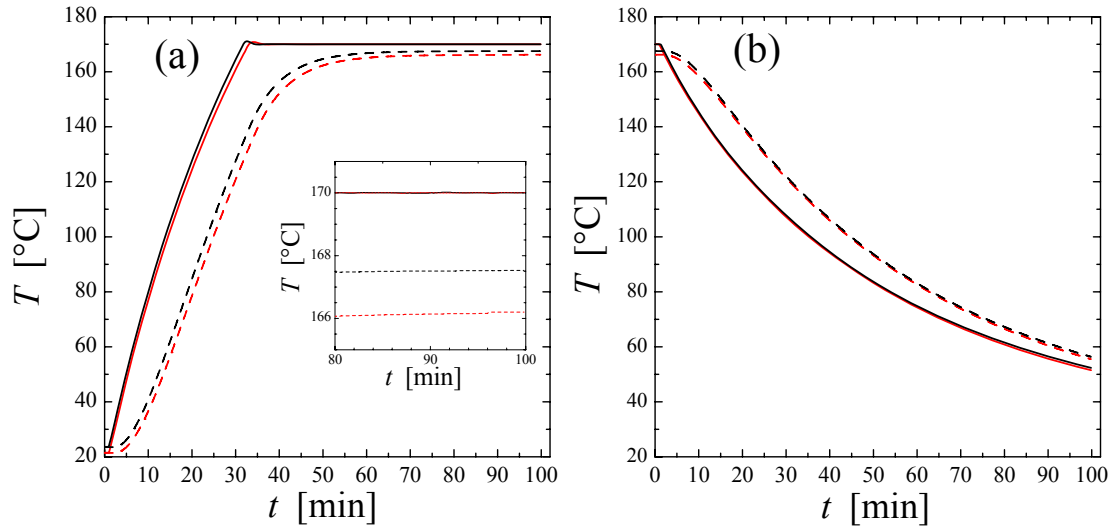


Abbildung 3.3: (a): Die Temperatur des Gehäuses T_Z (durchgezogene Linien) und diejenige der unteren Elektrode T_E (gestrichelte Linien) zeigen verschiedene Verläufe beim Aufheizen zu einer Soll-Temperatur von $T_S = 170^{\circ}\text{C}$. Die schwarzen Kurven entsprechen den Temperaturverläufen ohne Zufluss von Stickstoff, während die roten Kurven das Verhalten bei einem Zufluss von N_2 von ca. 16 l/h wiedergeben. Der kleine Graph zeigt das Verhalten bei langen Zeiten vergrößert. Im Teil (b) sind die entsprechenden Temperaturverläufe nach Abschalten der Heizleistung gezeigt.

Zeitpunkt t setzt sich aus Beiträgen zusammen, die proportional sind zu [79]:

- $\Delta T_{SI}(t)$ (proportional)
- $\frac{d}{dt}\Delta T_{SI}(t)$ (differential)
- $\int_0^t \Delta T_{SI}(t') dt'$ (integral).

Dieser Regelmechanismus stellt sicher, dass die Soll-Temperatur möglichst schnell und ohne starkes Schwingen der Ist-Temperatur um die Soll-Temperatur erreicht wird. Ist die Soll-Temperatur erreicht, d. h. $\Delta T_{SI} = 0$, so verschwinden der Proportional- und der Differential-Beitrag. Der Integral-Beitrag liefert die konstante Heizleistung, die benötigt wird, um die Temperatur konstant zu halten. Um den Regelkreis möglichst effizient zu machen, sollte die Ist-Temperatur $T_I(t)$ an einem Ort bestimmt werden, an dem Änderungen der Heizleistung direkten Einfluss auf die Temperatur haben. Andererseits will man die Proben temperatur unverfälscht erfassen. Im Messaufbau wurden deshalb zwei PT-100-Keramikthermometer eingebaut (schwarze Rechtecke in Abb. 3.2), die die Temperatur an zwei verschiedenen Orten messen. Zum einen misst der Temperaturfühler a, der zum Regeln benutzt wird, die Temperatur des Zellengehäuses $T_Z(t)$. Zum anderen bestimmt das Thermometer b die Temperatur T_E am Ort der Probe.

Die schwarzen Kurven in Abb. 3.3 (a) zeigen die Temperaturverläufe $T_Z(t)$ und $T_E(t)$ während des Heizens bei einer vorgegebenen Soll-Temperatur von $T_S = 170^{\circ}\text{C}$ ohne Zufluss von Stickstoff. Die durchgezogene Linie beschreibt die Temperatur des Zellengehäuses $T_Z(t)$,

während die gestrichelte schwarze Linie den Temperaturverlauf $T_E(t)$ im Inneren der Zelle am Ort der Probe wiedergibt. Die roten Kurven zeigen den Verlauf bei identischer Soll-Temperatur und einem Stickstoffzufluss von ca. 16 Litern pro Stunde. Die Temperatur des Gehäuses $T_Z(t)$ [durchgezogene Linien in Abb. 3.3 (a)] erreicht sowohl mit als auch ohne N_2 -Zufluss nach etwa 30 Minuten die Soll-Temperatur von $T_S = 170^\circ\text{C}$. Zudem weisen die Temperaturverläufe keine gravierenden Unterschiede auf. Die Temperatur im Inneren an der Elektrode steigt zeitlich verzögert im Vergleich zur Temperatur des Gehäuses an. Die Elektrode wird von einem Wärmestrom P aufgeheizt, der vom Gehäuseboden (⊙ in Abb. 3.2) über den Wärmewiderstand R_{w1} zur Elektrode fließt und dessen Antrieb der Temperaturunterschied ΔT zwischen Elektrode und Gehäuse ist:

$$P \approx \frac{1}{R_{w1}} \Delta T . \quad (3.1)$$

Zum einen macht der im Vergleich zu einem metallischen Bauteil relativ große Wärmewiderstand R_{w1} den Wärmestrom klein, und zum anderen ist zu Beginn des Heizens auch der Antrieb ΔT klein. Dies führt zur beobachteten zeitlichen Verzögerung. Nach ca. 40 Minuten nimmt die Temperatur der Elektrode dann weniger stark zu, da der Antrieb für den Wärmestrom von Gehäuse zu Elektrode abnimmt. Die Endtemperatur der Elektrode erreicht weder mit Stickstoffzufluss ($T_E = 166,2^\circ\text{C}$) noch ohne diesen ($T_E = 167,5^\circ\text{C}$) die Soll-Temperatur von $T_S = 170^\circ\text{C}$. Dies ist ein Hinweis auf einen Temperaturgradienten innerhalb des Gehäuses, der einen Temperaturunterschied von ca. 2,5 Kelvin bei dieser Soll-Temperatur zur Folge hat. Der Zufluss von N_2 setzt die erreichbare Endtemperatur der Elektrode etwas herab, da das nicht vorgewärmte Gas direkt ins Innere der Messzelle strömt und so den Innenraum abkühlt. Nach Erreichen der Endtemperatur nach ca. 90 Minuten muss der Lakeshore-Temperaturregler ca. 70% seiner maximalen Heizleistung, d. h. $0,7 \times 50 \text{ W} = 35 \text{ W}$, aufwenden, um die Temperatur konstant zu halten. Der Grund hierfür sind zum einen Wärmeverluste durch Konvektion (gestrichelte geschlossene Kurven in Abb. 3.2) und zum anderen Verluste durch Wärmeleitung zur Grundplatte. Da die Apparatur über keine aktive Kühlvorrichtung verfügt, kühlt die Messzelle, wenn die Heizung und damit die Wärmezufuhr abgeschaltet wird, über genau diese beiden Mechanismen langsam ab. In Abb. 3.3 (b) ist der entsprechende Temperaturverlauf dargestellt. Auch hier ändert sich die Temperatur der Elektrode $T_E(t)$, aus den gleichen Gründen wie oben, zeitlich verzögert zu derjenigen des Gehäuses $T_Z(t)$. Abbildung 3.4 (a) zeigt die erreichten Temperaturen der Elektrode T_E in Abhängigkeit der Soll-Temperatur T_S , wobei wie im obigen Beispiel die Gehäusetemperatur T_Z die Soll-Temperatur immer erreicht. Die schwarzen Kreise in Abb. 3.4 (a) entsprechen den Endtemperaturen T_E ohne Stickstoffzufluss, während die roten Quadrate die Temperaturen T_E bei einem N_2 -Zufluss von 16 l/h widerspiegeln. Die eingezeichnete rote Gerade besitzt eine Steigung von $m = 0,98$. Es gilt also bis zu einer Soll-Temperatur von $T_S = 210^\circ\text{C}$ näherungsweise $T_E = 0,98 T_S$ (mit $[T] = ^\circ\text{C}$). Einen detaillierteren Einblick in den Zusammenhang $T_E = T_E(T_S)$ zeigt Abb. 3.4 (b). Wie schon in Abb. 3.3 (a) zu erkennen ist, unterscheiden sich die erreichten Endtemperaturen T_E im Inneren der Messzelle mit und ohne Stickstoffzufluss. Der in Abb. 3.4 (b) aufgetragene Temperaturunterschied $\Delta T = T_S - T_E$ ist dementsprechend mit Stickstoffzufluss (rote Quadrate) immer größer als ohne (schwarze Kreise). Wie oben besprochen kann diese Temperaturdifferenz ΔT auch als Abschätzung für Temperaturunterschiede innerhalb der gesamten Messzelle dienen. Da der Wert von ΔT nur

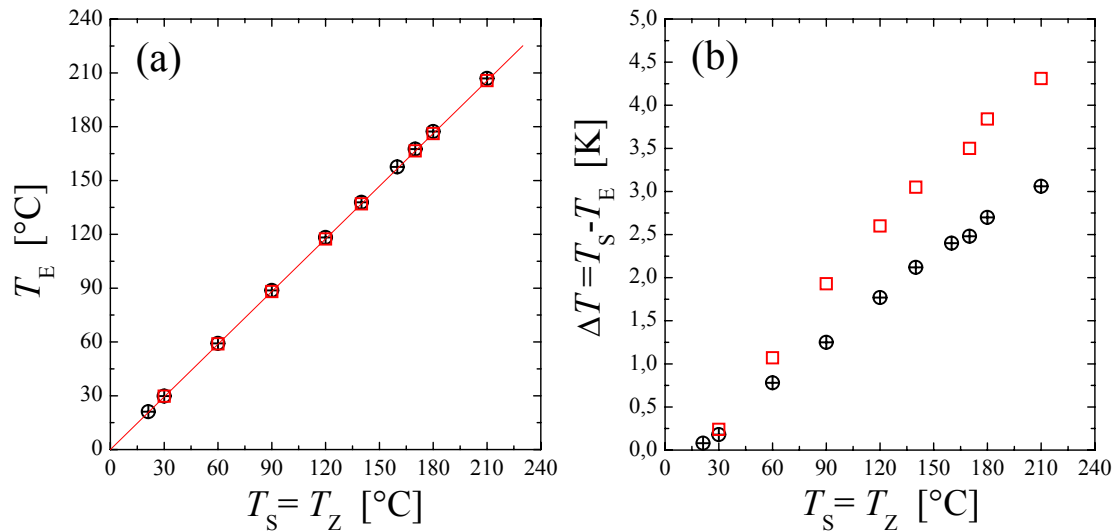


Abbildung 3.4: In Teil (a) sind die von der Elektrode erreichten Endtemperaturen T_E als Funktion der vorgegebenen Soll-Temperaturen T_S dargestellt, wobei immer galt: $T_Z = T_S$. Die schwarzen Symbole beschreiben dabei den Zusammenhang ohne, die roten Quadrate mit einem Stickstoffzufluss von ca. 16 l/h. Die eingezeichnete rote Gerade besitzt eine Steigung von $m = 0,98$. Der Temperaturunterschied von Elektrode und Gehäuse nimmt, wie Teil (b) zeigt, mit steigender Soll-Temperatur zu und zwar im Fall von N₂-Zufluss (rote Quadrate) stärker, als ohne diesen (schwarze Symbole).

wenige Kelvin beträgt, kann man davon ausgehen, dass bei Experimenten der Temperaturunterschied an verschiedenen Orten innerhalb der Probe noch deutlich darunter liegt.

Zusammenfassend lässt sich zum Temperaturverhalten der Messzelle sagen, dass mit diesem Aufbau die Anforderungen von isothermen Messungen bis zu einer Temperatur von etwa $T = 200^\circ\text{C}$ in Inertgasatmosphäre erfüllt werden. Die Tatsache, dass noch ca. 70% der maximalen Heizleistung von 50 W benötigt wird, um die Messzelle auf konstanter Temperatur zu halten, lässt vermuten, dass durch ein effizienteres Unterdrücken der Konvektion ein schnelleres Aufheizen ermöglicht werden könnte. Allerdings würde dann ohne aktive Kühlung auch die Abkühlphase entsprechend länger dauern. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente stellt das beschriebene Verhalten einen guten Kompromiss dar.

3.1.2 Elektrisches Verhalten des Messplatzes

Nachdem im letzten Abschnitt das thermische Verhalten der Apparatur beschrieben wurde, wird im Folgenden die Messzelle bezüglich ihres elektrischen Verhaltens charakterisiert. Zudem wird die prinzipielle Messanordnung bei Experimenten geschildert.

Abbildung 3.5 zeigt zum einen die Messzelle, wobei nur für das elektrische Verhalten relevante Bestandteile dargestellt sind: das Gehäuse ①, die obere und untere Elektrode ② mit ihren jeweiligen Zuleitungen und eine Abschirmung ③. Zum anderen ist das Strommessgerät mit integrierter Spannungsquelle, ein Elektrometer der Firma Keithley (Modell 6517A), abgebildet. Die Zuleitung zur unteren Elektrode verläuft im Inneren eines Stahlröhrchens, das mit der Abschirmung ③ leitend verbunden ist (vgl. auch Abb. 3.1). Diese beiden Komponenten sind gegeneinander und gegen das Gehäuse durch Macor-Glaskeramikbauteile elek-

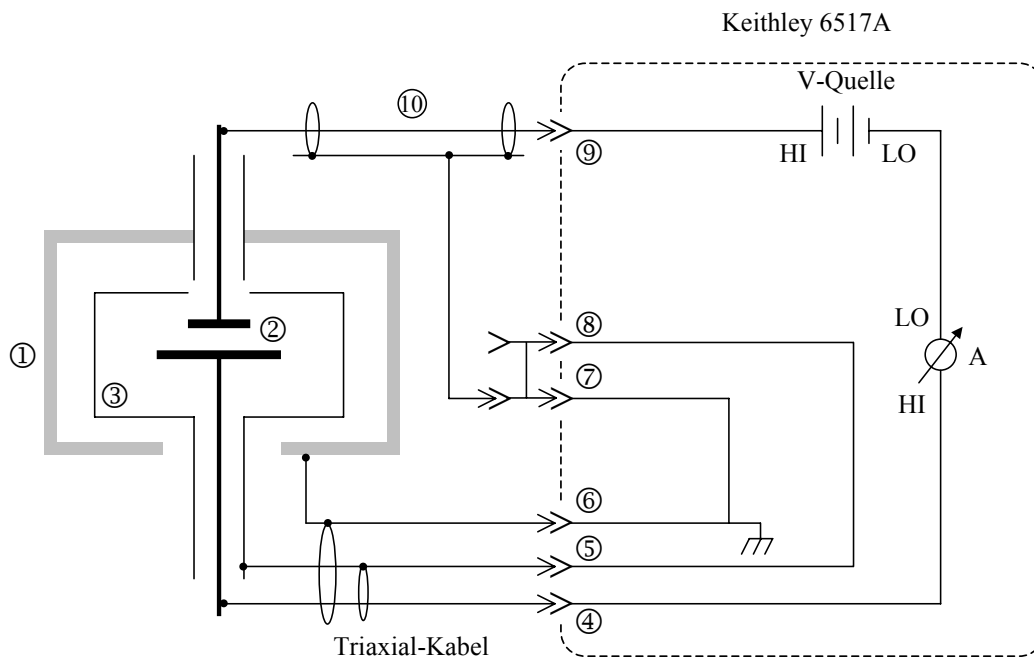


Abbildung 3.5: Schematische Darstellung: Das Gehäuse der Messzelle ①, die Elektroden ② und eine Abschirmung ③, sind mit dem Keithley-Elektrometer verbunden. Die obere Elektrode in der Messzelle ist mit der Spannungsquelle, die untere Elektrode mit dem Amperemeter in Serie geschaltet und zusätzlich sind im Elektrometer die Spannungsquelle und das Amperemeter verbunden.

trisch isoliert (spezifischer Widerstand von Macor: $\rho_{\text{spez}} > 10^{14} \Omega\text{m}$). Die Zuleitung zur oberen Elektrode verläuft, wie im vorherigen Abschnitt bereits beschrieben, ebenfalls in einem Stahlröhrchen, das jedoch leitend mit dem Gehäuse verbunden ist. Die Stahlröhrchen dienen in beiden Fällen als Abschirmung der Zuleitungen gegen äußere Felder. Die Grundplatte aus Aluminium, die zwei Aluminiumzylinder und die Stahlröhrchen, auf denen das Gehäuse steht, sind alle elektrisch leitend miteinander verbunden, wurden aber aus Gründen der Übersichtlichkeit in Abb. 3.5 nicht dargestellt.

Die untere Elektrode ist mit dem Innenleiter eines Triaxial-Kabels verbunden, welcher wiederum über den Eingang ④ mit dem Amperemeter verbunden ist. Die äußerste Abschirmung des Triaxialkabels ⑥ ist im Elektrometer geerdet, aber durch den Eingang ⑦ von Außen zugänglich. Diese Abschirmung ist im Messaufbau durch eine Krokodilklemme an der Aluminiumgrundplatte mit dem Gehäuse verbunden. Die innere Abschirmung des Triaxialkabels ⑤ ist mit der Abschirmung ③ verbunden. Dieser Leiter ist ebenfalls durch einen Eingang ⑧ am Elektrometer zugänglich. In allen hier beschriebenen Messungen wurden die Eingänge ⑦ und ⑧ verbunden, so dass alle Abschirmungen mit der Masse des Elektrometers verbunden sind.

Ein unabgeschirmtes Kabel ⑩ verbindet den Ausgang HI der Spannungsquelle ⑨ mit der oberen Elektrode. Das Amperemeter und der Ausgang LO der Spannungsquelle sind intern verbunden, so dass die prinzipielle Messanordnung aus Abb. 2.1 realisiert wird. Die in Abb. 3.5 eingezeichnete und ebenfalls mit der Masse des Elektrometers verbundene Abschirmung

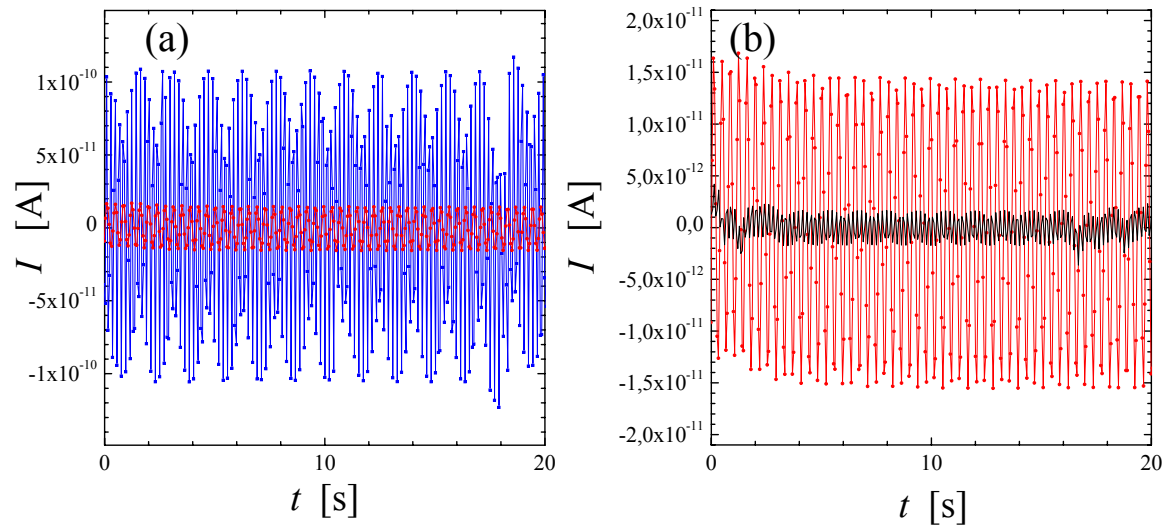


Abbildung 3.6: Teil (a) zeigt den Unterschied in der Amplitude des Stromrauschens bei am Elektrometer (Ⓣ) abgetrennten Spannungsversorgungskabel ohne (blaue Kurve) und mit Abschirmung (rote Kurve). Den Anteil des abgeschirmten Spannungsversorgungskabels am Stromrauschen zeigt Teil (b). Die rote Kurve entspricht derjenigen aus (a), während die schwarze Kurve das Rauschen bei an der Messzelle abgetrenntem Spannungsversorgungskabel zeigt.

des Spannungsversorgungskabels ⑩ wurde nachträglich angebracht, um ein erhöhtes Rauschen zu vermindern, das durch das un abgeschirmte Kabel verursacht wird.

Bringt man einen Widerstand R zwischen die Elektroden ②, und ist das Spannungsversorgungskabel am Ausgang ⑨ abgetrennt, aber mit der oberen Elektrode verbunden, so fließt im Idealfall kein Strom. Äußere elektromagnetische Felder können aber kapazitiv an das Spannungsversorgungskabel koppeln, so dass auch ohne eine von außen angelegte Spannung ein von Null verschiedener Strom gemessen wird. Allerdings sollte dieser Strom um $I = 0$ A fluktuieren, so dass im Zeitmittel gerade kein Strom fließt. Dass die Amplitude des fluktuierenden Stroms stark vom Vorhandensein einer Abschirmung abhängt, zeigt Abb. 3.6 (a). Die blaue Kurve spiegelt das Rauschen des Stroms bei einem am Ausgang ⑨ abgetrennten und un abgeschirmten Kabel ⑩ wider. Die gemessenen Ströme fluktuieren um Null zwischen $I = \pm 10^{-10}$ A. Bringt man ein Drahtgeflecht, welches das Spannungsversorgungskabel umschließt und mit der Masse des Elektrometers durch den Eingang ⑦ verbunden ist, als Abschirmung an, so reduziert sich die Amplitude des Rauschens, wie Abb. 3.6 (a) zeigt (rote Kurve), um circa eine Größenordnung auf $I \approx \pm 1,5 \times 10^{-11}$ A. Welchen Anteil das so abgeschirmte Spannungsversorgungskabel noch am Stromrauschen hat, wird aus Abb. 3.6 (b) ersichtlich. Die rote Kurve in dieser Abbildung ist diejenige aus Abb. 3.6 (a). Die schwarze Kurve zeigt das Rauschen, wenn das Spannungsversorgungskabel an der Messzelle abgetrennt ist. Dies hat eine weitere Reduktion des Rauschens um ca. eine Größenordnung auf $I \approx \pm 10^{-12}$ A zur Folge. Eine weitere Optimierung der Abschirmungen, d. h. in erster Linie derjenigen des Spannungsversorgungskabels, aber auch der Messzelle als Ganzem, war für die hier durchgeführten Messungen nicht nötig, da die kleinsten gemessenen Ströme im Bereich von 10 bis 100 nA lagen, d. h. zwei bis drei Größenordnungen oberhalb des Rauschens.

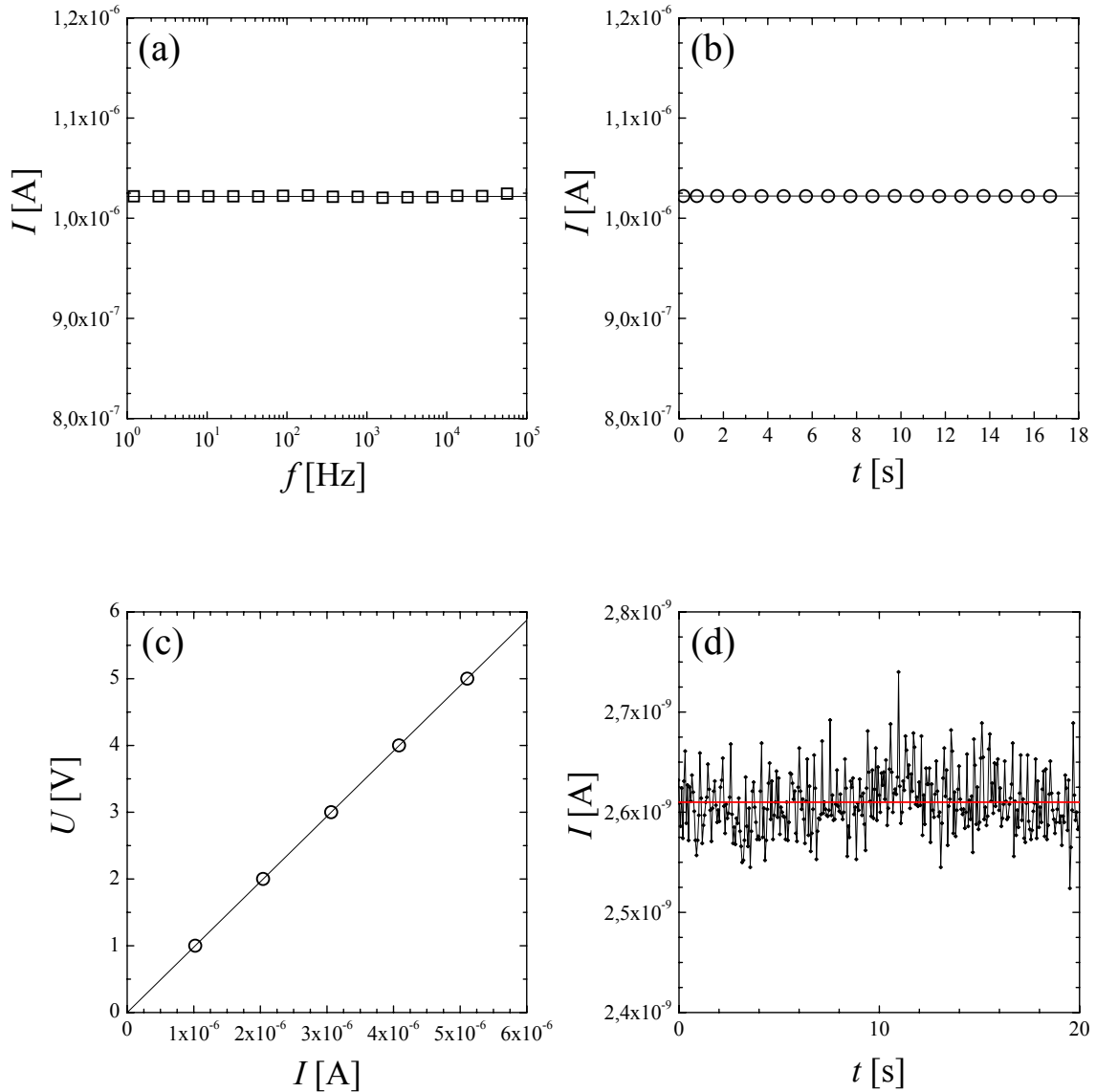


Abbildung 3.7: In (a) und (b) wird der durch einen Testwiderstand fließende Strom, gemessen mit einem dielektrischen Spektrometer (a) und der aufgebauten Apparatur (b), bei identischer Spannung von $U = 1$ V verglichen. Beide Apparaturen liefern ein identisches Ergebnis von $I = 1,022 \mu\text{A}$. Teil (c) zeigt den Spannungs-Strom-Zusammenhang für den Testwiderstand, gemessen mit der neuen Messzelle. Die eingezeichnete Gerade hat eine Steigung von $R = 0,979(1) \times 10^6 \Omega$ ($\pm 400 \Omega$) und eine Achsenabschnitt von $U_x = (0,13 \pm 1,32) \times 10^{-3}$ V. Der bei einer nominell angelegten Spannung von $U = 0$ V gemessene, durch den Testwiderstand fließende Strom von $I = 2,61$ nA in (d) zeigt einen Spannungs-Offset von $U_x = 2,55$ mV an.

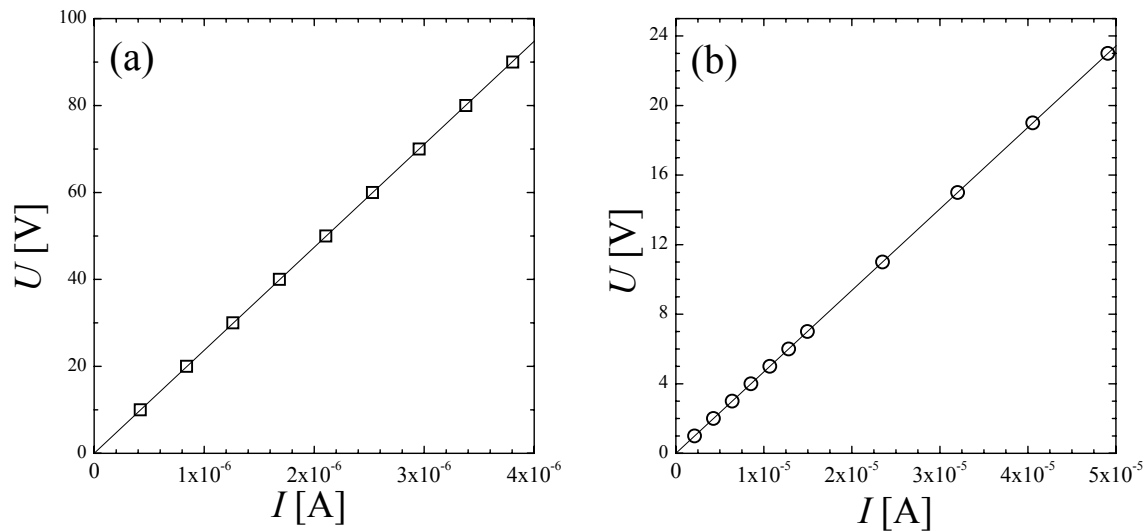


Abbildung 3.8: Die gemessenen Ströme bei verschiedenen Spannungen ergeben für die strombegrenzenden Widerstände Werte von: (a) $R = (23,69 \pm 0,02) \text{ M}\Omega$ für den im Elektrometer intern zuschaltbaren und (b) $R = 469 \text{ k}\Omega (\pm 50 \Omega)$ für einen zwischen obere Elektrode und Spannungsversorgungskabel steckbaren Widerstand.

Um die Messzelle hinsichtlich der Widerstände der Zuleitungen zu den Elektroden zu charakterisieren, wurden sowohl an der aufgebauten Apparatur als auch am dielektrischen Spektrometer (vgl. Kapitel 3.2.1) Messungen mit einer Spannung von $U = 1 \text{ V}$ bei Raumtemperatur am gleichen Widerstand (nominell $R = 1 \text{ M}\Omega$) durchgeführt. Abbildung 3.7 (a) zeigt den am Spektrometer gemessenen Strom in Abhängigkeit von der Frequenz f der angelegten Spannung, während Abb. 3.7 (b) denjenigen an der Messzelle in Abhängigkeit der Zeit t zeigt. Die beiden Apparaturen liefern übereinstimmende Ströme von $I = 1,022 \mu\text{A}$. Der tatsächliche Widerstand des Testwiderstands beträgt also $R = 0,978(5) \times 10^6 \Omega$. Die übereinstimmenden Ströme in Abb. 3.7 (a) und (b) zeigen zum einen, dass der Gesamtwiderstand der Zuleitungen im Vergleich zu $R = 1 \text{ M}\Omega$ vernachlässigbar klein ist. Zum anderen wird deutlich, dass zumindest bei dieser kleinen Spannung innerhalb der aufgebauten Apparatur keine Leckströme auftreten. Misst man die durch den Testwiderstand fließenden Ströme bei verschiedenen Spannungen am aufgebauten Messplatz, so ergibt sich ein Spannungs-Strom-Zusammenhang wie in Abb. 3.7 (c) dargestellt. Die Anpassung einer Gerade $U = RI + U_x$ an die gemessenen Daten liefert einen Widerstand von $R = 0,979(1) \times 10^6 \Omega (\pm 400 \Omega)$, der bis auf 0,1% dem obigen entspricht. Der durch die Anpassung erhaltene Spannungs-Offset von $U_x = (0,13 \pm 1,32) \times 10^{-3} \text{ V}$ ist mit einer großen Unsicherheit behaftet. Legt die Spannungsquelle nominell $U = 0 \text{ V}$ an den Stromkreis an, so rauscht der gemessene Strom in Abb. 3.7 (d) nicht um $I = 0 \text{ A}$, sondern um $I = 2,61 \text{ nA}$ [rote Linie in Abb. 3.7 (d)]. Mit Hilfe des Widerstandswerts des benutzten Testwiderstands ergibt sich daraus für den Spannungs-Offset ein Wert von $U_x = 2,55 \text{ mV}$. Dieser Wert stimmt sehr gut mit demjenigen auf dem von der Firma Keithley gelieferten Kalibrierzertifikat von $U_x = 2,52 \text{ mV}$ überein.

In den Experimenten zur Mobilitätsbestimmung liegen an den Elektroden Spannungen bis zu $U = 300 \text{ V}$ an. Der Eingang HI des Amperemeters (vgl. Abb. 3.5) darf aber nur wenige Sekunden pro Minute mit Strömen im Milliampere-Bereich belastet werden [80]. Der

Widerstand der hier untersuchten Polymerelektrolytproben ist normalerweise groß genug, um selbst bei diesen hohen Spannungen solche kleinen Ströme zu gewährleisten. Sollte jedoch durch einen Durchschlag ein Kurzschluss der Elektroden entstehen, so würden bei diesen Spannungen mehrere Ampere fließen und das Elektrometer schädigen. Es ist deshalb nötig während den Messungen einen Widerstand in Reihe zur Probe zuschalten, um im Fall eines Durchschlags den fließenden Strom zu begrenzen. Dies kann einerseits durch einen Widerstand geschehen, der innerhalb des Keithley-Elektrometers zwischen den Ausgang HI der Spannungsquelle und den Ausgang ⑨ (vgl. Abb. 3.5) geschaltet werden kann. Der Wert dieses Widerstands beträgt laut Hersteller $R = 20 \text{ M}\Omega$ [80], ist aber in Wirklichkeit um circa 20% größer. Abbildung 3.8 (a) zeigt die durch diesen Widerstand fließenden Ströme bei verschiedenen Spannungen. Die eingezeichnete Gerade hat eine Steigung von $R = (23,69 \pm 0,02) \text{ M}\Omega$. Um nicht auf diesen relativ großen Widerstand zur Strombegrenzung festgelegt zu sein, wurde ein Widerstand konstruiert, der sich zwischen das Spannungsversorgungskabel und die Zuleitung zur oberen Elektrode stecken lässt. Der Spannungs-Strom-Zusammenhang in Abb. 3.8 (b) ergibt für den Wert dieses Widerstands $R = 469 \text{ k}\Omega$. Die Experimente wurden mit beiden strombegrenzenden Widerständen durchgeführt. Der Einfluss dieser Widerstände auf den gemessenen Strom wird in Kapitel 5 näher diskutiert. Das Elektrometer verfügt über einen internen Speicher, der 7000 Wertetriplets aus gemessenem Strom, angelegter Spannung und Zeit Platz bietet. Diese Anzahl an Messpunkten ergab bei einer Gesamtmessdauer der hier durchgeführten Experimente zwischen circa 10^4 und $2 \times 10^4 \text{ s}$ einen zeitlichen Abstand der äquidistanten Messpunkte von $\Delta t \approx 1,4 \dots 2,8 \text{ s}$. Diese zeitliche Auflösung war hier völlig ausreichend.

3.2 Sonstige Apparaturen

3.2.1 Dielektrische Spektroskopie

Die Experimente wurden mit einem Breitbandspektrometer der Firma Novocontrol mit einer heizbaren Probenzelle für Proben mit parallelen Elektroden durchgeführt. Das Gerät erlaubt es, die Probe mit Wechselspannungen im Frequenzbereich von GHz bis μHz zu untersuchen. In dieser Arbeit wurde jedoch die Frequenz nur zwischen 10^6 Hz und je nach Untersuchungstemperatur 10^{-1} Hz bzw. 10^{-2} Hz variiert. Die Probentemperierung („Quatro Cryo System“ ebenfalls von Novocontrol) geschieht mit Hilfe eines temperierten N_2 -Gasstroms, wobei das Gas durch Verdampfen von flüssigem Stickstoff gewonnen wird. Prinzipiell ist mit diesem System ein Temperaturbereich von $T = -160^\circ \text{ C} \dots 400^\circ \text{ C}$ zugänglich. Alle in dieser Arbeit durchgeführten Experimente fanden zwischen Raumtemperatur und $T = 210^\circ \text{ C}$ statt.

Die prinzipielle Messmethode ist anhand folgender Gleichung ersichtlich, die man ausgehend von Gl. (2.25) für eine Probengeometrie mit parallelen Elektroden erhält [64]:

$$I(\omega) = [\sigma + i\omega\varepsilon_0(\varepsilon' - i\varepsilon'')] \frac{U(\omega)A}{d} = \left[\frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega} + \varepsilon'' + i\varepsilon' \right] \frac{C_0U}{\omega}. \quad (3.2)$$

Hierbei sind A die Fläche des Kondensators und d der Abstand der Elektroden, d. h. d ist die Dicke des zu untersuchenden Films, und $C_0 = \varepsilon_0 A/d$ die Kapazität des ungefüllten Kondensators. Misst man also die Anteile des Stroms I , die in Phase mit der angelegten

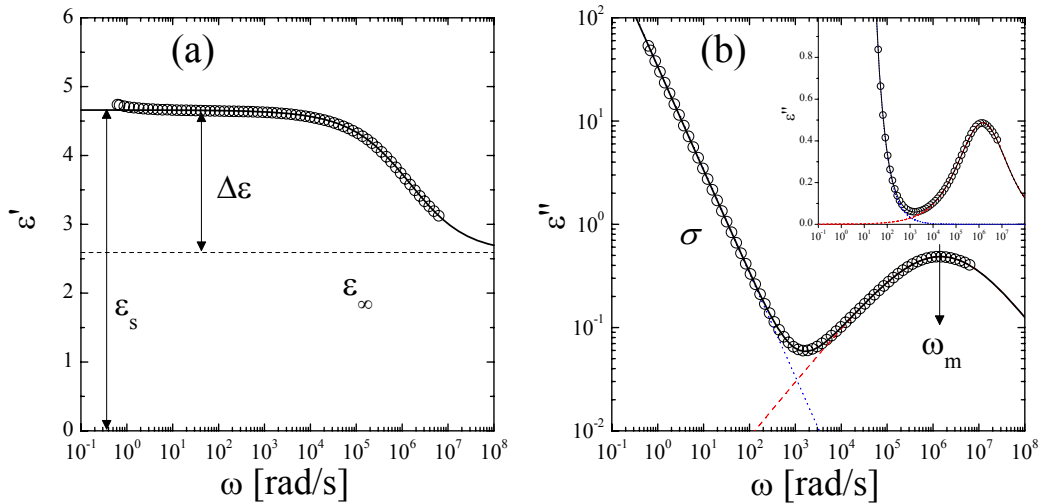


Abbildung 3.9: PMMA:(a) Der Realteil ε' wird gut durch die Summe (schwarze Line) eines Realteils einer HN-Funktion und der Konstanten ε_∞ (gestrichelte schwarze Linie) beschrieben. (b) Der Imaginärteil ε'' wird ebenfalls gut durch die Summe (schwarze Line) des entsprechenden Imaginärteils der HN-Funktion (rot gestrichelt) und eines Leitfähigkeitsbeitrags (blau gestrichelt) beschrieben. Bei kleinen bzw. hohen Frequenzen ω ist die Summe durch den Leitfähigkeits- bzw. Relaxationsbeitrag dominiert.

Spannung U bzw. um 90° phasenverschoben zur Spannung sind, so erhält man bei bekannter Probengeometrie Werte für den Real- und den Imaginärteil der effektiven dielektrischen Funktion [vgl. Gl.(2.29) und (2.30)]. Einige Details zur Messtechnik findet man in [66]. Im Folgenden wird der Einfachheit halber nicht mehr zwischen der effektiven dielektrischen Funktion, deren Imaginärteil zusätzlich zu den wahren dielektrischen Beiträgen noch einen DC-Leitfähigkeitsbeitrag enthält, und der dielektrischen Funktion unterschieden.

Die durch solche Experimente erhaltenen Daten wurden mit Hilfe einer oder der Summe mehrere Havriliak-Negami-Funktionen (HN), je nach Anzahl der Relaxationsprozesse, und einem Leitfähigkeitsbeitrag beschrieben [vgl. Gl.(2.48)]:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau_{\text{HN}})^\beta]^\gamma} + i\frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega^s}. \quad (3.3)$$

Bei der Bestimmung der Parameter in Gl. (3.3) wurden Beiträge, die durch Elektrodenpolarisation, d. h. durch Anhäufung von mobilen Ladungsträgern an den äußeren Elektroden, verursacht wurden, stets außer Acht gelassen.

Für eine Poly(Methylmethacrylat)-Probe ist das Ergebnis eines solchen Experiments bei einer Temperatur von $T = 145^\circ\text{C}$ in Abb. 3.9 gezeigt. Der Realteil ε' zeigt im Bereich kleiner Frequenzen $\omega \approx 10^0 \dots 10^1$ rad/s einen leichten Anstieg, der der Elektrodenpolarisation zugeordnet wird und bei der Parameterbestimmung nicht berücksichtigt wurde. Die Kurvenanpassung lieferte folgende Werte: $\varepsilon_\infty = 2,59$, $\Delta\varepsilon = 2,07$, $\log \omega_{\text{HN}} = 6,25$ ($\omega_{\text{HN}} = 1/\tau_{\text{HN}}$), $\beta = 0,54$, $\gamma = 1,12$, $\sigma = 3,0 \times 10^{-10}$ S/m und $s = 1,00$. Die Frequenz ω_{HN} und diejenige am Maximum ω_m von $\varepsilon''(\omega)$ stimmen zwar nicht überein, doch aus dem Wert $\omega_{\text{HN}} = 1/\tau_{\text{HN}}$ kann derjenige von ω_m berechnet werden [vgl. Gl. (2.49)]. Im hier gezeigten Fall erhält man $\log \omega_m = 6,17$. Der Wert der statischen Dielektrizitätskonstante $\varepsilon_s = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon = 4,66$ ent-

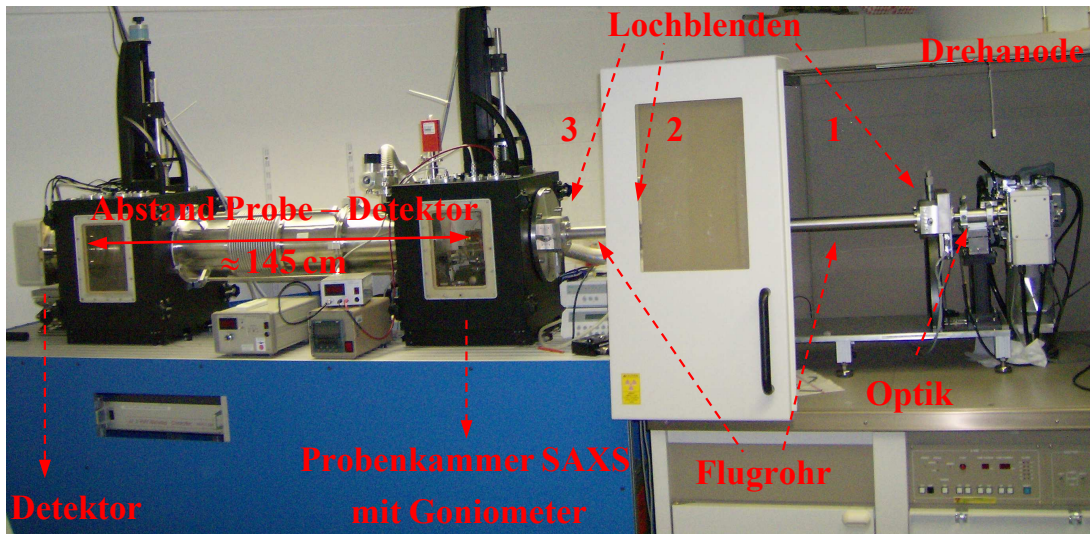


Abbildung 3.10: Röntgenstreuapparat: Eine Drehanode erzeugt Röntgenstrahlung, die mit einer Optik kollimiert und monochromatisiert wird. Der Strahl wird durch drei Lochblenden (Lochblende 2 ist verdeckt) in einem Flugrohr in die SAXS (Small-Angle X-ray Scattering) Probenkammer geleitet und trifft dort auf die Probe. Die gestreute Strahlung wird mit einem Detektor registriert, der sich ca. 145 cm von der Probe entfernt befindet. Die Strahl verläuft ab der ersten Lochblende bis zum Detektor in Vakuum. Die zweite Probenkammer, die einen kleineren Abstand zwischen Probe und Detektor erlaubt, d. h. größere Streuvektoren zugänglich macht, wurde in dieser Arbeit nicht benutzt.

spricht dem Plateauwert von ϵ' bei Frequenzen $\omega \ll \omega_m$.

Diese Art von Experimenten liefert also sowohl Werte für die Leitfähigkeit als auch Informationen über die Dynamik der Polymermatrix.

3.2.2 Röntgenkleinwinkelstreuung

Die für die Röntgenstreuexperimente genutzte Apparatur wurde während einer Diplomarbeit [81] in Betrieb genommen. Da sich eine detaillierte Beschreibung der Komponenten dort findet, werden in diesem Abschnitt die wichtigsten Elemente der Anlage nur kurz beschrieben.

In Abb. 3.10 ist eine Foto der Apparatur gezeigt. Die Strahlungsquelle ist eine Drehanode der Firma Rigaku, die bei allen hier durchgeführten Messungen mit einer Leistung von 2,4 kW ($U = 40$ kV und $I = 60$ mA) betrieben wurde. Die von einer Glühwendel aus Wolfram, dem sog. Filament, emittierten Elektronen werden durch die Hochspannung auf eine rotierende Kupferscheibe (Anode) zu beschleunigt und treffen im Brennfleck auf deren Mantelfläche. Die an der Anode emittierte Röntgenstrahlung besteht aus den charakteristischen Kupferstrahlungen K_α und K_β , sowie einem breiten Bremsstrahlspektrum. Diese Strahlung tritt durch ein Berylliumfenster aus der Röntgenröhre aus und trifft auf eine Röntgenoptik der Firma Osmic (Modell: Confocal Max-Flux Optics). Zwei gekrümmte Vielschichtsysteme, die senkrecht zueinander stehen, sind so justiert, dass in deren einem Brennpunkt der Brennfleck auf der Kupferanode ist. Der jeweils andere Brennpunkt liegt in der Nähe der Probe.

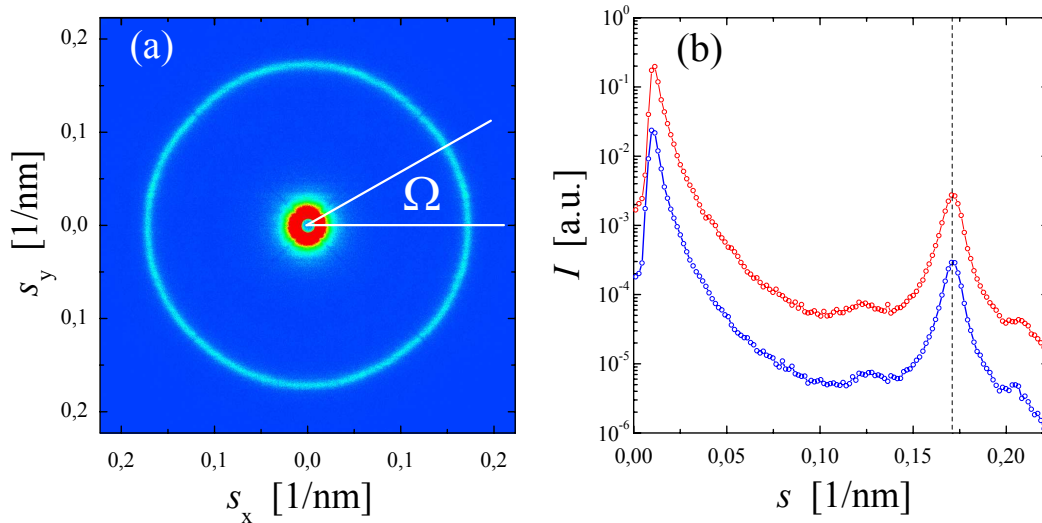


Abbildung 3.11: Silberbehenat: (a) zweidimensionales Streubild nach Kalibrierung mit Hilfe des Literaturwerts für die Reflexposition [82]; (b) über verschiedene Winkelbereiche (rote Kurve: $70^\circ \leq \Omega \leq 110^\circ$ und blaue Kurve: $160^\circ \leq \Omega \leq 200^\circ$) integrierte Intensität zeigen identische Reflexpositionen.

Die Optik liefert einen Punktfokus. Das Funktionsprinzip der Optik beruht auf dem Bragg-Gesetz. Die Dicken der einzelnen Schichten sind dabei an jedem Punkt so gewählt, dass das Bragg-Gesetz für eine bestimmte Wellenlänge, in unserem Fall immer die der K_α -Strahlung von $\lambda = 0,154 \text{ nm}$, erfüllt ist. Die Röntgenoptik erfüllt also zwei Aufgaben. Zum einen dient sie als Monochromator und zum anderen kollimiert sie die Strahlung. Der so erzeugte Strahl wird durch drei Lochblenden in einem evakuierten Flugrohr in die SAXS-Probenkammer (vgl. Abb. 3.10) geleitet und trifft dort auf die Probe. Der Strahldurchmesser beträgt dort $D_{\text{strahl}} \approx 300 - 500 \mu\text{m}$. Die Probe wurde bei allen Experimenten auf einem Goniometer der Firma Kohzu angebracht. Das Goniometer erlaubt es, die Probe im Raum zu drehen und so den Einfallswinkel α zwischen Substratnormale und Primärstrahl zu ändern (vgl. Abb. 2.12). Ein Flächendetektor der Firma Siemens (Modell: Hi-Star) mit 1024×1024 Kanälen registriert die gestreute Intensität. Der Abstand zwischen einer auf dem Goniometer angebrachten Probe und dem Detektor beträgt circa 145 cm. Der zugängliche Streuvektorbereich beträgt in dieser Anordnung $0,015 \text{ nm}^{-1} \lesssim s \lesssim 0,245 \text{ nm}^{-1}$. Die Strahlung verläuft von der ersten Lochblende bis zum Detektor im Vakuum. Die Messungen wurden bei einem Druck von $p \approx 10^{-1} \text{ mbar}$ durchgeführt. Die typische Messzeit pro Streubild betrug 15 min.

Das Streubild von Silberbehenat ermöglicht die Zuordnung von Kanälen zu Streuvektoren, da die Reflexpositionen dieser Substanz gut bekannt sind [82] und im Kleinwinkelbereich zumindest der d_{001} -Reflex zugänglich ist. Abbildung 3.11 (a) zeigt das zweidimensionale Streubild von Silberbehenat nach der Umrechnung der Kanäle in Streuvektoren. Für diese Kalibrierung wird aus dem ursprünglichen Streubild für die x- bzw. y-Richtung jeweils ein Skalierungsfaktor bestimmt. Dies geschieht, um mögliche Unterschiede in der Abmessung eines Kanals in x- bzw. y-Richtung zu beachten. Die Abmessung eines Kanals ist durch den Abstand zwischen den im Detektor horizontal bzw. vertikal gespannten Drähte gegeben, die für den Nachweis und die Ortsbestimmung benutzt werden (Details zur Funkti-

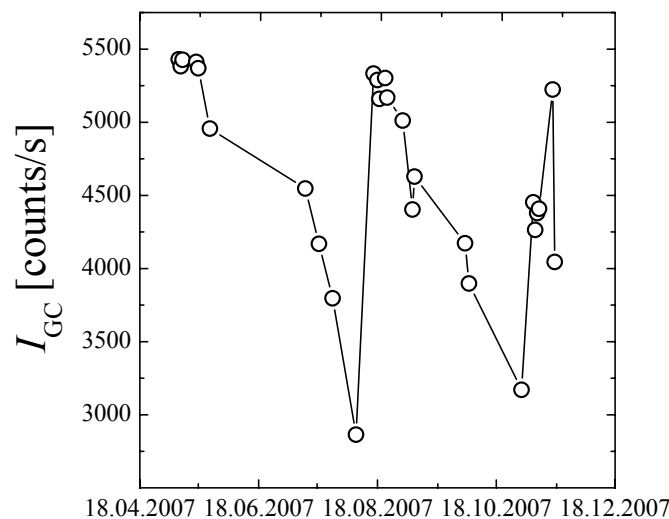


Abbildung 3.12: Die als Maß für die Primärstrahlintensität benutzte Intensität I_{GC} ändert sich mit der Zeit deutlich.

onsweise des Detektors findet man in [83]). Im hier gezeigten Fall unterschieden sich die Faktoren um ca. 3%. Der Radius des Scherrer-Rings betrug in x-Richtung $r_x = 376,6$ Pixel und $r_y = 364,6$ Pixel in y-Richtung. Die rote Kurve in Abb. 3.11 (b) zeigt die über den Winkelbereich $\Omega \in [70^\circ, 110^\circ]$ gemittelte Streuintensität und gibt somit hauptsächlich die Skalierung in y-Richtung wieder. Die blaue Kurve dagegen spiegelt die Skalierung in x-Richtung wider, da sie durch Mittelung über $160^\circ \leq \Omega \leq 200^\circ$ erhalten wurde. Zusätzlich wurde diese Kurve vertikal verschoben (Faktor 0,1). Die gute Übereinstimmung der Reflexmaxima beider Kurven mit der gestrichelten Linie, die dem Literaturwert des Streuvektors von $s = 1/d_{001} = 0,1713 \text{ nm}^{-1}$ entspricht [82], mit Hilfe dessen die Skalierungsfaktoren bestimmt wurden, zeigt, dass für den hier benutzten Detektor die Bestimmung von zwei Faktoren nötig ist. Würde man nämlich nur eine Faktor, z. B. denjenigen in y-Richtung benutzen, so wäre das Reflexmaximum der blaue Kurve in Abb. 3.11(b) um ca. 3% zu $s = 1,03 \times 0,1713 \text{ nm}^{-1} = 0,1764 \text{ nm}^{-1}$ verschoben. Solche Kalibriermessungen mit Silberbehenat wurden während dieser Arbeit des öfteren wiederholt.

Die von einer Probe gestreute Intensität ist proportional zur Intensität des Primärstrahls [vgl. Gl. (2.57)]. Um also Intensitäten von Messungen, die an Proben gleicher Geometrie durchgeführt wurden, vergleichen zu können, müssen mögliche Änderungen der Primärstrahlintensität zwischen den verschiedenen Experimenten berücksichtigt werden. Als Maß für die Primärstrahlintensität diente in dieser Arbeit die gesamte über den Detektor integrierte Streuintensität I_{GC} , die vom Detektor als „SaxsInt“ ausgegeben wird, einer Referenzprobe aus glasigem Kohlenstoff („glassy carbon“). Abbildung 3.12 zeigt den Verlauf dieser Intensität über einige Monate hinweg. Es ist zu erkennen, dass sich ihr Wert im Laufe der Zeit stark verändert, was die Notwendigkeit dieser Referenzmessung bekräftigt. Vermutlich ist ein Altern des Filaments für den Abfall verantwortlich, da das Auswechseln der Glühwendel, nachdem sie durchgebrannt war, und die Nachjustage der Optik zu einem sprunghaften Anstieg der Intensität führte. Während des in Abb. 3.12 dargestellten Zeitraums wurde das

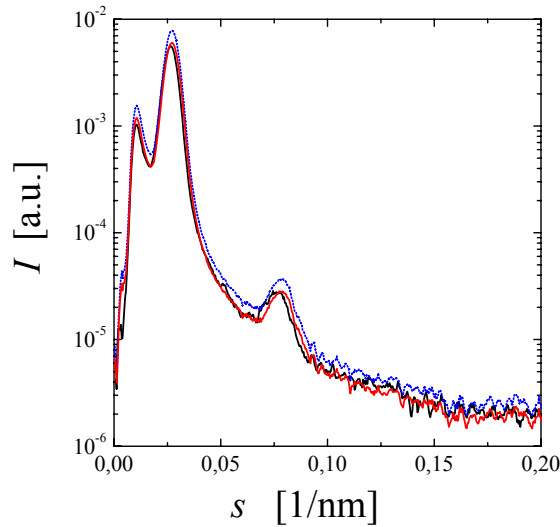


Abbildung 3.13: Die Intensitäten unterscheiden sich für verschiedene Einfallswinkel von $\alpha = 0^\circ$ (schwarze Kurve) und $\alpha = 40^\circ$ (blau gestrichelte Kurve) aufgrund der Änderung des vom Primärstrahl ausgeleuchteten Volumens. Berücksichtigt man diese Volumenänderung durch Multiplikation der Intensitäten der blauen Kurve mit dem Faktor $\cos \alpha$, so stimmt die resultierende Kurve (rot) gut mit derjenigen bei $\alpha = 0^\circ$ überein.

Filament zweimal ausgewechselt.

Die in folgenden Kapiteln auf zwei Arten dargestellte Streuintensität I wird aus den gemessenen Intensitäten I_r wie folgt gewonnen:

$$I(s, \Omega) = f(\alpha) \frac{1000}{I_{GC}} I_r(s, \Omega), \quad (3.4)$$

$$I(s) = f(\alpha) \frac{1000}{I_{GC}} \frac{1}{|\Omega_1 - \Omega_2|} \int_{\Omega_1}^{\Omega_2} I_r(s, \Omega') d\Omega'. \quad (3.5)$$

Durch die Division mit I_{GC} wird erreicht, dass die Intensitäten unabhängig von der Primärstrahlintensität sind. Der Faktor $f(\alpha)$ hängt vom Einfallswinkel α ab. Er berücksichtigt die Änderung des vom Primärstrahl ausgeleuchteten Volumens V_C bei einer Änderung des Einfallswinkels. Der Zusammenhang $V_C(\alpha) = (\cos \alpha)^{-1} \cdot V_C(\alpha = 0^\circ)$ beschreibt die Zunahme des untersuchten Volumens. Um also Intensitäten von Messungen, die bei unterschiedlichen Einfallswinkel durchgeführt wurden, vergleichen zu können, müssen diese noch mit dem Faktor $f(\alpha) = \cos \alpha$ multipliziert werden. Die Änderung in der Absorption aufgrund des verlängerten Wegs des Strahls durch die Probe wird dabei vernachlässigt. Die unterschiedlichen Intensitäten der schwarzen ($\alpha = 0^\circ$) und blau gestrichelten ($\alpha = 40^\circ$) Kurve in Abb. 3.13 verdeutlichen diesen Effekt. Diese Streukurven stammen von dem in dieser Arbeit untersuchten Diblock-Copolymer, wobei die zweidimensionalen Streubilder für alle Einfallswinkel α isotrope Bragg-Reflexe zeigten. Nach Multiplikation der Intensitätswerte der blauen Kurve mit dem Faktor $f = \cos 40^\circ$ stimmt der resultierende Intensitätsverlauf (rote Kurve) gut mit demjenigen beim Winkel $\alpha = 0^\circ$ (schwarze Kurve) überein.

Es sei darauf hingewiesen, dass alle Streuexperimente, die in den folgenden Kapiteln gezeigt werden, bei Raumtemperatur durchgeführt wurden.

Kapitel 4

Probenpräparation und Charakterisierung der dotierten Homopolymere

In diesem ersten Abschnitt werden die Gesichtspunkte erläutert, anhand derer die Probensysteme für die verschiedenen Experimente ausgewählt wurden.

Sowohl für die Entwicklung einer Methode zur Ionenmobilitätsbestimmung in Polymeren, als auch für die Untersuchungen zum Orientierungsverhalten eines Diblock-Copolymers (BCP), das Salz enthält, in elektrischen Feldern, ist es nötig, den jeweiligen Polymeren Salz beizumengen. Dies geschieht am Einfachsten dadurch, dass man das Polymer und das Salz separat im gleichen Lösungsmittel löst und die so erhaltenen Lösungen im gewünschten Verhältnis mischt. Es ist daher nötig, eine Stoffkombination aus Salz, Polymer und Lösungsmittel zu wählen, die ein solches Vorgehen erlaubt. Ziel des Dotierens des Block-Copolymers ist es, ein heterogen ionenleitendes System zu erhalten. Als Probensystem sollte daher ein Block-Copolymer ausgewählt werden, dessen Komponenten unterschiedliche ionenleitende Eigenschaften besitzen bzw. das Salz verschieden gut lösen. Als Kriterium für diese Eigenschaften dienten die Leitfähigkeiten der als Blöcke in Frage kommenden Homopolymere bei gleicher Salzkonzentration. Sind diese Leitfähigkeiten verschieden, so ist zu erwarten, dass das Block-Copolymer, dessen Komponenten eben diese Homopolymere sind, heterogen bezüglich der ionischen Leitfähigkeit ist.

Weiter war es wünschenswert, dass sich die für das Diblock-Copolymer in Frage kommende gut leitende Komponente auch für die Experimente zur getrennten Bestimmung von Ladungsträgerdichte η und Mobilität der Ionen μ eignet. Dies hätte den Vorteil, dass die für das Homopolymer ermittelten Größen η , μ und σ auch zur Interpretation von Experimenten am Diblock-Copolymer herangezogen werden können.

Diese Anforderungen erfüllt, wie in Abschnitt 4.2 durch Charakterisierung der mit Salz dotierten Homopolymere gezeigt wird, die Kombination aus:

- Poly(Styrol) (PS), Poly(Methylmethacrylat) (PMMA) und dem Diblock-Copolymer aus diesen Polymeren (PS-*b*-PMMA)
- dem Lithium Salz LiCF_3SO_3 (Lithiumtriflat)

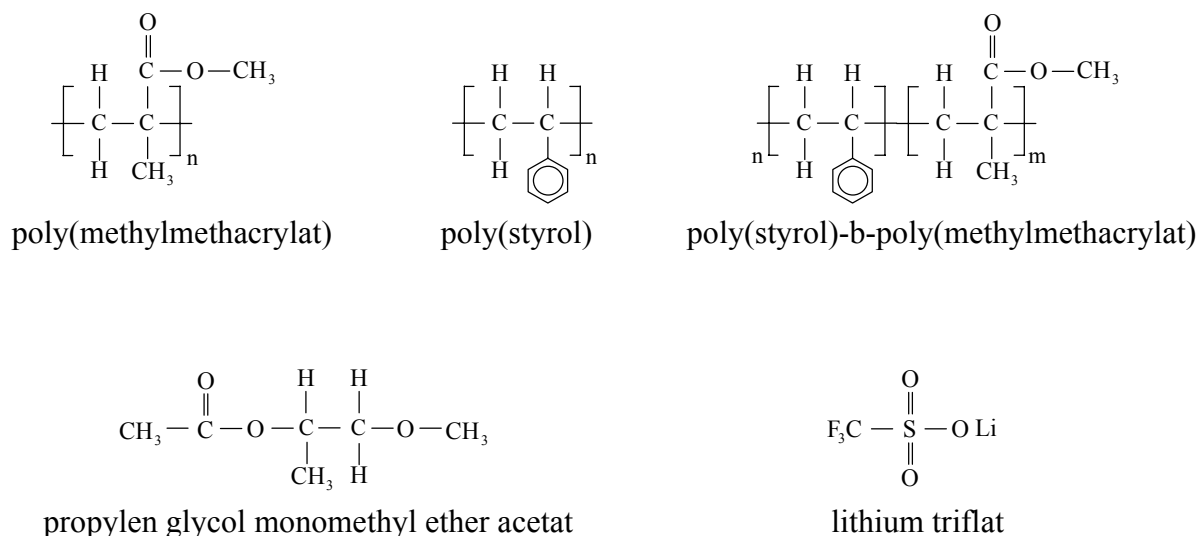


Abbildung 4.1: Strukturformeln der benutzten Substanzen

- und dem Lösungsmittel Propylen Glycol Monomethyl Ether Acetat (PGMEA).

Die Strukturformeln dieser Substanzen sind in Abb. 4.1 dargestellt. Poly(Methylmethacrylat) dotiert mit Lithiumtriflat erwies sich auch als gutes Modellsystem für die Experimente zur Mobilitätsbestimmung, obwohl dieses System im Bereich der Anwendungen eine eher untergeordnete Rolle spielt.

Bevor auf die Eigenschaften der jeweiligen dotierten und undotierten Homopolymere eingegangen wird, soll im folgenden Abschnitt 4.1 die Probenpräparation für die verschiedenen experimentellen Methoden erläutert werden.

4.1 Probenpräparation

Das in dieser Arbeit benutzte Poly(Styrol)-Homopolymer (PS-400-P) der Firma Buna AG besitzt ein Molekulargewicht von $M_w = 437 \text{ kg/mol}$ bei einer Polydispersität von $M_w/M_n = 2$ [84]. Desweiteren wurde ein Poly(Methylmethacrylat)-Homopolymer ($M_w = 101 \text{ kg/mol}$, $M_w/M_n = 2,1$) benutzt, das ebenso von der Firma Aldrich stammt, wie das Lithiumsalz LiCF_3SO_3 ($M_{\text{Salz}} = 156 \text{ g/mol}$) und das Lösungsmittel PGMEA. Das Diblock-Copolymer PS-*b*-PMMA von Polymer Standard Service (PSS) hatte ein Molekulargewicht von $M_w = 84,4 \text{ kg/mol}$ ($M_w/M_n = 1,1$) und war symmetrisch bezüglich des Massenanteils ($f_{\text{PS}} = 0,5$). Abbildung 4.2 zeigt das Streubild der Probe. Die Lage der Bragg-Reflexe bei ganzzahligen Vielfachen von s_{max} zeigt, dass dieses Diblock-Copolymer eine lamellare Mikrophasenstruktur ausbildet. Die Langperiode ergibt sich aus $L = 1/s_{\text{max}}$ zu $L = 40,0 \text{ nm}$. Desweiteren lässt sich daraus, dass nur Bragg-Reflexe ungerader Ordnung auftreten, schließen (vgl. Kap 2.2.2), dass die PS- und PMMA-Schichten ungefähr die gleiche Dicke $d_{\text{PS}} \approx d_{\text{PMMA}} \approx 20 \text{ nm}$ besitzen.

Zunächst wurden aus den Polymeren Lösungen mit einem Massenverhältnis Polymer zu PGMEA-Lösungsmittel von $m_{\text{Polymer}}/m_{\text{PGMEA}} = 0,1$ präpariert, wobei die Polymere nicht

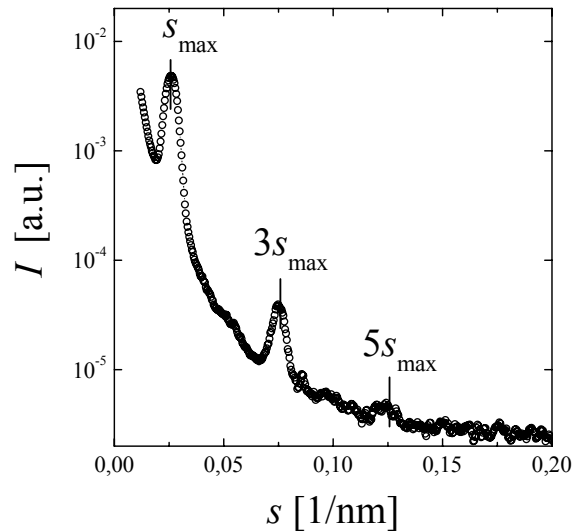


Abbildung 4.2: PS-*b*-PMMA: Das Kleinwinkelstreubild der Diblock-Copolymer Probe zeigt Bragg-Reflexe bei ungeraden Vielfachen des Maximums erster Ordnung, das bei $s_{\max} = 0,025 \text{ nm}^{-1}$ liegt. Dies zeigt eine lamellare Mikrophasenstruktur mit einer Periode von $L = s_{\max}^{-1} = 40,0 \text{ nm}$ an. Die Tatsache, dass die Reflexe gerader Ordnung stark unterdrückt sind, zeigt, dass die PS- und PMMA-Schichten eine ähnliche Dicke besitzen: $d_{\text{PS}} \approx d_{\text{PMMA}} \approx 20 \text{ nm}$.

vorbehandelt wurden. Diese Lösungen wurden auf den Rütteltisch gelegt bis sie klar wurden, was durchschnittlich zwei bis drei Tage dauerte.

Da das Lithiumsalz LiCF_3SO_3 sehr hygroskopisch ist, ist es nötig, es vor der Verwendung zu trocknen [85–87]. Dafür wurde es in einem Glasfläschchen mit bekannter Masse für 24 Stunden bei einer Temperatur von $T = 170^\circ \text{C}$ im Vakuum gelagert. Der Trockenschrank wurde vor dem Öffnen mit trockenem Stickstoff geflutet und das Fläschchen sofort geschlossen. Anschließend wurde das Glasfläschchen samt Salz gewogen und so die Masse des Salzes bestimmt. Hinzufügen einer abgewogenen Menge des Lösungsmittels PGMEA ergab Salz-Lösungsmittel-Lösungen mit definiertem Salzgehalt. Die so erhaltenen Salz-PGMEA-Lösungen und Polymer-PGMEA-Lösungen wurden im Verhältnis so gemischt, dass die gewünschte Salzkonzentration c_m erhalten wurde:

$$c_m = \frac{m_{\text{LiCF}_3\text{SO}_3}}{m_{\text{Polymer}}} \quad (4.1)$$

Die Salzkonzentration wurde im Bereich $c_m = 10^{-5} \dots 10^{-3}$ variiert. Dies entspricht für PMMA (Monomermolmasse $M_{\text{Mono}}^{\text{PMMA}} = 100 \text{ g/mol}$) einem Verhältnis von Ionenpaaren zu Monomeren, vgl. Gl. (1.2), von $c = 1 : 156000 \dots 1 : 1560$. Allgemein hängen die Größen c_m und c über

$$c = c_m \frac{M_{\text{Mono}}}{M_{\text{Salz}}} \quad (4.2)$$

zusammen. Die Monomermolmasse von PS von $M_{\text{Mono}}^{\text{PS}} = 109 \text{ g/mol}$ entspricht in etwa derjenigen von PMMA, d. h. auch das obige Verhältnis c ist bei übereinstimmenden c_m -Werten

sehr ähnlich. Für das hier benutzte PMMA mit einem Polymerisationsgrad von $n = 1010$, d. h. 1010 Monomeren pro Kette, wurde also zwischen einem Ionenpaar pro 156 Ketten ($c_m = 10^{-5}$) und zwei Ionenpaaren pro drei Ketten ($c_m = 10^{-3}$) hinzugefügt. In technisch relevanten Polymerelektrolyten werden typisch sehr viel größere Salzkonzentrationen mit einem Salz zu Monomer Verhältnis von $c \gtrsim 1 : 100$ [3] untersucht. In dieser Arbeit wurden solche relativ kleinen Salzkonzentrationen benutzt, da hohe Salzkonzentrationen in Polymerelektrolyten auf die in Kapitel 1.1 beschriebene Weise die grundlegenden Mechanismen des Ladungstransports verschleiern können.

Proben für Dielektrik und zeitabhängige Strommessungen

Die prinzipielle Geometrie war in allen Experimenten die eines dünnen Polymerfilms zwischen zwei vergoldeten Elektroden, die sich im Durchmesser unterschieden. Die einen Elektroden („obere“) hatten Durchmesser von circa zwei Zentimetern. Der Durchmesser wurde für jede Elektrode vor der Präparation gemessen. Der Durchmesser der zweiten Elektrode („untere“) war mit ungefähr vier Zentimetern deutlich größer. Die aktive Fläche des Polymerfilms ist also durch die kleinere, obere Elektrode bestimmt. Die Dicken beider Elektroden wurden mit Hilfe eines digitalen Messtasters der Firma Heidenhain (Modell Mt 25B) an mehreren Stellen gemessen und der Mittelwert gebildet. Die Dicken der Elektroden lagen im Bereich von ungefähr zwei Millimetern.

Die Präparation der Homopolymerproben erfolgte in mehreren Schritten:

1. Auf die obere, kleinere Elektrode wurde die Salz-Polymer-Lösungsmittel-Lösung getropft.
2. Nach 24 Stunden bei Raumtemperatur unter dem Abzug war ein Großteil des Lösungsmittels PGMEA verdampft und es wurde ein zweites Mal die Lösung aufgetropft.
3. Nach weiteren 24 Stunden wurde die Elektrode mit dem darauf präparierten Film einige Stunden im Vakuum bei einer Temperatur von $T = 70^\circ \text{C}$ gelagert, bevor die Temperatur auf $T = 170^\circ \text{C}$ erhöht wurde. Um das restliche Lösungsmittel und eventuell vorhandenes Wasser aus dem Polymerfilm zu entfernen, wurde die Probe für 72 Stunden bei dieser hohen Temperatur getrocknet.
4. Die Probe kühlte im Vakuum ab, bevor die obere Elektrode bei einer Temperatur von $T = 170^\circ \text{C}$ auf die untere gepresst wurde. Vier kleine Dreiecke einer $50 \mu\text{m}$ dicken Kaptonfolie dienten dabei als Abstandshalter.
5. Nach dem Pressvorgang wurde die Dicke der gesamten Probe, bestehend aus zwei Elektroden und dem Polymerfilm, mit dem Messtaster bestimmt. Die Filmdicke ergab sich dann aus der Differenz dieses Werts und der vor der Präparation bestimmten Dicken der beiden Elektroden.

Das Block-Copolymer PS-*b*-PMMA wurde ebenfalls dielektrisch untersucht, jedoch mit kleineren Polymerfilmdicken. Die Orientierungsexperimente wurden an PS-*b*-PMMA-Filmen mit einer Dicke von $25 \mu\text{m}$ durchgeführt. Um möglichst identische experimentelle Situationen zu schaffen, wurde auch für die Proben in den dielektrischen Untersuchungen diese

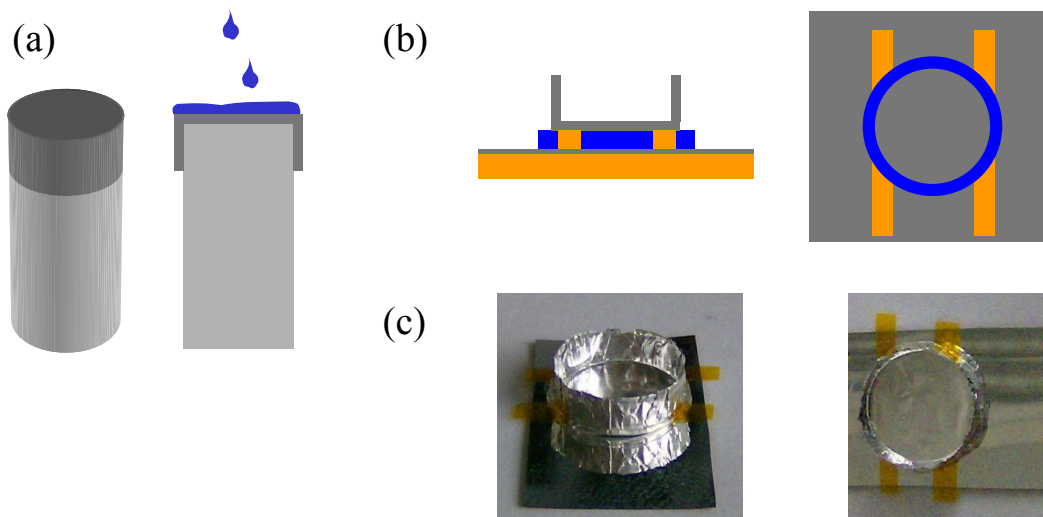


Abbildung 4.3: BCP-Proben für die Orientierungsexperimente: (a) Eine Aluminiumfolie (dunkelgrau) wurde über einen Aluminiumzylinder (hellgrau) gebogen und mit der Lösung (blau) betropft. (b) Schnitt und Draufsicht nach dem Pressen auf eine aluminisierte Kaptonfolie mit Kaptonstreifen als Abstandshalter. (c) Photos einer solchen Probe.

Dicke gewählt. Dafür wurde gleich wie oben beschrieben vorgegangen, die obere Elektrode jedoch nur einmal mit der Lösung betropft (Schritt 2. entfällt) und beim Pressen eine $25\ \mu\text{m}$ dicke Kaptonfolie als Abstandshalter benutzt. Die gepressten Block-Copolymerproben wurden vor der weiteren Verwendung noch für 15 Stunden bei $T = 200^\circ\text{C}$ in Stickstoffatmosphäre gelagert, um durch das Pressen entstandene Defekte in der Mikrophasenstruktur auszuheilen.

Es zeigte sich, dass das Hauptproblem bei der Präparation darin bestand, die gewünschte Planparallelität der Elektroden zu erzielen. Die Hauptgründe dafür sind zum einen die Elektroden selbst, die nicht einheitlich dick waren (Abweichungen im Bereich von wenigen Mikrometern) und zum anderen die Platten der Presse, die nicht exakt parallel waren. Die Werte der Filmdicken sind deshalb mit einer Unsicherheit von ca. 10%-15% behaftet.

Proben für Orientierungsexperimente

Da die Untersuchung der Orientierung der lamellaren Mikrophasenstruktur mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung geschehen sollte, musste das Substrat, auf dem die Block-Copolymerfilme präpariert wurden, dünn sein, um eine möglichst kleine Absorption von Röntgenstrahlung durch das Substrat zu gewährleisten. Zudem sollte das Substratmaterial keine Reflexstreuung im Kleinwinkelbereich besitzen. Um die BCP-Filme während den Orientierungsexperimenten einem elektrischen Wechselfeld aussetzen zu können, mussten die Substrate, zwischen denen sich der Polymerfilm befindet, elektrisch leitend sein. Im Gegensatz zu Experimenten mit elektrischen DC-Feldern [52, 88], bei denen sich der Polymerfilm zwischen zwei aluminisierten Kaptonfolien befand, wobei nur eine leitende Aluminiumschicht direkten Kontakt zum Polymerfilm hatte, sollten hier beide leitende Schichten Kontakt zum

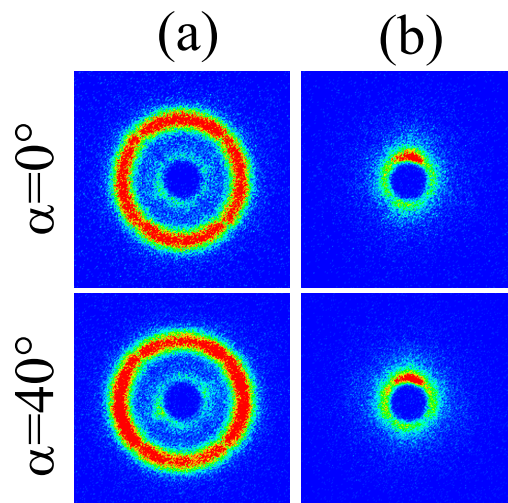


Abbildung 4.4: PS-*b*-PMMA: Kleinwinkelstreibilder für zwei verschiedene Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$ bzw. $\alpha = 40^\circ$ direkt vor (a) und nach dem Pressen (b).

BCP-Film haben. Lassen sich im Fall von DC-Feldern die sich zwischen den Aluminiumschichten befindlichen Kapton- und Polymerschichten als Hintereinanderschaltung zweier Kondensatoren beschreiben und der Spannungsabfall über die Kaptonschicht so einfach erfassen, so ist dies im Fall von AC-Feldern nicht mehr für alle Frequenzen einsichtig.

Als Substrat, auf das die Lösung aus PS-*b*-PMMA, LiCF₃SO₃ und PGMEA einmal getropft wurde, diente eine ca. 12 μm dicke Aluminiumfolie, die über einen zylindrischen Aluminiumstift gebogen wurde [vgl. Abb. 4.3 (a)]. Nach dem Trocknen bei Raumtemperatur und im Vakuum (vgl. vorne: Schritte 2 und 3) wurden diese Proben auf eine aluminisierte Kaptonfolie mit Streifen aus 25 μm dickem Kapton als Abstandshalter gepresst und anschließend für 15 Stunden bei $T = 200^\circ\text{C}$ in Stickstoffatmosphäre gelagert. Abbildung 4.3 (b) zeigt die gesamte Probe schematisch nach dem Pressvorgang und in (c) sind Photos einer solchen Probe gezeigt.

Abbildung 4.4 zeigt die Änderung der Orientierung der Mikrophasenstruktur durch das Pressen. Nach dem Eintrocknen und Tempern, also vor dem Pressen, weist das Streubild in Abb. 4.4 (a) für zwei verschiedene Einfallswinkel α eine isotrop verteilte Reflexintensität auf. Daraus lässt sich schließen, dass die Lamellenstapel innerhalb der Probe isotrop orientiert sind. Nach dem Pressen und Tempern zeigt das Streubild [Abb.4.4 (b)] für keinen der beiden Einfallswinkel Reflexstreuung, d. h. die Oberflächen der Lamellen schließen einen Winkel kleiner als $50^\circ (= 90^\circ - \alpha)$ mit der Substratoberfläche ein. Eine solche Änderung der Orientierung der Lamellen kann durch die während des Pressens auftretende Scherung verursacht werden [48, 55].

4.2 Charakterisierung der dotierten Homopolymere

Wie zu Beginn dieses Kapitels erläutert, dienen zunächst Experimente an mit Salz dotierten Homopolymeren dazu, geeignete Komponenten für die Diblock-Copolymerprobe zu finden. Ziel war es Homopolymere zu finden, in denen sich die ionische Leitfähigkeit bzw. die Löslichkeit des Salzes im Polymer stark unterscheiden. Zu Beginn dieses Abschnitts wird zunächst gezeigt, dass die Kombination aus Poly(Styrol) als schlechtem und Poly(Methylmethacrylat) als gutem Ionenleiter diese Eigenschaften besitzt. Diese Kombination besitzt den weiteren Vorteil, dass PMMA-Homopolymere in Polymerelektrolyten zum Einsatz kommen [27] und PS-*b*-PMMA-Copolymere bezüglich ihres Orientierungsverhaltens in elektrischen DC-Feldern intensiv untersucht wurden [39, 49, 50, 59–61], was die Einordnung der in dieser Arbeit gefundenen Ergebnisse erleichtert.

Im weiteren Verlauf des folgenden Abschnitts werden die Temperaturabhängigkeit der molekularen Dipolrelaxationen, die statischen Dielektrizitätskonstanten und die Leitfähigkeiten charakterisiert, sowie eventuelle Einflüsse der Ionen auf die ersten beiden Größen diskutiert. Der Vergleich dieser Ergebnisse mit Literaturdaten dient dazu, die Probenpräparation zu überprüfen. Da nach der thermischen Behandlung in den Filmen verbliebenes Lösungsmittel PGMEA die Relaxationsdynamik beeinflussen könnte, eignet sich eine Untersuchung der α -Relaxation, um solch einen Effekt auszuschließen. Der ermittelte Wert der statischen Dielektrizitätskonstante ε_s hängt direkt mit der auf die oben beschriebene Art gemessenen Filmdicke zusammen. Der Vergleich mit Literaturdaten ermöglicht deshalb auch hier, die Vorgehensweise zu überprüfen.

Leitfähigkeit von PS und PMMA

Abbildung 4.5 zeigt einen Vergleich der Frequenzabhängigkeit des (a) Imaginärteils ε'' und des (b) Realteils ε' der dielektrischen Funktion von PS (Quadrate) und PMMA (Kreise) bei $T = 165^\circ\text{C}$ und bei ähnlicher Salzkonzentration von $c_m = 1,0 \times 10^{-4}$ für PS bzw. $c_m = 1,2 \times 10^{-4}$ für PMMA. Bei kleinen Frequenzen lässt sich der Verlauf von $\varepsilon''(\omega)$ [Abb. 4.5 (a)] beider Polymere durch einen DC-Leitfähigkeitsbeitrag $\varepsilon'' = \sigma/(\varepsilon_0\omega^s)$ beschreiben. Er unterscheidet sich jedoch aufgrund der sich um mehr als zwei Größenordnungen unterscheidenden Leitfähigkeit von $\sigma_{\text{PS}} = 5,1 \times 10^{-12}\text{ S/m}$ bzw. $\sigma_{\text{PMMA}} = 2,55 \times 10^{-9}\text{ S/m}$ in seiner absoluten Lage deutlich. Für den Parameter s wurden aus der Kurvenanpassung für PMMA $s = 1,00$ und für PS der etwas kleinere Wert von $s = 0,96$ erhalten.

Die sehr viel größere Leitfähigkeit des PMMA-Homopolymers macht sich auch im Realteil ε' bei kleinen Frequenzen bemerkbar. So steigt im Bereich $\omega \lesssim 10^1\text{ rad/s}$ der gemessene Wert von ε' für PMMA deutlich an, während er für PS hier nahezu konstant bleibt. Dieser Anstieg für PMMA ist auf die Anhäufung von Ionen an den Grenzflächen zu den Metallelektroden zurückzuführen. Wie in Kapitel 2.1.2 ausgeführt, kann die Zeitkonstante eines solchen Prozesses mit $\tau = RC_{\text{ds}}$ abgeschätzt werden, wobei R der Widerstand der Probe und C_{ds} die Kapazität der Doppelschicht ist. Dieser Prozess wird auch als Elektrodenpolarisation bezeichnet [66]. In PS würde dieser Effekt aufgrund der geringeren Leitfähigkeit und dem dementsprechend größeren Widerstand erst bei sehr viel kleineren Frequenzen als den hier benutzten zu einem deutlichen Anstieg der Werte von ε' führen.

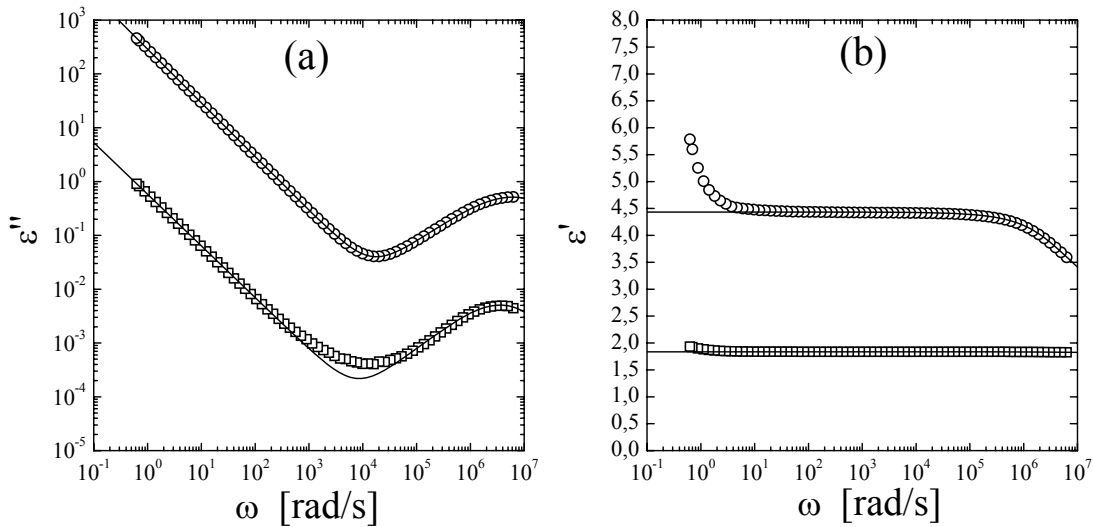


Abbildung 4.5: Imaginärteil (a) und Realteil (b) der komplexen dielektrischen Funktion von Poly(Styrol) (Quadrat, $c_m = 1,0 \times 10^{-4}$) und Poly(Methylmethacrylat) (Kreise, $c_m = 1,2 \times 10^{-4}$) bei $T = 165^\circ \text{C}$ und ähnlicher Salzkonzentration c_m . Schwarze Linien sind die Summe von je einer HN-Funktion und je einem Leitfähigkeitsbeitrag.

Bei hohen Frequenzen wird für beide Polymere in Abb. 4.5 (a) die Niederfrequenzflanke eines Relaxationsprozesses beobachtet. Der Verlauf von $\epsilon''(\omega)$ lässt sich in diesem Frequenzbereich für beide Polymere gut durch eine HN-Funktion beschreiben (vgl. Kap. 2.1.4: der Imaginärteil zeigt ein Maximum bei der Relaxationsfrequenz ω_m). Die Absolutwerte von ϵ'' unterscheiden sich um fast zwei Größenordnungen, da PS ein sehr viel kleineres permanentes Dipolmoment besitzt als PMMA. Im Realteil äußert sich dieser Unterschied darin, dass für PMMA ein Ansteigen des Werts von ϵ' bis zu dessen statischen Wert ϵ_s zu beobachten ist, während für PS der Wert von ϵ' nahezu konstant ist.

Während für PMMA die Summe aus einem Leitfähigkeitsbeitrag und einer HN-Funktion (vgl. schwarze Linien in Abb. 4.5) sowohl den Imaginär- als auch den Realteil, bis auf Beiträge durch die Elektrodenpolarisation, sehr gut beschreibt, sind für PS im Frequenzbereich $\omega \approx 10^3 \dots 10^5$ rad/s in Abb. 4.5 (a) Abweichungen von der Summe zu erkennen.

Ein prinzipiell möglicher Grund hierfür könnte eine Normalmode sein. Bei Frequenzen unterhalb der für die α -Relaxation charakteristischen Frequenz wird bei Polymeren, die eine Dipolkomponente entlang der Kette besitzen [z. B. Poly(Isopren)] ein Relaxationsprozess, die sog. Normalmode, beobachtet [22]. Die Relaxation dieser Komponente ist eine Relaxation der Gesamtkette, der in dynamisch-mechanischen Experimenten das Fließen entspricht. Der Fließübergang für eine PS-Probe etwas kleineren Molekulargewichts bei $T = 160^\circ \text{C}$ liegt jedoch bei einer Frequenz von $\omega \approx 10^{-1}$ rad/s [89], d. h. einige Größenordnungen unterhalb von den Frequenzen, bei denen hier eine Abweichung beobachtet wird. Dieser zusätzlich Relaxationsprozess scheidet daher als Grund aus. Eine andere mögliche Erklärung liefert die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit. Diese trägt zum dielektrischen Verlust ϵ'' nur gemäß $\epsilon'' = \sigma / (\epsilon_0 \omega)$ bei, wenn sie frequenzunabhängig ist. Die Leitfähigkeit nimmt ausgehend von ihrem DC-Wert ab einer charakteristischen Frequenz ω , die material- und

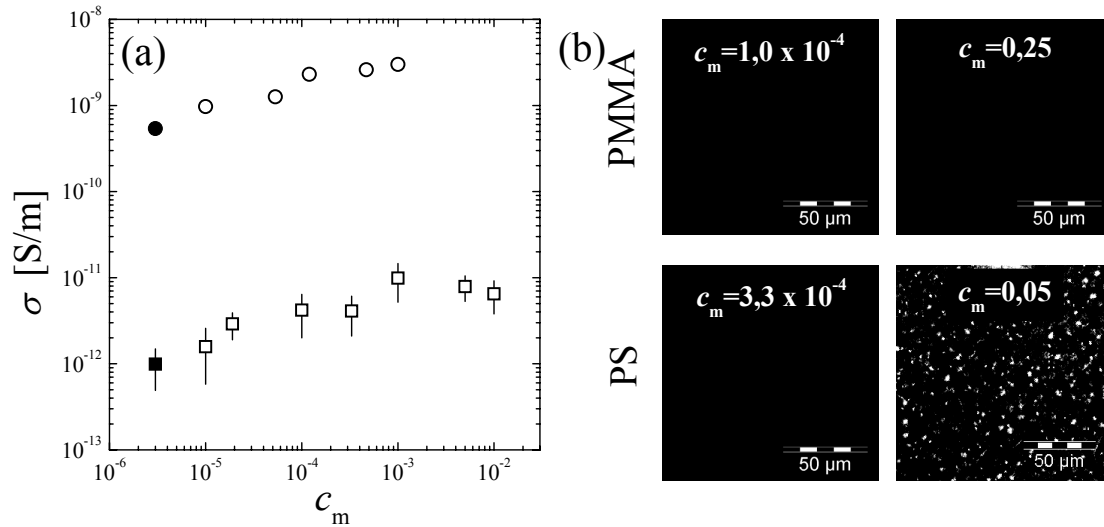


Abbildung 4.6: (a) Leitfähigkeit von PS (Quadrate) und PMMA (Kreise) in Abhängigkeit der Salzkonzentration c_m (offene Symbole) und ohne Salzzugabe (gefüllte Symbole) bei $T = 165^\circ \text{C}$. (b) Optische Mikroskopaufnahmen mit gekreuzten Polarisatoren von PS und PMMA bei verschiedenen Salzkonzentrationen. Die eingezeichnete Skala entspricht in allen vier Fällen $50 \mu\text{m}$.

temperaturabhängig ist, mit ansteigendem Wert von ω zu [17, 64, 90, 91] und wird schließlich proportional zu ω . Im Verlauf von $\varepsilon''(\omega)$ würde sich dies so auswirken, dass ε'' zunächst mit $1/\omega$ abfällt, dann weniger stark und schließlich konstant wird. Die gemessenen Werte $\varepsilon''(\omega)$ nehmen mit zunehmender Frequenz tatsächlich weniger stark ab, als anhand eines reinen DC-Leitfähigkeitsbeitrags erwartet würde. Dies wäre auch eine Erklärung für den etwas von eins abweichenden Wert von $s = 0,96$ für PS. Doch scheint es etwas verwunderlich, dass dieser Effekt bei Frequenzen auftreten soll, die deutlich kleiner sind, als diejenige des Hauptrelaxationsprozesses der Matrix. Die Ursache der Abweichung ist an dieser Stelle nicht vollständig zu klären. Es bleibt jedoch festzuhalten, dass sich aus den dielektrischen Spektren auch für Poly(Styrol) Leitfähigkeitswerte σ ermitteln lassen.

Abbildung 4.6 (a) fasst die Ergebnisse solcher Leitfähigkeitsbestimmungen für verschiedene Salzkonzentrationen bei $T = 165^\circ \text{C}$ zusammen. Die gezeigten Werte sind für PMMA (Kreise) Mittelwerte über viele Messungen. Die Fehler der Mittelwerte sind in dieser Darstellung kleiner oder gleich der Symbolgröße. Die ermittelten Werte für PS (Quadrate) weisen eine deutlich größere relative Unsicherheit auf. Der Grund hierfür ist, dass für PS sehr viel weniger Messungen durchgeführt wurden und für $c_m > 3,3 \times 10^{-4}$ jeweils nur eine Probe gemessen wurde. Die Leitfähigkeit der beiden Polymere unterscheidet sich schon ohne Salzzugabe [ausgefüllte Symbole in Abb. 4.6 (a)] stark. Die Leitfähigkeit nimmt bei Zugabe der gleichen Anzahl an Ionenpaaren bei $c_m = 1,0 \times 10^{-5}$ im Fall von PMMA um ca. $\Delta\sigma \approx 10^{-9} \text{ S/m}$ zu, während sie sich im Fall von PS nur um $\Delta\sigma \approx 10^{-12} \text{ S/m}$ ändert. Die verschiedenen Absolutwerte der Leitfähigkeiten ohne Salzzugabe könnten die gleiche physikalische Ursache haben, wie die stark unterschiedliche Zunahme der Leitfähigkeit. Ein möglicher Grund wird im Folgenden erläutert.

Die Leitfähigkeit ist außer durch die Mobilität der Ladungsträger und deren Ladung durch

die Anzahl der freien und mobilen Ionen gegeben. Diese freien Ionen entstehen durch Dissoziation von im Polymer gelösten Salzmolekülen. Abbildung 4.6 (b) zeigt optische Mikroskopaufnahmen von PS und PMMA bei verschiedenen Salzkonzentrationen mit gekreuzten Polarisatoren. Durch diese Polarisatoranordnung werden nur doppelbrechende Objekte wie z. B. Kristalle abgebildet. Die Aufnahmen bei Werten von $c_m \approx 10^{-4}$ zeigen für beide Polymere keine doppelbrechenden Objekte. Beide Polymere lösen also bis zu dieser Salzkonzentration zumindest einen Großteil des beigemengten Salzes. Während dies für PMMA auch noch bei höherem Salzgehalt ($c_m = 0,25$) gilt, sind für PS bei einer Salzkonzentration von $c_m = 0,05$ in Abb. 4.6 (b) schon viele kleine Kristalle zu sehen. Solche doppelbrechenden Objekte treten vereinzelt ab einer Konzentration von $c_m \approx 10^{-3}$ auf. Die Löslichkeit des Salzes ist also in Poly(Styrol) deutlich kleiner als in Poly(Methylmethacrylat). Es ist deshalb auch zu vermuten, dass sich der Dissoziationsgrad deutlich unterscheidet. Da ein solches Verhalten vermutlich nicht nur für das beigemengte Salz, sondern auch für Ionen, die ohne Salzzugabe in der Probe vorhanden sind, gilt, könnten auch die sich deutlich unterscheidenden Leitfähigkeitswerte von PS und PMMA bei $c_m = 0$ die verschiedenen Lösungseigenschaften widerspiegeln.

Auf die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit von PMMA wird in Kap. 5 noch näher eingegangen. Es zeigt sich dort, dass der Anteil von Salzmolekülen, die freie und mobile Ionen liefern, für größere Werte von c_m stark abnimmt. In Abb. 4.6 (a) drückt sich dies in einer relativ schwachen Abhängigkeit der Leitfähigkeit von der Salzkonzentration aus.

Aufgrund der bisherigen Ergebnisse lässt sich zum einen sagen, dass ein Block-Copolymer aus den Komponenten Poly(Styrol) und Poly(Methylmethacrylat) im mikrophasenseparierten Zustand wahrscheinlich heterogen bezüglich Ionenleitung und -löslichkeit ist und zum anderen zeigte sich, dass PMMA aufgrund der relativ hohen Löslichkeit des Salzes in diesem Polymer sich gut für die Experimente zur Mobilitätsbestimmung eignen sollte.

Poly(Styrol): Temperaturabhängige Eigenschaften

Abbildung 4.7 zeigt die Temperaturabhängigkeit der statischen Dielektrizitätskonstante ε_s , die aus den konstanten Werten $\varepsilon'(\omega)$ [vgl. Quadrate in Abb. 4.5 (b)] bestimmt wurden, als Funktion der Temperatur. Die einzelnen Punkte sind dabei Mittelwerte über verschieden viele Messungen mit verschiedenen Salzkonzentrationen $c_m \leq 3,3 \times 10^{-4}$. Es wurden nur Messungen mit diesen Salzkonzentrationen benutzt, um eine Beeinflussung der Werte von ε_s durch Salzkristalle, die für größere Werte von c_m im optischen Mikroskop zu sehen waren, auszuschließen.

Wie aus Abb. 4.5 (b) ersichtlich, ändert sich der Wert des Realteils der dielektrischen Funktion mit der Frequenz ω praktisch nicht. Der Grund hierfür ist das oben erwähnte kleine permanente Dipolmoment von Poly(Styrol). Der Wert der Dielektrizitätskonstanten bei $T = 150,7^\circ \text{C}$ wird in [92] mit $\varepsilon'(f = 1 \text{ kHz}) = 2,46$ angegeben. Der in dieser Arbeit bei $T = 155^\circ \text{C}$ ermittelte Wert in Abb. 4.7 stimmt im Rahmen seines Fehlers gut mit dem oben zitierten Literaturwert überein. Die Werte von ε_s scheinen eine schwache Temperaturabhängigkeit zu besitzen und mit steigender Temperatur abzunehmen. Aufgrund der erhöhten thermischen Energie bei höheren Temperaturen erwartet man näherungsweise ein Verhalten

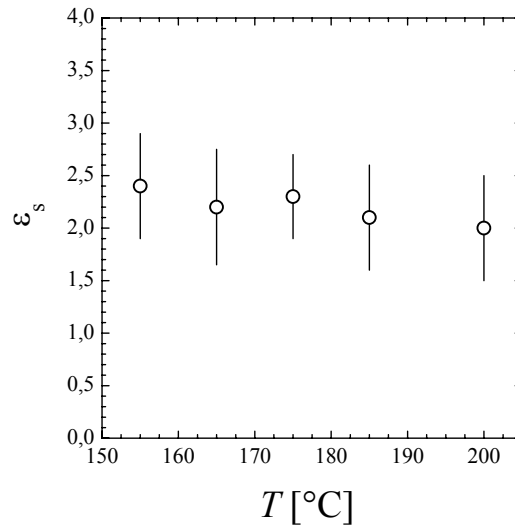


Abbildung 4.7: PS: Statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s bei verschiedenen Temperaturen.

$\epsilon' \sim T^{-1}$ ($[T] = \text{K}$). Im betrachteten Temperaturbereich von $T = 155^\circ \text{C}$ bis $T = 200^\circ \text{C}$ sollte der Wert von ϵ_s aufgrund dieser Abhängigkeit um ca. 10% abnehmen, was gut mit der Beobachtung übereinstimmt.

Aus den Imaginärteilen ϵ'' lässt sich die Relaxationsfrequenz ω_m , die dem Maximum von $\epsilon''(\omega)$ [vgl. Quadrate in Abb. 4.5 (a)] entspricht, bestimmen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Frequenz des α -Prozesses ist in Abb. 4.8 (a) für verschiedene Salzkonzentrationen in einem Arrhenius-Diagramm aufgetragen. Der Verlauf zeigt das erwartete VFT-Verhalten (rote Linie) [vgl. Gl. (2.50): $\log \omega_{m,\alpha} = \log \omega_0 - B/(T - T_V)$]. Die zusätzlich in Abb. 4.8 (a) dargestellten Literaturdaten [93, 94] (blaue Symbole) weisen für den α -Relaxationsprozess einen übereinstimmenden Verlauf auf. Zur Bestimmung der Parameter $\log \omega_0 = 11,0 \pm 0,2$, $B = (431 \pm 25) \text{K}$ und $T_V = (341 \pm 2) \text{K}$ wurden die Literaturdaten in Abb. 4.8 (a) außer Acht gelassen. Die für die Dynamik der PS-Matrix charakteristische Frequenz ω_m der α -Relaxation zeigt im hier untersuchten Bereich keine Abhängigkeit vom Salzgehalt. Die Zugabe des Salzes beeinflusst die Segmentbewegung der Matrix also nicht. Die kalorimetrisch bestimmte Glasübergangstemperatur dieses Poly(Styrol)s von $T_g = (92 \pm 1)^\circ \text{C}$ [84] und die hier bestimmte Vogeltemperatur von $T_V = 68^\circ \text{C}$ unterscheiden sich um 24 K.

Zusätzlich zum dynamischen Glasübergang (α -Prozess) zeigen die in Abb. 4.8 (a) eingetragenen NMR-Daten (offene blaue Kreise) aus [94] noch einen β -Prozess, der in dynamisch-mechanischen Messungen ebenfalls auftritt [93], in dielektrischen Experimenten bisher jedoch nicht nachgewiesen wurde. Abbildung 4.8 (b) zeigt den Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit (schwarze Symbole) mit derjenigen der α -Relaxationsfrequenz aus den eigenen dielektrischen Messungen (rote Symbole) und den beiden Relaxationsprozessen aus den NMR-Experimenten [94]. Die Leitfähigkeitswerte für die verschiedenen Salzkonzentrationen wurden durch ihren jeweiligen Wert bei $T = 165^\circ \text{C}$ dividiert. Die Salzkonzentration hat keinen merklichen Einfluss auf die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit. Der lineare Verlauf der Leitfähigkeit im untersuchten Temperaturbereich deutet auf eine Arrhenius-Abhängigkeit $\sigma(T) \sim \exp[-E_a/(k_B T)]$ hin. Zudem scheinen die Leitfähigkeit

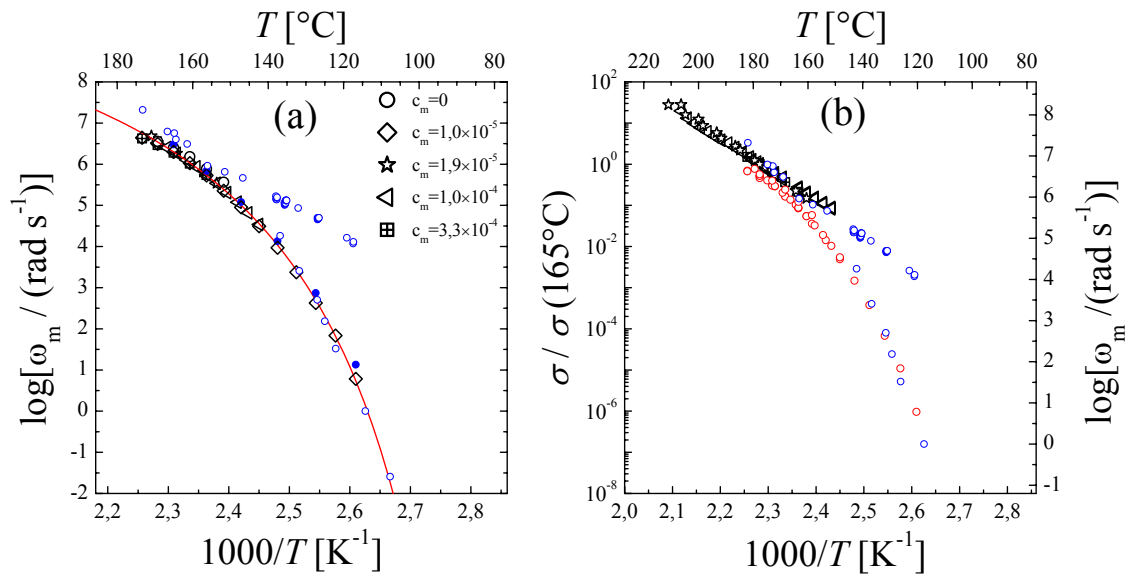


Abbildung 4.8: PS: (a) Die Temperaturabhängigkeit der α -Relaxation bei verschiedenen Salzkonzentrationen (schwarze Symbole) zeigt ein VFT-Verhalten (rote Linie). Zum Vergleich sind dielektrische Daten aus [93] (blau gefüllt) und NMR-Daten aus [94] (offene blaue Kreise) eingetragen. (b) Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit [schwarz, Symbole entsprechen Salzkonzentrationen in (a)] und der molekularen Relaxation aus dielektrischen Messungen [rote Kreise entsprechen allen schwarzen Symbolen aus (a)], sowie den NMR-Ergebnissen.

und der in den NMR-Experimenten gefundene β -Prozess eine ähnliche Aktivierungsenergie E_a [Steigung der Verläufe in Abb. 4.8 (b)] zu besitzen. Aufgrund des eingeschränkten Temperaturbereichs, in dem die Leitfähigkeit hier zugänglich war, sind jedoch eindeutigere Aussagen nicht möglich. Dazu wären Messungen bei tieferen Temperaturen nötig, bei denen der DC-Leitfähigkeitsbeitrag in der Funktion $\varepsilon''(\omega)$ bei sehr viel kleineren Frequenzen ω als den hier benutzten auftreten würde.

Poly(Methylmethacrylat): Temperaturabhängige Eigenschaften

Poly(Styrol) besitzt, wie oben gesagt, nur einen dielektrisch beobachtbaren Relaxationsprozess. Poly(Methylmethacrylat) zeigt zwar bei hohen Temperaturen ebenfalls nur einen Relaxationsprozess (α -Prozess), jedoch tritt bei tieferen Temperaturen zusätzlich zum dynamischen Glasübergang (α -Relaxation) noch eine Sekundärrelaxation (β -Prozess) auf.

In Abb. 4.9 (a) und (b) sind Imaginär- und Realteil der dielektrischen Funktion zweier Proben bei zwei verschiedenen Temperaturen $T = 145^{\circ}\text{C}$ (Kreise) und $T = 120^{\circ}\text{C}$ (Quadrate) gezeigt. Zur Beschreibung des Kurvenverlaufs $\varepsilon''(\omega)$ in Abb. 4.9 (a) ist bei der niedrigeren Temperatur die Summe (dicke rote Linie) aus den Imaginärteilen zweier HN-Funktionen, vgl. Gl. (2.48), (α : rot gepunktet und β : dünne rote Linie) und eines Leitfähigkeitsbeitrags (rot gestrichelt) nötig, während bei $T = 145^{\circ}\text{C}$ eine HN-Funktion zusätzlich zu einem Leitfähigkeitsbeitrag ausreicht. Die Relaxationskurven bei $T = 120^{\circ}\text{C}$ weisen eine größere Brei-

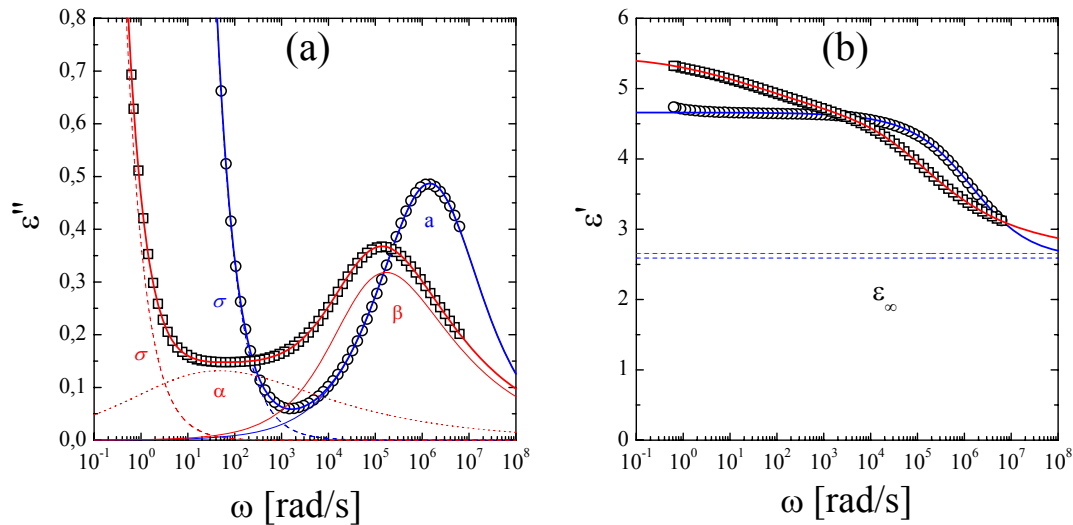


Abbildung 4.9: PMMA: (a) Imaginärteil der komplexen dielektrischen Funktion zweier Proben bei Temperaturen von $T = 120^\circ\text{C}$ (Quadrate) und $T = 145^\circ\text{C}$ (Kreise). Für die höhere Temperatur beschreibt die Summe (dicke blaue Linie) aus dem Imaginärteil einer HN-Funktion (dünne blaue Linie) und eines Leitfähigkeitsbeitrags (gestrichelte blaue Linie) die gesamte Kurve $\varepsilon''(\omega)$. Bei $T = 120^\circ\text{C}$ sind zwei HN-Funktionen (dünne rote Linie: β -Prozess, gepunktete rote Linie: α -Prozess) zusammen mit einem Leitfähigkeitsbeitrag (rot gestrichelt) nötig, um die gesamte Kurve zu beschreiben. (b) Der Realteil $\varepsilon'(\omega)$ wird für beide Temperaturen durch den Realteil der HN-Funktion, bzw. deren Summe, bei übereinstimmendem Wert von ε_∞ (gestrichelt) gut beschrieben.

te auf als der Verlauf von $\varepsilon''(\omega)$ bei der höheren Temperatur. Ein solches Verhalten wird auch für andere Polymere beobachtet [76]. Desweiteren fällt der deutliche Intensitätsunterschied zwischen α - und β -Relaxation auf. Die Bewegung der Polymerkette, die der β -Relaxation zugrunde liegt, wurde mit Hilfe von NMR-Experimenten untersucht [95] und mit einer Rotation der $-\text{COOCH}_3$ -Gruppe identifiziert. Das permanente Dipolmoment von PMMA ist ebenfalls in dieser Gruppe lokalisiert. Da durch die Seitengruppenrotation der Dipol schon zu einem großen Teil relaxieren kann, ist der Unterschied in der Relaxationsstärke plausibel. Die Realteile dieser Messungen werden, wie Abb. 4.9 (b) zeigt, ebenfalls gut durch die Summe der Realteile der HN-Funktionen aus Abb. 4.9 (a) beschrieben, wobei sich aus der Kurvenanpassung für beide Temperaturen ein gut übereinstimmender Wert von $\varepsilon_\infty = 2,6 \pm 0,1$ bzw. $2,7 \pm 0,1$ [gestrichelte Linien in Abb. 4.9 (b)] ergibt. Die Werte von $\varepsilon''(\omega_m)$ des stärksten Relaxationsprozesses (β bzw. a) schwanken in der Literatur bei $T \approx 137^\circ\text{C}$ zwischen $\varepsilon''(\omega_m) = 0,58$ [96] und $\varepsilon''(\omega_m) = 0,13$ [97]. Die hier ermittelten Werte liegen zwischen diesen Literaturwerten. Für die Dielektrizitätskonstante wird bei $T = 25^\circ\text{C}$ im Frequenzbereich 1 MHz bis 138 GHz ein konstanter Wert von $\varepsilon = 2,6$ gefunden [98–100]. Diese Frequenzen liegen bei dieser Temperatur oberhalb der charakteristischen Frequenz der β -Relaxation. Der dem entsprechende Wert in Abb. 4.9 (b) ist ε_∞ und dieser stimmt gut mit den obigen Literaturdaten überein. Die Bestimmung des Werts von ε_∞ ist mit dem hier benutzten Frequenzbereich bei Temperaturen $T > 145^\circ\text{C}$ nicht mehr sinnvoll, da die Hochfrequenzflanke des Relaxationsprozesses nicht mehr im Messbereich liegt und somit deren Verlauf nicht genau beschrieben werden kann (vgl. Abb. 4.5).

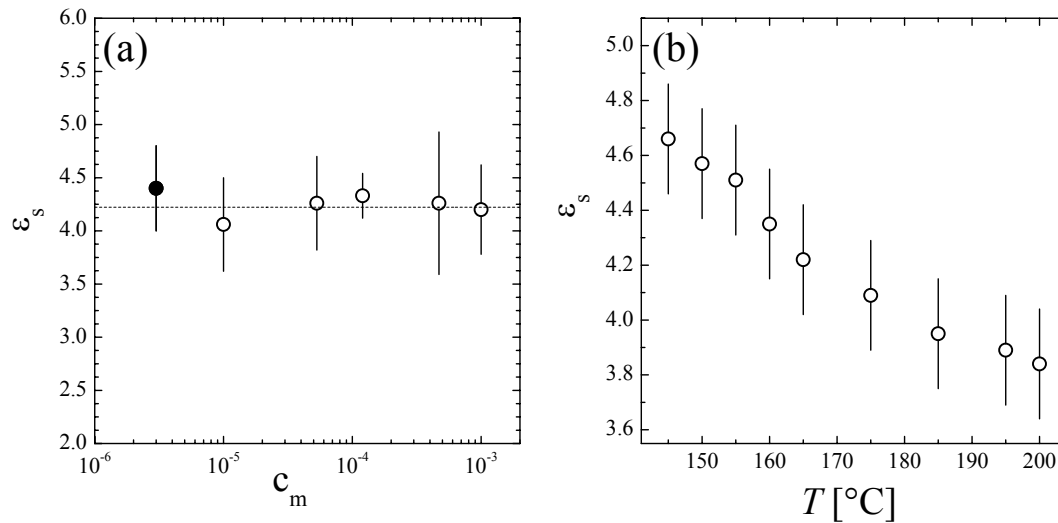


Abbildung 4.10: PMMA: (a) Die statische Dielektrizitätskonstante ϵ_s als Funktion der Salzkonzentration (offene Kreise) und ohne Salzzugabe (gefüllter Kreis) bei $T = 165^\circ\text{C}$. Die gestrichelte Linie gibt den Mittelwert an. (b) Temperaturabhängigkeit des mittleren Werts von ϵ_s . Die angegebenen Fehler sind jeweils die Fehler der Mittelwerte.

Die in Abb. 4.10 (a) in Abhängigkeit von der Salzkonzentration c_m aufgetragenen statischen Dielektrizitätskonstanten ϵ_s bei $T = 165^\circ\text{C}$ sind jeweils Mittelwerte über mehrere Messungen. Die angegebenen Fehler sind Fehler der Mittelwerte. Die Werte ϵ_s wurden aus den Plateauwerten des Realteils der dielektrischen Funktion ermittelt, d. h. aus den Werten von $\epsilon'(\omega)$ bei Frequenzen ω , bei denen die Elektrodenpolarisation noch keinen Einfluss auf die Werte von $\epsilon'(\omega)$ hatte, die langsamste Relaxation aber schon vorüber war. Die zu der Probe bei $T = 145^\circ\text{C}$ in Abb. 4.9 gehörende Kurve bei $T = 165^\circ\text{C}$ ist diejenige aus Abb. 4.5. Der Wert von $\epsilon_s = 4,4$ dort stimmt bis auf 5% mit dem bei dieser Temperatur im Mittel gemessenen $\epsilon_s = 4,2$ (gestrichelte Linie) in Abb. 4.10 (a) überein. Die ermittelten Werte der statischen Dielektrizitätskonstante sind im Rahmen ihrer Fehler unabhängig von der hinzugefügten Salzmenge und stimmen mit dem Wert überein, der für das undotierte PMMA erhalten wird [gefülltes Symbol in Abb. 4.10 (a)]. Abbildung 4.10 (b) fasst die auf diese Weise bei verschiedenen Temperaturen ermittelten mittleren Werte von ϵ_s zusammen.

In Abb. 4.11 (a) sind Relaxationsfrequenzen ω_m der verschiedenen Prozesse (α , β) in einer Arrhenius-Auftragung als Funktion der inversen Temperatur für verschiedene Salzkonzentrationen dargestellt. Die Daten zeigen deutlich, dass keiner der verschiedenen Relaxationsprozesse durch das beigemengte Salz beeinflusst wird. Der α -Prozess zeigt ein VFT-Verhalten (rote durchgezogene Linie), wobei wie im Fall von PS die Literaturdaten (blaue Kreise) aus [76] beim Bestimmen der Parameter $\log \omega_0 = 9,5 \pm 0,2$, $B = (243 \pm 86)\text{K}$ und $T_V = (360 \pm 6)\text{K}$ nicht berücksichtigt wurden. Die Relaxationszeit der α -Relaxation liegt bei der kalorimetrisch bestimmten Glasübergangstemperatur $T_g = 110^\circ\text{C}$ [101] im erwarteten Bereich von $\tau_m = \omega_m^{-1} \approx 100\text{s}$ [66]. Die Unabhängigkeit der α -Spur von der Menge des hinzugefügten Salzes zeigt, dass das Salz weder als Weichmacher wirkt, noch erzeugen die Ionen genügend viele temporäre physikalische Vernetzungspunkte zwischen den Ket-

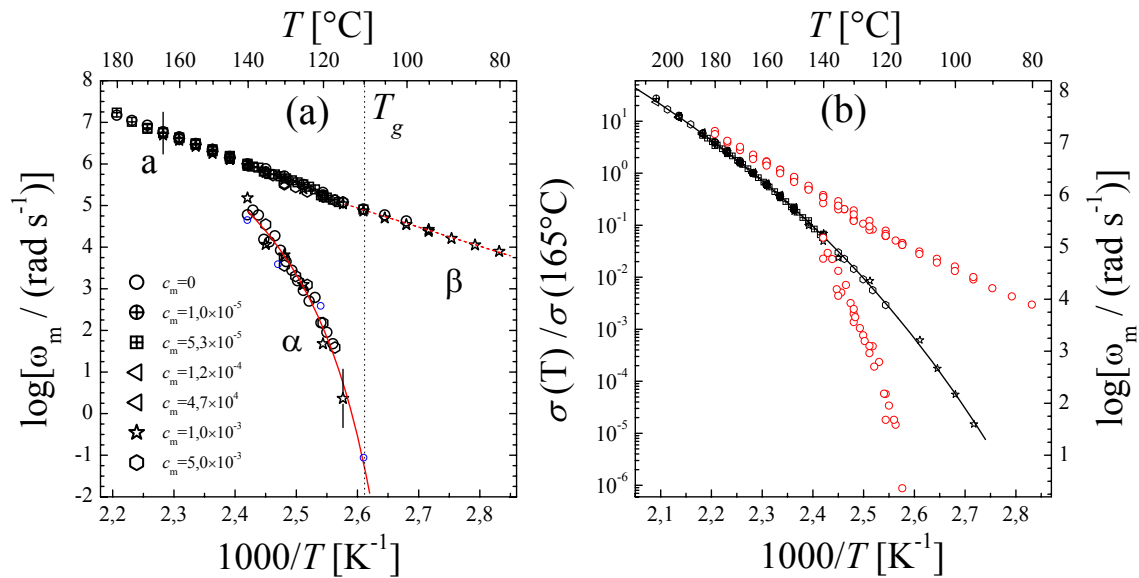


Abbildung 4.11: PMMA: (a) Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen in einer Arrhenius-Auftragung bei verschiedenen Salzkonzentrationen (schwarze Symbole). Der α -Prozess wird durch eine VFT-Funktion (rote Linie) beschrieben, während der β -Prozess eine Arrhenius-Abhängigkeit (gestrichelte rote Linie) zeigt. Zum Vergleich sind Daten aus [76] (blaue Kreise) eingetragen. (b) Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit [schwarz, Symbole entsprechen Salzkonzentrationen in (a)] und der molekularen Relaxation [rote Kreise, Daten aus (a)]. Die Funktion $\sigma(T)/\sigma(165^{\circ}\text{C})$ zeigt VFT-Verhalten (schwarze Linie).

ten, um die Dynamik zu verlangsamen. Beide Effekte sind für dieses Polymer möglich [27], führen aber zu einer Veränderung der Glasübergangstemperatur und dementsprechend auch zwingend zu einer Änderung der α -Spur, die hier nicht beobachtet wird. Die Sekundärrelaxation, der β -Prozess, zeigt eine Arrhenius-Temperaturabhängigkeit [rote gestrichelte Linie in Abb.4.11 (a)] mit einer Aktivierungsenergie von $E_a = (77 \pm 2)$ kJ/mol. Dieser Wert stimmt gut mit den Werten $E_a = (74 \pm 5)$ kJ/mol aus [76] bzw. $E_a = 79,4$ kJ/mol aus [97] überein.

Die Temperaturabhängigkeit der normierten Leitfähigkeit (schwarze Symbole) in Abb. 4.11 (b) ist, wie schon diejenige der Relaxationsfrequenzen, unabhängig von der Salzkonzentration. Sie lässt sich mit Hilfe der VFT-Gleichung, mit den Parametern $\log \omega_0 = 7,7 \pm 0,1$, $B = (1399 \pm 34)$ K und $T_V = (255 \pm 2)$ K beschreiben. Der Wert von $\log \omega_0 = 7,7$ besitzt keine physikalische Bedeutung, da er von der Wahl der Referenztemperatur (in diesem Fall $T = 165^{\circ}\text{C}$) abhängt. Es sind deutliche Unterschiede zur Temperaturabhängigkeit der dipolaren Matrixdynamik (rote Symbole) zu erkennen. Diese sog. „Entkopplung“ ist für PMMA, das Lithiumsalz enthält, bekannt [27].

Kapitel 5

Methode zur Bestimmung der Ladungsträgerkonzentration und Mobilität von Ionen

In diesem Kapitel wird eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, die Ladungsträgerdichte η und die Mobilität μ von Ionen in Polymerelektrolyten bei kleiner Salzkonzentration unabhängig voneinander zu bestimmen. Die Methode basiert auf Polarisationsexperimenten bei hohen Spannungen.

5.1 Einleitung

In Kapitel 1 wurde schon auf die Bedeutung von Polymerelektrolyten in der Batterietechnologie hingewiesen [4, 5]. Für die weitere Entwicklung und Optimierung solcher Materialien ist es wichtig, den Transportmechanismus aber auch die Ladungsträgerkonzentration grundlegend zu verstehen [4, 90, 102, 103]. Dazu gehört ein Punkt, der ebenfalls in Kapitel 1.1 angesprochen und der auch im letzten Kapitel, vgl. Abb. 4.8 (b) und 4.11 (b), noch einmal deutlich wurde. Nämlich die Frage wie der Transport der Ionen mit der Beweglichkeit der Polymermatrix zusammenhängt [24,27]. In den oben genannten Abbildungen werden jeweils die Temperaturabhängigkeiten der Leitfähigkeit σ und der für die α -Relaxation charakteristischen Frequenz ω_m verglichen. Die unterschiedlichen Temperaturabhängigkeiten zeigen, dass in diesen Fällen die Leitfähigkeit von der segmentellen Bewegung entkoppelt ist. Für den diffusiven Transport in Polymerelektrolyten hängt die Leitfähigkeit $\sigma = \eta q^2 \mu$ im einfachsten Fall, wenn nur Kationen und Anionen gleicher Ladung und gleicher Mobilität zur Leitfähigkeit beitragen, von der Gesamtladungsträgerdichte η , der Ladung der Ionen q und deren Beweglichkeit μ ab (vgl. Kap. 1.1). Prinzipiell können beide Größen η und μ temperaturabhängig sein, so dass eine Diskussion von Ergebnissen wie in Abb. 4.8 (b) und 4.11 (b) im Rahmen der Entkopplung von Ladungsträgermobilität und Segmentbeweglichkeit nur bedingt erlaubt ist.

Ein grundlegendes Verständnis des Transports erfordert daher die separate Bestimmung der Größen η oder μ zusätzlich zur Leitfähigkeit σ . In dieser Arbeit werden die experimentell ermittelte Ladungsträgerdichte und die daraus bestimmte Debye-Länge L_D [vgl. Gl. (2.37)]

auch bei der Erklärung der ionischen Polarisierung innerer Grenzflächen in den heterogen leitfähigen Diblock-Copolymeren in Kapitel 6 eine wichtige Rolle spielen.

Eine Möglichkeit, die Mobilität von Ionen in Polymerelektrolyten indirekt aus Diffusionskoeffizienten D mit Hilfe der Einstein-Relation $\mu = D/(k_B T)$ zu bestimmen, sind NMR-Experimente [3, 21, 91, 104]. Diese Experimente wurden bisher nur bei relativ hohem Salzgehalt durchgeführt. Dies kann die Untersuchung des Transportprozesses verkomplizieren (vgl. Kap. 1.1), da zusätzliche durch die hohe Salzkonzentration hervorgerufene Effekte den Transport beeinflussen können. Es können temporäre physikalische Vernetzungspunkte zwischen den Ketten durch Ionen entstehen [27] oder die Ionen wirken als Weichmacher [27] und erhöhen damit die Matrixmobilität. Ein weiterer Effekt, der nicht die Mobilität der Ionen sondern die Anzahl der Ladungsträger beeinflusst, kann die Bildung von Ionenpaaren [vgl. Abb. 1.1 (b)] und von ungeladenen Aggregaten aus mehr als zwei Ionen darstellen. Während zu Leitfähigkeitsmessungen nur die geladenen Spezies beitragen, liefern die Messungen des Diffusionskoeffizienten D mit NMR-Experimenten einen mittleren Wert für D , zu dem alle Spezies, die den entsprechenden Kern enthalten, unabhängig von ihrer Ladung beitragen [104].

Ein anderer experimenteller Zugang zur Bestimmung der Ionenmobilität besteht in der quantitativen Auswertung der Ladungsdynamik in Polarisierungsexperimenten mit kleinen Spannungen [73]. Für die Auswertung der experimentellen Daten muss allerdings die Doppelschicht an den Elektroden in der Debye-Hückel-Näherung als Kondensator mit Kapazität C_D (vgl. Kapitel 2.1.3) beschrieben und eine eventuell existierende Stern-Schicht vernachlässigt werden. Experimentell ist die Annahme einer entsprechenden Ladungsverteilung (vgl. Kap. 2.1.3) jedoch schwer zu überprüfen. Zudem kann die Ladungsdynamik in solchen Experimenten eine nicht zu vernachlässigende Abhängigkeit vom gewählten Elektrodenmaterial aufweisen [91].

Transitzeitmessungen bei denen die Laufzeit von Ladungsträgern von einer zur anderen Elektrode gemessen wird, wurden für organische und anorganische Halbleiter (Antracen- bzw. Jod-Kristalle) experimentell durchgeführt und sind theoretisch gut verstanden [105–108]. Bei dieser Methode wird ein Reservoir von Ladungsträgern vor einer durchsichtigen Elektrode durch kurzes Beleuchten des Materials, das im Volumen isolierend ist, erzeugt. Im elektrischen Feld wandern die Ladungsträger zur gegenüberliegenden Elektrode. Aus diesen beobachteten Photoströmen lässt sich die Mobilität der Ladungsträger bestimmen. Für Ionenleiter wurden Transitzeitmessungen ebenfalls, wenn auch weitaus seltener, durchgeführt [109–111]. In diesen Experimenten wurde das Ladungsreservoir an den Elektroden erzeugt, indem für unterschiedlich lange Zeiten mit DC-Spannungen von wenigen Volt polarisiert wurde. Die eigentliche Transitzeitmessung geschieht dann durch Umpolarisation der äußeren Spannung. Die erhaltenen Resultate standen aber immer in der Kritik [103, 112], da kein eindeutiges Kriterium formuliert wurde für welche Polarisationszeiten bei der Erzeugung des Ionenreservoirs und für welche DC-Spannungen der gemessene Stromverlauf wirklich die Transitzeit der Ionen liefert.

Im Folgenden werden Polarisations- und Transitzeitmessungen vorgestellt, die die separate Bestimmung der Ladungsträgerdichte η und der Mobilität μ der Ionen erlauben. Die Experimente sind den zuletzt für Ionenleiter beschriebenen Experimenten zwar ähnlich, werden jedoch mit sehr viel höheren Spannungen (bis zu einigen hundert Volt) durchgeführt. Es wird

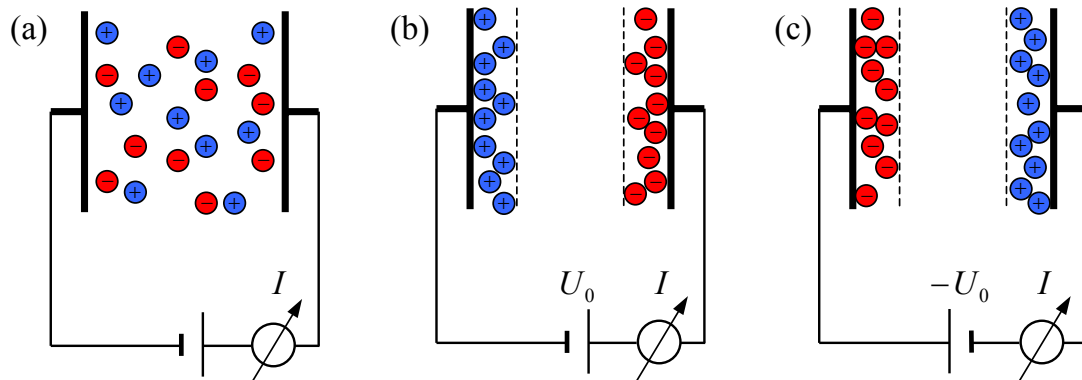


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung: (a) Die Ionen sind nach der Probenpräparation und bevor eine Spannung angelegt wird homogen verteilt. (b) Durch hinreichend große Spannung werden für lange Zeiten alle mobilen Ionen an die Elektroden gezwungen. (c) Der Endzustand der nach anschließendem Umpolen erreicht wird: die positiven und negativen Ionen haben ihre Positionen getauscht. Die Ausdehnung der Ladungsschichten vor den Elektroden in (b) und (c) ist im Vergleich zur Dicke des Kondensators stark vergrößert dargestellt.

gezeigt, dass es durch die Verwendung solcher hohen Spannungen möglich ist, aus den Polarisierungsexperimenten die Ladungsträgerdichte η zu bestimmen. Es wird ein experimentell überprüfbares Kriterium aufgestellt, welches die Ladungsverteilung im Elektrolyten vor den Transitzeitmessungen erfüllen muss, damit die Bestimmung der Mobilität aus dem gemessenen Strom gerechtfertigt ist. Auch hier ist die Verwendung hoher Spannungen essentiell. Ein Vergleich der so experimentell ermittelten Werte für η und μ mit Leitfähigkeitswerten σ , die mit Hilfe frequenzabhängiger dielektrischer Spektroskopie bestimmt wurden, zeigt die Konsistenz der Ergebnisse.

5.2 Grundsätzliche Idee der Messmethode

Im Folgenden wird ein 1:1-Elektrolyt, d. h. ein Elektrolyt bei dem jedes hinzugegebene Salz-molekül jeweils ein positives und ein negatives Ion gleicher Ladung (in unserem Fall: Li^+ und CF_3SO_3^-) liefert, zwischen zwei parallelen, blockierenden Elektroden betrachtet. Blockierend bedeutet dabei, dass angenommen wird, dass kein Ladungsaustausch zwischen der metallischen Elektrode und dem Elektrolyt stattfindet, dass also keine elektrochemischen Prozesse an der Elektrode stattfinden. Desweiteren wird den Kationen (Li^+) und Anionen (CF_3SO_3^-) eine gleich große mittlere Mobilität zugeschrieben. Als Folge dieser Annahme werden die Ladungsverteilungen zu jedem Zeitpunkt symmetrisch um das Zentrum des Kondensators sein [68].

Nach der Präparation eines Polymerelektrolytfilms werden die Ionen innerhalb dieses Films homogen verteilt sein. Diese Situation ist in Abb. 5.1 (a) schematisch dargestellt. Legt man an diesen Kondensator eine konstante Spannung U_0 an, so werden sich die Ladungen zu den entsprechenden Elektroden bewegen. Der gemessene Strom I , der zum einen von der Geschwindigkeit der Ionen und zum anderen von der Anzahl der sich bewegenden Ladungsträger abhängt, wird mit der Zeit abnehmen und für längere Zeiten verschwinden, falls es

keine Leckströme gibt. Der Strom kann prinzipiell aufgrund zweier Prozesse abnehmen:

- Die Ladungen, die sich an den Elektroden anhäufen und dort eine diffuse Schicht ausbilden, schirmen das elektrische Feld im Inneren des Kondensators ab. Als Folge nimmt die Geschwindigkeit der Ladungsträger dort und somit auch der gemessene Strom ab.
- Da sich immer mehr Ladungsträger an den Elektroden versammeln, nimmt die Anzahl der sich bewegenden Ionen und somit der gemessene Strom ab.

Bei kleinen Spannungen U_0 und einer relativ großen Anzahl an freien Ladungsträgern, wird der erste Mechanismus dominieren. Im diesem Fall ist die an den Elektroden angehäufte Ladung im stationären Zustand dadurch bestimmt, dass die gesamte angelegte Spannung über die diffuse Doppelschicht abfällt. Das elektrische Feld im Inneren des Kondensators ist dann vollständig abgeschirmt. Im Fall sehr kleiner Spannungen, $eU_0 \ll 2k_B T$, kann die Doppelschicht in der Debye-Hückel-Näherung, wie im Kapitel 2.1.3 dargestellt, als Kondensator mit Kapazität

$$C_D = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 A}{L_D}$$

beschrieben werden. Hier ist A die Fläche des Kondensators, ε die Dielektrizitätskonstante der Polymermatrix und $L_D = [\varepsilon \varepsilon_0 k_B T / (2e^2 \eta)]^{1/2}$ die Debye-Länge. Der gemessene Stromabfall lässt sich als Kondensatoraufladung über einen konstanten Widerstand darstellen (vgl. Kap. 2.1.3). Vergrößert man nun die angelegte Spannung, bleibt jedoch innerhalb des Gültigkeitsbereichs der Debye-Hückel-Näherung, so wächst die Ladung $Q = C_D U_0$ in der Doppelschicht linear mit der Spannung U_0 an. Erhöht man die Spannung über den Gültigkeitsbereich der Debye-Hückel-Näherung ($U_0 \ll 25$ mV bei Raumtemperatur) hinaus, so kann man die angehäuften Ladung eventuell nur noch mit Hilfe einer Kapazität wie in Gl. (2.43) beschreiben, die eine Stern-Schicht und eine sich mit der angelegten Spannung ändernde Ausdehnung der diffusen Schicht berücksichtigt. Die Ladungsmenge Q an den Elektroden ist jedoch auch in diesem Fall noch durch die Bedingung der Feldabschirmung bestimmt. Für noch größere Spannungen wird der zweite oben genannte Punkte zur Stromabnahme beitragen. Oberhalb einer bestimmten Spannung ist die angehäuften Ladung Q im Endzustand dann dadurch gegeben, dass alle vorhandenen mobilen Ladungsträger an den Elektroden angehäuften sind. Die Ladungsmenge Q hat dann ihren maximalen Wert erreicht und ändert sich auch bei weiterem Erhöhen der Spannung nicht mehr. Dieses Verhalten der Ladung $Q(U_0)$ stellt ein experimentell überprüfbares Kriterium dafür dar, dass sich alle mobilen Ionen vor den Elektroden befinden.

In Abb. 5.1 (b) ist eine solche Verteilung der Ionen schematisch dargestellt. Die Ausdehnung der Ladungsschichten ist im Vergleich zur Dicke des Kondensators stark vergrößert eingezeichnet. Wie in Kapitel 2.1 erläutert, ist der über die Zeit integrierte Strom, der im äußeren Stromkreis fließt, wenn sich eine Ladung im Elektrolyt um die Länge x bewegt, proportional zu x/d (d ist die Filmdicke des Elektrolyts, d. h. der Abstand der Metallelektroden). Ausgehend von einer homogenen Ladungsverteilung zu Beginn der Messung [vgl. Abb. 5.1 (a)] legen die Ionen, bis der stationäre Zustand in Abb. 5.1 (b) erreicht ist, im Mittel die Strecke

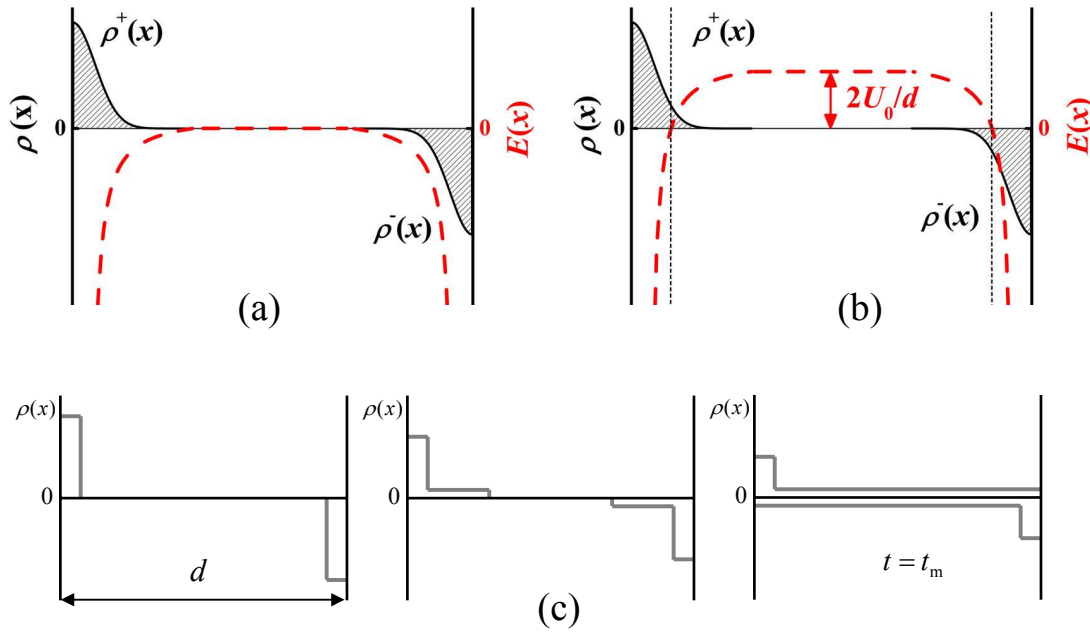


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der Ladungsdichte (schwarz) und des elektrischen Feldes (rot) im Elektrolytfilm (a) vor und (b) direkt nach dem Umpolen der Spannung. (c) zeigt schematisch die Entwicklung der Ladungsdichten nach dem Umpolen. In allen Fällen ist die Ausdehnung der Doppelschicht stark vergrößert im Vergleich zum Abstand der Elektroden dargestellt.

$d/2$ zurück. Die im äußeren Stromkreis transportierte Ladung $Q = \int I(t) dt$ entspricht deshalb der Hälfte der gesamten mobilen Ladungsmenge im Elektrolyten: $Q = \eta eV/2$. Hier ist $\eta = \eta^+ + \eta^-$ die gesamte Ladungsträgerdichte und V das Probenvolumen. Die Ladungsträgerdichte η lässt sich also durch Integration des gemessenen Stroms bestimmen, falls eine vollständige Polarisation, d. h. eine Situation wie in Abb. 5.1 (b), erreicht wird:

$$\eta = \frac{2Q}{eV} = \frac{2 \int I(t) dt}{eV}. \quad (5.1)$$

Natürlich sind die Ionen nicht unendlich nahe an der Elektrodenoberfläche lokalisiert, sondern aufgrund der thermischen Bewegung der Ionen ist die Doppelschicht immer ausgedehnt. Diese Ausdehnung kann durch die Debye-Länge L_D abgeschätzt werden. Die relative Unsicherheit des Werts Q aufgrund dieses Effekts ist daher näherungsweise L_D/d . Der Wert dieser Größe ist für die hier untersuchten Systeme und Filmdicken $L_D/d \lesssim 10^{-3}$ und kann gegenüber der Unsicherheit des Werts d von circa 10%-15% vernachlässigt werden.

Aus dieser Abschätzung wird zudem klar, dass der aus den Polarisationsströmen bestimmte Wert von Q nicht nur weitgehend unabhängig von der exakten Ladungsverteilung an der Elektrode ist, sondern auch nicht davon abhängt, ob elektrochemische Prozesse stattfinden. Denn bei solchen Prozessen gehen Ladungsträger von der Elektrode auf Ionen über, die sich an der Elektrode befinden, und bewegen sich dabei lediglich um einen Weg in der Größenordnung der Ausdehnung der Ladungswolke.

Der stationäre Zustand, der im Polarisationsexperiment erreicht wird, dient als Anfangszustand für die Transitzeitexperimente. Diese Messungen sind – auch wenn die dortige Theorie

hier nicht direkt anwendbar ist – konzeptuell analog zu den oben erwähnten Flugzeitmessungen („Time-Of-Flight“, TOF) [105–107]. Dort wird zu Beginn der Transitzeitmessungen direkt vor einer durchsichtigen Elektrode ein Reservoir an mobilen Ladungsträgern durch kurzes Beleuchten erzeugt, während im Volumen des Materials nahezu keine mobilen Ladungen existieren. In den Polarisierungsexperimenten mit hohen Spannungen stellt sich im stationären Zustand eine analoge Ladungsverteilung ein. In Abb. 5.2 (a) sind die Ladungsdichte $\rho(x)$ und das elektrische Feld $E(x)$ in diesem stationären Zustand [vgl. Abb. 5.1 (b)] schematisch dargestellt. Alle Ladungsträger befinden sich an den Elektroden. Hier wird trotzdem angenommen, dass sich die Ladungsverteilung in der Schicht aus angehäuften Ionen so einstellt, dass die gesamte angelegte Spannung über dieser Schicht abfällt. Dort herrschen dann sehr große Feldstärken. Das elektrische Feld $E(x)$ im Inneren des Kondensators ist somit völlig abgeschirmt [vgl. gestrichelte rote Linie in Abb. 5.2 (a)]. Polt man nun die Spannung um, so ergibt sich direkt nach dem Umpolen, wenn sich die Ionen noch nicht bewegt haben, die in Abb. 5.2 (b) schematisch dargestellte Situation. Die Ladungsschichten sind durch zwei Ebenen mit $E = 0$ [dünne, gestrichelte Linien in Abb. 5.2 (b)] geteilt. Infolgedessen wirkt das positive Feld zunächst nur auf wenige Ionen, die sich dann in Richtung der gegenüberliegenden Elektrode bewegen. Die Feldstärke E im Inneren des Kondensators ist proportional zu $2U_0$, da über den sehr dünnen Ladungsschichten immer noch die Spannung $-U_0$ abfällt. Um insgesamt den von Außen vorgegebenen Spannungsabfall von U_0 zu erhalten, muss im Inneren des Kondensators $2U_0$ abfallen.

Die im weiteren Verlauf erwartete zeitliche Entwicklung der Ladungsträgerdichte ρ ist in Abb. 5.2 (c) schematisch dargestellt. Mit der Zeit nimmt die Anzahl der sich bewegenden Ionen und somit auch der beobachtete Strom zu. Zur Zeit $t = t_m$ nach dem Umpolen erreichen die ersten Ionen die jeweils andere Elektrode, häufen sich dort an und beginnen, das elektrische Feld abzuschirmen. Der Strom im äußeren Stromkreis nimmt von diesem Zeitpunkt an wieder ab. Nimmt man an, dass bis zur Zeit t_m die kleine sich bewegende Ladungsmenge das elektrische Feld im Inneren des Kondensators kaum beeinflusst, dann entspricht die Zeit t_m der Transitzeit der Ionen von einer Elektrode zur anderen in einem konstanten elektrischen Feld. Da für diffusiven Transport $v = \mu F$ gilt, folgt aus der Annahme eines konstanten Felds ($F = eE$), dass sich die Ladungsträger mit konstanter Geschwindigkeit v bewegen. Die Transitzeit $t_m = d/v$ ist deshalb durch den Weg d , den die Ladungsträger zurücklegen, und ihre konstante Geschwindigkeit v gegeben. Benutzt man weiter $v = \mu eE$, wobei wie oben erläutert $E = 2U_0/d$ ist, so erhält man

$$\mu = \frac{d^2}{2eU_0t_m}. \quad (5.2)$$

Da sowohl die Filmdicke d als auch die angelegte Spannung U_0 bekannt sind, erlauben solche TOF-Messungen die direkte Bestimmung der mittleren Mobilität der Ladungsträger. Wurden vor der Umpolarisation der Spannung nicht alle mobilen Ionen vor den Elektroden angehäuften, da eine zu geringe Spannung angelegt oder für eine zu kurze Zeit polarisiert wurde, so bewegen sich auch die im Volumen der Probe verbliebenen Ionen nach der Spannungsumkehr zu einer der Elektroden und tragen dort zur Abschirmung bei. Diese Ionen legen allerdings bis sie die Elektrode erreichen einen sehr viel kürzeren Weg als d zurück. Es ist dann nicht mehr einsichtig, die Zeit t_m mit der Transitzeit der Ionen von einer Elektrode zur anderen zu identifizieren. Die obige Betrachtung ist also nur gültig, wenn vor der

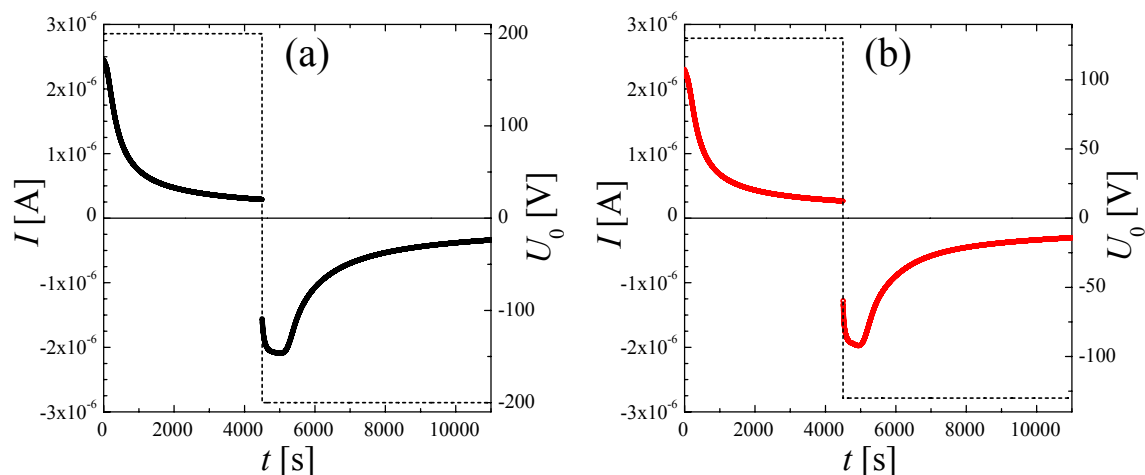


Abbildung 5.3: Polarisations- und Spannungsumkehr-Messungen an Proben mit der höchsten untersuchten Salzkonzentration von $c_m = 10^{-3}$. Durchgeführt mit einem strombegrenzenden Widerstand von (a) $R = 23,69 \text{ M}\Omega$ (Probendicke $d = 53 \mu\text{m}$) und (b) $R = 469 \text{ k}\Omega$ (Probendicke $d = 45 \mu\text{m}$). Die gestrichelten Linien zeigen den Verlauf der von Außen angelegten Spannung.

Spannungsumkehr eine vollständige Polarisation erreicht wurde. Ob dieser Zustand erreicht wird, ist wie oben erläutert experimentell überprüfbar.

Lange Zeit nach dem Umpolen der Spannung stellt sich wieder ein stationärer Zustand ein. Dieser unterscheidet sich von demjenigen nach den Polarisationmessungen – keine irreversiblen elektrochemischen Prozesse vorausgesetzt – lediglich darin, dass die positiv und negativ geladenen Ionen ihre Plätze getauscht haben. Die Ionenverteilung sieht dann wie in Abb. 5.1 (c) schematisch dargestellt aus. Nach dem oben bei den Polarisationmessungen Gesagten, sollte somit auch der integrierte Strom nach der Spannungsumpolung mit der Ladungsträgerdichte η zusammenhängen. Die Ionen bewegen sich hier allerdings alle um die Strecke d von einer Elektrode zur anderen und nicht um $d/2$ wie im Polarisationsexperiment. Dies bedeutet, dass der integrierte Strom nach dem Umpolen um einen Faktor zwei größer sein sollte, als der aus dem Polarisationsstrom ermittelte Wert.

5.3 Experimente und Diskussion

Die Experimente wurden mit fünf verschiedenen Konzentrationen c_m des Lithiumsalzes LiCF_3SO_3 in Poly(Methylmethacrylat) durchgeführt. Die Werte von c_m sind in Tab. 5.1 angegeben. Zusätzlich sind dort die entsprechenden Konzentrationen c eingetragen, die angeben, wieviele Kationen pro Monomer hinzugegeben wurden. Die geringsten hier untersuchten Salzkonzentrationen sind um mehr als zwei Größenordnungen kleiner als die ansonsten in Experimenten mit Polymerelektrolyten üblichen Konzentrationen $c \gtrsim 1 : 250$ (vgl. Kap. 1.1). Alle im Folgenden gezeigten Experimente wurden bei $T = 165^\circ \text{C}$ durchgeführt. Bei den Strommessungen an der in Kap. 3.1 beschriebenen Apparatur wurde mit zwei verschiedenen großen, strombegrenzenden Widerständen gearbeitet. Um zu zeigen, dass die ermittelten Ergebnisse nicht von diesen Widerständen abhängen, werden im Folgenden je zwei Messkur-

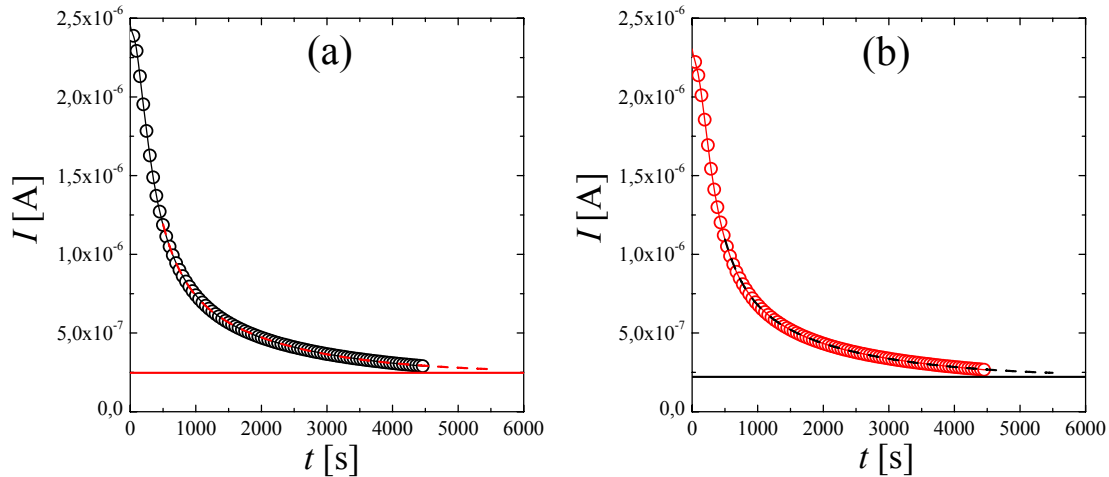


Abbildung 5.4: Auswertung der Polarisationsströme: (a) Der Polarisationsstrom aus Abb.5.3 (a) [schwarze Linie; jeder 30. Messpunkt ist als offener Kreis gezeigt] lässt sich für lange Zeiten gut durch Gl. (5.5) [gestrichelte rote Linie] beschreiben. Zusätzlich dargestellt ist der Leckstrom I_L (rote Linie). (b) Das gleiche gilt für den Polarisationsstrom aus Abb.5.3 (b) [rote Linie; jeder 30. Messpunkt ist als offener Kreis gezeigt]. Die angepasste Funktion Gl. (5.5) ist ebenfalls gezeigt. (Bedeutung der Linien siehe oben).

ven gezeigt, die Experimenten mit diesen beiden Widerständen entsprechen.

Liefert das gesamte hinzugegebene Salz freie und mobile Ionen, so erwartet man für die Konzentrationsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte bei kleinen Werten von c_m ($c_m \ll 1$):

$$\eta_{\max}(c_m) = \alpha N_A \frac{\rho}{M_{\text{Salz}}} \frac{c_m}{c_m + 1} \approx \alpha N_A \frac{\rho}{M_{\text{Salz}}} \cdot c_m . \quad (5.3)$$

Hierbei gibt α die Anzahl der Ionen pro Salzmolekül an, N_A ist die Avogadrozahl, M_{Salz} ist die Molmasse des Salzes und ρ die Massendichte des Elektrolyts. In unserem Fall ist $\alpha = 2$ (Li^+ und CF_3SO_3^-). Mit der Näherung $\rho \approx \rho_{\text{PMMA}} = 1,1 \text{ g/cm}^3$ (165°C), wird Gl. (5.3) zu

$$\eta_{\max}(c_m) = 8,5 \times 10^{27} \cdot c_m . \quad (5.4)$$

Der Wert ρ_{PMMA} für die Dichte des PMMA-Homopolymers bei $T = 165^\circ \text{C}$ wurde durch lineare Extrapolation temperaturabhängiger dilatometrischer Daten [113] erhalten.

Abbildung 5.3 zeigt Polarisations- und Spannungsumkehrmessungen an zwei Proben mit der höchsten untersuchten Salzkonzentration von $c_m = 10^{-3}$. Die benutzten Spannungen waren $U_0 = 200 \text{ V}$ in Abb. 5.3 (a) bzw. $U_0 = 130 \text{ V}$ Abb. 5.3 (b).

In Abb. 5.4 (a) und (b) sind die jeweiligen Polarisationsmessungen, deren Ziel es ist, Informationen über die Ladungsträgerdichte η zu erhalten, noch einmal vergrößert gezeigt. Der

c_m	$1,0 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-5}$	$1,2 \times 10^{-4}$	$4,7 \times 10^{-4}$	$1,0 \times 10^{-3}$
c	1 : 156000	1 : 29434	1 : 13000	1 : 3319	1 : 1560

Tabelle 5.1: Die untersuchten Salzkonzentrationen von LiCF_3SO_3 in PMMA als Massenkonzentration c_m [vgl. Gl. (4.1)] und die entsprechenden Konzentration $c = [\text{Kationen}] : [\text{Monomereinheiten}]$ [vgl. Gl. (1.2)].

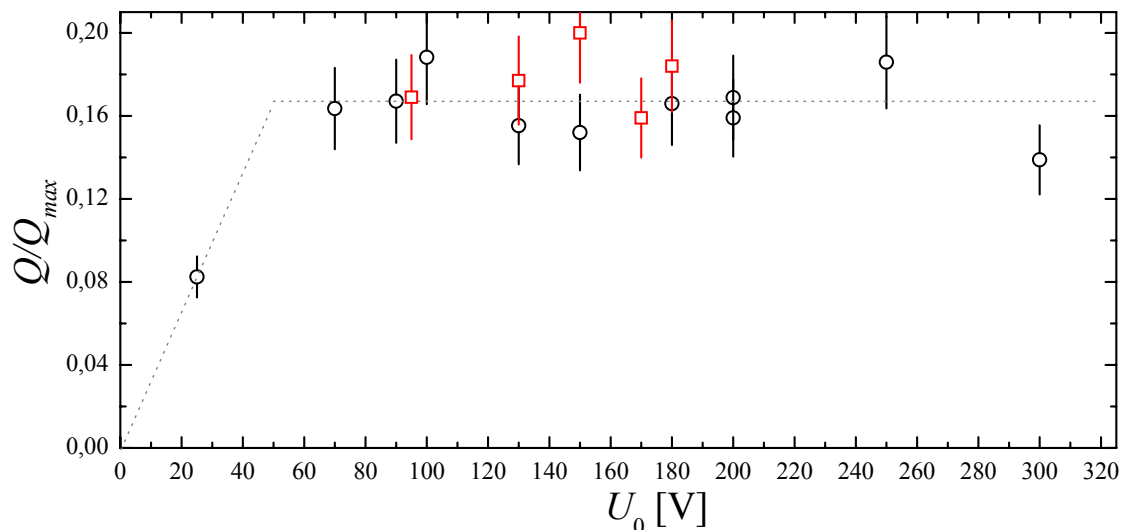


Abbildung 5.5: Das Verhältnis aus angehäufter Ladung Q und der maximal möglichen Ladung Q_{\max} [vgl. Gl. (5.4)] als Funktion der angelegten Spannung U_0 für die Salzkonzentration $c_m = 10^{-3}$. Unterschiedliche Symbole entsprechen Experimenten mit verschiedenen strombegrenzenden Widerständen (rote Quadrate: $R = 469 \text{ k}\Omega$ und schwarze Kreise: $R = 23,69 \text{ M}\Omega$). Die angegebenen Fehler sind jeweils 12% des Messwerts und durch die Unsicherheit der Filmdicke d begründet.

Spannungssprung auf U_0 hat einen Polarisationsstrom zur Folge, der mit der Zeit abnimmt, jedoch nicht verschwindet, sondern sich einem konstanten Wert nähert. Dieser Wert wird im Folgenden als Leckstrom I_L bezeichnet. Für lange Zeiten lässt sich der Stromverlauf gut durch eine Funktion der Form

$$I(t) = I_L + A_1 \exp\left(-\frac{t}{t_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{t_2}\right) \quad (5.5)$$

beschreiben [gestrichelte Linien in Abb. 5.4 (a) und (b)]. Diese Funktion wird rein empirisch benutzt, um einen Wert für den Leckstrom I_L zu erhalten. Die durch die Kurvenanpassung erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.2 aufgelistet.

Um nun Informationen über die Ladungsträger in der Probe zu erhalten, wird über die Stromkurven $I(t)$ in Abb. 5.4 (a) und (b) nach Abzug des Leckstroms integriert. Dabei wird fol-

Polarisation	I_L [μA]	A_1 [μA]	t_1 [s]	A_2 [μA]	t_2 [s]	R [$\text{M}\Omega$]	U_0 [V]	Q [mC]
Abb. 5.4 (a)	0,25	1,93	297	0,80	1565	23,69	200	1,8
Abb. 5.4 (b)	0,22	1,73	314	0,70	1657	0,469	130	1,7

Tabelle 5.2: Aus der Kurvenanpassung von Gl. (5.5) in Abb. 5.4 erhaltene Parameter. Zusätzlich eingetragen sind der Wert des jeweiligen strombegrenzenden Widerstands R , die angelegte Spannung U_0 und die Ladung Q .

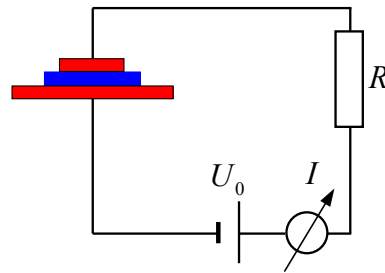


Abbildung 5.6: Schematischer Messaufbau: Ein Widerstand R , der den maximal fließenden Strom begrenzt, ist in Reihe zur Probe (rot: Elektroden, blau: Polymerfilm) und zum Amperemeter geschaltet.

gendermaßen vorgegangen:

$$Q = \int_0^{\tilde{t}} [I(t) - I_L] dt + Q_{t>\tilde{t}}. \quad (5.6)$$

Die Zeit \tilde{t} ist dabei die Dauer des Polarisierungsexperiments [$\tilde{t} = 4500$ s in Abb. 5.4 (a) und (b)] und der letzte Summand in Gl. (5.6) entspricht der Fläche zwischen der gestrichelten Kurve und dem Leckstrom für $t > \tilde{t}$:

$$Q_{t>\tilde{t}} = A_1 t_1 \exp\left(-\frac{\tilde{t}}{t_1}\right) + A_2 t_2 \exp\left(-\frac{\tilde{t}}{t_2}\right). \quad (5.7)$$

Für die gezeigten Polarisationsströme in Abb. 5.4 (a) bzw. (b) ergeben sich die Werte von $Q = 1,8 \times 10^{-3}$ C bzw. $Q = 1,7 \times 10^{-3}$ C. Die Werte für $Q_{t>\tilde{t}}$ machen in beiden Fällen weniger als 5% des Gesamtwerts aus.

Wie im vorherigen Abschnitt 5.2 diskutiert, entspricht die Ladung Q nur dann der gesamten mobilen ionischen Ladung, wenn eine vollständige Polarisation erreicht wurde, d. h. wenn sich alle freien und mobilen Ionen wie in Abb. 5.1 (b) vor den Elektroden angehäuft haben. Durch Polarisationsmessungen mit verschiedenen hohen Spannungen U_0 kann man überprüfen, ab welchen Spannungen eine solche vollständige Polarisation vorliegt. Denn wie im vorherigen Abschnitt erläutert, ist die Ladungsmenge Q bei niedrigen Spannungen durch die Bedingung der Feldabschirmung gegeben, bis ab einer bestimmten Spannung alle Ladungen an die Elektrode transportiert werden. Für kleine angelegte Spannungen U_0 sollte die an den Elektroden angehäufte Ladungsmenge Q mit ansteigendem Wert von U_0 zunächst zunehmen und dann ab einer bestimmten Spannung trotz ansteigender Spannung konstant bleiben. In Abb. 5.5 ist das Resultat eines solchen Experiments gezeigt. Für die höchste in dieser Arbeit untersuchte Salzkonzentration von $c_m = 10^{-3}$ ist der Wert von Q/Q_{\max} als Funktion der angelegten Spannung U_0 gezeigt. Die Größe Q_{\max} entspricht dabei der maximal möglichen Ladung, die erwartet wird, wenn das gesamte beigemengte Salz freie und mobile Ionen liefern würde und sich alle diese Ionen zu den Elektroden bewegen würden. Dieser Wert lässt sich mit Hilfe von Gl. (5.4) berechnen: $Q_{\max} = \eta_{\max} eV/2$, wobei hier $V = Ad$ das Probenvolumen beschreibt. Die Fläche $A = \pi \times 10^{-4} \text{ m}^2$ ist für alle Proben identisch.

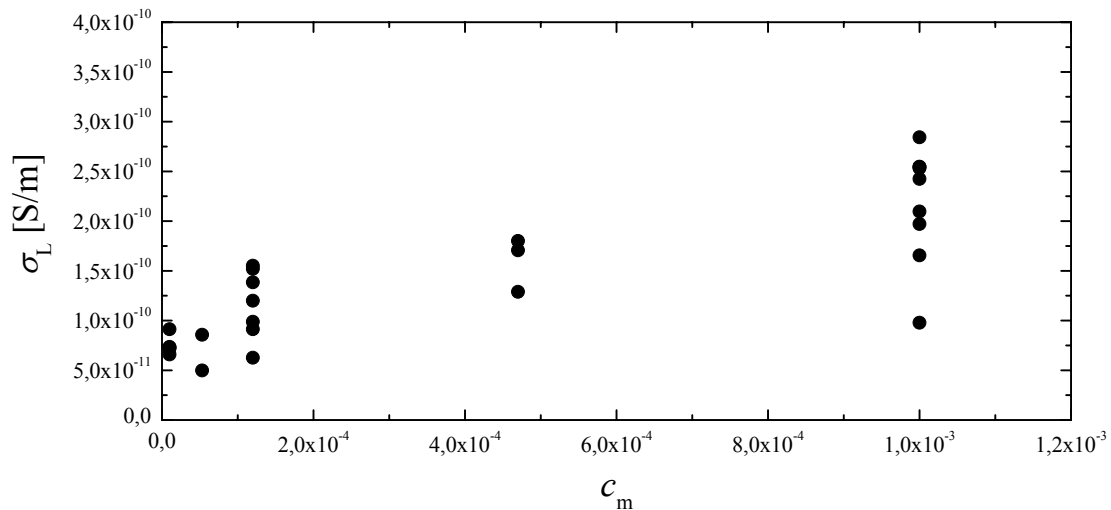


Abbildung 5.7: Die aus den Werten I_L für den Leckstrom aus den Polarisationsmessungen berechnete Leitfähigkeit σ_L als Funktion der Salzkonzentration.

Für die Messungen in Abb. 5.4 (a) bzw. (b) ergeben sich Werte von $Q/Q_{\max} = 0,159$ bzw. $Q/Q_{\max} = 0,177$. Für Spannungen von $U_0 \geq 70$ V ist die Größe Q/Q_{\max} ungefähr konstant. Für die höchste untersuchte Salzkonzentration wurde eine vollständige Polarisation ab dieser Spannung erreicht. Alle weiteren Experimente, auch bei den kleineren Salzkonzentrationen, wurden deshalb mit Spannungen $U_0 \geq 70$ V durchgeführt.

Die unterschiedlichen Symbole in Abb. 5.5 kennzeichnen Experimente, die mit den verschiedenen strombegrenzenden Widerständen $R = 23,69$ M Ω (schwarze Kreise) und $R = 469$ k Ω (rote Quadrate) durchgeführt wurden. Solche Widerstände müssen benutzt werden, um den Eingang des Amperemeters im Fall eines Durchschlags des Polymerelektrolytfilms vor zu großen Strömen zu schützen (vgl. Kapitel 3.1.2). Die Auftragung in Abb. 5.5 belegt, dass der Wert von R keinen Einfluss auf die aus den Polarisationsexperimenten ermittelten Werte von Q hat. Es ist allerdings zu erwarten, dass der Widerstand R den zeitlichen Verlauf des gemessenen Stroms beeinflusst. Wie anhand der Reihenschaltung in Abb. 5.6 ersichtlich ist, fällt zu Beginn der Messung, wenn höhere Ströme fließen, nicht die gesamte Spannung U_0 über der Probe ab, sondern nur $U_P = U_0 - RI$. Da aber mit der Zeit der fließende Strom abnimmt, nimmt auch die über dem Widerstand R abfallende Spannung $U_R = RI$ ab. Als Folge davon steigt U_P an und nähert sich der angelegten Spannung U_0 an. Somit ist zu erwarten, dass der Widerstand R den Stromverlauf und insbesondere den Wert von $I(t = 0)$ beeinflusst. Der integrale Wert Q ist aber, wie oben beschrieben, entweder durch die Bedingung gegeben, dass über die Ladungsschicht vor der Elektrode die gesamte am Ende des Experiments anliegende Spannung U_P abfällt, oder durch die im Elektrolyten vorhandene Ladung beschränkt. Da sich U_P dem Wert U_0 annähert, ist zu erwarten, dass der integrale Wert Q unabhängig von der Größe R des benutzten Widerstands ist. Die Resultate in Abb. 5.5 bestätigen eben diese Erwartung. Eine Auswertung des anfänglichen Stromverlaufs, bei der dieser Effekt berücksichtigt werden muss, wird im Anhang A vorgestellt.

Um die Werte Q zu ermitteln, wurde der Leckstrom I_L vom gemessenen Polarisationsstrom

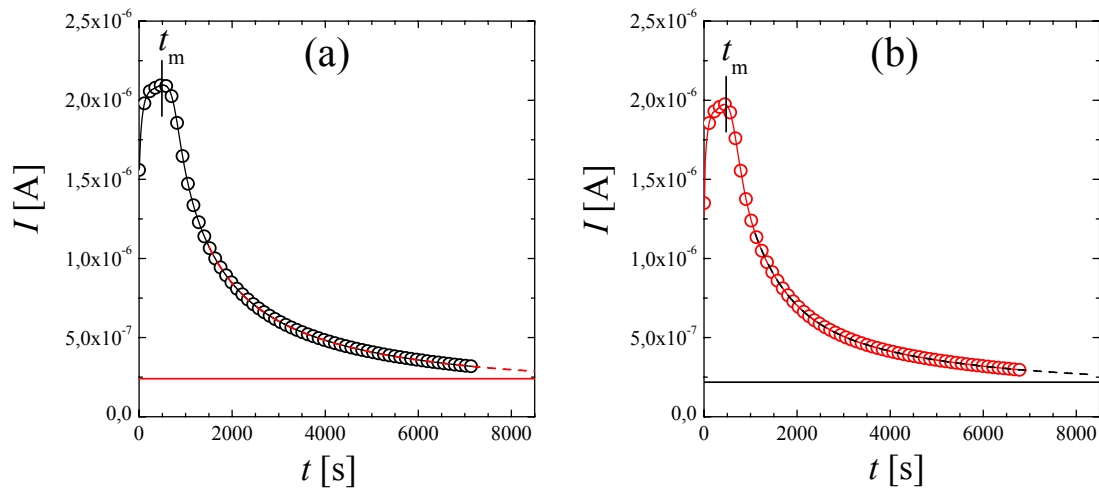


Abbildung 5.8: Auswertung der Ströme nach Spannungsumkehr: (a) Der Strom aus Abb. 5.3 (a) [schwarze Linie; jeder 70. Messpunkt ist als offener Kreis gezeigt] lässt sich für lange Zeiten gut durch Gl. (5.5) [gestrichelte rote Linie] beschreiben. Zusätzlich dargestellt ist der Leckstrom I_L (rote Linie). (b) Das gleiche gilt für den Strom aus Abb. 5.3 (b) [rote Linie; jeder 70. Messpunkt ist als offener Kreis gezeigt]. Ebenfalls gezeigt angepasste Funktion [Gl. (5.5)] (Bedeutung der Linien siehe oben).

$I(t)$ abgezogen. Aus den Werten von I_L lässt sich mit Hilfe der bekannten Probendicke d , der Elektrodenfläche A und der angelegten Spannung U_0 eine dem Leckstrom entsprechende Leitfähigkeit $\sigma_L = I_L d / (U_0 A)$ berechnen. In Abb. 5.7 sind die Werte σ_L für verschiedene Salzkonzentrationen gezeigt. Verschiedene Punkte bei einer Konzentration stammen aus verschiedenen Messungen. Es ist zu erkennen, dass die erhaltenen Werte σ_L für die Salzkonzentration $c_m = 10^{-3}$ und ebenso für $c_m = 1,2 \times 10^{-4}$ um circa einen Faktor drei variieren. Im Gegensatz zu dieser Variation, streuen die ermittelten Werte von Q , wie in Abb. 5.5 zu sehen ist, nur um circa 10%-20%. Dies legt nahe, dass der beobachtete Leckstrom eher von Details der Randschichten des Kondensators abhängt und daher auf die beschriebene Art abgezogen werden kann.

Die bisher dargestellte Auswertung und Interpretation der Polarisationsströme lässt sich mit Hilfe des Stromes, der während der Spannungsumkehrmessungen beobachtet wird, auf ihre Konsistenz überprüfen. Denn bestimmt man das Integral über diesen TOF-Strom auf die gleiche Art und Weise wie bei den Polarisationsströmen, so sollte sich, wie oben erläutert, gerade eine doppelt so große Ladungsmenge Q ergeben.

In Abb. 5.8 (a) und (b) sind die entsprechenden Stromverläufe aus Abb. 5.3 (a) und (b) dargestellt, wobei der Strom positiv aufgetragen ist und der Zeitpunkt der Spannungsumkehr als Zeitnullpunkt definiert wurde.

Der Strom steigt zunächst bis zu seinem Maximum zum Zeitpunkt t_m an, bevor er dann wieder abnimmt und sich wie die Polarisationsströme einem konstanten Strom annähert. Auf das Strommaximum wird später noch eingegangen. Hier soll zunächst nur das Integral über den Stromverlauf diskutiert werden. Für lange Zeiten lässt sich der abnehmende Strom, wie schon der abnehmende Polarisationsstrom, gut durch Gl. (5.5) [gestrichelte Linien in Abb. 5.8 (a) und (b)] beschreiben. Die so erhaltenen Werte für den Leckstrom I_L stimmen sehr

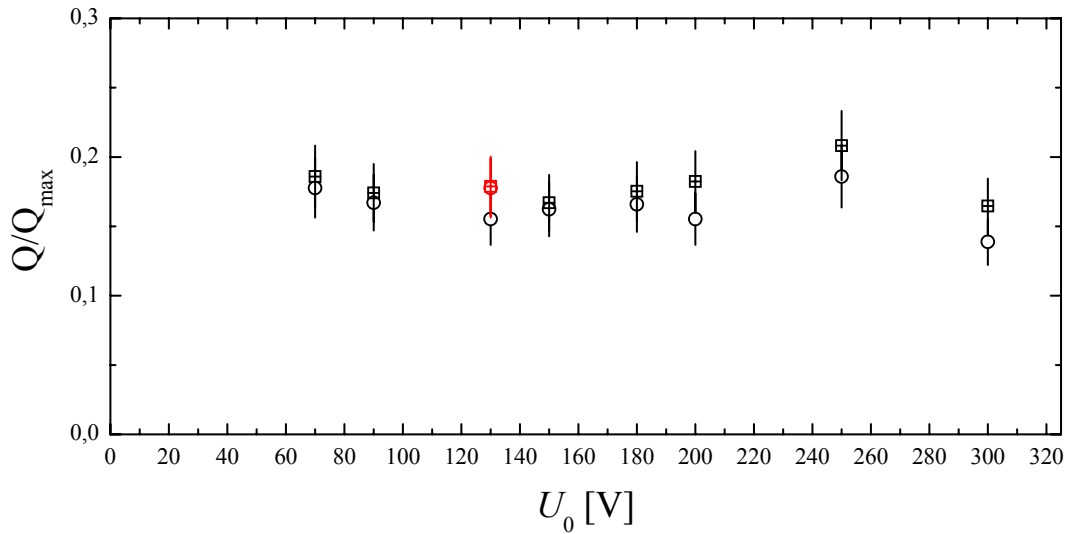


Abbildung 5.9: Vergleich der Ladungsmengen Q bestimmt aus Polarisationsmessungen (offene Kreise) und anschließenden Spannungsumkehrmessungen (Quadrate) bezogen auf Q_{\max} als Funktion der angelegten Spannung für die höchste hier untersuchte Salzkonzentration ($c_m = 1,0 \times 10^{-3}$).

gut mit denjenigen aus den Polarisationsmessungen überein. Die erhaltenen Parameter sind in Tabelle 5.3 aufgelistet.

Zur Ermittlung eines Werts von Q aus den Spannungsumkehrexperimenten wurde genauso wie oben vorgegangen [vgl. Gl. (5.6)]. Die Zeit \tilde{t} entspricht jetzt der Dauer der Spannungsumkehrmessungen, d. h. $\tilde{t} = 7195$ s in Abb. 5.8 (a) und $\tilde{t} = 6798$ s in Abb. 5.8 (b). Für die Verläufe in Abb. 5.8 (a) bzw. (b) ergaben sich die Werte $Q = 4,1 \times 10^{-3}$ C bzw. $Q = 3,4 \times 10^{-3}$ C.

In Abb. 5.9 sind zusätzlich zu den Q/Q_{\max} -Werten (Kreise) aus den Polarisationsmessungen aus Abb. 5.5 noch diejenigen aus den Spannungsumkehrmessungen (Quadrate) aufgetragen. Dabei wurde der Faktor zwei, um den die Ladungsmengen aus den Spannungsumkehrmessungen größer sein sollten, schon berücksichtigt. Die roten Symbole in Abb. 5.9 (Kreis und Quadrat liegen genau übereinander) entsprechen dabei der Messung aus Abb. 5.8 (b), welche mit dem kleineren strombegrenzenden Widerstand durchgeführt wurde. Auch hier gilt wieder, dass die ermittelten integralen Werte unabhängig von der Größe des benutzten Wi-

TOF	I_L [μ A]	A_1 [μ A]	t_1 [s]	A_2 [μ A]	t_2 [s]	R [M Ω]	U_0 [V]	Q [mC]
Abb. 5.8 (a)	0,23	2,44	704	0,91	3024	23,69	200	4,1
Abb. 5.8 (b)	0,22	2,25	704	0,66	3190	0,469	130	3,4

Tabelle 5.3: Aus der Kurvenanpassung von Gl. (5.5) in Abb. 5.8 erhaltene Parameter. Zusätzlich eingetragen sind der Wert des jeweiligen strombegrenzenden Widerstands R , die angelegte Spannung U_0 und die Ladung Q .

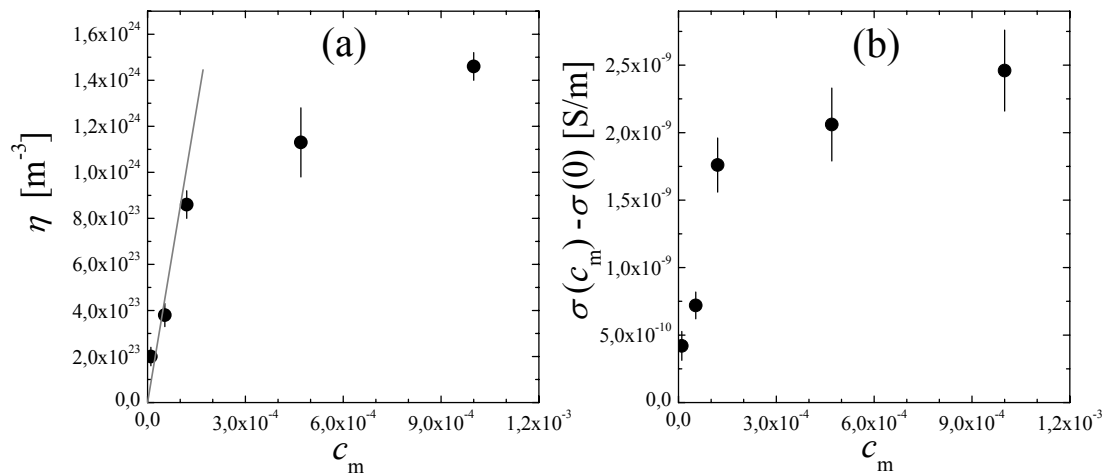


Abbildung 5.10: (a) Die Ladungsträgerdichten η aus den Polarisationsmessungen stimmen für kleine Salzkonzentrationen bis zu $c_m \approx 10^{-4}$ gut mit Gl. (5.4), d. h. der Erwartung für vollständige Dissoziation, überein (graue Linie). (b) Reduzierte Leitfähigkeit $\sigma(c_m) - \sigma(0)$ als Funktion der Salzkonzentration c_m (Leitfähigkeit des nicht dotierten PMMA: $\sigma(0) = 5,4 \times 10^{-10}$ S/m).

derstands sind. Die Anzahl der Messpunkte in Abb. 5.5 und Abb. 5.9 unterscheidet sich, da nicht bei allen TOF-Messungen lange genug nach dem Strommaximum gemessen wurde, um eine sinnvolle Anpassung von Gl. (5.5) durchzuführen. Die ermittelten Werte stimmen im Rahmen ihrer Unsicherheit für alle Spannungen gut überein.

Aufgrund der bisher gezeigten Resultate erscheint es nach Abschnitt 5.2 gerechtfertigt, aus den in den Polarisationsexperimenten ermittelten Ladungsmengen Q die zugehörigen Ladungsträgerdichten $\eta = 2Q/(eV)$ [Gl. (5.1)] zu bestimmen.

In Abb. 5.10 (a) ist das Ergebnis einer Reihe solcher Experimente für die oben genannten Salzkonzentrationen c_m , vgl. Tab. 5.1, gezeigt. Jeder Punkt ist dabei ein Mittelwert über einige Messungen und der angegebene Fehler ist die Standardabweichung des Mittelwerts. Bis zu einem Wert von $c_m \approx 10^{-4}$ nimmt die Ladungsträgerdichte annähernd linear zu und stimmt gut mit Gl. (5.4) überein, die als graue Gerade gezeigt ist. Dies bedeutet, dass bis zur Salzkonzentration $c_m \approx 10^{-4}$ das gesamte hinzugegebene Salz freie und mobile (positive und negative) Ionen liefert. Für größere Salzkonzentrationen ergeben sich größere Abweichungen zu diesem linearen Verlauf. Die Bildung von neutralen Ionenpaaren, deren Anteil mit steigender Salzkonzentration zunimmt, könnte ein solches Verhalten erklären [3].

Nun zu den Spannungsumkehrmessungen, die den in den Polarisationsmessungen erreichten Zustand der vollständigen Polarisation, d. h. eine Ionenverteilung wie in Abb. 5.1 (b), als Ausgangszustand benutzen. Wie in Abschnitt 5.2 erläutert, sollte aus den Spannungsumkehrmessungen (TOF) unter der Annahme eines konstanten Feldes aus der Zeit t_m [vgl. Abb. 5.8 (a) und (b)] die Mobilität μ der Ionen bestimmt werden können. Die Zeiten $t_m = 489$ s bzw. $t_m = 475$ s aus Abb. 5.8 (a) bzw. (b) ergeben Mobilitäten $\mu = d^2/(et_m 2U_0)$ [vgl. Gl. 5.2] von $\mu = 8,6 \times 10^4$ m/(Ns) bzw. $\mu = 1,0 \times 10^5$ m/(Ns).

Für eine Serie von Messungen bei den verschiedenen Salzkonzentrationen mit Spannungen U_0 zwischen 70 V und 300 V variierten die Zeiten t_m zwischen 400 s und 2500 s. Abbildung 5.11 zeigt die Geschwindigkeit $v = d/t_m$ der Ladungsträger als Funktion der auf sie wirken-

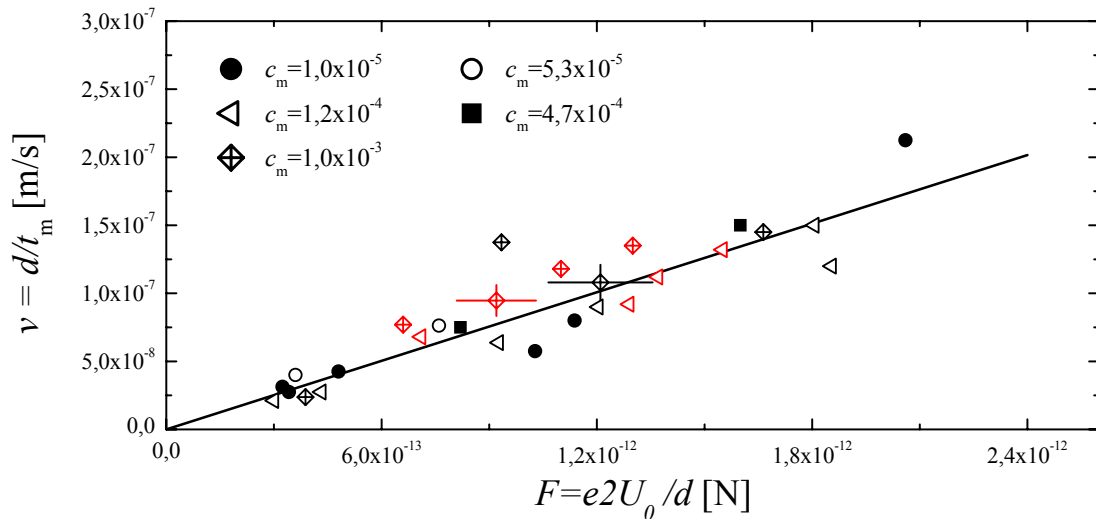


Abbildung 5.11: Die Geschwindigkeit v der Ionen, berechnet aus der Transitzeit t_m und der Probendicke d , als Funktion der auf die Ladungsträger wirkenden Kraft F für verschiedenen Werte von c_m . Die schwarze Linie hat eine Steigung von $\mu = 8,4 \times 10^4 \text{ m}/(\text{Ns})$. (schwarze bzw. rote Symbole entsprechen wieder Experimenten mit den verschiedenen großen strombegrenzenden Widerständen). Die eingetragenen Fehler resultieren aus den Unsicherheiten der Dicke d .

den Kraft $F = 2eU_0/d$. Für die Datenpunkte aus den obigen Messungen [Abb. 5.8 (a) und (b)] sind die Fehler aufgrund der Unsicherheit in der Filmdicke d aufgetragen. In Übereinstimmung mit der Annahme, dass während des Transits ein konstantes Feld herrscht, wird ein linearer Zusammenhang $v = \mu F$ mit $\mu = (8,4 \pm 0,5) \times 10^4 \text{ m}/(\text{Ns})$ gefunden. Die Tatsache, dass alle Messpunkte unabhängig von der Salzkonzentration gut durch diese eine Gerade beschrieben werden, zeigt, dass im untersuchten Salzkonzentrationsbereich die mittlere Mobilität der Ionen unabhängig vom Wert von c_m ist.

Wie schon bei den Polarisationsmessungen kennzeichnen die verschiedenen Farben der Symbole in Abb. 5.11 Experimente mit den zwei verschiedenen strombegrenzenden Widerständen (schwarz: $R = 23,69 \text{ M}\Omega$ und rot: $R = 469 \text{ k}\Omega$). Auch hier zeigen die Ergebnisse, dass die unterschiedlichen Widerstände im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Einfluss auf die aus den Messungen ermittelten Größen haben. Direkt nach dem Umpolen der Spannung herrscht im Inneren des Polymerfilms unabhängig vom Wert des Widerstands ein elektrisches Feld von $E = 2U_0/d$ (vgl. Abb. 5.2). Fängt jetzt der Strom an zu fließen, so fällt über dem strombegrenzenden Widerstand die Spannung $U_R = IR$ ab. Bei der Messung mit dem größeren Widerstand ($R = 23,69 \text{ M}\Omega$) in Abb. 5.8 (a) fließt direkt nach den Umpolen ein Strom von $I = 1,56 \times 10^{-6} \text{ A}$ und zum Zeitpunkt t_m ein Strom von $I = 2,09 \times 10^{-6} \text{ A}$. Somit fällt über dem Widerstand zu diesen Zeiten eine Spannung von $U_R \approx 37 \text{ V}$ bzw. $U_R \approx 50 \text{ V}$ ab. Für die Auswertung ist aber entscheidend, welches elektrische Feld die sich bewegenden Ionen spüren. Dieses ist um den Faktor $2U_0/(2U_0 - U_R)$ kleiner als angenommen. Mit den Werten U_R für die Messung in Abb. 5.8 (a) und $U_0 = 200 \text{ V}$ ergibt sich ein um etwa 10%-14% kleineres Feld. Dieser Fehler liegt in der gleichen Größenordnung wie die Unsicherheit in der Dicke der Polymerfilms und ist für Proben mit kleineren Werten von c_m kleiner, da

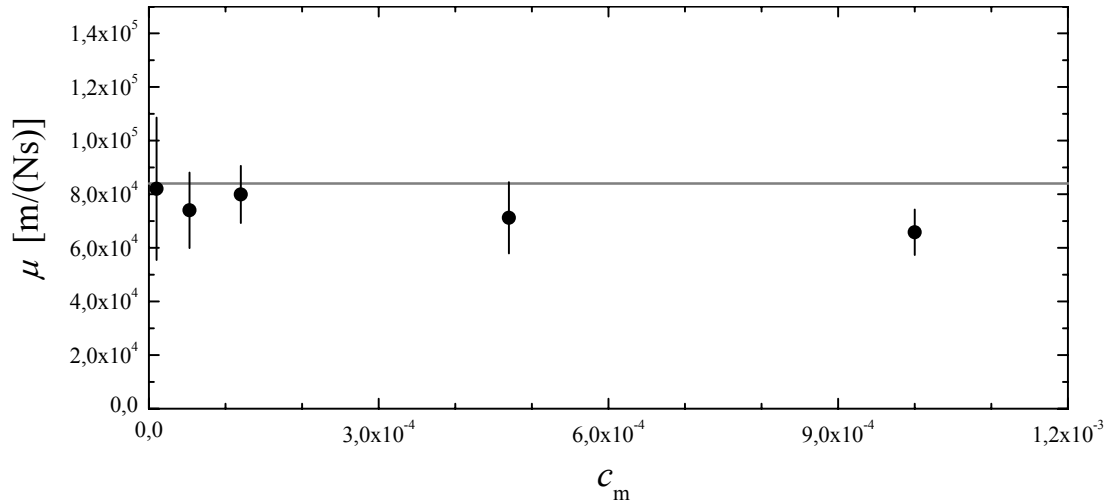


Abbildung 5.12: Vergleich der unabhängig voneinander erhaltenen Mobilitäten aus den Transitzeit-Messungen (graue Linie) und der Kombination von Leitfähigkeitsmessungen und den ermittelten Ladungsträgerdichten: $\mu = [\sigma(c_m) - \sigma(0)] / (e^2 \eta)$. Die Fehler wurden mittels Fehlerfortpflanzung aus den Fehlern der mittleren Werte σ und η berechnet.

aufgrund des geringeren Salzgehalts die fließenden Ströme und somit die Werte für U_R kleiner sind. Für die Messung in Abb. 5.8 (b) sind die Spannungen, die über dem Widerstand $R = 469 \text{ k}\Omega$ abfallen, direkt nach dem Umpolen $U_R = 0,6 \text{ V}$ bzw. beim Strommaximum $U_R = 0,8 \text{ V}$ und somit im Vergleich zu der Spannung $U_0 = 130 \text{ V}$ zu vernachlässigen. Mit den bisher vorgestellten Polarisations- und Spannungsumkehrmessungen konnten sowohl die Ladungsträgerdichte η , als auch die Mobilität μ der Ionen unabhängig voneinander bestimmt werden. Die Leitfähigkeitswerte σ , die mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie in Kapitel 4.2 für verschiedene Salzkonzentrationen bestimmt wurden, erlauben nun, die obigen Resultate bezüglich ihrer Konsistenz zu überprüfen.

Die Leitfähigkeit des PMMA-Homopolymers ohne Zugabe von Salz ist $\sigma(0) = 5,4 \times 10^{-10} \text{ S/m}$. Wir nehmen an, dass diese Leitfähigkeit von wenigen, aber sehr mobilen Ladungsträgern verursacht wird, da sie in der ermittelten Ladungsträgerdichte keine Rolle spielen. Um nun die Konzentrationsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte mit derjenigen der Leitfähigkeit zu vergleichen, wurde in Abb. 5.10 (b) eine reduzierte Leitfähigkeit $\sigma(c_m) - \sigma(0)$ aufgetragen, die die Änderung der Leitfähigkeit allein aufgrund des hinzugegebenen Salzes beschreibt. Die Ähnlichkeit der beiden Verläufe in Abb. 5.10 (a) und (b) ist offensichtlich. Die Kombination der beiden in Abb. 5.10 (a) und (b) aufgetragenen Größen erlaubt eine zweite, unabhängige Bestimmung der Ionenmobilität

$$\mu = \frac{\sigma(c_m) - \sigma(0)}{e^2 \eta} . \quad (5.8)$$

Die auf diese Weise bestimmten Werte sind in Abb. 5.12 als schwarze Punkte gezeigt. Die gute Übereinstimmung mit der aus den Transitzeitmessungen bestimmten Mobilität (graue Linie) bestätigt, dass im untersuchten Salzkonzentrationsbereich die Konzentrationsabhängigkeit der Ladungsträgerdichte den Verlauf der Leitfähigkeit dominiert, wobei sich die Mobilität nicht wesentlich ändert.

Ein Punkt, auf den bisher nicht eingegangen wurde, sind mögliche elektrochemische Prozesse an den Elektroden. In Abschnitt 5.2 wurde von blockierenden Elektroden ausgegangen. Es wurde also angenommen, dass solche Prozesse nicht stattfinden. Desweiteren wurde dort erläutert, weshalb es für die Auswertung der Polarisationsexperimente keine Rolle spielt, ob solche Prozesse existieren. Da also die Ladungsmengen Q aus den Polarisationsexperimenten verlässliche Werte darstellen, kann aus der guten Übereinstimmung (vgl. Abb. 5.9) zwischen diesen integrierten Strömen und denjenigen aus den Spannungsumkehrmessungen gefolgert werden, dass zumindest keine irreversiblen Prozesse an den Elektroden stattfinden. Zudem zeigt der Vergleich der unabhängig voneinander bestimmten Ionenmobilitäten in Abb. 5.12, dass die eventuell vorhandenen reversiblen elektrochemischen Prozesse keine neue Zeitkonstante im System einführen. Denn einerseits sind die Leitfähigkeitsmessungen, da sie mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie bei Frequenzen durchgeführt wurden, bei denen die Elektrodenpolarisation und somit das Elektrodenmaterial noch keinen Einfluss hat, ebenso wie die Werte η , unabhängig davon, ob elektrochemische Prozesse an den Elektroden stattfinden. Andererseits könnten die Ergebnisse der Flugzeitmessungen dann davon abhängen, ob solche Prozesse existieren, wenn die Zeitkonstante mit der die Ionen wieder in Lösung gehen den zeitlichen Stromverlauf dominieren würde. Das wird aber, wie die gute Übereinstimmung in Abb. 5.12 zeigt, experimentell nicht beobachtet.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

Es wurde eine Methode vorgestellt, die es erlaubt, die Ladungsträgerdichte η und die Mobilität μ von Ionen in einem Polymerelektrolyt bei kleiner Salzkonzentration getrennt voneinander zu bestimmen. Die vorgestellte Methode beruht auf der Anwendung so hoher Spannungen, dass es trotz Feldabschirmung möglich ist, alle mobilen Ionen an den Elektroden anzuhäufen. Die Integration des dabei gemessenen Stroms liefert einen Wert für die Ladungsträgerdichte. Es ist anzunehmen, dass mit ansteigender Ladungsträgerdichte sich auch die Spannung erhöht, die nötig ist, um eine vollständige Polarisation zu erreichen. Obwohl hier nicht näher untersucht, wird diese Tatsache den Anwendungsbereich der Methode auf relativ geringe Salzkonzentrationen beschränken. Der Zustand der vollständigen Polarisation dient als wohl definierter Anfangszustand für Transitzeitmessungen. Die Ionen bewegen sich nach der Spannungsumkehr von einer Elektrode zur anderen. Der dabei gemessene Strom zeigt ein Maximum, zu der Zeit, zu der die ersten Ionen die gegenüberliegende Elektrode erreichen. Die Annahme, dass dieser Prozess in einem konstanten Feld vonstatten geht, ermöglicht die direkte Bestimmung der Mobilität der Ladungsträger. Ein Vergleich der Resultate dieser beiden Messungen mit Leitfähigkeitswerten aus Impedanzspektroskopieexperimenten liefert konsistente Resultate.

Für das hier betrachtete Polymerelektrolyt aus Poly(Methylmethacrylat) und dem Lithiumsalz LiCF_3SO_3 liefern bis zu einer Salzkonzentration von $c_m \approx 10^{-4}$ alle hinzugegebenen Salz-moleküle je zwei freie und mobile Ionen. Für höhere Konzentrationen nimmt die Ladungsträgerdichte dann weniger stark zu. Ein solches Verhalten wird üblicherweise durch die Bildung von neutralen Ionenpaaren erklärt [3], deren Anteil mit steigender Salzkonzentration zunimmt. Eine teilweise Immobilisierung der Ionen durch Komplexe [60] ist aber auch möglich. Die konstante Mobilität der Ionen im gesamten untersuchten Konzentrations-

bereich zeigt, dass die Konzentrationsabhängigkeit der Leitfähigkeit hier ausschließlich von der Ladungsträgerdichte bestimmt wird. Die Anwesenheit von Ionenpaaren beeinflusst bei den hier betrachteten Werten von c_m den Transportmechanismus offensichtlich nicht.

Die Experimente wurden bisher nur bei einer Temperatur ($T = 165^\circ \text{C}$) durchgeführt. Interessant wäre natürlich, wie oben gesagt, ein Vergleich der temperaturabhängigen Verläufe von $\sigma(T)$, $\eta(T)$ und $\mu(T)$ untereinander, aber auch mit den für die Polymerkettendynamik charakteristischen Relaxationszeiten des α - bzw. des β -Prozesses. Ein Problem, das sich für temperaturabhängige Polarisations- und Spannungsumkehrmessungen allerdings ergeben könnte, ist, dass diese sehr zeitaufwendig werden könnten. Denn falls die Ladungsträgermobilität, wenn auch nur teilweise, an die Kettendynamik des Polymers gekoppelt ist, kann sie bei Annäherung an die Glasstemperatur T_g um Größenordnungen abnehmen. Eine mögliche Alternative könnte die quantitative Auswertung des anfänglichen Stromverlaufs der Polarisationsmessungen bieten. In Anhang A wird eine solche Auswertung, die ebenfalls Werte für die Größen η und μ liefert, dargestellt.

Die Experimente wurden mit Spannungen durchgeführt, die so hoch sind, dass es bisher keine theoretische Beschreibung der Ladungsträgerdynamik in den Polarisationsmessungen und der Ladungsverteilung im stationären Zustand gibt. Die Ladungsträgerdynamik in den Transitzeitmessungen wurde mit Hilfe eines qualitativen Modells behandelt. Auch hier sind für ein detaillierteres Verständnis des Stromverlaufs weitere theoretische Überlegungen nötig.

Kapitel 6

Orientierung von lamellaren Block-Copolymerdomänen durch ionische Polarisation

Im letzten Kapitel wurden die Eigenschaften von Ionen, die von gelöstem beigemengtem Salz herrührten, in einem Poly(Methylmethacrylat)-Homopolymer untersucht. In diesem Kapitel wird die ionische Grenzflächenpolarisation in einem heterogenen Ionenleiter in elektrischen Wechselfeldern kleiner Amplitude untersucht und die Rückwirkung der Kraft auf das entsprechende Dipolmoment auf die Orientierung der Grenzflächen in AC-Feldern großer Amplitude nachgewiesen. Der heterogene Ionenleiter besteht aus einem geordneten PS-*b*-PMMA-Copolymer, das beigemengtes Salz hauptsächlich in seiner PMMA-Komponente löst. Das hier gewählte Block-Copolymer stellt insofern ein wohldefiniertes System dar, als die ionenleitenden Eigenschaften von PMMA in letzten Kapitel eingehend untersucht wurden und die dielektrischen Eigenschaften der Komponenten und die Mikrophasenstruktur ebenfalls bekannt sind.

6.1 Einleitung

Wie in Kapitel 1.2 schon erläutert, können Diblock-Copolymere zwar entmischen, jedoch nur lokal, auf mikroskopischer Längenskala, da die beiden Komponenten einer Diblock-Copolymerkette, eine A- und eine B-Subkette, kovalent aneinander gebunden sind. Symmetrische Diblock-Copolymere, d. h. solche mit einem Anteil $f_i = 0,5$ ($i = A, B$) von A- bzw. B-Monomeren an der Gesamtkette, bilden im geordneten Zustand eine lamellare Mikrophasenstruktur aus (vgl. Abb. 1.3). Im gemischten Zustand, vgl. Abb. 6.1 (a), liegen die Ketten ineinander verknäult vor. Ob und in welchem Maß die A- und B-Subketten lokal entmischen [Abb. 6.1 (b)], hängt von der Balance zwischen Entropie und Enthalpie ab.

Der Parameter der diese Balance beschreibt ist das Produkt χN [34, 36] aus Polymerisationsgrad $N = N_A + N_B$, d. h. Anzahl der Monomere pro Gesamtkette, und dem Flory-Huggins-Wechselwirkungsparameter χ , der einen signifikanten enthalpischen Anteil enthält. Die dimensionslose Größe χ beschreibt hauptsächlich den Unterschied in der Enthalpie pro Segment im gemischten und entmischten Zustand. Sie kann also durch die lokale Wechsel-

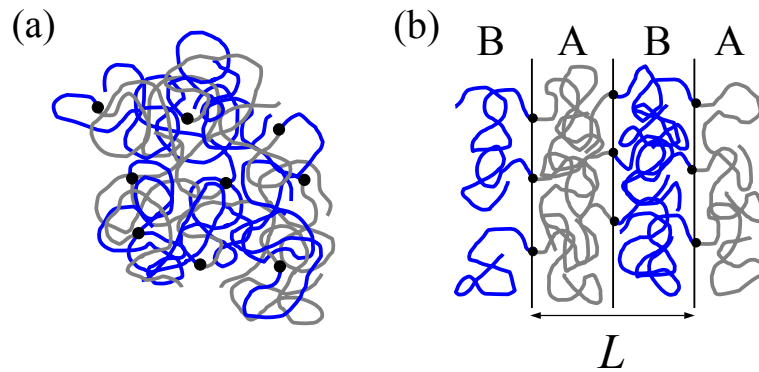


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung eines symmetrischen Diblock-Copolymers aus A- und B-Subketten (grau, blau): (a) Ketten im ungeordneten, gemischten Zustand und (b) im geordneten Zustand. Die schwarzen Punkte symbolisieren den Verbindungspunkt zwischen dem A- und dem B-Anteil innerhalb einer Kette. Die Langperiode $L = d_A + d_B$ ist die Summe aus den Dicken der A- bzw. B-reichen Schichten d_A bzw. d_B .

wirkungsenthalpie e_{ij} zwischen Segmenten ($i, j = A, B$) durch $\chi \sim 2e_{AB} - (e_{AA} + e_{BB})$ beschrieben werden [34]. Experimente zeigen, dass der Wechselwirkungsparameter χ häufig – auch für das hier untersuchte System – positiv ist. Die lokale Wechselwirkung zwischen A- und B-Segmenten begünstigt dann den geordneten Zustand. In der Tatsache, dass zusätzlich zum Parameter χ auch noch die Anzahl N von Segmenten pro Kette für die Balance zwischen Enthalpie und Entropie entscheidend ist, spiegelt sich der makromolekulare Charakter der Polymere wider. Nahe dem Phasenübergang vom gemischten zum geordneten Zustand bleibt die Kettenkonformation nahezu erhalten [36] und der mit einer Kettenstreckung einhergehende Entropieverlust, der in solchen entmischten Systemen fernab vom Phasenübergang berücksichtigt werden muss, ist daher vernachlässigbar. Am Phasenübergang ändert sich also hauptsächlich die Translationsentropie der Makromoleküle, während zur Enthalpie jedes ihrer N Segmente beiträgt. Es ist daher plausibel, dass die Balance zwischen Entropie und Enthalpie gerade durch den Parameter χN beschrieben wird.

Ab einem Wert von $\chi N \approx 10,5$, der innerhalb einer Molekularfeld-Näherung für symmetrische Diblock-Copolymere erhalten wurde [34], entmischt das System lokal immer stärker mit ansteigendem Wert von χN . Der Parameter $\chi = C_1 + C_2/T$ hängt von der inversen absoluten Temperatur ab [36] und kann deshalb durch Abkühlen des Systems erhöht werden. Im gemischten Zustand ist der Anteil $\phi_A(\vec{r})$ von A-Segmenten überall in der Probe gleich seinem Gesamtanteil $\phi_A = f = 0,5$. Fängt das System an lokal zu entmischen, so bilden sich A-reiche und A-arme Domänen (Lamellen) aus. In Abb. 6.2 ist der Anteil ϕ_A für verschiedene Werte von χN innerhalb einer Periode des lamellaren Systems dargestellt. Der Grad der Entmischung wird grob in schwach und stark entmischt unterteilt („weak segregation limit: WSL“ und „strong segregation limit: SSL“). Ist das System schwach entmischt, so lässt sich die lokale Zusammensetzung $\phi_A(r)$ und auch alle Größen, die eine Funktion der Komposition sind, wie z. B. die lokale Dielektrizitätskonstante, mit Hilfe einer periodischen Funktion beschreiben [36, 50]. Es gilt dann entlang der Lamellennormalen $\phi_A(r) = f + A_\phi \cos(q^* \cdot r)$, wobei A_ϕ die Amplitude des Kompositionsprofils und $q^* = 2\pi/L$ ist [vgl. Abb. 6.1 (b)].

Um nun die Frage zu beantworten, wie eine solche schwach entmischte Struktur auf ein von

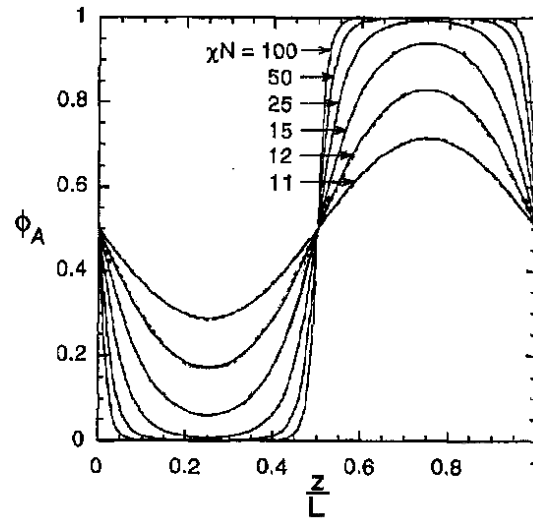


Abbildung 6.2: Kompositionsprofil eines symmetrischen Diblock-Copolymers: Je größer der Wert χN ist, desto stärker ist die lokale Entmischung und dementsprechend ausgeprägter ist die Trennung in A-reiche und A-arme Bereiche. Aus [114].

außen angelegtes statisches elektrisches Feld \vec{E}_0 reagiert, berechneten Amundson *et al.* [49] mit Hilfe einer Taylorentwicklung der Dielektrizitätskonstante die freie Energie dieses Systems. Sie lösten die Maxwell-Gleichung $\vec{\nabla} \cdot [\varepsilon(\vec{r})\vec{E}(\vec{r})] = 0$ durch Fouriertransformation und fanden, dass wie im Kondensatormodell in Kapitel 1.2 eine Anordnung der A/B-Grenzflächen entlang des äußeren Feldes energetisch am günstigsten ist. Der vom Winkel γ zwischen Lamellennormalen- und Feldrichtung, beschrieben durch die Einheitsvektoren \vec{e}_l bzw. \vec{e}_z , abhängige Anteil der freien Energie ist proportional zu [49]

$$F \sim E_0^2(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 A_\phi^2 \cdot (\vec{e}_l \cdot \vec{e}_z)^2 \sim E_0^2(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 A_\phi^2 \cdot \cos^2 \gamma, \quad (6.1)$$

wobei A_ϕ^2 dem Quadrat der Amplitude des Profils entspricht und ε_i ($i = A, B$) die Dielektrizitätskonstanten der reinen Komponenten sind. Für den Betrag des auf die Struktur wirkenden Drehmoments ergibt sich somit aus Gl. (6.1)

$$\frac{\partial F}{\partial \gamma} \sim E_0^2(\varepsilon_A - \varepsilon_B)^2 \sin \gamma \cos \gamma. \quad (6.2)$$

Die orientierende Wirkung des statischen elektrischen Feldes beruht also auf den unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der Mikrophasen.

Im Limes starker Entmischung (SSL) ist der oben beschriebene Lösungsweg von Amundson *et al.* nicht mehr möglich. Die orientierungsabhängige freie Energie des periodischen Systems ist nur noch in den Situationen $\gamma = 0^\circ$ und $\gamma = 90^\circ$, wie in Abb. 1.5 (a) bzw. (b) dargestellt, innerhalb eines Kondensatormodells [51] einfach zugänglich. Eine Möglichkeit, das System dennoch zu beschreiben, ist, die Wechselwirkung zwischen benachbarten Domänen zu vernachlässigen und eine einzelne B-Lamelle in einer A-Matrix zu betrachten [54]. Für den innerhalb dieser Näherung erhaltenen Betrag des Drehmoments gilt ebenfalls Gl. (6.2) [54]. Dieser Zugang wird in Kapitel 6.2 auch in dieser Arbeit benutzt.

Experimentell wurde die orientierende Wirkung statischer elektrischer Felder, wie in der Einleitung geschildert, in einer Vielzahl von Fällen, sowohl für Block-Copolymermelzen als auch für konzentrierte Lösungen, beobachtet [39, 50, 52–56].

Die Frage, ob mobile Ionen, die entweder noch von der Polymersynthese oder von beigemengtem Salz stammen, in einem elektrischen Wechselfeld ein Dipolmoment zur Folge haben, das einen Beitrag zum Drehmoment liefert, wurde von Tsori *et al.* [11] für ein BCP mit lamellarer Morphologie theoretisch untersucht. Führt ein Unterschied der dielektrischen Eigenschaften der Mikrodomänen zu einer orientierungsabhängigen freien Energie, so ist ein Drehmoment, das von freien Ladungsträgern verursacht wird, nur möglich, wenn sich die Domänen in ihren ionenleitenden Eigenschaften unterscheiden. Für ein schwach entmischtes System mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Mikrophasen könnten die freien Ladungsträger tatsächlich zu einem Dipolmoment führen, das ein Drehmoment verursacht [11]. Die Autoren finden weiter, dass der Betrag des Drehmoments, das von den freien Ionen in Wechselfeldern bei niedrigen Frequenzen verursacht wird, deutlich größer sein kann als das Drehmoment, das in den unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten begründet ist. Zu diesem Ergebnis kommen Tsori *et al.*, indem sie, ähnlich wie Amundson *et al.*, die Maxwell-Gleichungen im Fourierraum lösen, jedoch unter Berücksichtigung der Anwesenheit von freien Ladungsträgern. Das von den Ionen verursachte Drehmoment wird in [11] durch $\vec{K}_{\text{ion}} \sim \vec{p}_{\text{ion}} \times \vec{E}_0$ berechnet, wobei das Dipolmoment \vec{p}_{ion} proportional zur Driftstrecke l_{drift} der Ionen entlang der Lamellennormalenrichtung ist. Dies führt dazu, dass das berechnete Drehmoment \vec{K}_{ion} für kleine Frequenzen ω invers proportional zur Frequenz des angelegten Wechselfeldes wird $\vec{K}_{\text{ion}} \sim \omega^{-1}$. Es ist jedoch schwer vorstellbar, wie Ionen für Driftstrecken, die sehr viel größer als die Langperiode sind, d. h. $l_{\text{drift}} \gg L$, noch eine Rückwirkung auf die Struktur haben sollen. An den Domänengrenzflächen sollten sich in einem System aus Domänen mit unterschiedlichen Leitfähigkeiten Ionen anhäufen und das Feld in der leitenden Domäne senkrecht zur Lamellennormalen abschwächen. Solche Abschirmungseffekte werden in [11] nicht berücksichtigt. Zudem scheint die Divergenz von \vec{K}_{ion} für $\omega \rightarrow 0$ in dem Sinn unphysikalisch, dass in einem endlich ausgedehnten System, das experimentell immer vorliegt, die Ionen an den Rand der Probe wandern, die Mikrophasen deshalb an Ladungsträgern verarmen und somit die Ursache für die Existenz von \vec{K}_{ion} verschwindet. Das im nächsten Abschnitt 6.2 eingeführte Modell vermeidet eine solche Divergenz und zudem ist das Drehmoment dort eng mit der geometrischen Abmessung, d. h. der Schichtdicke, der ionenleitenden Komponente verknüpft.

Wie in Kapitel 1.2 dargestellt, existieren nur wenige experimentelle Untersuchungen zum Einfluss von Ionen auf das Orientierungsverhalten von Diblock-Copolymeren in elektrischen Feldern [59–61]. Alle dort beschriebenen Experimente wurden in statischen elektrischen Feldern durchgeführt. Wang *et al.* [60] beobachteten, dass die Zugabe von Lithiumhydroxid (LiOH) zu einem lamellaren Styrol-Methylmethacrylat-Diblock-Copolymer, das einem elektrischen DC-Feld ausgesetzt wurde, zu einer verbesserten Ausrichtung der Mikrophasengrenzflächen entlang der elektrischen Feldlinien führt. Die Autoren erklären die gefundenen Resultate im Rahmen des oben beschriebenen „dielektrischen“ Effekts durch einen erhöhten Unterschied der Dielektrizitätskonstanten der Mikrophasen. Der veränderte Wert der Dielektrizitätskonstante der PMMA-Domänen kommt laut Wang *et al.* dadurch zustande, dass die hauptsächlich in der Methylmethacrylat-Domäne gelösten Ionen dort Ionen-Polymer-

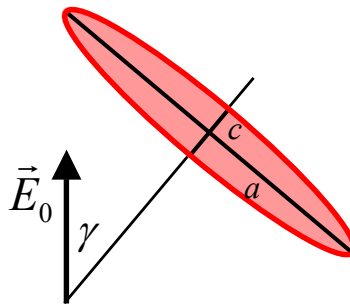


Abbildung 6.3: Schematische Darstellung eines linsenförmigen Rotationsellipsoids mit den Halbachsen $a = b > c$ in einem statischen elektrischen Feld \vec{E}_0 . Der Winkel γ ist definiert als Winkel zwischen der elektrischen Feldrichtung und der Richtung der Rotationsachse c des Ellipsoids.

Komplexe ausbilden, durch die die Ionen immobilisiert werden. Allerdings erschwert die Verwendung von statischen Feldern die Unterscheidung zwischen rein dielektrischen Effekten und eventuell vorhandenen (transienten) Effekten, die von mobilen Ladungen hervorgerufen werden. In [56] wird in einem Experiment an eine konzentrierte Diblock-Copolymerlösung, der kein Salz beigemischt wurde, ein hochfrequentes elektrisches Wechselfeld angelegt, um den Einfluss von mobilen Ionen auf den Orientierungsprozess auszuschließen. Die beobachtete orientierende Wirkung des Feldes weist in diesem Fall die Existenz des „dielektrischen“ Mechanismus in solchen konzentrierten Lösungen nach.

In einem heterogenen Material dessen Domänen unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen, wirken innere Grenzflächen, die nicht entlang der elektrischen Feldlinien orientiert sind, dem langreichweitigen Ladungstransport entgegen [9, 44]. Die Folge wird eine Ladungsanhäufung an diesen inneren Grenzflächen sein. Wir denken, dass Effekte, die aus dieser Ladungsanhäufung resultieren, essentiell für das Verständnis der Kräfte sind, die auf die Domänen in elektrischen Feldern wirken. Im folgenden Abschnitt wird deshalb ein Modell für das Drehmoment auf die Domänen vorgestellt, das die Anhäufung von Ladung an der Grenzfläche zwischen den Mikrophasen explizit berücksichtigt. Zudem wird gezeigt, wie sich die ionische Grenzflächenpolarisation in Abhängigkeit der Frequenz eines elektrischen AC-Feldes verhält. Es wird eine Beschreibung für die Zeitkonstante des ionischen Polarisationsprozesses vorgeschlagen, die im Gegensatz zu bestehenden Modellen die endliche Ausdehnung der Grenzflächenladung berücksichtigt.

6.2 Vereinfachte Modelle für die Drehmomente und die Zeitkonstante der ionischen Polarisation

Betrachtet man zunächst einen dielektrischen und einen leitenden Körper in einem elektrischen Feld \vec{E}_0 im Vakuum, so erfahren diese, falls sie anisotrop sind, ein Drehmoment $\vec{K} = \vec{P} \times \vec{E}_0$. Hier ist \vec{P} das Dipolmoment des Körpers.

Das Dipolmoment des dielektrischen Körpers ist durch das elektrische Feld \vec{E} im Inneren

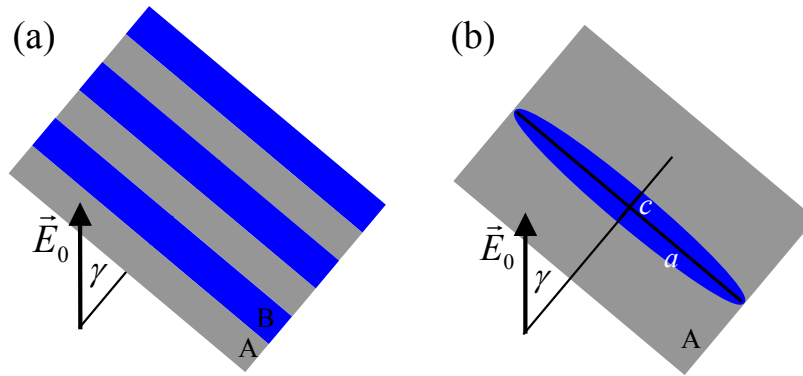


Abbildung 6.4: Schematisch: (a) Ausschnitt einer lamellaren Stapelstruktur aus A- und B-Schichten im elektrischen Feld. (b) Vereinfachte Situation eines isolierten B-Körpers (oblates Rotationsellipsoid) in einer A-Matrix im elektrischen Feld.

des Körpers, seine Dielektrizitätskonstante ε_B und sein Volumen V gegeben:

$$\vec{P} = \varepsilon_0(\varepsilon_B - 1) \int \vec{E} dV. \quad (6.3)$$

Das elektrische Feld muss hier die Randbedingungen erfüllen, dass an jeden Punkt der Oberfläche die Normalkomponente des Feldes springt, während die Tangentialkomponente stetig ist [65]. Für den leitenden Körper gilt hingegen, dass überall in seinem Inneren das Feld verschwindet, d. h. $\vec{E} = 0$ ist. Sein Dipolmoment ist also durch die Oberflächenladung gegeben, die nötig ist, um das Feld im Inneren abzuschirmen.

Für Rotationsellipsoide sind die entsprechenden elektrostatischen Probleme exakt gelöst [65]. In Abb. 6.3 ist ein oblates Rotationsellipsoid (Linsenform) mit der c -Halbachse als Rotationsachse dargestellt. Die Beträge der Drehmomente $|\vec{K}_D|$ bzw. $|\vec{K}_L|$ auf ein dielektrisches bzw. auf ein leitendes Rotationsellipsoid im Vakuum sind [65]

$$|\vec{K}_D| = \varepsilon_0 E_0^2 V \sin \gamma \cos \gamma \frac{(\varepsilon_B - 1)^2 |1 - 3n_c|}{[n_c \varepsilon_B + 1 - n_c] [(1 - n_c) \varepsilon_B + 1 + n_c]}, \quad (6.4)$$

$$|\vec{K}_L| = \varepsilon_0 E_0^2 V \sin \gamma \cos \gamma \frac{|1 - 3n_c|}{n_c (1 - n_c)}. \quad (6.5)$$

Dabei ist (vgl. Abb. 6.3) γ der Winkel zwischen elektrischem Feld und der Rotationsachse (c -Achse) und n_c ist der Depolarisationskoeffizient entlang dieser Achse. Der Wert von n_c hängt ausschließlich von der Geometrie des Rotationsellipsoids ab und man erhält für oblate, linsenförmige bzw. prolate, zigarrenförmige Rotationsellipsoide [65, 115]:

$$\text{oblat: } n_c = \frac{1 + k^2}{k^3} (k - \arctan k) \quad \text{mit } k = \sqrt{a^2/c^2 - 1}, \quad (6.6)$$

$$\text{prolat: } n_c = \frac{1 + k^2}{k^3} (\operatorname{artanh} k - k) \quad \text{mit } k = \sqrt{1 - a^2/c^2}. \quad (6.7)$$

Der Wert von n_c für ein oblates Rotationsellipsoid [Gl. (6.6)] ist in Abb. 6.5 (b) in Abhängigkeit des Verhältnisses der Halbachsen a/c gezeigt. Die Gleichungen (6.4) und (6.5) sind

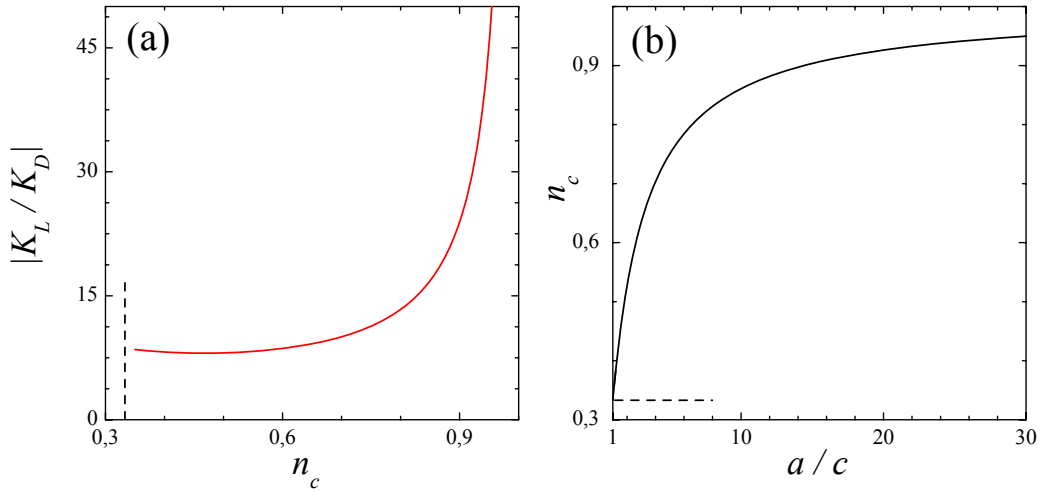


Abbildung 6.5: (a) Gl. (6.8): Verhältnis der Drehmomente auf ein leitendes bzw. dielektrisches oblates Rotationsellipsoid als Funktion des Depolarisationskoeffizienten n_c [Parameter: $\varepsilon_B = 3,9$ (PMMA) und $\varepsilon_A = 2,0$ (PS)]. (b) Gl. (6.6): Abhängigkeit des Depolarisationskoeffizienten n_c vom Verhältnis der Halbachsen a/c für ein linsenförmiges Ellipsoid. Für $a/c \rightarrow \infty$: $n_c \rightarrow 1$. Die gestrichelten Linien in (a) und (b) entsprechen dem Depolarisationskoeffizienten einer Kugel $n_c = 1/3$ ($a/c = 1$).

sowohl für oblate ($n_c > 1/3$), als auch für prolata ($n_c < 1/3$) Rotationsellipsoide gültig und stimmen im Limes $\varepsilon_B \rightarrow \infty$ überein. Die Divergenz des Drehmoments $|K_L|$ [Gl. (6.5)] für $n_c \rightarrow 1$ bzw. $n_c \rightarrow 0$ hängt mit der zunehmenden Krümmung der Oberfläche an den „Endpunkten“ des Ellipsoids und dem entsprechend ansteigenden elektrischen Feld dort zusammen. Die Orientierung mit der c -Achse senkrecht (parallel) zu den Feldlinien entspricht der stabilen Orientierung für ein oblates (prolates) Rotationsellipsoid.

Diese Betrachtungen hängen wie folgt mit dem hier untersuchten System zusammen. Werden Wechselwirkungen zwischen benachbarten Schichten vernachlässigt [54], so kann man anstatt der lamellaren Schichtstruktur in Abb. 6.4 (a) einen einzelnen, isolierten Körper, wie in Abb. 6.4 (b) dargestellt, im elektrischen Feld \vec{E}_0 betrachten. Eine einzelne Lamelle lässt sich dann näherungsweise durch ein linsenförmiges Ellipsoid beschreiben.

Der Orientierungsmechanismus, der auf dielektrischen Effekten beruht, wird im Rahmen dieses Modells durch ein isoliertes, dielektrisches Rotationsellipsoid mit Dielektrizitätskonstante ε_B beschrieben, das in ein Material mit Dielektrizitätskonstante ε_A eingebettet ist. Um den von mobilen Ionen, die selektiv in einer Komponente gelöst sind, herrührenden Effekt zu beschreiben, geht man von einem leitenden Ellipsoid in einer isolierenden Matrix aus.

Um das Drehmoment zu erhalten, das auf ein dielektrisches Rotationsellipsoid in einem Medium mit Dielektrizitätskonstante ε_A wirkt, muss in Gl. (6.4) ε_B durch $\varepsilon_B/\varepsilon_A$ und ε_0 durch $\varepsilon_0\varepsilon_A$ ersetzt werden [54]. Für das leitende Ellipsoid ändert sich nichts. Für das Verhältnis der Beträge der entsprechenden Drehmomente ergibt sich dann aus den Gln. (6.4) und (6.5):

$$\frac{|K_L|}{|K_D|} = \frac{\left[n_c \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A} + 1 - n_c \right] \left[(1 - n_c) \frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A} + 1 + n_c \right]}{n_c(1 - n_c) \left(\frac{\varepsilon_B}{\varepsilon_A} - 1 \right)^2 \varepsilon_A}. \quad (6.8)$$

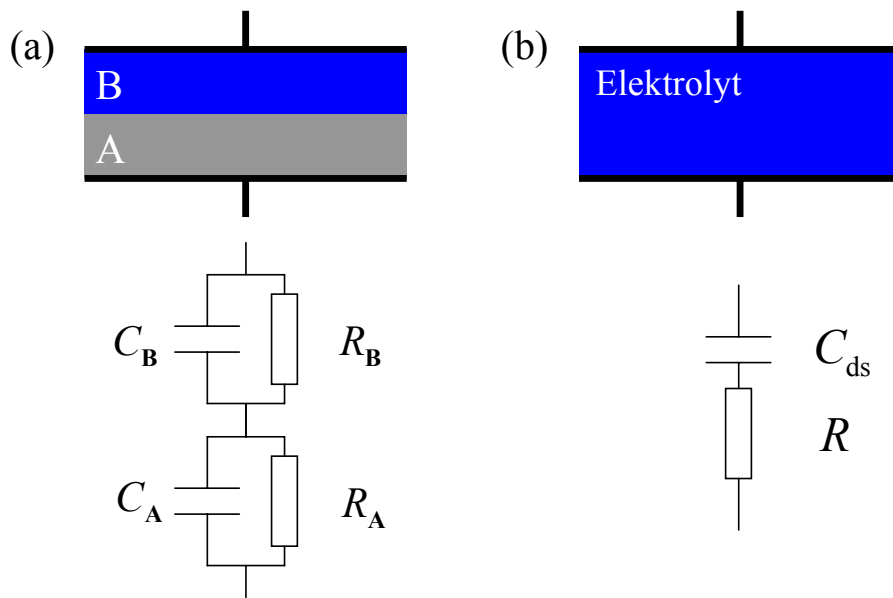


Abbildung 6.6: (a) System bestehend aus zwei Schichten und zugehöriger Ersatzschaltkreis. (b) Elektrolyt zwischen zwei Elektroden und Ersatzschaltkreis für die Doppelschichtaufladung.

Dieses Verhältnis ist als Funktion des Depolarisationskoeffizienten n_c in Abb. 6.5 (a) gezeigt, wobei die Parameter ε_A und ε_B entsprechend den Komponenten des hier untersuchten Block-Copolymers PS-*b*-PMMA bei $T = 200^\circ \text{C}$ als $\varepsilon_B = 3,9$ (PMMA) und $\varepsilon_A = 2,0$ (PS) gewählt wurden (vgl. Abb. 4.10 und Abb. 4.7). Das mit ansteigendem Wert von n_c ansteigende Verhältnis $|K_L/K_D|$ zeigt, dass das Drehmoment auf den leitenden Körper sehr viel stärker ansteigt je oblater das Rotationsellipsoid wird als das Drehmoment auf den dielektrischen Körper bei gleicher Änderung der Geometrie.

Ist die Grenzfläche zwischen den Medien nicht völlig undurchlässig für Ionen, da die A-Matrix kein perfekter Isolator ist, so ist ein stationärer den obigen Überlegungen vergleichbarer Zustand nur in elektrischen Wechselfeldern möglich. Ist die Leitfähigkeit des umgebenden Mediums σ_A sehr viel kleiner als diejenige des Leiters σ_B , so ist das elektrische Feld im Leiter im stationären Zustand zwar nicht vollständig abgeschirmt, jedoch sehr klein und das Verhältnis K_L/K_D wird deshalb nicht stark von dem in Abb. 6.5 (a) gezeigten Verlauf abweichen. Der stationäre Zustand ist dann erreicht, wenn die Stromdichte $j_i = \sigma_i E_i$ in den verschiedenen Medien ($i = A, B$) übereinstimmt. Diese Bedingung ist gerade dann erfüllt, wenn das Verhältnis der Felder in den Medien gleich dem Inversen des Verhältnisses der Leitfähigkeiten ist: $E_B/E_A = \sigma_A/\sigma_B$. Die Feldstärke E_B in den Domänen mit der höheren Leitfähigkeit wird durch Ionen, die sich an den Domänengrenzflächen ansammeln, abgeschirmt, während diese Ionen die Feldstärke E_A erhöhen.

Die Grenzflächenpolarisation in einem Schichtsystem, die durch Anhäufung von Ladung an den Grenzflächen erzeugt wird, wird üblicherweise als Maxwell-Wagner-Sillars-Polarisation (MWS) bezeichnet [66, 116]. Das klassische MWS-Modell beschreibt das Schichtsystem mit Hilfe eines Ersatzschaltkreises. Die Vorgehensweise ist in Abb. 6.6 (a) skizziert. Jede einzelne Schicht, in unserem Fall PS- und PMMA-Lamellen, wird im Ersatzschaltkreis als Par-

allelschaltung von einem Kondensator $C_j = \varepsilon_j \varepsilon A / d_j$, der die dielektrischen Eigenschaften der Schicht erfasst, und einem Widerstand $R_j = d_j / (\sigma_j A)$, der die ionenleitenden Eigenschaften widerspiegelt, beschrieben ($j = A, B$). Die Serienschaltung solcher Elemente ergibt die gesamte Ersatzschaltung. Es genügt deshalb anstatt eines Vielschichtsystems, ein Zweischichtsystem mit entsprechend dickeren Einzelschichten zu betrachten. Die Gesamtdicke des Kondensators entspricht dann $d = d_A + d_B$ und er hat eine Leerkapazität $C_0 = \varepsilon_0 A / d$. Untersucht man ein solches System mit elektrischen Wechselfeldern, so ermittelt man die Frequenzabhängigkeit einer verallgemeinerten komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$. Da die Grenzflächenpolarisation von angehäuften Ionen verursacht wird, wäre es irreführend, von einer dielektrischen Funktion zu sprechen. Zwischen dem komplexen Leitwert Y und der verallgemeinerten komplexen dielektrischen Funktion ε besteht der Zusammenhang [116]

$$Y(\omega) = i\omega\varepsilon(\omega)C_0 \Leftrightarrow \varepsilon(\omega) = \frac{-iY(\omega)}{\omega C_0}. \quad (6.9)$$

Um also die Frequenzabhängigkeit der Funktion $\varepsilon(\omega)$ zu ermitteln, ist es nötig, den Leitwert des gesamten Schichtsystems zu berechnen. Der Leitwert einer einzelnen Schicht in Abb. 6.4 (a) ist durch $Y_j = R_j^{-1} + i\omega C_j$ gegeben. In einer Reihenschaltung von zwei solchen Elementen addieren sich die Kehrwerte der einzelnen Leitwerte zum inversen Gesamtleitwert: $Y^{-1} = Y_A^{-1} + Y_B^{-1}$. Im Folgenden wird $\tau_j = R_j C_j$ gesetzt. Für den Gesamtleitwert ergibt sich

$$Y = \frac{(1 + i\omega\tau_A)(1 + i\omega\tau_B)}{(R_A + R_B) + i\omega(R_B\tau_A + R_A\tau_B)} \quad (6.10)$$

$$= \frac{1}{(R_A + R_B)} \frac{(1 - \omega^2\tau_A\tau_B) + i\omega(\tau_A + \tau_B)}{1 + i\omega\left(\frac{R_B\tau_A + R_A\tau_B}{R_A + R_B}\right)} \quad (6.11)$$

$$= \frac{1}{(R_A + R_B)} \frac{(1 - \omega^2\tau_A\tau_B) + i\omega(\tau_A + \tau_B)}{1 + i\omega\tau}. \quad (6.12)$$

Dabei wurde folgender Ausdruck als Zeitkonstante τ gesetzt [116]

$$\tau = \frac{R_B\tau_A + R_A\tau_B}{R_A + R_B}. \quad (6.13)$$

Setzt man nun Gl. (6.12) in Gl. (6.9) ein und trennt Real- und Imaginärteil, so erhält man

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\tau_A + \tau_B - \tau - \omega^2\tau_A\tau_B\tau}{C_0(R_A + R_B)(1 + \omega^2\tau^2)} - i \frac{1 - \omega^2\tau_A\tau_B + \omega^2\tau(\tau_A + \tau_B)}{C_0(R_A + R_B)(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (6.14)$$

$$= \frac{\tau_A\tau_B}{C_0(R_A + R_B)\tau} + \frac{\frac{\tau\tau_A + \tau\tau_B - \tau^2 - \tau_A\tau_B}{C_0(R_A + R_B)\tau}}{1 + \omega^2\tau^2} - i \left[\frac{\frac{\tau\tau_A + \tau\tau_B - \tau^2 - \tau_A\tau_B}{C_0(R_A + R_B)\tau} \omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} + \frac{1}{C_0(R_A + R_B)\omega} \right]. \quad (6.15)$$

Verwendet man in Gl. (6.15) folgende Ausdrücke

$$\varepsilon_{\text{ni}} = \frac{\tau_A \tau_B}{C_0(R_A + R_B)\tau}, \quad \varepsilon_s = \frac{\tau_A + \tau_B - \tau}{C_0(R_A + R_B)}, \quad \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0} = \frac{1}{C_0(R_A + R_B)} \quad (6.16)$$

und setzt $\Delta\varepsilon = \varepsilon_s - \varepsilon_{\text{ni}}$ so ergibt sich

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{ni}} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_{\text{ni}}}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\text{ni}})\omega\tau}{1 + \omega^2 \tau^2} - i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega} \quad (6.17)$$

$$= \varepsilon_{\text{ni}} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + i\omega\tau} - i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \omega}. \quad (6.18)$$

Die Grenzflächenpolarisation zeigt also die Frequenzabhängigkeit eines Debye-Prozesses [vgl. Gl. (2.24)]. Die endliche DC-Leitfähigkeit der Schichten führt, wie schon aus dem Ersatzschaltkreis in Abb. 6.4 (a) ersichtlich, zu einer endlichen DC-Leitfähigkeit σ_0 des Gesamtsystems. Bei hohen Frequenzen ist die verallgemeinerte dielektrische Funktion $\varepsilon(\omega)$ durch den nicht-ionischen Beitrag ε_{ni} bestimmt. Setzt man die Zeitkonstanten $\tau_j = R_j C_j$ ($j = A, B$) in die Zeitkonstante τ [Gl. (6.13)] und in die Ausdrücke in den Gl. (6.16) explizit ein und vereinfacht, so erhält man [116]

$$\tau = \frac{C_A + C_B}{R_A^{-1} + R_B^{-1}} = \frac{\varepsilon_0(\varepsilon_A + \varepsilon_B)}{\sigma_A + \sigma_B}, \quad (6.19)$$

$$\varepsilon_{\text{ni}} = \frac{1}{C_0} \left(\frac{1}{C_A} + \frac{1}{C_B} \right)^{-1} = 2 \left(\frac{1}{\varepsilon_A} + \frac{1}{\varepsilon_B} \right)^{-1}, \quad (6.20)$$

$$\varepsilon_s = \frac{R_A^2 C_A + R_B^2 C_B}{(R_A + R_B)^2 C_0} = 2 \frac{\sigma_A^2 \varepsilon_B + \sigma_B^2 \varepsilon_A}{(\sigma_A + \sigma_B)^2}, \quad (6.21)$$

$$\sigma_0 = \frac{\varepsilon_0}{C_0(R_A + R_B)} = 2 \left(\frac{1}{\sigma_A} + \frac{1}{\sigma_B} \right)^{-1}. \quad (6.22)$$

Die jeweils zweite Gleichheit ist nur bei gleichen Schichtdicken $d_A = d_B$ gültig. Zudem wurde $d = 2d_B$ benutzt.

Im Grenzfall sehr hoher Frequenzen $\omega \gg 1/\tau$ spielen die Leitfähigkeiten keine Rolle und die verallgemeinerte dielektrische Funktion ε ist allein durch die dielektrischen Eigenschaften der Schichten bestimmt. Der Wert ε_{ni} , der den nicht-ionischen Beitrag zur verallgemeinerten dielektrischen Funktion beschreibt, ist erwartungsgemäß [vgl. Abb. 6.4 (a)] durch die Hintereinanderschaltung von Kondensatoren gegeben, die den einzelnen Schichten entsprechen. Die im System auftretende Grenzflächenpolarisation ist rein dielektrischer Natur.

Für kleine Frequenzen $\omega \rightarrow 0$ ist die Feldverteilung in den Schichten durch die Bedingung gleicher Ströme in den Schichten gegeben. Die DC-Leitfähigkeit [Gl. (6.22)] des Gesamtsystems ist, wie es sein muss, durch die Leitfähigkeiten der einzelnen Schichten gegeben. In einem System mit sehr unterschiedlichen Leitfähigkeiten der einzelnen Schichten ergibt sich näherungsweise:

$$\sigma_0 \approx 2\sigma_A \quad \text{für} \quad \sigma_A \ll \sigma_B. \quad (6.23)$$

Im Grenzfall komplett isolierender A-Schichten verschwindet die Gleichstromleitfähigkeit. Der statische Wert $\varepsilon_s = \varepsilon'(\omega \rightarrow 0)$ in Gl. (6.21) ist eine Funktion der Leitfähigkeiten und der Dielektrizitätskonstanten der einzelnen Schichten. Bei stark unterschiedlichen Leitfähigkeiten der Schichten, ergibt sich folgende Näherung:

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) = \varepsilon_s \approx 2\varepsilon_A \left(1 - 2\frac{\sigma_A}{\sigma_B}\right) \quad \text{für } \sigma_A \ll \sigma_B. \quad (6.24)$$

Bei der Näherung wurden Terme vernachlässigt, die proportional zu $(\sigma_A/\sigma_B)^2$ sind. Im Grenzfall perfekt isolierender A-Schichten ($\sigma_A \rightarrow 0$) erwartet man $\varepsilon_s = 2\varepsilon_A$.

Die Zeitkonstante des ionischen Polarisationsprozesses τ [Gl. (6.19)] hängt invers von der Summe der Leitfähigkeiten ab. Je größer also die Leitfähigkeiten der Schichten, bei umso höheren Frequenzen ist der Polarisationsprozess im Spektrum zu beobachten. Für stark unterschiedliche Leitfähigkeiten ergibt sich

$$\tau \approx R_B(C_A + C_B) \quad \text{für } \sigma_A \ll \sigma_B. \quad (6.25)$$

Die räumliche Ausdehnung der an den Grenzflächen angehäuften Ladung wird in diesem Modell als unendlich klein angenommen. Diese Annahme scheint kritisch in Anbetracht der Tatsache, dass Ionen, die sich an Grenzflächen ansammeln, üblicherweise als diffuse Doppelschicht mit einer endlichen Ausdehnung beschrieben werden [68, 117].

In einem Elektrolyt mit Dielektrizitätskonstante ε_B , der sich wie in Abb. 6.6 (b) zwischen zwei blockierenden Grenzflächen befindet, wandern die Ionen in einem elektrischen Feld an die Elektroden. Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, bilden die Ladungsträger dort eine diffuse Doppelschicht, die sich im Rahmen der Debye-Hückel-Näherung als Kondensator mit Kapazität $C_{ds} = \varepsilon_B \varepsilon_0 A / L_D$ beschreiben lässt. L_D bezeichnet hier die Debye-Länge. Die Aufladung des Doppelschichtkondensators erfolgt durch den Transport von Ionen aus dem Inneren des Elektrolyten an die Grenzfläche. Der Prozess kann durch die in Abb. 6.6 (b) gezeigte Ersatzschaltung beschrieben werden (vgl. Kap. 2.1.2). Der Widerstandswert R ist dabei proportional zur Schichtdicke des Elektrolyten. Die Zeitkonstante dieses Prozesses ist $\tau = RC_{ds}$ [66, 68].

Versucht man nun das Konzept einer diffusen Doppelschicht in die obige MWS-Beschreibung zu integrieren, so würde man in einer ersten Näherung annehmen, dass für kleine Frequenzen die Kapazität C_B der gesamten B-Schicht durch die Doppelschichtkapazität $C_{ds} = \varepsilon_B \varepsilon_0 A / L_D$ ersetzt werden muss. Ein solche Ersetzung beeinflusst auch die Zeitkonstante τ in Gl. (6.25):

$$\tau \approx R_B(C_A + C_{ds}). \quad (6.26)$$

Die Zeitkonstante des ionischen Polarisationsprozesses ist zudem von der Orientierung der Schichten abhängig. Die Gleichungen (6.25) bzw. (6.26) gelten für Schichten deren Normale parallel zum elektrischen Feld ist. Innerhalb der Näherung durch oblate Rotationsellipsoide bedeutet das, dass bei einer Orientierung der Rotationsachse (c -Achse) des linsenförmigen Ellipsoids parallel zum elektrischen Feld der Widerstand proportional zu $2c$ ist, d. h. zur Lamellendicke d . Im Fall einer Orientierung der Rotationsachse senkrecht zum äußeren Feld dominiert die laterale Ausdehnung $2a$, weshalb der Widerstand und somit auch die Zeitkonstante τ entsprechend größer sind.

Die Zeitskala, auf der die dielektrische Polarisierung entsteht, ist durch die Relaxationszeit τ_α der permanenten molekularen Dipole im System gegeben, d. h. durch die Dynamik der α -Relaxation.

Nach dem in diesem Abschnitt 6.2 Gesagten ist klar, dass wenn es gelingt, ein heterogen leitendes Schichtsystem mit stark unterschiedlichen Leitfähigkeiten $\sigma_A \ll \sigma_B$ zu erzeugen, man die beiden oben eingeführten Orientierungsmechanismen in elektrischen AC-Feldern separat ansprechen können sollte. Denn bei hohen Frequenzen sollten die mobilen Ionen keinen Einfluss haben und das System allein durch seine dielektrischen Eigenschaften beschrieben werden [vgl. Gl. (6.20)] und somit das Drehmoment K_D wirken. Bei kleinen Frequenzen ($\omega\tau < 1$) sollten die an der Grenzfläche angehäuften mobilen Ionen das Feld im Inneren der leitenden Komponente abschirmen und man sollte sich deshalb dem Fall eines Leiters in einer isolierenden Matrix annähern. Das Drehmoment sollte dann durch den deutlich größeren Wert K_L bestimmt sein [vgl. Abb. 6.5 (a)].

6.3 Experimente und Diskussion

Bei allen hier gezeigten Experimenten wurde das PS-*b*-PMMA-Copolymer mit der gleichen Menge Salz dotiert. Die Konzentration betrug $c_m = 4,9 \times 10^{-5}$. Diese Konzentration wurde gewählt, da unter der Annahme, dass das gesamte Salz in den PMMA-Domänen gelöst ist, die Konzentration in diesen Domänen ungefähr $c_m \approx 10^{-4}$ beträgt und für das PMMA-Homopolymer bei dieser Konzentration der Dissoziationsgrad Eins beträgt, d. h. das alle beigemengten Salzmoleküle je zwei freie und mobile Ionen (vgl. Kapitel 5) liefern. Das hier untersuchte Diblock-Copolymer zeigt eine lamellare Mikrophasenstruktur, deren einzelne PS- bzw. PMMA-Schichten eine ähnliche Dicke $d_{PS} \approx d_{PMMA} \approx 20$ nm aufweisen (vgl. Abb. 4.2). Alle in diesem Abschnitt vorgestellten Experimente wurden bei einer Temperatur von $T = 200^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der Grad der Mikrophasenseparation, d. h. der Wert des Parameters χN , lässt sich für das hier benutzte PS-*b*-PMMA-Copolymer mit Hilfe der in [50] für diese Komponenten angegebenen Gleichung für die Temperaturabhängigkeit des Parameters χ

$$\chi = 0,012 + \frac{17,1}{T} \quad (6.27)$$

abschätzen. Für das Molekulargewicht des hier untersuchten Block-Copolymers ($N \approx 840$) ergibt sich bei einer Temperatur von $T = 473$ K näherungsweise ein Wert von $\chi N \approx 40$. Die einzelnen Domänen können daher, vgl. Abb. 6.2, in guter Näherung als PMMA- bzw. PS-Lamellen beschrieben werden.

Zunächst muss natürlich die Frage beantwortet werden, ob sich das beigemengte Salz erwartungsgemäß (vgl. Kap. 4) hauptsächlich in der PMMA-Komponente des Diblock-Copolymers löst und so ein stark heterogen leitfähiges System realisiert wurde. Da dielektrische Spektroskopie sowohl über Polarisierungen, die von permanenten, molekularen Dipolen herrührt, als auch über solche, die von mobilen Ionen erzeugt werden, Aufschluss gibt, werden im Folgenden zunächst die Resultate solcher Experimente vorgestellt. Zusätzlich zu den Resultaten für die Diblock-Copolymerprobe werden noch Messungen an dem PMMA-Homopolymer aus dem vorherigen Kapitel bei der Salzkonzentration $c_m = 1,2 \times 10^{-4}$ diskutiert.

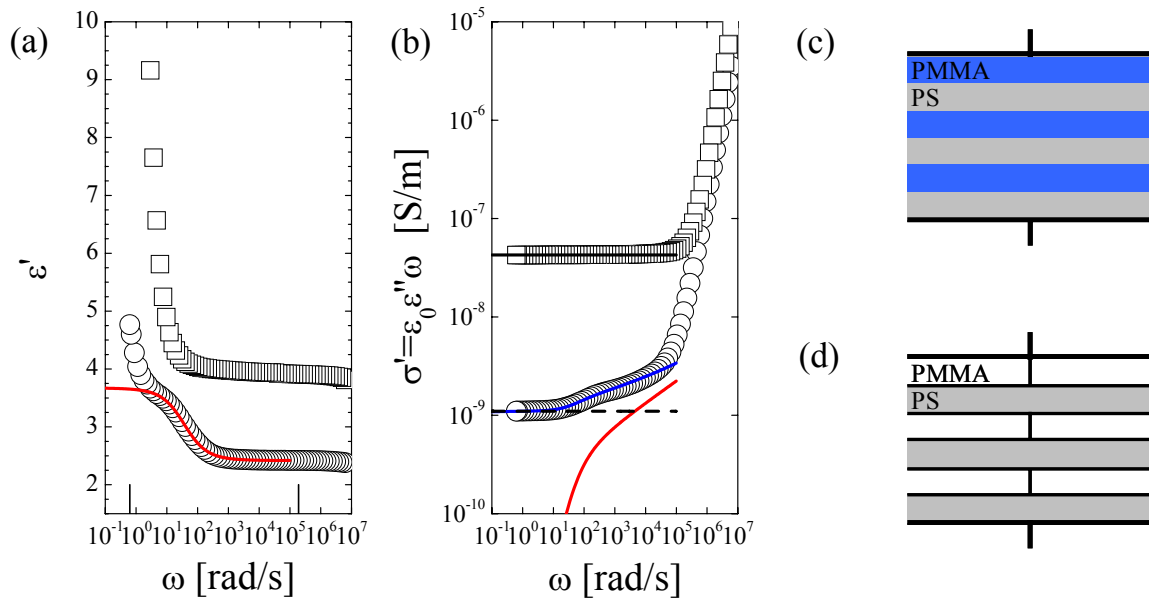


Abbildung 6.7: Impedanzspektroskopie bei $T = 200^\circ\text{C}$: (a) Realteil ε' der dielektrischen Funktion für das PMMA-Homopolymer (Quadrate) und das PS-*b*-PMMA-Copolymer (Kreise). Die rote Linie ist der Realteil einer Cole-Cole-Funktion (Parameter: $\tau = 27\text{ ms}$, $\Delta\varepsilon = 1,3$ und $\beta = 0,78$). (b) Realteil σ' für die gleichen Proben. Die blaue Linie ist die Summe eines DC-Leitfähigkeitsbeitrags (gestrichelte schwarze Linie: $\sigma_{0,\text{BCP}} = 1,1 \times 10^{-9}\text{ S/m}$) und des entsprechenden Beitrags der Cole-Cole-Funktion (rote Linie). Die DC-Leitfähigkeit des Homopolymers (durchgezogene schwarze Linie) beträgt $\sigma_{0,\text{PMMA}} = 4,3 \times 10^{-8}\text{ S/m}$. (c) Schema eines Kondensators, der aus parallelen Schichten der Dielektrika Poly(Styrol) und Poly(Methylmethacrylat) besteht. (d) Gleicher Kondensator, jedoch mit kurzgeschlossenen PMMA-Schichten.

Abbildung 6.7 (a) zeigt den Verlauf des Realteils $\varepsilon'(\omega)$ der komplexen dielektrischen Funktion $\varepsilon(\omega)$ bei $T = 200^\circ\text{C}$ als Funktion der Frequenz ω für das Block-Copolymer (Kreise) und das PMMA-Homopolymer (Quadrate) bei den oben genannten Salzkonzentrationen. Bei hohen Frequenzen ist $\varepsilon'(\omega)$ für beide Polymere nahezu konstant. Für das PMMA-Homopolymer wird der erwartete Wert (vgl. Abb. 4.10) der statischen Dielektrizitätskonstante von $\varepsilon_{\text{PMMA}} = 3,9$ gefunden, da die α -Relaxationszeit $\tau_\alpha < 10^{-7}\text{ s}$ ist (vgl. Abb. 4.11). Der für das Diblock-Copolymer bei hohen Frequenzen gefundene Wert ist $\varepsilon_{\text{BCP}} = \varepsilon_{\text{ni}} = 2,4$. Dieser Wert stimmt innerhalb des experimentellen Fehlers gut mit dem Wert $\varepsilon_{\text{ni}} = 2,6$ überein, den man aus Gl. (6.20) mit $\varepsilon_{\text{PMMA}} = 3,9$ und $\varepsilon_{\text{PS}} = 2,0$ (vgl. Abb. 4.7) erhält. Bei hohen Frequenzen spielen also, wie erwartet, nur die dielektrischen Eigenschaften der einzelnen Schichten eine Rolle. Die gute Übereinstimmung des experimentell ermittelten und des mit Hilfe von Gl. (6.20) abgeschätzten Werts zeigt, dass die Lamellen während der Probenpräparation durch den Pressvorgang parallel zum Substrat ausgerichtet wurden. Dieser Befund ist konsistent mit den Röntgenstreuungsmessungen in Abb. 4.4. Die Struktur und das Verhalten der Probe bei hohen Frequenzen des elektrischen Feldes ist in Abb. 6.7 (c) schematisch dargestellt. Bei kleineren Frequenzen ω steigt der Wert von ε' für das Homopolymer stark an. Dies ist eine Folge der Anhäufung von mobilen Ionen an den Elektroden, d. h. der Elektrodenpolarisation [66]. In [60] wird ein ähnlicher Anstieg von ε' bei kleinen Frequenzen für eine mit Lithiumhydroxid dotierte PMMA-Probe gefunden und auf Ionen zurückgeführt, die durch

Komplexbildung mit den Polymerketten immobilisiert sind. In den hier gezeigten Experimenten können derartige Komplexe als Grund für den Anstieg ausgeschlossen werden, da die Experimente in Kapitel 5 gezeigt haben, dass bei der hier benutzten Salzkonzentration von $c_m = 1,2 \times 10^{-4}$ in PMMA das gesamte beigemengte Salz freie und mobile Ionen liefert. Der Verlauf von $\varepsilon'(\omega)$ in Abb. 6.7 (a) für das Diblock-Copolymer zeigt zunächst eine Stufe, bevor dann ebenfalls ein Beitrag durch Elektrodenpolarisation zu erkennen ist. Die Stufe wird gut durch den Realteil (rote Linie) einer Funktion beschrieben, die eine Cole-Cole-Funktion [vgl. Gl. (2.47)] und einen zur DC-Leitfähigkeit σ_0 proportionalen Beitrag enthält

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\text{ni}} + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + (i\omega\tau)^\beta} - i \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega}. \quad (6.28)$$

Der ionische Polarisationsprozess sollte im Idealfall ein Debye-Prozess ($\beta = 1$) sein [vgl. Gl. (6.18)]. Experimentell beobachtete Abweichungen vom idealen Verhalten werden oft durch eine Cole-Cole-Funktion mit $\beta < 1$ modelliert [118]. Die Parameter in Abb. 6.7 (a) sind: $\tau = 27$ ms, $\Delta\varepsilon = 1,3$, $\beta = 0,78$ und der nicht ionischen Beitrag $\varepsilon_{\text{ni}} = 2,4$ (vgl. oben: $\varepsilon_{\text{ni}} = \varepsilon_{\text{BCP}}$). Sieht man vom Beitrag der Elektrodenpolarisation zu $\varepsilon'(\omega)$ ab, ergibt sich experimentell für das Diblock-Copolymer ein statischer Wert von $\varepsilon_{\text{BCP}} = 3,7$. Dies stimmt gut mit dem für ein stark heterogen leitfähiges Schichtsystem erwarteten Wert [vgl. Gl. (6.24)] $\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) \approx 2\varepsilon_{\text{PS}} = 4,0$ überein. Dieses Verhalten für kleine Frequenzen lässt sich wie in Abb. 6.7 (d) schematisch darstellen. Die gute Übereinstimmung mit dem experimentell gefundenen Wert zeigt, dass das mit Salz dotierte Block-Copolymer gut als heterogener Leiter mit fast isolierenden PS-Lamellen beschrieben werden kann. Der ebenfalls für die BCP-Probe beobachtete Elektrodenpolarisationsprozess kann durch eine kleine Leitfähigkeit der PS-Lamellen und strukturelle Defekte, d. h. wenige ionenleitende Kanäle entlang der elektrischen Feldlinien, erklärt werden. Die von den mobilen Ionen verursachte Grenzflächenpolarisation sollte natürlich auch im Imaginärteil $\varepsilon''(\omega)$ bzw. dem äquivalent im Realteil der Leitfähigkeit $\sigma'(\omega) = \varepsilon_0\varepsilon''(\omega)\omega$ beobachtbar sein. Diese Größe ist in Abb. 6.7 (b) dargestellt. Während die Funktion $\sigma'(\omega)$ für das PMMA-Homopolymer (Quadrate) bis $\omega \sim 10^{-5}$ rad/s einen konstanten Wert von $\sigma_{0,\text{PMMA}} = 4,3 \times 10^{-8}$ S/m (schwarze durchgezogene Linie) zeigt, d. h. allein durch eine DC-Leitfähigkeit beschrieben wird, wird der Verlauf von σ' des Block-Copolymers (Kreise) durch solch einen Beitrag (schwarze gestrichelte Linie) mit $\sigma_{0,\text{BCP}} = 1,1 \times 10^{-9}$ S/m nicht komplett erfasst. Erst die Summe (blaue Linie) dieser DC-Leitfähigkeit und des entsprechenden Beitrags der Cole-Cole-Funktion (rote Linie), d. h. der gesamte Imaginärteil von Gl. (6.28), beschreibt den Kurvenverlauf gut. Der für beide Proben beobachtete Anstieg von $\sigma'(\omega)$ für Frequenzen im Bereich $\omega \gtrsim 10^5 \dots 10^6$ rad/s ist für die hier untersuchten Systeme auf dipolare Relaxationen zurückzuführen. Der im Realteil beobachtete ionische Polarisationsprozess tritt also erwartungsgemäß auch im Imaginärteil auf. Die Leitfähigkeit des Block-Copolymers sollte, wenn keine Defekte in der Schichtstruktur existieren, nach Gl. (6.23) durch die Leitfähigkeit der PS-Schichten gegeben sein. Aufgrund der Leitfähigkeiten der PS-Homopolymere in Kap. 4.2 würde man grob einen Wert $\sigma_{0,\text{BCP}}$ erwarten, der um den Faktor fünf kleiner ist, als der beobachtete. Dies deutet auf strukturelle Defekte, d. h. ionenleitende PMMA-Lamellen, die nicht perfekt parallel zum Substrat ausgerichtet sind, hin.

Aus der angepassten Cole-Cole-Funktion ergibt sich für die Zeitkonstante des ionischen Po-

larisationsprozesses ein Wert von $\tau = 27$ ms. Dieser Wert ist sehr viel größer als von der klassischen Maxwell-Wagner-Sillars-Beschreibung vorhergesagt, denn Gl. (6.25) liefert den Wert $\tau = 1$ ms. Um den Widerstand $R_A = R_{\text{PMMA}}$ zu berechnen, wurde die Leitfähigkeit $\sigma_{0,\text{PMMA}}$ des Homopolymers benutzt, also implizit davon ausgegangen, dass fast alle Ionen in den PMMA-Domänen gelöst sind. Um den Einfluss einer diffusen Ladungsschicht an den Grenzflächen zwischen PS- und PMMA-Schichten zu berücksichtigen, d. h. mit Hilfe von Gl. (6.26) einen Wert für τ abzuschätzen, benötigt man einen Wert für die Debye-Länge [Gl.(2.37)]. Denn die Kapazität C_{ds} in Gl. (6.26) ist

$$C_{\text{ds}} = \frac{\varepsilon_{\text{PMMA}} \varepsilon_0 A}{L_{\text{D}}} . \quad (6.29)$$

Nimmt man an, dass sich das gesamte beigemengte Salz in den PMMA-Schichten löst und sich diese Domänen dann wie das PMMA-Homopolymer bei gleicher Salzkonzentration verhalten, so kann man einen Wert für die Debye-Länge L_{D} abschätzen. Aus den Experimenten im vorherigen Kapitel ist bekannt, dass bis zu einer Ladungsträgerkonzentration von $c_{\text{m}} \approx 10^{-4}$ alle hinzugegebenen Salzmoleküle freie und mobile Ionen liefern. Bei dieser Salzkonzentration ist die Ladungsträgerdichte dann [vgl. Gl.(5.3)] $\eta = 8,5 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$ und damit die Debye-Länge $L_{\text{D}} \approx 2,3$ nm. Setzt man zusätzlich noch die oben für das Homopolymer bestimmten Werte für $\varepsilon_{\text{PMMA}}$ und $\sigma_{0,\text{PMMA}}$ in Gl.(6.26) ein, so erhält man für die Zeitkonstante $\tau \approx 7$ ms.

Obwohl dieser abgeschätzte Wert $\tau \approx 7$ ms sehr viel besser mit dem experimentell bestimmten Wert $\tau = 27$ ms übereinstimmt als derjenige aus der klassischen MWS-Beschreibung $\tau = 1$ ms, ist der experimentell ermittelte Wert einen Faktor vier größer. Folgende Abweichungen von den der Abschätzung zugrunde liegenden Annahmen könnten zu solch einem Unterschied führen:

- Sind die Schichten nicht exakt parallel zu den Elektroden ausgerichtet, so führt, wie oben ausgeführt, die im Vergleich zur Schichtdicke größere laterale Ausdehnung der Domänen zu einem größeren Widerstand und somit zu einer größeren Zeitkonstante. Die gute Übereinstimmung des ermittelten und des abgeschätzten Werte von $\varepsilon'(\omega)$ für das Diblock-Copolymer bei hohen Frequenzen legt jedoch nahe, dass die Schichten recht gut parallel zu den Elektroden orientiert sind.
- Löst sich nicht das gesamte hinzugegebene Salz in den PMMA-Schichten, so wird die Leitfähigkeit dieser Domänen aufgrund der geringeren Ladungsträgerkonzentration dort geringer als angenommen sein. Der Wert des Widerstands in Gl. (6.26) wird dementsprechend größer. Da die Ladungsträgerdichte η auch in die Debye-Länge eingeht, ist die Zeitkonstante insgesamt näherungsweise proportional zu $\tau \sim \eta^{-1/2}$. Die Zeitkonstante hängt also nur relativ schwach von der Ladungsträgerdichte ab, weshalb dieser Effekt allein eher nicht dazu geeignet ist, die beobachteten Abweichungen zu erklären. Die möglichen Abweichungen in der Ladungsträgerkonzentration würden aber zu einem größeren Wert von τ führen.
- Da zur Abschätzung der Zeitkonstante des Polarisationsprozesses der Leitfähigkeitswert des PMMA-Homopolymers benutzt wird, geht man implizit davon aus, dass die

Mobilität der Ionen in den PMMA-Schichten im Block-Copolymer mit derjenigen im Homopolymer übereinstimmt. In Abb. 4.11 (b) deutet sich an, dass bei hohen Temperaturen eine Kopplung zwischen Matrixdynamik und Leitfähigkeit besteht. Die Relaxationsdynamik kann im Block-Copolymer aber im Vergleich zum Homopolymer verlangsamt sein [119]. Bei einer existierenden Kopplung zwischen Matrixdynamik und Mobilität führt das zu einer geringeren Leitfähigkeit als angenommen und somit ebenfalls zu einem größerem Wert von τ . Da bisher aber keine detaillierten Untersuchungen zur Mobilität von Ionen in Mikrophasen existieren, ist es schwierig, den möglichen Einfluss eines solchen Effekts abzuschätzen.

Der Vergleich des experimentell bestimmten Werts für τ mit den abgeschätzten Werten zeigt zwei Dinge. Zum einen demonstriert er die Notwendigkeit den Wert experimentell zu bestimmen, da keine der beiden Abschätzungen eine exakte Übereinstimmung liefert. Zum anderen deutet er den Einfluss der diffusen Doppelschicht auf die Zeitkonstante an, die innerhalb der MWS-Betrachtung vernachlässigt wird.

Die Untersuchung der Polarisation mit Hilfe von elektrischen AC-Feldern mit kleiner Amplitude, d. h. die beschriebenen spektroskopischen Experimente, haben gezeigt, dass das untersuchte System aus PS-*b*-PMMA und dem Lithiumsalz ein heterogener Ionenleiter ist. Abhängig von der Frequenz des von außen angelegten elektrischen Feldes verhalten sich die PMMA-Domänen wie ein Dielektrikum ($\omega\tau \gg 1$) bzw. wie ein Leiter ($\omega\tau < 1$). Diese Eigenschaft der PMMA-Lamellen erlaubt es nun, den Beitrag der jeweiligen Polarisation zum Drehmoment auf die Mikrophasenstruktur durch die Wahl der Frequenz des angelegten elektrischen Feldes experimentell zu testen. Innerhalb des oben vorgestellten Modells würde man ein größeres Drehmoment und somit eine verstärkte Ausrichtung der Lamellen parallel zum äußeren elektrischen Feld für Frequenzen ω erwarten, die $\omega\tau < 1$ erfüllen.

Bei den Orientierungsexperimenten wurden auf unterschiedliche Proben für zwei Stunden bei $T = 200^\circ\text{C}$ elektrische Felder mit verschiedener Amplitude, von $E = 4\text{ V}/\mu\text{m}$ bis $E = 16\text{ V}/\mu\text{m}$, und zwei Frequenzen, $f = 0,1\text{ Hz}$ und $f = 30\text{ kHz}$, angewandt. Diese Frequenzen sind in Abb. 6.7 (a) auf der Frequenzachse als zwei schwarze Balken markiert und so gewählt, dass bei der höheren Frequenz nur dielektrische Polarisationen beitragen, während bei der niedrigeren Frequenz auch Dipolmomente, die von mobilen Ionen herrühren, ein Drehmoment zur Folge haben sollten.

Die Charakterisierung der Orientierung der Lamellen erfolgte durch Röntgenkleinwinkelstreuung (SAXS) „ex situ“, nach Anwenden des Feldes, bei Raumtemperatur. Das zweidimensionale Streubild ist, vgl. Kapitel 2.2, durch die Schnittmenge der Intensitätsverteilung im reziproken Raum mit der Ewald-Kugel gegeben, die bei Kleinwinkelstreuung durch eine Ebene (k_y - k_z -Ebene in Abb. 6.8) genähert werden darf. Das Streubild hängt vom Einfallswinkel α zwischen Primärstrahl und Substratnormale und der Verteilung des Winkels γ (vgl. Abb. 6.8) ab. Im oberen Teil von Abb. 6.8 ist nochmals, vgl. Kapitel 2.2.2, die Intensität im reziproken Raum bei $\alpha = 0^\circ$ für zwei Werte von γ exemplarisch dargestellt, wobei eine isotrope Orientierung der Stapel in der Substratebene angenommen ist. Bei senkrechtem Einfall $\alpha = 0^\circ$, tragen nur Lamellen mit $\gamma = 90^\circ$, d. h. solche deren Oberflächen senkrecht zum Substrat orientiert sind, zum Streubild bei. Eine Änderung des Einfallswinkels α durch Rotation der Probe um die z -Achse entspricht einer Rotation der Intensität im reziproken Raum um die k_z -Achse. Für $\alpha \neq 0^\circ$ tragen also bei verschiedenen Winkeln Ω [vgl. Abb.

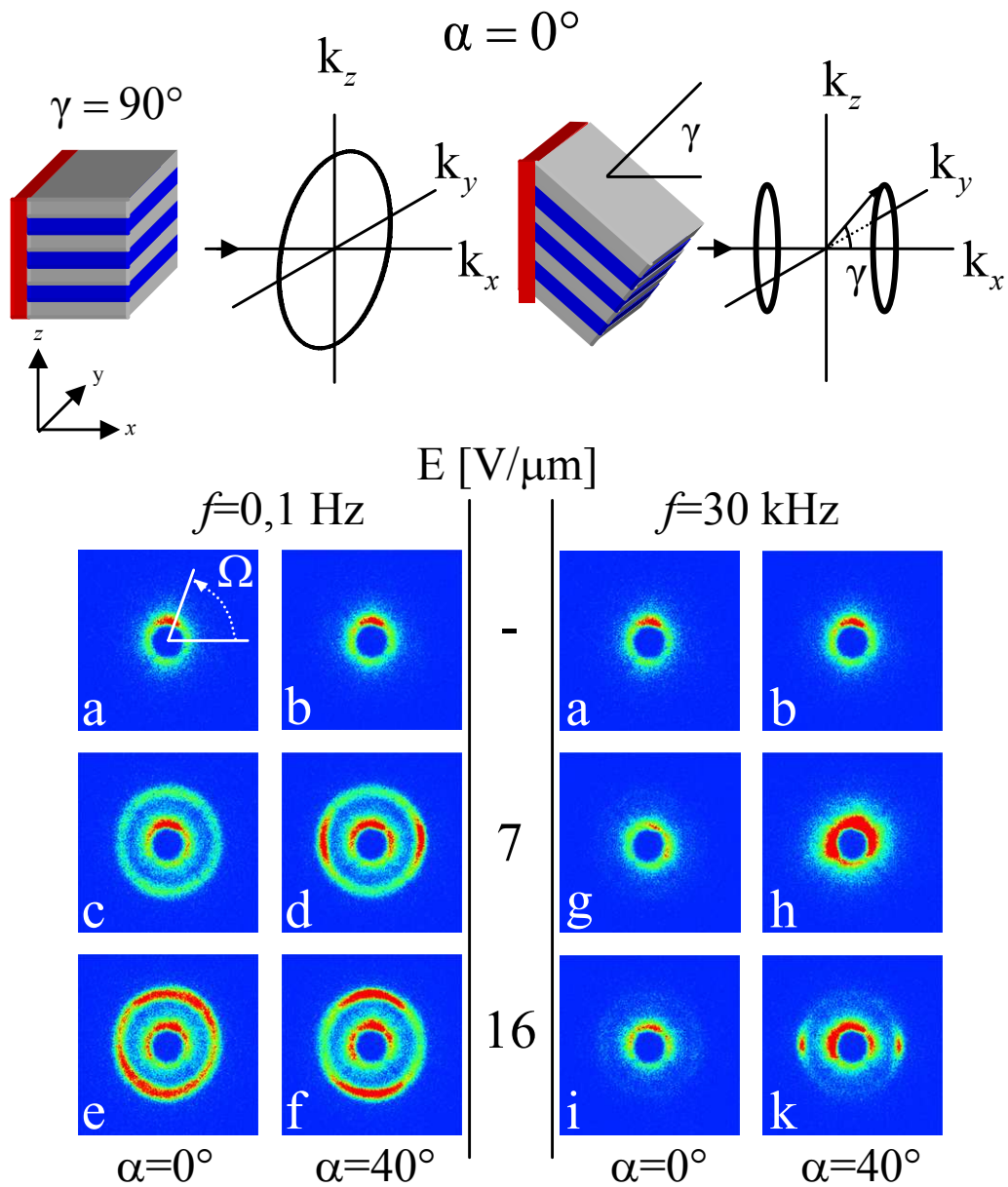


Abbildung 6.8: oberer Teil: Schematische Darstellung von zwei ausgewählten Orientierungen der Lamellen zum Substrate (rot) und zugehörige Intensitätsverteilung im reziproken Raum, wobei eine isotrope Orientierung der Stapel in der Substratebene angenommen ist. Für den Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$ ist der Primärstrahl parallel zur Substratnormale. Unterer Teil: Zweidimensionale Streubilder von $25\mu\text{m}$ dicken Block-Copolymerfilmen direkt nach der Präparation (a-b) und nach Anwendung von elektrischen AC-Feldern mit verschiedener Amplitude und Frequenz (c-k). Für jede Probe sind zwei Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 40^\circ$ gezeigt.

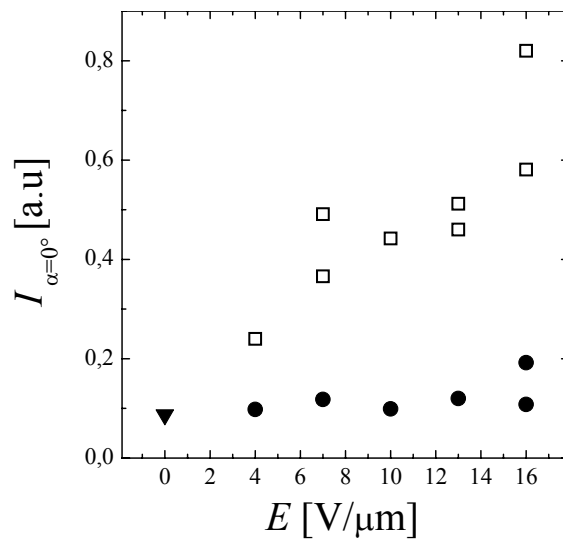


Abbildung 6.9: Integrierte Intensität des Bragg-Reflexes erster Ordnung als Funktion des elektrischen Feldes gemessen beim Einfallswinkel $\alpha = 0^\circ$ für die Feldfrequenzen $f = 0,1$ Hz (Quadrate) und $f = 30$ kHz (gefüllte Kreise) und nach der Präparation (Dreieck).

6.8 (a)] Lamellen mit verschiedenem γ bei. Bei $\Omega = 0^\circ$ und $\Omega = 180^\circ$ tragen Lamellen mit $\gamma = 90^\circ - \alpha$ bei, während die bei $\Omega = 90^\circ$ und $\Omega = 270^\circ$ beobachtete Intensität von Lamellen mit $\gamma = 90^\circ$ herrührt.

Direkt nach der Präparation der PS-*b*-PMMA-Filme ist in Abb. 6.8 (a) und (b) weder für normalen Einfall ($\alpha = 0^\circ$) noch bei $\alpha = 40^\circ$ Reflexstreuung zu beobachten (vgl. Abb. 4.4). Dies bedeutet, dass alle Lamellennormalen einen Winkel $\gamma < 50^\circ$ mit der Substratnormalen einschließen.

Für eine Probe, die einem elektrischen AC-Feld mit der niedrigen Frequenz $f = 0,1$ Hz ausgesetzt wurde, änderte sich das Streuverhalten, Abb. 6.8 (c) und (d), schon für eine Feldstärke von $E = 7 V/\mu m$ deutlich. Die für normalen Einfall ($\alpha = 0^\circ$) beobachtete Reflexintensität zeigt, dass Lamellen existieren, deren Grenzflächen sich entlang der elektrischen Feldlinien ausgerichtet haben. Die deutlich höhere Intensität bei $\Omega = 0^\circ$ und $\Omega = 180^\circ$ im Vergleich zu den übrigen Winkeln Ω bei $\alpha = 40^\circ$ in Abb. 6.8 (d), zeigt aber, dass die meisten beobachteten Lamellen die Orientierung $\gamma = 50^\circ$ besitzen. Für ein Feld gleicher Frequenz, aber mit einer größeren Amplitude von $E = 16 V/\mu m$, zeigt die insgesamt stärkere Reflexstreuung in Abb. 6.8 (e), dass mehr Lamellen eine Ausrichtung mit Grenzflächen entlang des Feldes aufweisen als für die vorherige Feldstärke. Das entsprechende Streubild für $\alpha = 40^\circ$ [Abb. 6.8 (f)] weist nun die höchste Intensität bei $\Omega = 90^\circ$ und $\Omega = 270^\circ$ auf. Dies zeigt, dass jetzt die Orientierung der Grenzflächen entlang der Feldlinien die in der Probe dominierende ist. Diese zunehmende Ausrichtung der Lamellen spiegelt sich auch in der mit der Feldstärke zunehmenden integrierten Intensität des Bragg-Reflexes erster Ordnung für diese Frequenz des angelegten Feldes (Quadrate) in Abb. 6.9 wider. Diese Intensität ist ein Maß für das Volumen, das von Stapeln mit $\gamma = 90^\circ$ ausgefüllt wird.

Eine Serie von Experimenten mit den gleichen Feldstärken, aber der höheren Frequenz $f = 30$ kHz, zeigt ein deutlich anderes Verhalten. So ändert sich die Intensität in Abb. 6.8 (g-

i) im Vergleich zu Abb. 6.8 (a-b) nur unmerklich. Lediglich für den Einfallswinkel $\alpha = 40^\circ$ und $E = 16 \text{ V}/\mu\text{m}$ ist in Abb. 6.8 (k) bei $\Omega = 0^\circ$ und $\Omega = 180^\circ$ Intensität zu beobachten. Diese Reflexstreuung zeigt, dass sich die Orientierung einiger Lamellen unter der Wirkung des Feldes von $\gamma < 50^\circ$ zu $\gamma = 50^\circ$ geändert hat. Die integrierte Reflexintensität (gefüllte Kreise) in Abb. 6.9 hat einen entsprechenden Verlauf. Sie bleibt nahezu unverändert und gleich der Intensität nach der Präparation ohne angewandtes Feld (Dreieck).

Aus den diskutierten Ergebnissen wird deutlich, dass die orientierende Wirkung des elektrischen Feldes mit der niedrigen Frequenz $f = 0,1 \text{ Hz}$, bei der die ionische Polarisation wirksam ist, sehr viel größer ist als mit der hohen Frequenz $f = 30 \text{ kHz}$, bei der ausschließlich dielektrische Effekte eine Rolle spielen. Das oben vorgestellte Modell eines leitenden bzw. dielektrischen oblaten Rotationsellipsoids in einer isolierenden Matrix liefert eine Erklärung für solch einen Unterschied. Ein Vergleich der Intensitäten in Abb. 6.9 erlaubt es, einen Wert für das Verhältnis der Drehmomente in Gl. (6.8) abzuschätzen. Sieht man die Intensität in Abb. 6.9 als Maß für das wirkende Drehmoment an, so hat bei $f = 0,1 \text{ Hz}$ und $E = 4 \text{ V}/\mu\text{m}$ ein größeres Drehmoment gewirkt, als bei der vierfach höheren Feldstärke $E = 16 \text{ V}/\mu\text{m}$ und der hohen Frequenz. Da die Feldstärke quadratisch zum Drehmoment beiträgt, vgl. Gln. (6.5) und (6.4), ergibt sich für das Verhältnis der Drehmomente

$$\frac{|\vec{K}_L|}{|\vec{K}_D|} \gtrsim 16.$$

Wie Abb. 6.5 (a/b) zu entnehmen ist, erwartet man diesen Wert für das Verhältnis der Drehmomente für ein Rotationsellipsoid mit einem Verhältnis der Halbachsen von $a/c \gtrsim 8,5$. Für das hier betrachtete System entspricht dieses Verhältnis einer lateralen Ausdehnung $D = 2a \gtrsim 8,5d = 170 \text{ nm}$, wobei $d = 2c \approx 20 \text{ nm}$ die Schichtdicke der PMMA-Lamellen ist. In stark entmischten Systemen, wie hier der Fall, wird die Ausrichtung durch Rotation von Domänen erreicht [53]. Experimentell beobachtete sich drehende Domänen [61] zeigen Abmessungen in der gleichen Größenordnung wie hier abgeschätzt.

6.4 Zusammenfassung und Ausblick

Durch die Zugabe des Lithiumsalzes LiCF_3SO_3 zu einem PS-*b*-PMMA-Copolymer konnte ein Probensystem realisiert werden, das eine heterogene ionische Leitfähigkeit mit leitenden PMMA-Domänen und fast isolierenden PS-Domänen aufweist. Impedanzspektroskopierergebnisse zeigten, dass in elektrischen AC-Feldern mit hoher Frequenz nur die dielektrischen Eigenschaften der beiden Domänen zur effektiven dielektrischen Funktion beitragen. Während die Eigenschaften der PS-Domänen bei niedrigen Frequenzen weiterhin hauptsächlich dielektrischer Natur waren, verhielten sich die PMMA-Schichten bei diesen Frequenzen wie Leiter. Die durch die Ionen verursachte Grenzflächenpolarisation wurde experimentell nachgewiesen und die zugehörige Zeitkonstante ermittelt. Eine Abschätzung dieser Zeitkonstante, innerhalb derer die angehäuften Ladung als diffuse Schicht beschrieben wird und die auf den elektrolytischen Eigenschaften des PMMA-Homopolymers basiert, legte nahe, dass für ein detailliertes Verständnis des ionischen Polarisationsprozesses die räumliche Ausdehnung der angehäuften Ionen nicht vernachlässigt werden darf. Weiter wurde gezeigt, dass in elektrischen Wechselfeldern hoher Feldstärke bei der entsprechend niedrigen Frequenz das auf

die Ionenwolke wirkende Drehmoment auf die Struktur zurückwirkt und zu einer verbesserten Ausrichtung der Lamellen führt als im Fall hoher Feldfrequenzen, bei denen ausschließlich dielektrische Effekte eine Rolle spielen. Dieses Verhalten konnte anhand eines vereinfachten Modells erklärt werden.

Die hier vorgestellten Experimente könnten weitere Untersuchungen in verschiedenen Richtungen stimulieren.

Der mit dem hier vorgeschlagenen Modell für die Zeitkonstante der ionischen Grenzflächenpolarisation abgeschätzte Wert, weist eine Diskrepanz zum experimentell ermittelten Wert auf. Einer der oben genannten möglichen Gründe für diese Abweichung sind strukturelle Defekte. Um das vorgeschlagene Modell zu überprüfen, sollten in einem nächsten Schritt Impedanzspektroskopieexperimente an Proben durchgeführt werden, für die strukturelle Defekte ausgeschlossen werden können. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, könnten Experimente an dünnen Filmen mit Dicken im Bereich von 500 Nanometern darstellen. In solchen Filmen ist es oft möglich, eine sehr gute Ausrichtung der Schichten parallel zum Substrat zu erhalten. Dies liegt daran, dass meist eine der BCP-Komponenten bevorzugt in Kontakt mit dem Substratmaterial ist.

Wie oben schon erwähnt, hängt die Zeitkonstante τ der ionischen Polarisation im vorgeschlagenen Modell von der Orientierung der Domänen ab. Das bedeutet aber, da während des Orientierungsprozesses die Zeitkonstante größer wird, dass die Stärke des Effekts eventuell nicht voll ausgeschöpft werden kann, solange elektrische Wechselfelder mit fester Frequenz benutzt werden. Weitere Experimente könnten zeigen, ob Felder, deren Frequenz während des Orientierungsprozesses verkleinert werden, zu einer weiteren Verstärkung der Lamellenausrichtung führen.

In dünnen Block-Copolymerfilmen mit Dicken im oben genannten Bereich unterhalb eines Mikrometers spielen die Randschichten, die in Kontakt mit den Elektroden sind, eine größere Rolle, da ihr Volumenanteil entsprechend größer ist. Diese Randschichten sind mit Hilfe des herkömmlichen „dielektrischen“ Effekts nur schwer zu orientieren [60]. Mit dem in dieser Arbeit gefundenen stärkeren „ionischen“ Effekt in AC-Feldern könnte eine Ausrichtung solcher Randschichten eventuell gelingen. Die Orientierung in AC-Feldern hat im Vergleich zu Orientierungsexperimenten mit DC-Feldern den weiteren Vorteil, dass die Ionen nicht aus den Mikrophasen entfernt und zu den Elektroden transportiert werden, und so die Untersuchung von ionischem Transport in einheitlich orientierten Nanostrukturen entlang den Domänengrenzflächen ermöglicht würde (eventuell in Kombination mit der in Kap. 5 vorgestellten Methode). Dies könnte interessant sein, da bestimmte anorganische, nanostrukturierte Ionenleiter eine im Vergleich zum Volumen stark erhöhte Leitfähigkeit entlang der Domänengrenzflächen aufweisen, wenn die Strukturgröße im Bereich der Ausdehnung der diffusen Ladungsschicht liegt [12].

Kapitel 7

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden ein Poly(Methylmethacrylat)-Homopolymer und ein Poly(Styrol)-*block*-Poly(Methylmethacrylat)-Copolymer untersucht, denen Lithiumsalz beigemischt wird. Die Untersuchungen befassen sich mit verschiedenen – in der Struktur der Polymermatrix begründeten – Aspekten der von dem gelösten Lithiumsalz hervorgerufenen ionischen Leitfähigkeit.

Das homogene Polymerelektrolyt aus einem PMMA-Homopolymer und dem darin gelösten Salz Lithiumtriflat dient als Modellsystem bei der Entwicklung einer Methode zur separaten Bestimmung der Mobilität der Ionen und der Ladungsträgerdichte bei geringer Salzkonzentration. Die Methode nutzt den Strom, der fließt, wenn an einen Elektrolytfilm, der sich zwischen zwei Metallelektroden befindet, konstante, hohe Spannungen angelegt werden. Die Experimente wurden an einem im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Messplatz durchgeführt. Es wird nachgewiesen, dass für hohe Spannungen ein stationärer Zustand erreicht wird, der dadurch gekennzeichnet ist, dass sich alle in der Probe vorhandenen mobilen Ionen an der Grenzfläche von Elektrode und Elektrolyt angehäuft haben. Die Ladungsträgerdichte ergibt sich aus dem Strom, der nach dem Spannungssprung bis zum Erreichen des stationären Endzustandes fließt. Die mit dieser Art von Experiment ermittelten Ladungsträgerdichten hängen im Gegensatz zu anderen in der Literatur vorgeschlagenen elektrischen Methoden weder von der genauen Verteilung der Ionen vor den Elektroden noch von der An- oder Abwesenheit elektrochemischer Prozesse ab. Weiter wird gezeigt, dass sich dieser stationäre Zustand als wohldefinierter Ausgangszustand für Messungen eignet, die eine direkte Bestimmung der Mobilität der Ionen erlauben. Die Spannung wird dafür nach der Präparation des stationären Zustands umgepolt. Der dann fließende Strom zeigt ein Maximum. Die Zeit, bei der der Strom seinen maximalen Wert annimmt, darf als Transitzeit der Ionen von einer Elektrode zur anderen interpretiert werden, wenn sich vor der Spannungsumkehr alle mobilen Ladungen vor den Elektroden befinden. Diese Ladungsverteilung stellt ein experimentell überprüfbares Kriterium für die Auswertung von Spannungsumkehrexperimenten dar. Anhand eines qualitativen Modells für die Ladungsträgerdynamik und für die Feldverteilung nach der Spannungsumkehr kann aus dieser Zeit die Mobilität der Ionen ermittelt werden. Die erhaltenen Werte für Ladungsträgerdichte und Mobilität sind konsistent mit Leitfähigkeitswerten aus Impedanzspektroskopieexperimenten. Die Ergebnisse zeigen,

dass die Leitfähigkeit des Modellsystems im untersuchten Salzkonzentrationsbereich allein durch die konzentrationsabhängige Ladungsträgerdichte bestimmt ist. Bei sehr kleinen Salzkonzentrationen liefern zunächst alle hinzugefügten Salzmoleküle je zwei freie und mobile Ionen. Für die höchste der untersuchten Salzkonzentrationen liefert nur noch circa ein Sechstel der Salzmoleküle mobile Ionen. Die Mobilität der Ionen ist dagegen in gesamten untersuchten Bereich unabhängig von der Menge des hinzugefügten Salzes.

Im zweiten Teil der Arbeit wird die ionische Polarisierung innerer Grenzflächen, d. h. die Anhäufung von Ionen an inneren Grenzflächen, in einem nanostrukturierten Ionenleiter in kleinen elektrischen Feldern zunächst nachgewiesen und charakterisiert. In weiteren Experimenten mit hohen Feldern wird die Wirkung der Kraft, die das Feld auf die an den inneren Grenzflächen angehäuften Ionen ausübt, auf die Ausrichtung der Struktur analysiert. Der nanostrukturierte, heterogene Ionenleiter wird durch ein mikrophasensepariertes PS-*b*-PMMA-Copolymer realisiert, das eine lamellare Morphologie besitzt und beigemengtes Lithiumsalz selektiv in einer Komponente löst. Impedanzspektroskopieexperimente zeigen, dass für kleine Feldfrequenzen die Methylmethacrylat-Domänen gut als Leiter beschrieben werden können während die Styrol-Domänen nahezu isolierend sind. Für hohe Feldfrequenzen liefern nur wirkliche dielektrische Polarisierungen einen Beitrag zum Spektrum. Es existiert eine charakteristische Zeit, die den Übergang von dem Regime, bei dem die dielektrischen Eigenschaften die Polarisierung dominieren, zum Verhalten, das von den Leitfähigkeiten bestimmt wird, beschreibt. Diese Zeitkonstante wird experimentell ermittelt. Ein mit Hilfe der für solche ionische Grenzflächenpolarisationen klassischen Maxwell-Wagner-Sillars-Beschreibung abgeschätzter Wert für die Zeitkonstante ist im Vergleich zum experimentell ermittelten Wert um mehr als eine Größenordnung zu klein. Es wird ein vereinfachtes Modell eingeführt, das im Gegensatz zur Maxwell-Wagner-Sillars-Beschreibung die räumliche Ausdehnung der an den Grenzflächen angehäuften Ladung berücksichtigt. Das beobachtete Verhalten wird von diesem Modell qualitativ richtig wiedergegeben. Es ist seit langem bekannt, dass sich die Domänengrenzflächen mikrophasenseparierter Block-Copolymere aufgrund der unterschiedlichen Dielektrizitätskonstanten der Domänen in starken elektrischen Feldern entlang der Feldlinien ausrichten. Hier wird gezeigt, dass die Kräfte auf die an der Grenzflächen angehäuften mobilen Ionen effektiv auf die Polymermatrix übertragen werden und zu einer Ausrichtung der Grenzflächen führen. Die Tatsache, dass die ionenleitenden Eigenschaften erst bei kleinen Frequenzen des äußeren Feldes zu einer ionischen Polarisierung führen, erlaubt es, die Stärken des ionischen Orientierungsmechanismus und des dielektrischen zu vergleichen. Der dielektrische Mechanismus wird mit Wechselfeldern entsprechend hoher Frequenz untersucht. Mit Hilfe von Röntgenkleinwinkelstreuung wird eine verstärkte Ausrichtung der Mikrophasengrenzflächen für den ionischen Orientierungsmechanismus nachgewiesen. In einem vereinfachten Modell, das die Drehmomente auf dielektrische bzw. leitende Rotationsellipsoide vergleicht, wird die relative Stärke der beiden Mechanismen qualitativ richtig erfasst.

Anhang A

Anfänglicher Stromverlauf in den Polarisationsexperimenten

In Kapitel 5 wurden Polarisationsmessungen mit hohen Spannungen vorgestellt, die es erlauben, die Ladungsträgerdichte η in Polymerelektrolyten mit geringer Salzkonzentration zu bestimmen. Die dort eingeführte Auswertung nutzt das Integral über den gemessenen Strom, wobei der genaue zeitliche Verlauf des Stroms keine Rolle spielt.

Hier wird auf den kurz nach dem Anlegen der Spannung beobachteten Stromverlauf eingegangen. Es zeigt sich, dass dieser Strom zunächst linear abnimmt. Nimmt man an, dass dieser lineare Abfall dadurch zustande kommt, dass die an den Elektroden angehäuften Ladung zu Beginn des Experiments das Feld im Inneren des Kondensators nicht abschirmt, so können aus dem linearen Verlauf Werte für die Ladungsträgerdichte η und die Mobilität μ der Ionen gewonnen werden. Die so ermittelten Werte stimmen gut mit denjenigen aus Kap. 5 überein. Zunächst wird in diesem Kapitel der Stromverlauf innerhalb eines Modells für die zeitliche Änderung der Ladungsdichte berechnet. Anschließend werden die Experimente anhand dieser Erwartung ausgewertet. Am Ende werden mögliche Gründe für das abschirmungsfreie Verhalten diskutiert und noch nicht ausreichend verstandene Punkte angesprochen.

A.1 Anfänglicher Stromverlauf in verschiedenen Grenzfällen

Aufgrund der in Kapitel 2.1.1 eingeführten Zusammenhänge zwischen den auf den Elektroden induzierten Ladungen, den Ladungsverteilungen im Elektrolyt und dem gemessenen Strom lassen sich für verschiedene Grenzfälle bei vorgegebener Ladungsträgerdichteänderung die im äußeren Stromkreis fließenden Ströme berechnen. Die positiven und negativen Ladungsträger sollen im Folgenden, wie schon in Kap. 5, die gleiche Mobilität besitzen. Dies führt zu Ladungsdichten, die punktsymmetrisch zur Mitte des Elektrolytfilms sind. Der gemessene Strom $I(t)$ hängt dann mit der auf einer der beiden Elektroden induzierten Ladung

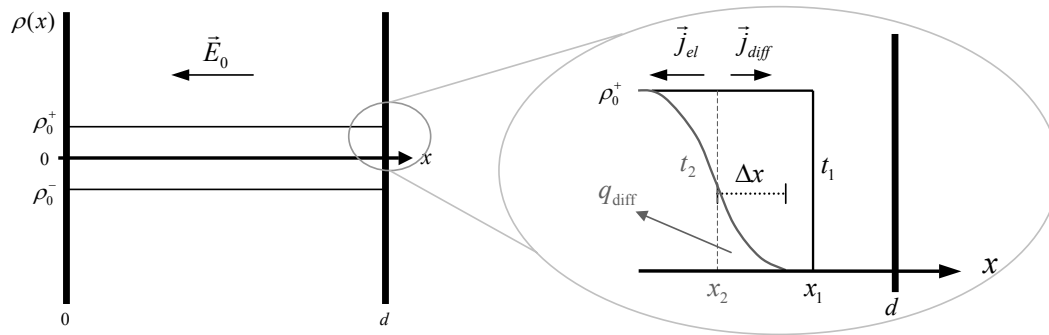


Abbildung A.1: Schematische Darstellung: Nach einem Spannungssprung von $U = 0 \text{ V}$ auf $U = U_0$ bewegen sich die Ladungsträger im elektrischen Feld in Richtung der Elektroden. Nahe den Elektroden entstehen dadurch Stufen in der Ladungsverteilung, die einen Diffusionsstrom zur Folge haben. Dies ist exemplarisch für die positiven Ladungsträger vergrößert dargestellt. Es soll dabei $d - x_i \ll d$ für $i = 1, 2$ gelten.

Q_d bei konstanter angelegter Spannung U_0 zusammen:

$$I(t) = \frac{d}{dt} Q_d(t) . \quad (\text{A.1})$$

Der Ladungstransport in Elektrolyten ist durch die Überlagerung der Migration der Ionen im elektrischen Feld, beschrieben durch \vec{j}_{el} , und dem von Konzentrationsgradienten hervorgerufenen Diffusionsstrom \vec{j}_{diff} bestimmt. Allgemein wird die Dynamik der Teilchen durch die Nernst-Planck-Gleichungen [68] beschrieben

$$\frac{\partial \eta^\pm}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left(-D \frac{\partial \eta^\pm}{\partial x} \mp \mu e \eta^\pm \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) . \quad (\text{A.2})$$

Hier bezeichnet D den Diffusionskoeffizienten, der für positive und negative Ladungen gleich sein soll und der über die Einstein-Relation $D = \mu k_B T$ mit der Mobilität zusammenhängt. Diese Gleichungen für die Ladungsträgerdichten $\eta^\pm(x)$ sind miteinander über die Poisson-Gleichung gekoppelt. Diese Gleichungen sind bei den hier benutzten Spannungen $U_0 \approx 30 \dots 300 \text{ V}$ schwer zu lösen [68], da sie nicht mehr linearisiert werden dürfen. In den folgenden zwei Abschnitten wird der anfängliche Stromverlauf deshalb in idealisierten Prozessen, für die die zeitliche Entwicklung der Ladungsträgerdichten vorgegeben wird, in folgenden Situationen berechnet:

- Diffusion aufgrund von Konzentrationsgradienten wird vernachlässigt und zudem werden Abschirmungseffekte vernachlässigt.
- Diffusion aufgrund von Konzentrationsgradienten im Volumen der Probe wird vernachlässigt. Die in kleinem Abstand vor den Elektroden angehäuften Ladungen haben im Vergleich zu Stufen in der Ladungsverteilung im Volumen (vgl. Abb. A.1) einen sehr großen Konzentrationsgradienten zur Folge. Eine Aufweitung der Doppelschicht durch Diffusion und die daraus resultierende Abschirmung des elektrischen Feldes wird berücksichtigt.

- Am Schluss des Kapitels wird der Stromverlauf unter Berücksichtigung von Diffusion im Volumen diskutiert.

Abbildung A.1 zeigt schematisch die zeitliche Entwicklung der Ladungsdichte (exemplarisch für die positiven Ladungen) nach einem Spannungssprung von $U = 0 \text{ V}$ auf $U = U_0$ nahe der Elektrode, von der die Ladungsträger weg transportiert werden. Zunächst bewegen sich alle Ladungen in Richtung der Elektrode bei $x = 0$. Es entsteht deshalb eine Stufe in der Ladungsdichte bei $x = x_1$. Dieser Konzentrationsgradient ist der Antrieb für einen Diffusionsstrom, der dem vom elektrischen Feld verursachten Strom entgegenwirkt. Dies ist in Abb. A.1 dadurch berücksichtigt, dass zum Zeitpunkt $t = t_2$ die Ladungsverteilung keine scharfe Stufe mehr aufweist (graue gestrichelte Linie bei $x = x_2$), sondern aufgeweitet ist (graue Linie). Die Ladung q_{diff} hat im Zeitraum $\Delta t = t_2 - t_1$ aufgrund von Diffusion im Mittel den Weg Δx in positiver x -Richtung zurückgelegt, während durch das elektrische Feld im gleichen Zeitraum effektiv die Ladung $q_{\text{el}} = A(x_1 - x_2)\rho_0^+$ den sehr viel längeren Weg $(x_1 + x_2)/2$ transportiert wurde, da sie sich nun vor der Elektrode bei $x = 0$ befindet. Wie in den Kapiteln 2.1.1 und 5 ausgeführt, ist der im äußeren Stromkreis gemessene Strom zum einen proportional zur Ladungsmenge, die sich bewegt, und zum anderen zur Strecke, die sie zurücklegt. Der Antrieb für den Diffusionsstrom ist unabhängig vom angelegten elektrischen Feld, wird jedoch umso kleiner je kleiner die Ladungsträgerkonzentration ist. Im Gegensatz dazu hängt der Strom aufgrund der Migration der Ionen im elektrischen Feld E von dessen Feldstärke ab, da $q_{\text{el}} \sim vt = \mu e E t$ ist. Es ist daher zu erwarten, dass für große Feldstärken und kleine Ladungsträgerdichten der Diffusionsstrom in guter Näherung vernachlässigt werden kann.

A.1.1 Stromverlauf bei vernachlässigbarer Diffusion

Welchen Stromverlauf würde man in Polarisationsexperimenten, wie sie in Kapitel 5 beschrieben wurden, beobachten, wenn das elektrische Feld, das auf die Ionen wirkt, so große Geschwindigkeiten verursacht, dass der entgegengesetzte Diffusionsstrom vernachlässigbar ist?

Fall 1: Die an den Elektroden angehäufte Ladung verursacht keine Abschirmung.

Ausgehend von einer homogenen Verteilung der freien und mobilen Ionen, d. h. von konstanten Ladungsdichten ρ_0^\pm wie in Abb. A.2 (a) dargestellt, bewegen sich die Ionen in einem konstanten Feld in Richtung der Elektroden bei $x = 0$ bzw. $x = d$. Diese Situation ist in Abb. A.2 (b) dargestellt. Da die an den Elektroden angehäufte Ladung Q_{acc} das Feld im Inneren des Kondensators nicht abschirmen soll, bewegen sich alle Ionen dort mit gleichbleibender Geschwindigkeit $v = \mu e E_0$. Die Stufen in den Ladungsdichten von $\rho = \rho_0^+$ bzw. $\rho = \rho_0^-$ auf $\rho = 0$ bewegen sich demnach ebenfalls mit der Geschwindigkeit v . Zusätzlich ist in Abb. A.2 (b) noch angenommen, dass die Aufweitung dieser Stufen bei $x = d - vt$ für ρ^+ bzw. bei $x = vt$ für ρ^- aufgrund von Diffusion im Vergleich zur Bewegung der Ionen im Feld langsam ist und deshalb, wie oben erläutert, vernachlässigt werden darf. Wie in Kapitel

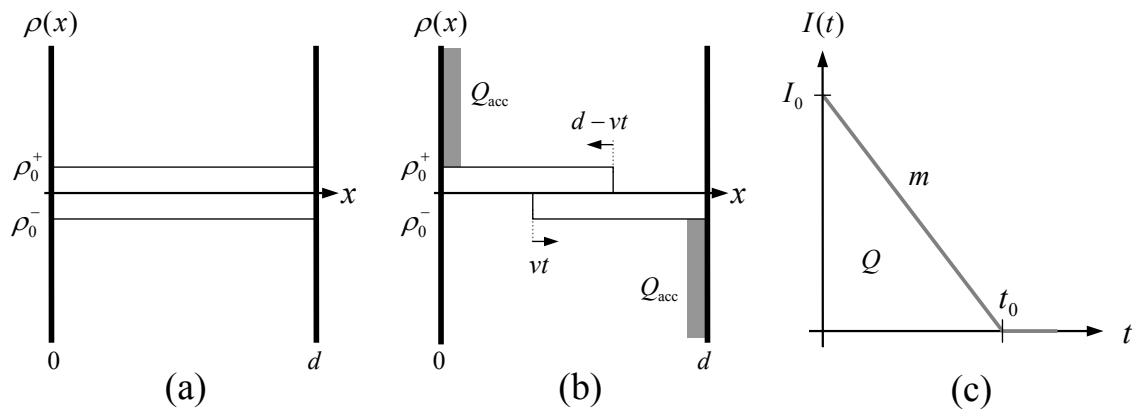


Abbildung A.2: Schematische Darstellung: Ausgehend von einer homogenen Ladungsverteilung (a) häuft sich nach dem einschalten des äußeren Feldes (b) mit der Zeit mehr und mehr Ladung Q_{acc} an den Elektroden an, ohne jedoch das Feld im Inneren abzuschirmen. Die Ladungen dort bewegen sich deshalb zu jedem Zeitpunkt mit identischer konstanter Geschwindigkeit v . Die räumliche Ausdehnung der Ladungen Q_{acc} ist stark vergrößert dargestellt. (c) Der für einen solchen Prozess erwartete Stromverlauf (graue Linie) [vgl. Gl. (A.8)].

2.1.1 dargestellt, induzieren die Ladungen im Kondensator Ladungen Q_0 bzw. Q_d auf den Elektroden bei $x = 0$ bzw. $x = d$. Der gemessene Strom ist die zeitliche Änderung dieser induzierten Ladungen, vgl. Gl. (A.1). Um also den Strom in der hier beschriebenen Situation zu berechnen, muss zunächst die auf den Elektroden induzierte Ladung Q_d berechnet werden. Wie dies geschieht, ist ebenfalls in Kapitel 2.1.1 beschrieben. Für die induzierte Ladung gilt [vgl. Gl. (2.12)]

$$Q_0 = -Q_d = \frac{Q}{d}(s^+ - s^-), \quad (\text{A.3})$$

wobei s^\pm die Ladungsschwerpunkte der positiven und negativen Ladungsverteilungen $\rho^\pm(x)$ sind und Q der Betrag der gesamten positiven bzw. negativen Ladung:

$$Q = A \int_0^d |\rho^\pm(x)| dx \quad (\text{A.4})$$

$$s^\pm = \frac{A}{Q} \int_0^d x |\rho^\pm(x)| dx. \quad (\text{A.5})$$

Die Fläche A ist die Fläche des Kondensators. Aus diesen Gleichungen ergibt sich für die auf der Elektrode bei $x = d$ induzierte Ladung Q_d in Abhängigkeit der Zeit t nach Einschalten

des elektrischen Felds mit den Ladungsverteilungen wie in Abb. A.2 (b):

$$\begin{aligned} Q_d(t) &= \frac{A}{d} \left[\int_0^d x |\rho^-(x)| dx - \int_0^d x |\rho^+(x)| dx \right] \\ &= \frac{A}{d} \left[d |\rho_0^-| vt + \int_{vt}^d x |\rho_0^-| dx - \int_0^{d-vt} x |\rho_0^+| dx \right]. \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Der erste Summand $d|\rho_0^-|vt$ berücksichtigt dabei die auf der Elektrode von der Ladung Q_{acc} induzierte Ladung. Hier geht ein, dass die Ladung Q_{acc} , obwohl sie nicht unendlich nahe an der Elektrode ist, dennoch in guter Näherung (vgl. Kap. 5.2) eine ebenso große Ladungsmenge auf der Elektrode induziert. Integration und Ausnutzen der Relation $|\rho_0^+| = |\rho_0^-| = Q/(Ad)$ ergibt:

$$Q_d(t) = \frac{A}{d} (2|\rho_0^-|dvt - |\rho_0^-|v^2t^2) = \frac{2Qv}{d}t - \frac{Qv^2}{d^2}t^2. \quad (\text{A.7})$$

Da der gemessene Strom die Änderung der auf den Elektroden induzierten Ladung ist, folgt aus Gl. (A.1), dass der gemessene Strom bei Abwesenheit von Abschirmung linear mit der Zeit t abnimmt:

$$I(t) = \frac{d}{dt}Q_d(t) = \frac{2Qv}{d} - \frac{2Qv^2}{d^2}t =: I_0 - m \cdot t. \quad (\text{A.8})$$

Diese Gleichung lässt sich mit Hilfe der Relationen $v = \mu F = \mu e E_0$ und $\sigma = 2e\mu Q/(Ad)$ auch schreiben als

$$I(t) = A\sigma E_0 \left(1 - \frac{\mu e E_0}{d}t \right). \quad (\text{A.9})$$

Der Verlauf $I(t)$ ist schematisch in Abb. A.2 (c) dargestellt. Er nimmt linear von I_0 aus ab, bis er ab dem Zeitpunkt t_0 null ist. Zu diesem Zeitpunkt sind alle freien und mobilen Ladungsträger an die jeweilige Elektrode gewandert. Die Zeit t_0 entspricht also der Transitzeit der Ionen von einer Elektrode zur anderen [120, 121]. Der integrierte Strom $I_0 t_0/2$ liefert gerade die Ladungsmenge Q , d. h. die Hälfte der in der Probe vorhandenen Ladungsmenge. Dies ist völlig analog zu Kap. 5, da die in den Polarisationsexperimenten erreichte Ladungsverteilung im stationären Zustand eben auch dadurch gekennzeichnet war, dass alle in der Probe vorhandenen mobilen Ionen sich vor den Elektroden angesammelt haben.

Der linear abfallende Strom erlaubt es, Werte für die Ladungsträgerdichte $\eta = \eta^+ + \eta^-$ und die Mobilität μ der Ladungsträger mit Hilfe der Steigung m und des Stroms I_0 zur Zeit $t = 0$ zu bestimmen:

$$\eta = \frac{2Q}{eV} = \frac{I_0^2}{eVm}, \quad (\text{A.10})$$

$$\mu = \frac{d^2 m}{eU_0 I_0}. \quad (\text{A.11})$$

Hier wurde $E = U_0/d$ benutzt, wobei U_0 die angelegte Spannung ist und V das Volumen der Probe.

Fall 2: Die an den Elektroden angehäufte Ladung verursacht Abschirmung.

Die an den Elektroden angehäufte Ladung soll jetzt das elektrische Feld im Inneren des Elektrolyten zwar abschirmen, die Diffusionsströme aber immer noch vernachlässigbar sein. Da die Diffusionsströme nur bei hohen Feldstärken klein gegen die feldgetriebenen Ströme sind, wird die obige Forderung nicht für alle Zeiten erfüllbar sein. Zu Beginn der Messung, wenn sich erst wenige Ladungen vor den Elektroden befinden und daher die Abschirmung schwach ist, sind die elektrischen Felder noch groß genug, um größere Ströme als die durch Diffusion verursachten hervorzurufen. Der Ladungstransport kann dann immer noch durch einen Prozess wie in Abb. A.2 dargestellt werden, jedoch ändert sich die Geschwindigkeit v der Ionen mit der Zeit, da das elektrische Feld abgeschirmt wird.

Innerhalb der Gouy-Chapman-Theorie (vgl. Kap. 2.1.3) kann der angehäufte Ladung q_{ds} , d. h. der diffusen Doppelschicht, eine spannungsabhängige Kapazität

$$C_{\text{ds}} = \frac{dq_{\text{ds}}}{dU_0} = \frac{\varepsilon\varepsilon_0 A}{L_D} \cosh\left(\frac{eU_0}{k_B T}\right) \quad (\text{A.12})$$

zugeordnet werden. Wie in Kap. 2.1.3 erläutert, hängt die für $U_0 \rightarrow \infty$ divergierende Kapazität damit zusammen, dass die Ionen in der Gouy-Chapman-Theorie als punktförmig angenommen werden. Die in einem Ersatzschaltbild in Reihe geschaltete konstante Kapazität der Stern-Schicht verhindert die Divergenz der Kapazität der diffusen Doppelschicht (vgl. Kapitel 2.1.3). Im Folgenden sollen keine Annahmen über die Struktur der diffusen Doppelschicht gemacht werden, außer, dass ihr eine zeitlich konstante Kapazität C_{ds} zugeordnet werden kann.

Während der Polarisationsmessung wird diese Kapazität aufgeladen und über die Doppelschicht, die die Ladung q_{ds} enthält, fällt dann die Spannung $U_{\text{ds}} = q_{\text{ds}}/C_{\text{ds}}$ ab. Da die gesamte an die Probe angelegte Spannung U_0 konstant gehalten wird, wird im Volumen des Elektrolyten das elektrische Feld E_B abgeschirmt. Da es an jeder Elektrode eine Doppelschicht gibt, gilt:

$$E_B(t) = \frac{U_0}{d} - 2 \frac{q_{\text{ds}}(t)}{C_{\text{ds}} d}. \quad (\text{A.13})$$

Nach dem Anlegen der Spannung wird durch das zum jeweiligen Zeitpunkt herrschende Feld Ladung an die Elektrode (mit Fläche A) transportiert. Die Ladung $q_{\text{ds}}(t)$ ist deshalb (vgl. auch Abb. A.2):

$$q_{\text{ds}}(t) = \frac{Q}{Ad} \int_0^t Av(\hat{t}) d\hat{t} = \frac{Q\mu e}{d} \int_0^t E_B(\hat{t}) d\hat{t} \quad (\text{A.14})$$

Hier wurde der Zusammenhang zwischen Geschwindigkeit v und herrschendem Feld benutzt: $v = \mu e E_B$. Setzt man nun diesen Zusammenhang (A.14) in Gl. (A.13) ein, so ergibt

sich

$$E_B(t) = \frac{U_0}{d} - \frac{2}{C_{ds}} \frac{Q\mu e}{d^2} \int_0^t E_B(\hat{t}) d\hat{t} . \quad (\text{A.15})$$

Differenziert man diese Gleichung nach der Zeit, so erhält man eine Differentialgleichung, deren Lösung

$$E_B(t) = E_0 \exp(-\alpha t) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{2Q\mu e}{C_{ds}d^2} = \frac{\sigma A}{C_{ds}d} \quad (\text{A.16})$$

ist. Hier wurde $2Q/(Ad) = e\eta$ und $\sigma = \mu e^2\eta$ benutzt und $U_0/d = E_0$ gesetzt. Um nun den Strom $I(t)$ zu berechnen, muss man dieses Resultat in Gl. (A.9) einsetzen und erhält:

$$I(t) = A\sigma E_0 \exp(-\alpha t) \left[1 - \frac{\mu e E_0 \exp(-\alpha t)}{d} t \right] . \quad (\text{A.17})$$

Eine Entwicklung dieser Gleichung nach Potenzen von αt bis zur linearen Ordnung ergibt:

$$I(t) \approx A\sigma E_0 \left[1 - \frac{\mu e E_0}{d} t \left(1 + \frac{\sigma A}{C_{ds}\mu e E_0} \right) \right] = I_0 - \xi m \cdot t . \quad (\text{A.18})$$

Hier ist $\xi = 1 + \sigma A/(C_{ds}\mu e E_0)$. Die Größen I_0 und m sind identisch mit dem obigen Fall [vgl. Gl. (A.8) und (A.9)] ohne Abschirmung. Gleichung (A.18) geht im Grenzfall $\xi \rightarrow 1$, d. h.

$$\frac{\sigma A}{C_{ds}\mu e E_0} = \frac{\rho A}{C_{ds}E_0} \ll 1 , \quad (\text{A.19})$$

in den anfänglichen Stromverlauf ohne Abschirmung Gl. (A.9) über. Die Berücksichtigung von Abschirmung verändert also in der obigen linearen Näherung einzig die Steigung m um den Faktor ξ im Vergleich zum Stromverlauf ohne Abschirmung. Mit der Kapazität $C_{ds} = \varepsilon\varepsilon_0 A/L_{ds}$ ergibt Gl. (A.19) eine Bedingung für die räumliche Ausdehnung L_{ds} der diffusen Doppelschicht. Für die im folgenden Abschnitt untersuchten Proben und Spannungen $U_0 = 60 \text{ V} \dots 300 \text{ V}$ erhält man als Abschätzung

$$L_{ds} \ll 0,2 \text{ nm} \dots 1,0 \text{ nm} . \quad (\text{A.20})$$

Ob diese Bedingung für das hier untersuchte Polymerelektrolyt erfüllbar ist, wird am Ende des folgenden Abschnitts diskutiert.

A.2 Auswertung der experimentellen Stromverläufe und Diskussion

Die hier vorgestellten Experimente beschränken sich auf die höchste in dieser Arbeit untersuchte Salzkonzentration von $c_m = 1,0 \times 10^{-3}$. Alle hier diskutierten Polarisationsströme, wurden schon in Kapitel 5 ausgewertet. Jedoch wurde dort nur die integrale Größe

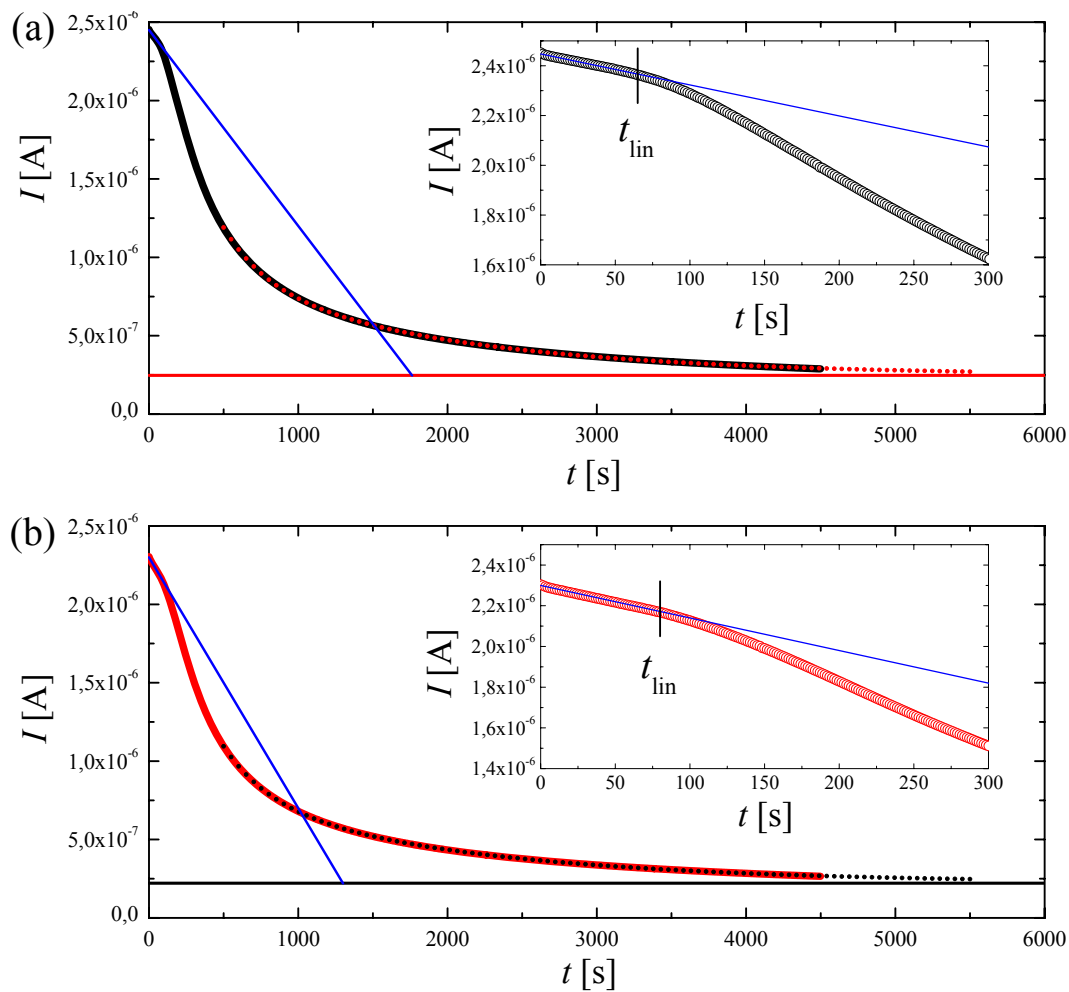


Abbildung A.3: Polarisationsströme aus Abb. 5.3 mit der angepassten empirischen Funktion (5.5) (rote bzw. schwarze gepunktete Linie) und dem Leckstrom I_L (rote bzw. schwarze durchgezogene Linie): (a) Der Strom zeigt bis $t_{\text{lin}} = 65$ s einen linearen Verlauf (blaue Gerade, Parameter vgl. Tab. A.1). Im Inset ist der Beginn der Messung vergrößert dargestellt (nominell angelegte Spannung $U_0 = 200$ V und strombegrenzender Widerstand $R = 23,69$ M Ω). (b) Hier wird ein linearer Verlauf von $I(t)$ bis $t_{\text{lin}} = 80$ s beobachtet (nominell angelegte Spannung $U_0 = 130$ V und strombegrenzender Widerstand $R = 469$ k Ω). Die Parameter die, den linearen Abfall beschreiben, sind ebenfalls in Tab. A.1 aufgelistet.

$Q \sim \int I dt$ ermittelt, während hier die zeitliche Änderung des Stroms kurze Zeit nach Anlegen der Spannung von Interesse ist.

In Abb. A.3 (a) und (b) sind die Polarisationsströme aus Abb. 5.3 (a) und (b) dargestellt. Zusätzlich zeigen die jeweiligen Insets den anfänglichen Verlauf vergrößert. Für beide Proben ist dort deutlich ein linearer Abfall des Stroms $I(t)$ zu erkennen. Die blauen Geraden $I(t) = I_0 - mt$ beschreiben den Verlauf bis zum Zeitpunkt t_{lin} gut. Wird ab dem Zeitpunkt t_{lin} das elektrische Feld durch Abschirmung geschwächt, so erwartet man eine stärkere Abnahme des Stroms als aufgrund der Verarmung der Ladungsträger im Fall ohne Abschirmung allein. Dies entspricht der Beobachtung. Die aus der Geradenanpassung erhaltenen Parameter I_0 und m sind in Tab. A.1 aufgelistet.

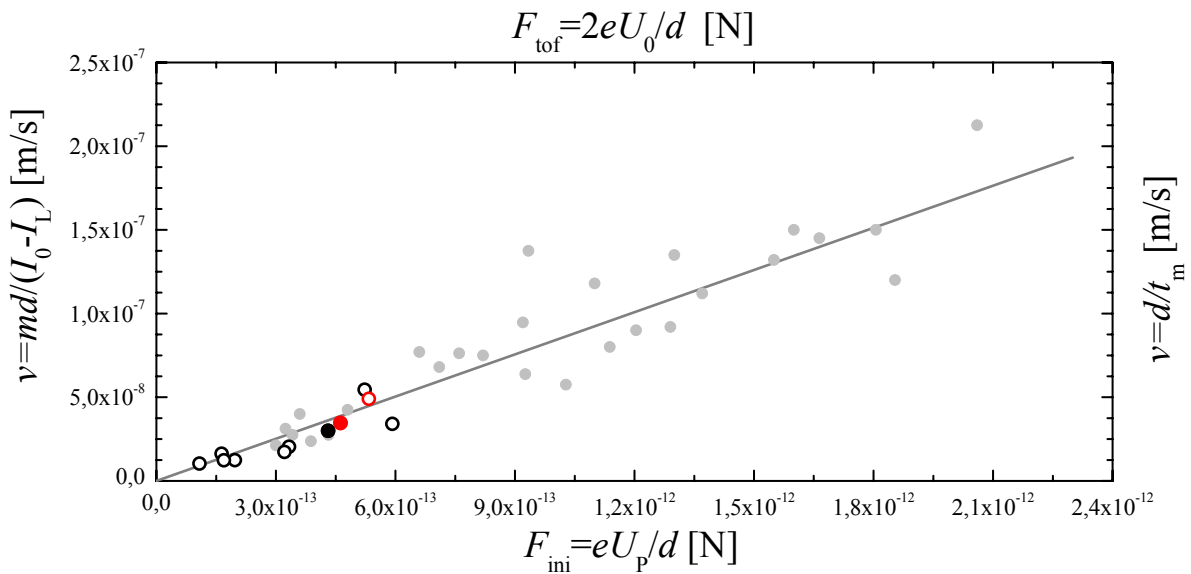


Abbildung A.4: Die Geschwindigkeit v der Ionen, berechnet aus der Steigung des linearen Stromabfalls m , der Probendicke d und $I_0 - I_L$, als Funktion der auf die Ladungsträger wirkenden Kraft F_{ini} . Für die Messungen mit dem strombegrenzenden Widerstand $R = 23,69 \text{ M}\Omega$ [schwarze Kreise, ausgefüllter Kreis ist das Resultat für die Messung in Abb. A.3 (a)] wurde zur Berechnung der Kraft F_{ini} der korrigierte Spannungswert U_p benutzt, während für die Messungen mit $R = 469 \text{ k}\Omega$ [rote Kreise, ausgefüllter Kreis ist das Resultat für die Messung in Abb. A.3 (b)] gilt: $U_0 = U_p$. Zusätzlich sind die Daten (graue Punkte) aus den Spannungsumkehrmessungen eingetragen (vgl. Abb. 5.11). Die graue Gerade, ebenfalls aus Abb. 5.11, hat eine Steigung von $\mu = 8,4 \times 10^4 \text{ m}/(\text{Ns})$.

Verlängert man den linearen Verlauf weiter bis die Gerade den Wert des Leckstroms I_L erreicht, so beschreibt dies, innerhalb des obigen Modells [(vgl. Abb. A.2 (c))], den Stromverlauf, den man erhalten würde, wenn alle in der Probe vorhandenen mobilen Ladungsträger an die Elektroden transportiert werden könnten, ohne eine Feldabschirmung zu verursachen [120, 121]. Wie in Kapitel 5 gezeigt, entspricht das Integral $\int [I(t) - I_L] dt$ bei den hier benutzten Spannungen der Hälfte der gesamten in der Probe vorhandenen mobilen Ladung. Rein qualitativ kann man schon erkennen, dass die Fläche zwischen der Gerade und dem Leckstrom ähnlich gross ist, wie diejenige zwischen dem gemessenen Strom und I_L .

Bevor die linearen Verläufe quantitativ ausgewertet werden, sind noch zwei technische Bemerkungen notwendig. Im Gegensatz zu der in Kapitel 5 vorgestellten Auswertung ist es hier nötig, die Spannungen für die Messungen zu korrigieren, die mit dem größeren strombegrenzenden Widerstand $R = 23,69 \text{ M}\Omega$ durchgeführt wurden. Aufgrund des großen Wertes von R fällt (vgl. Abb. 5.6) nicht die gesamte angelegte Spannung U_0 über der Probe ab, sondern nur $U_p(t) = U_0 - RI(t)$. Für den Widerstand $R = 496 \text{ k}\Omega$ in der Messung aus Abb. A.3 (b) ist diese Korrektur vernachlässigbar klein, da der Wert von U_p zum Zeitpunkt $t = 0$ direkt nach dem Spannungssprung 99,2% der angelegten Spannung U_0 beträgt [$U_p(t = 0) = U_0 - RI(t = 0) = 130 \text{ V} - 496 \text{ k}\Omega \cdot 2,30 \mu\text{A} \approx 129 \text{ V}$]. Für die Messung in Abb. A.3(a) ergibt sich ein Wert von $U_p(t = 0) = 142 \text{ V}$, d. h. zu Beginn des Experiments fällt nur ca. 70% der angelegten Spannung $U_0 = 200 \text{ V}$ über der Probe ab. Bis zum Zeitpunkt $t_{\text{lin}} = 65 \text{ s}$ hat der Strom in Abb. A.3 (a) auf $I(t_{\text{lin}}) = 2,36 \times 10^{-6} \text{ A}$ abgenommen. Die über

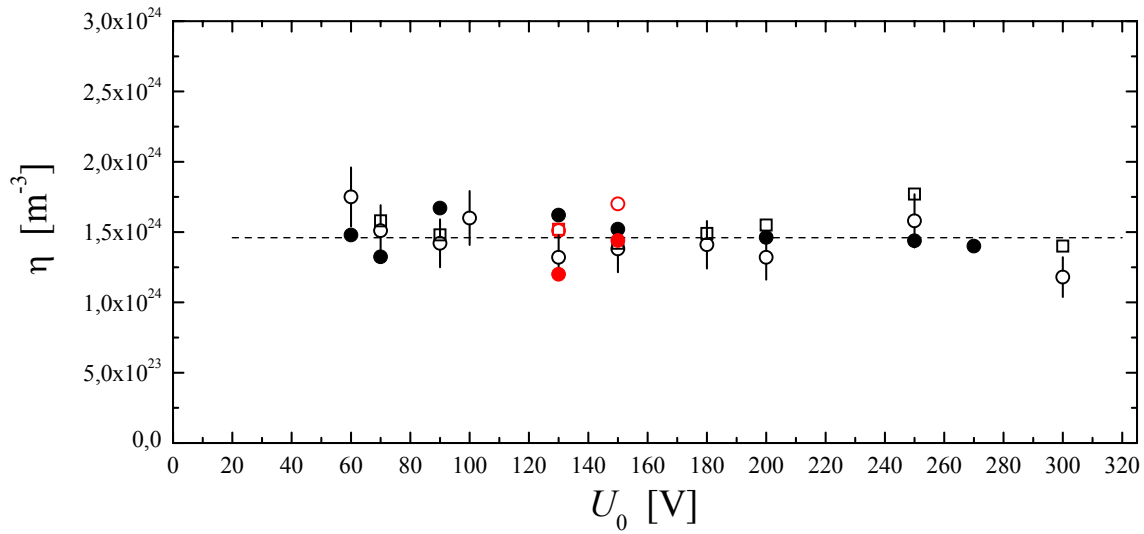


Abbildung A.5: Die aus dem linearen Stromabfall [vgl. Gl. (A.21)] bestimmte Ladungsträgerdichte η (schwarze bzw. rote gefüllte Punkte, gemessen mit strombegrenzendem Widerstand $R = 23,69 \text{ M}\Omega$ bzw. $R = 469 \text{ k}\Omega$) stimmen gut mit den Werten überein, die durch Integration des Stroms in den Polarisationsmessungen (offene Kreise) bzw. in den Spannungsumkehrmessungen (offene Quadrate) erhalten wurden. Die gestrichelte Linie entspricht dem Wert aus Abb. 5.10 (a) von $\eta = 1,46 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$.

der Probe abfallende Spannung hat auf $U_P(t_{\text{lin}}) \approx 144 \text{ V}$ zugenommen, d. h. der Wert von U_P hat sich um circa 1% im Vergleich zum Beginn der Messung geändert. Im Weiteren wird diese Änderung während des linearen Stromverlaufs vernachlässigt und von $t = 0$ bis t_{lin} der Wert $U_P = U_P(t = 0)$ angenommen.

Zusätzlich zur Spannung muss man die Gln. (A.10) und (A.11) noch korrigieren, da in den experimentellen Daten ein Leckstrom zu beobachten ist, der nichts mit den in der Probe fließenden Ionen zu tun hat (vgl. Kap. 5.3) und deshalb abgezogen werden muss. Es ergibt sich damit:

Abb.	I_0 [μA]	m [nA/s]	t_{lin} [s]	I_L [μA]	d [μm]	η [m^{-3}]	μ [$\text{m}/(\text{Ns})$]
A.3 (a)	2,45	1,25	65	0,25	53	$1,45 \times 10^{24}$	$7,0 \times 10^4$
A.3 (b)	2,30	1,60	80	0,22	45	$1,52 \times 10^{24}$	$7,5 \times 10^4$

Tabelle A.1: Der Strom I_0 zum Zeitpunkt $t = 0 \text{ s}$ und die Steigung m , die den linearen Stromverlauf in Abb. A.3 (a) bzw. (b) beschreiben. Zusätzlich sind noch die jeweiligen Werte für die Zeit t_{lin} , den Leckstrom I_L , die Probendicke d und die mit Hilfe der Gln. (A.21) und (A.22) berechneten Werte für die Ladungsträgerdichte η und die Mobilität μ angegeben.

$$\eta = \frac{2Q}{eV} = \frac{(I_0 - I_L)^2}{eVm}, \quad (\text{A.21})$$

$$\mu = \frac{d^2m}{eU_P(I_0 - I_L)}. \quad (\text{A.22})$$

Setzt man nun die entsprechenden Werte in diese Gleichungen ein, so ergeben sich für die Ladungsträgerdichte $\eta = 1,45 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ und die Mobilität $\mu = 7,0 \times 10^4 \text{ m}/(\text{Ns})$ für die Messung aus Abb. A.3 (a) und $\eta = 1,52 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ und $\mu = 7,5 \times 10^4 \text{ m}/(\text{Ns})$ für die Messung in Abb. A.3 (b).

In Abb. A.4 ist die Geschwindigkeit der Ionen $v = md/(I_0 - I_L)$ für eine Reihe von Messungen als Funktion der auf sie wirkenden Kraft $F_{\text{ini}} = eU_P/d$ (vgl. Gl. A.22) aufgetragen. Zusätzlich sind die Daten aus den Spannungsumkehrmessungen (graue Punkte) aus Abb. 5.11 und die dort erhaltene Gerade mit Anstieg $\mu = 8,4 \times 10^4 \text{ m}/(\text{Ns})$ gezeigt. Es wird eine gute Übereinstimmung gefunden.

Die mit Hilfe von Gl. (A.21) bestimmten Ladungsträgerdichten η in Abb. A.5 (gefüllte Punkte) stimmen ebenfalls gut mit dem in Kapitel 5 [vgl. Abb. 5.10 (a)] für diese Salzkonzentration $c_m = 1,0 \times 10^{-3}$ im Mittel erhaltenen Wert $\eta = 1,46 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ (gestrichelte Linie) überein. Die offenen Kreise bzw. Quadrate in Abb. A.5 entsprechen den Resultaten aus den Polarisationsmessungen bzw. Spannungsumkehrmessungen.

Die bisher gezeigten Resultate legen also nahe, dass der lineare Stromabfall zu Beginn der Polarisationsmessungen tatsächlich dadurch verursacht wird, dass zunächst keine Abschirmung auftritt, und durch einen Prozess wie in Abb. A.2 (b) beschrieben werden kann.

Bisher wurde noch nicht darauf eingegangen, weshalb zu Beginn der Messungen bis zur Zeit t_{lin} keine Abschirmung auftritt.

Erklärungsversuch für das abschirmungsfreie Verhalten

Zunächst stellt sich die Frage wodurch die Zeit t_{lin} , bis zu der der lineare Verlauf beobachtet wird, gegeben ist. In Abb. A.6 sind die Werte von t_{lin} als Funktion des im Kondensator herrschenden Feldes $E_P = U_P/d$ aufgetragen. Die Linien in Abb. A.6 (a) bzw. (b) sind eine an die Daten angepasste Funktion der Form $t_{\text{lin}} = P_1 E_P^{-1}$ mit $P_1 = (204 \pm 5) \mu\text{m s}/\text{V}$. Für eine konstante elektrische Feldstärke E_P ist die pro Zeitabschnitt an die Elektroden transportierte Ladung proportional zu E_P . Wäre also die Zeit t_{lin} , z. B. aufgrund sterischer Effekte [71, 72], durch eine feste Ladungsmenge bestimmt, so würde sich gerade ein Zusammenhang $t_{\text{lin}} \sim E_P^{-1}$ ergeben.

Die Ladung Q_{lin} , wobei gilt

$$Q_{\text{lin}} = \int_0^{t_{\text{lin}}} I(t) dt = I_L t_{\text{lin}}, \quad (\text{A.23})$$

ist in Abb. A.7 (Quadrate) als Funktion der von außen angelegten Spannung U_0 gezeigt. Schwarze und rote Symbole unterscheiden wieder Experimente, die mit den verschiedenen

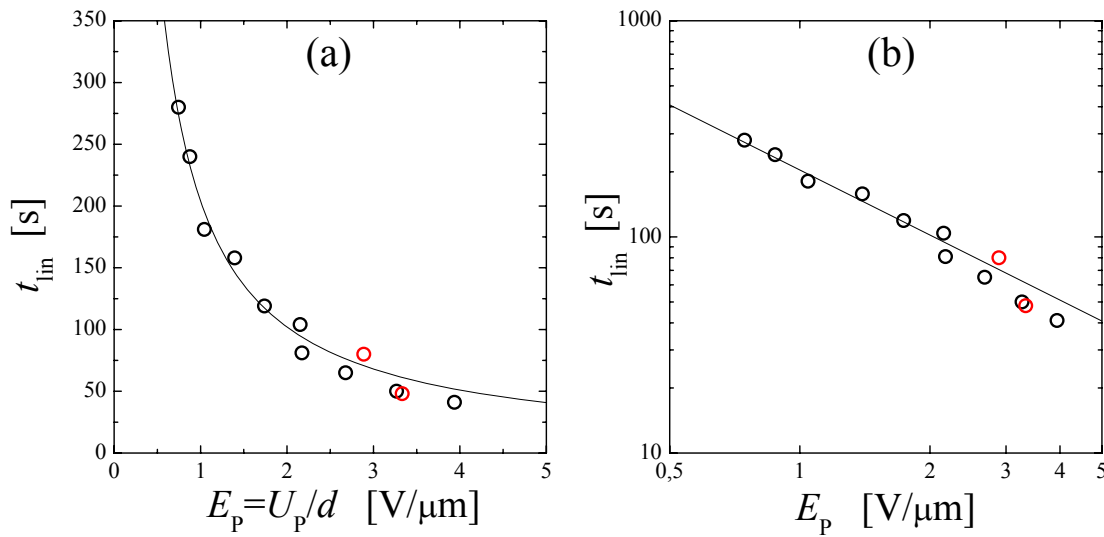


Abbildung A.6: Die Zeit t_{lin} als Funktion des (korrigierten) elektrischen Feldes E_P in (a) linearer und (b) doppel-logarithmischer Auftragung. Die schwarze Linie ist eine angepasste Funktion der Form $t_{\text{lin}} = P_1 \cdot E_P^{-1}$ mit $P_1 = (204 \pm 5) \mu\text{m s/V}$. Schwarze bzw. rote Symbole unterscheiden wieder Experimente mit strombegrenzendem Widerstand $R = 23,69 \text{ M}\Omega$ bzw. $R = 469 \text{ k}\Omega$.

strombegrenzenden Widerständen durchgeführt wurden. Die Ladungsmenge ist für die verschiedenen Spannungen tatsächlich annähernd konstant mit $Q_{\text{lin}} \approx 1,7 \times 10^{-4} \text{ C}$ (gestrichelte Linie). Die Dauer des linearen Verlaufs des Stroms $I(t)$ scheint also wirklich durch eine Ladungsmenge begrenzt zu sein. Die innerhalb einer bestimmten Zeit an einer Elektrode angehäufte Ladung Q_{acc} (vgl. Abb. A.2) ist nicht identisch mit Q_{lin} , da auch positive bzw. negative Ladungen, die nicht direkt vor der Elektrode angehäuft sind, Ladungen auf den Elektroden induzierten [vgl. zweiter und dritter Summand in Gl. (A.6)]. Für die vor einer Elektrode angehäufte Ladung gilt:

$$Q_{\text{acc}}(t) = \rho_0^- \cdot vt = \frac{Q}{Ad} \mu e E_P t. \quad (\text{A.24})$$

In Abb. A.7 sind die mit Hilfe der experimentellen Werte von t_{lin} berechneten Ladungen $Q_{\text{acc}}(t_{\text{lin}})$ aufgetragen (gefüllte Kreise). Bei der Berechnung der Werte $Q_{\text{acc}}(t_{\text{lin}})$ nach Gl. (A.24) wurde $Q/(Ad) = \eta/2$ ($\eta = 1,46 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$) benutzt und der Wert $\mu = 8,4 \times 10^4 \text{ m/(Ns)}$ eingesetzt. Die aufgetragenen Werte sind annähernd konstant und im Mittel $Q_{\text{acc}} \approx 4,9 \times 10^{-5} \text{ C}$ (durchgezogene Linie). Dieser Wert der Ladung Q_{acc} entspricht in unserem Fall von einfach geladenen Ionen (Li^+ und CF_3SO_3^-) $N_{\text{acc}} = Q_{\text{acc}}/e \approx 3 \times 10^{14}$ Ladungsträgern. Unter der Annahme, dass sich die Ionen in einer in der Ebene der Elektrode homogenen Schicht anordnen, d. h. eine Art Monolage aus Ionen und Polymerketten bilden, ergibt sich daraus näherungsweise eine Fläche von $A/N_{\text{acc}} \approx 1 \text{ nm}^2$ pro Ion, wobei $A = \pi \times 10^{-4} \text{ m}^2$ die Fläche der Elektrode ist. Wie eine entsprechende Ionenverteilung aussehen könnte, ist in Abb. A.8 (a) schematisch dargestellt. Jedes Ion nimmt zusammen mit den das Ion umgebenden Polymerketten eine Fläche von ungefähr 1 nm^2 ein. Die Summe $d_{\text{cc}} + D_{\text{Li}^+} \approx 1,0 \text{ nm}$ aus dem Abstand zweier PMMA-Ketten $d_{\text{cc}} \approx 0,86 \text{ nm}$ [122] und dem Durchmesser eines Lithiumions $D_{\text{Li}^+} \approx 0,14 \text{ nm}$ [123] ergibt eine vergleichbare Längen-

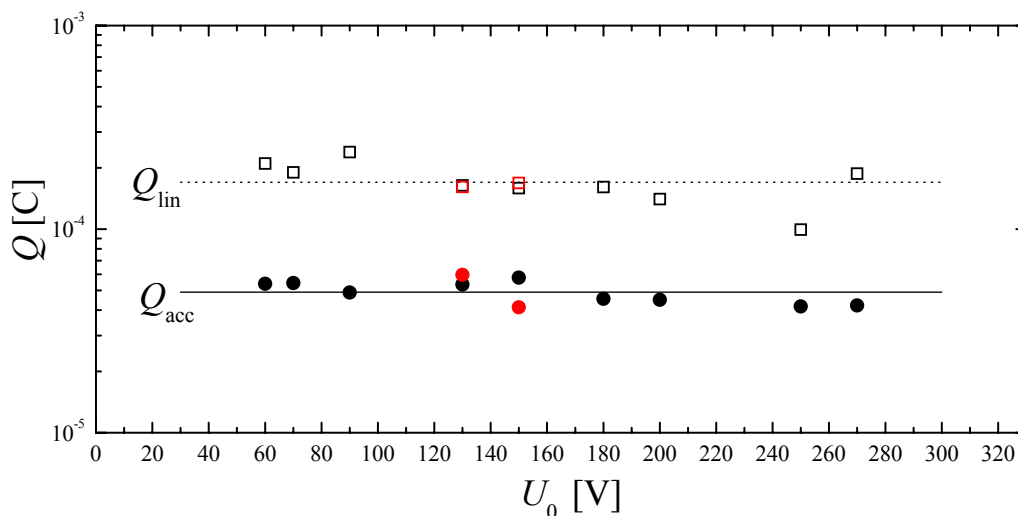


Abbildung A.7: Vergleich der Ladungen Q_{lin} und Q_{acc} für Experimente, die mit verschiedenen Spannungen durchgeführt wurden. (Bedeutung der Ladungen siehe Text)

skala. Eine solche Anordnung erlaubt es auch, den Abstand d_{EI} der Ionen von der Elektrode abzuschätzen.

Als Abschätzung des Volumens pro Ion kann, wenn man annimmt, dass die Anordnung senkrecht zur Elektrodenoberfläche ähnlich wie in dieser ist, eine Kugel mit Radius $R \approx 0,5$ nm dienen [vgl. Kreis mit Radius R in Abb. A.8 (a)]. Aus dieser Annahme ergibt sich, wie in Abb. A.8 (b) für das obere Ion dargestellt, dass sich die Ionen im Mittel im Abstand $d_{EI} = R \approx 0,5$ nm von der Elektrode aufhalten. Andererseits können die Ionen natürlich auch nur in der Elektrodenoberfläche durch Polymerketten getrennt sein, aber, wie das untere Ion in Abb. A.8 (b), senkrecht zur Elektrode direkt an dieser lokalisiert sein. Der Abstand entspricht dann ungefähr dem Radius eines Lithiumions $R_{Li^+} \approx 0,07$ nm [123]. Insgesamt ergibt sich als Abschätzung für den Abstand der Ionen zur Elektrode $0,07$ nm $\lesssim d_{EI} \lesssim 0,5$ nm. Befinden sich Ladungen so nahe an den metallischen Elektroden, gibt es zwei mit den hier durchgeführten Experimenten nicht unterscheidbare Erklärungen, weshalb keine Abschirmungseffekte auftreten.

Werden die Ionen durch Ladungstransfer zwischen Metall und Ion neutralisiert, so haben sie natürlich keine Auswirkung mehr auf das elektrische Feld. Durch einen solchen elektrochemischen Prozess entstünden, vorausgesetzt er läuft an beiden Elektroden ab, neutrale Li-Atome bzw. CF_3SO_3 -Moleküle. In beiden Fällen würde dies, da zum einen die Polymerketten aufgrund ihrer vergleichsweise große Abmessung einen Großteil der Grenzfläche besetzen und zu anderen, wie gesagt, CF_3SO_3 -Moleküle entstehen, zu einer größtenteils nicht-metallischen Schicht führen. Eine solche Schicht kann als Erklärung dienen, weshalb Ionen, die zu Zeiten $t > t_{lin}$ an den Elektroden ankommen, nicht mehr elektrochemisch neutralisiert werden und deshalb zur Abschirmung des elektrischen Feldes beitragen.

Die angehäuften Ladungen müssen allerdings nicht neutralisiert werden, um bei konstanter angelegter Spannung keine Abschirmung zur Folge zu haben. Ein bekanntes Beispiel dafür stellen die in Kapitel 2.1.1 diskutierten Ladungen an der Grenzfläche Metall-Dielektrikum

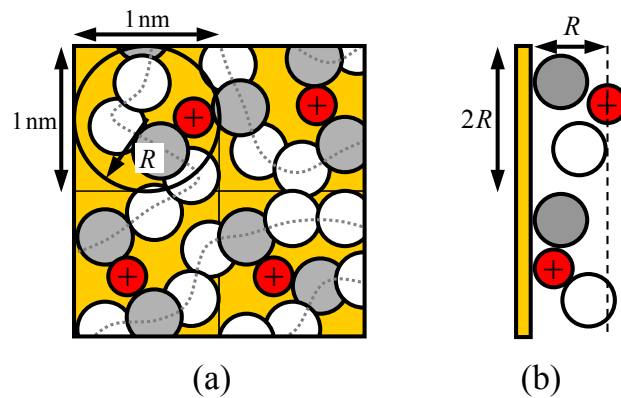


Abbildung A.8: Schematische Darstellung einer möglichen Ionenverteilung (exemplarisch für die Kationen) zum Zeitpunkt t_{lin} : (a) Ausschnitt der Elektrode (orange) (Draufsicht) mit Ionen (rote Kreise) und Polymerketten (die weißen und grauen Kreise sind Struktureinheiten, vgl. Abb. 1.1, die graue, gestrichelte Linie verbindet zu einer Kette gehörige Struktureinheiten). Die Ionen nehmen zusammen mit den sie umgebenden Polymerketten ein Fläche von ca. 1 nm^2 ein. Der Radius des Kreises (links oben) entspricht $R \approx 0,5 \text{ nm}$. (b) Seitenansicht: Die Ionen befinden sich, wie das obere Ion, im Mittel im Abstand $R \approx 0,5 \text{ nm}$ zur Elektrode oder haben, wie das untere Ion, einen Abstand, der ungefähr dem Durchmesser des Ions entspricht. (Die dargestellten Größenverhältnisse entsprechen nicht der Realität, vgl. Text, und die Polymerketten mit den Ionen erfüllen in Wirklichkeit das gesamte Volumen.)

dar. Diese entstehen durch eine Änderung der Polarisation \vec{P} an der Grenzfläche ($\vec{\nabla} \cdot \vec{P} \sim \rho$). Die räumliche Abmessung der Dipole ist, da diese in Ladungsverschiebungen innerhalb von Atomen oder Molekülen begründet sind, von der gleichen Größenordnung wie die der hier betrachteten ionischen Ladungen. Das abschirmungsfreie Verhalten kommt nun dadurch zustande, dass die Ladungen vor der Elektrode und die auf der metallischen Elektrode induzierten Ladungen mit umgekehrten Vorzeichen einen so kleinen Abstand voneinander haben, dass zwischen ihnen kein Potential abfällt.

Obwohl es bei den hier betrachteten Längenskalen im Å-Bereich schwierig ist, den Abstand zwischen den Ionen und der Elektrode genau zu definieren, da die auf den Elektroden induzierte elektronische Ladung selbst eine Ausdehnung in dieser Größenordnung besitzt [124] und ihre Position relativ zu den unbeweglichen Hintergrundladungen vom Metall abhängt [124], wird der Spannungsabfall über solche Schichten häufig mit Hilfe von Kondensatormodellen abgeschätzt [67]. Aus Gl. (A.19) ergibt sich eine Abschätzung, für welche Abstände L_{ds} der Ionen von der Elektrode der Strom zu Beginn des Experiments linear abnimmt. Mit $C_{\text{ds}} = \varepsilon \varepsilon_0 A / L_{\text{ds}}$ und den entsprechenden bekannten Werten $\rho = e\eta = 2,34 \times 10^5 \text{ C/m}^3$ ($\eta = 1,46 \times 10^{24} \text{ 1/m}^3$), $\varepsilon_{\text{PMMA}} = 4,2$ [vgl. Abb. 4.10 (a)] und der Probendicke $d \approx 50 \times 10^{-6} \text{ m}$ ergibt sich für die hier benutzten Spannungen $U_0 = 60 \text{ V} \dots 300 \text{ V}$ [vgl. Gl. (A.20)]

$$L_{\text{ds}} \ll 0,2 \text{ nm} \dots 1,0 \text{ nm} . \quad (\text{A.25})$$

Der aus den experimentellen Daten abgeschätzte Abstand $d_{\text{EI}} \approx 0,07 \text{ nm} \dots 0,5 \text{ nm}$ ist um einen Faktor zwei bis drei kleiner als die Werte von L_{ds} in Gl. (A.25). Benutzt man die Größe

d_{EI} als Ausdehnung der angehäuften Ladung, um Werte für die Größe ξ in Gl. (A.18)

$$\xi = 1 + \frac{\rho A}{C_{\text{ds}} E_0} = 1 + \frac{\rho L_{\text{ds}} d}{\varepsilon_{\text{PMMA}} \varepsilon_0 U_0} = 1 + \frac{\rho d_{\text{EI}} d}{\varepsilon_{\text{PMMA}} \varepsilon_0 U_0}$$

bei verschiedenen Spannungen abzuschätzen, so erhält man:

$$d_{\text{EI}} = 0,07 \text{ nm} :$$

$$\xi \approx 1,4 \quad \text{für } U_0 = 60 \text{ V}$$

$$\xi \approx 1,1 \quad \text{für } U_0 = 300 \text{ V}$$

$$d_{\text{EI}} = 0,50 \text{ nm} :$$

$$\xi \approx 3,5 \quad \text{für } U_0 = 60 \text{ V}$$

$$\xi \approx 1,5 \quad \text{für } U_0 = 300 \text{ V}$$

Tritt während des beobachteten linearen Stromverlaufs Abschirmung auf, so beeinflusst diese den Wert der Steigung. Anstatt des Wertes m ohne Abschirmung, misst man den Wert ξm . In die Gleichungen (A.21) und (A.22) für Ladungsträgerdichte η und Mobilität μ geht die experimentell bestimmte Steigung linear ein. Die obige Abschätzung zeigt nun, dass für einen Abstand von $d_{\text{EI}} = 0,07 \text{ nm}$, selbst wenn Abschirmung auftritt, im Rahmen der Messgenauigkeit (vgl. Abb. A.4 bzw. Abb. A.5) aus den Gln. (A.21) und (A.22) mit den experimentell ermittelten Steigungen Werte für η und μ bestimmt werden können. Für einen mittleren Abstand der Ionen von der Elektrode von $d_{\text{EI}} = 0,5 \text{ nm}$ sollte für kleiner werdende Spannungen U_0 eine zunehmende Änderung der Werte von η und μ auftreten. So sollte bei $U_0 = 60 \text{ V}$ für die Mobilität ein um den Faktor 3,5 zu großer Wert ermittelt werden sollte. Ein solches Verhalten wird experimentell allerdings nicht beobachtet.

Ob nun elektrochemische Reaktionen an den Elektroden, gänzlich abschirmungsfreies Verhalten oder zu Beginn zu vernachlässigende Abschirmung zu dem beobachteten Verhalten führt, kann hier nicht abschließend beurteilt werden.

Offene Punkte

Wie in Abb. A.5 ersichtlich, existieren nicht zu allen Experimenten auch Ladungsträgerdichten, die aus dem linearen Stromverlauf bestimmt wurden. Dies liegt daran, dass dieser lineare Abfall nicht für alle untersuchten Proben beobachtet werden konnte. Es besteht der Verdacht, dass eine sehr gute Planparallelität der Elektroden nötig ist, um diesen Abfall zu messen. Aufgrund der Konsistenz der gezeigten Resultate scheint es jedoch unwahrscheinlich, dass es sich bei dem beobachteten linearen Stromabfall um ein Artefakt handelt. Die Reproduzierbarkeit ließe sich wahrscheinlich erhöhen, wenn man zu Elektrolytfilmen, die durch „Spin-Coating“ erzeugt wurden und deshalb eine gut definierte und einheitliche Dicke aufweisen, und zu aufgedampften Elektroden übergeht.

Eine Punkt, der noch nicht ausreichend verstanden ist, besteht im Verhalten des Stroms für etwas kleinere Spannungen. In Abb. A.9 ist ein Polarisationsexperiment mit einer angelegten Spannung von $U_0 = 40 \text{ V}$ ($U_{\text{P}} \approx 30 \text{ V}$) gezeigt. Ermittelt man die Ladungsträgerdichte,

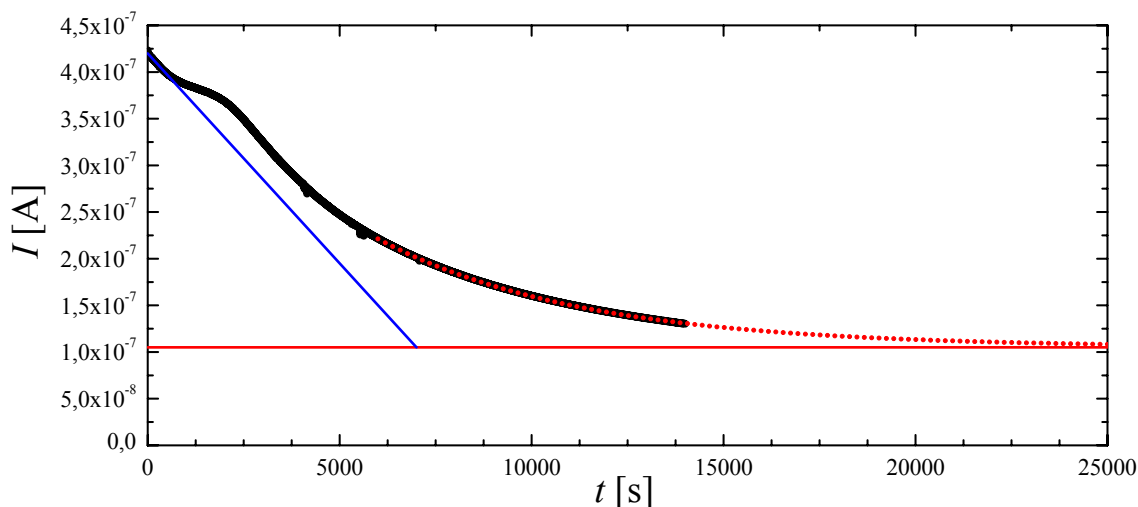


Abbildung A.9: Polarisationsexperiment (strombegrenzender Widerstand $R = 23,69 \text{ M}\Omega$) mit $U_0 = 40 \text{ V}$ (Probendicke: $d = 50 \text{ }\mu\text{m}$): Zu Beginn nimmt der Strom linear ab (blaue Gerade: $I_0 = 4,2 \times 10^{-7} \text{ A}$ und $m = 4,5 \times 10^{-11} \text{ A/s}$). Für lange Zeiten nähert er sich dem Leckstrom $I_L = 1,1 \times 10^{-7} \text{ A}$ (rote Linie). Die gepunktete rote Linie ist ein angepasster exponentieller Verlauf [vgl. Gl. (5.5)].

wie in Kap. 5 beschrieben, aus den Integral über den gesamten Polarisationsstrom, so ergibt sich ein Wert von $\eta = 1,51 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$. Dieser Wert stimmt bis auf 7% mit dem erwarteten Wert $\eta = 1,46 \times 10^{24} \text{ m}^{-3}$ überein. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung wird davon ausgegangen, dass bei der Präparation dieser Probe keine Fehler auftraten. Die Ladungsträgerdichte, die aus dem linearen Stromabfall (blaue Gerade in Abb. A.9) ermittelt wurde, ist hingegen nur $\eta = 8,4 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Dass diese Auswertung einen zu kleinen Wert ergibt, ist schon aus Abb. A.9 klar ersichtlich, denn die Fläche zwischen der blauen Gerade und dem Leckstrom ist um einiges kleiner als die Fläche zwischen dem gesamten Polarisationsstrom und dem Leckstrom. Die Leitfähigkeit, bestimmt aus dem durch Extrapolation erhaltenen Wert von I_0 ,

$$\sigma = \frac{(I_0 - I_L)d}{AU_P} \approx 1,6 \times 10^{-9} \text{ S/m} \quad (\text{A.26})$$

ist ebenfalls kleiner als der erwartete Wert $\sigma = 2,46 \times 10^{-9} \text{ S/m}$ (vgl. Abb. 5.10). Für die Mobilität nach Gl. (A.22) ergibt sich dennoch ein Wert von $\mu = 7,6 \times 10^4 \text{ m}/(\text{Ns})$, der sehr gut mit der Erwartung übereinstimmt.

Es besteht die Verdacht, dass nicht mehr vernachlässigbare Diffusionsströme ein solches Verhalten hervorrufen. Wie in der Einleitung zu diesem Kapitel erläutert, ist der Diffusionsstrom näherungsweise unabhängig von angelegtem Feld, so dass sein Beitrag zum Gesamtstrom umso kleiner ist, je höher die elektrische Feldstärke ist. Umgekehrt bedeutet das aber auch, dass mit kleiner werdender Feldstärke der Einfluss des Diffusionsstroms zunimmt und irgendwann nicht mehr vernachlässigbar ist. Im Limes $t \rightarrow 0$ gibt es keine Konzentrationsgradienten in der Probe, d. h. in diesem Limes muss sich immer $I_0 = A\sigma E_0$ ergeben. Im weiteren Verlauf können Diffusionsströme dann aber eine wichtige Rolle spielen. Um dies zu demonstrieren, wird im Folgenden der Strom im Grenzfall verschwindender Konzentra-

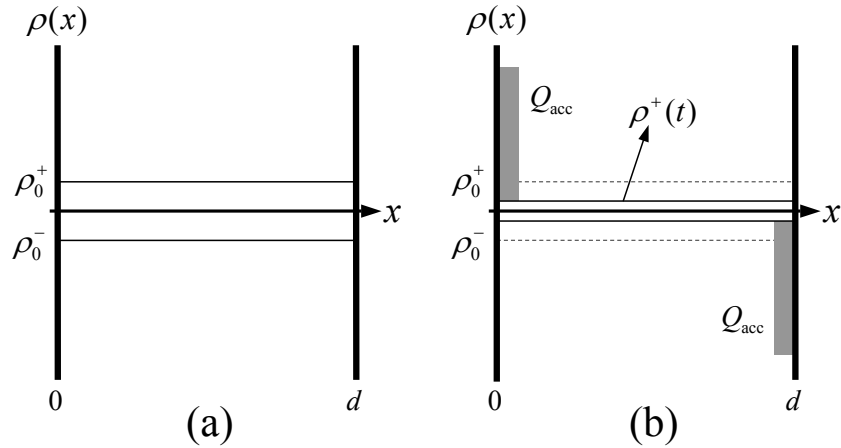


Abbildung A.10: Schematische Darstellung: (a) Die positiven und negativen Ionen sind homogen verteilt und ihre entsprechenden Ladungsträgerdichten sind ρ_0^+ bzw. ρ_0^- . (b) Wird ein Feld angelegt, bewegen sich Ladungen zu den Elektroden und werden dort angehäuft (Q_{acc}). Der idealisierte Prozess ist jetzt dadurch gekennzeichnet, dass zu keinem Zeitpunkt in der Probe ein Konzentrationsgradient existieren soll, d. h. die Ladungsträgerdichten $\rho^\pm(t)$ dort sind immer räumlich konstant, nehmen aber aufgrund von Ladungserhaltung zeitlich ab.

tionsgradienten im Volumen der Probe auf die in Abschnitt A.1.1 beschriebene Art berechnet. In Abb. A.10 (b) ist die zeitliche Entwicklung der Ladungsverteilung ausgehend von einer homogenen Verteilung [Abb. A.10 (a)] schematisch in diesem Grenzfall dargestellt. Hier wird angenommen, dass Konzentrationsgradienten innerhalb der Probe durch Diffusion sehr schnell ausgeglichen werden, so dass die Ladungsverteilung im Volumen der Probe effektiv zu jedem Zeitpunkt über das gesamte Volumen konstant ist. Die Gesamtladung im Volumen der Probe nimmt jeweils um die Menge ab, die vor den Elektroden angehäuft wird. Bezeichnet $Q_{acc}(t)$ die vor der Elektrode angehäuften Ladung, so gilt $\rho^+(t) = [Q - Q_{acc}(t)]/(Ad)$. Im Fall ohne Abschirmung (z. B. aufgrund elektrochemischer Prozesse) erfahren die Ladungen eine konstante Kraft durch das konstante elektrische Feld. Daher gilt:

$$Q_{acc}(t) = A \int_0^t \frac{Q - Q_{acc}(\hat{t})}{Ad} \mu e E_0 d\hat{t}. \quad (\text{A.27})$$

Differenzieren dieser Gleichung nach der Zeit und anschließendes Lösen der Differentialgleichung ergibt

$$Q_{acc}(t) = Q \left[1 - \exp\left(-\frac{\mu e E_0}{d} t\right) \right]. \quad (\text{A.28})$$

Da die direkt vor der Elektrode angehäuften und die auf der Elektrode induzierte Ladung in sehr guter Näherung übereinstimmen und da der gemessene Strom die zeitliche Änderung der induzierten Ladung ist, erhält man einen exponentiell abnehmenden Strom

$$I(t) = A \frac{\sigma}{2} E_0 \exp\left(-\frac{\mu e E_0}{d} t\right). \quad (\text{A.29})$$

Hier wurde $Q = Ad\rho_0^+$ und $\rho_0^+ e\mu = \sigma/2$ benutzt. In linearer Näherung ergibt dies:

$$I(t) = A\frac{\sigma}{2}E_0 \left(1 - \frac{\mu e E_0}{d}t\right) = A\frac{\sigma}{2}E_0 - \frac{A\sigma\mu e E_0^2}{2d}t =: I_0 - mt. \quad (\text{A.30})$$

Setzt man die Größen I_0 und m in die Gleichungen (A.10) und (A.11) ein, so erkennt man, dass sich die Mobilität μ auch für solch einen Prozess aus dem anfänglichen Abfall bestimmen lässt, während die Ladungsträgerdichte η ebenso um einen Faktor zwei zu klein ist wie der Wert I_0 . Die aus der Messung in Abb. A.9 ermittelten Werte für σ , η und μ zeigen ein vergleichbares Verhalten: Die Leitfähigkeit und die Ladungsträgerdichte ergeben zu kleine Werte, während der Wert der Mobilität der Erwartung entspricht. Die Abweichungen der experimentell ermittelten Werte sind kleiner als im Modell berechnet. Dies ist auch zu erwarten, da das Modell den extremsten Einfluss von Diffusion beschreibt und somit die maximal mögliche Abweichung ergibt. Der erste Messpunkt $I(t_1)$ war in Abb. A.9 bei $t_1 \approx 2$ s. Würde sich im Zeitraum $t = 0$ s bis t_1 eine Situation einstellen, die sich im Limes wie im obigen Beispiel beschreiben lässt, so könnte dies eine Erklärung für das beobachtete Verhalten liefern. Es sind jedoch weitere Experimente mit kleineren zeitlichen Abständen zwischen den Messpunkten und mit noch kleineren Spannungen nötig, um dieses Verhalten vollständig zu klären.

A.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass ein zu Beginn der Polarisationsmessungen beobachteter linearer Stromverlauf, wenn er als Stromverlauf ohne Abschirmung gedeutet wird, anhand der Gleichungen (A.21) und (A.22) ausgewertet werden kann und dass die so erhaltenen Werte für die Ladungsträgerdichte und für die Mobilität der Ionen gut mit den Resultaten aus Kapitel 5 übereinstimmen.

Diese Auswertung kann temperaturabhängige Experimente im Vergleich zur in Kapitel 5 vorgeschlagenen Methode wesentlich erleichtern, da nicht mehr die vollständige Polarisation, wie sie am Ende der Polarisationsexperimente erreicht wird, abgewartet werden muss. Der für die Auswertung nötige Wert für den Leckstrom kann mit Hilfe von Leitfähigkeitswerten aus der Impedanzspektroskopie erhalten werden. Denn für die Messungen in Abb. A.3 (a) und (b) ergeben sich nach Gl. (A.26) Leitfähigkeiten von $\sigma = 2,61 \times 10^{-9}$ S/m und $\sigma = 2,29 \times 10^{-9}$ S/m. Diese stimmen gut mit dem Wert $\sigma - \sigma(0) = 2,46 \times 10^{-9}$ S/m überein, der mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie in Kapitel 5 erhalten wurde, vgl. Abb. 5.10 (b). Im Umkehrschluss erlauben also die bekannte Leitfähigkeit und die Probengeometrie, auf den Wert des Leckstroms I_L zurückzuschließen. Auf diese Weise sollte es möglich sein, Werte für die Mobilität der Ladungsträger nahe der Glasübergangstemperatur T_g zu bestimmen und somit den Zusammenhang zwischen der Beweglichkeit der Ionen und derjenigen der Polymermatrix näher zu untersuchen.

Die Untersuchung der Stromverläufe in einem größeren Bereich angelegter Spannungen könnte einen tieferen Einblick in die relative Gewichtung von Strömen, die durch das elektrische Feld getrieben werden, und Diffusionsströmen bei hohen Spannungen liefern und so zu einem besseren Verständnis der Ladungsdynamik beitragen, die auch theoretisch bei diesen Spannungen wenig untersucht ist [68].

Anhang B

LabView-Programme

In diesem Kapitel werden die LabView-Programme vorgestellt, die zum Ansteuern des Temperaturreglers der Firma Lakeshore und des Elektrometers der Firma Keithley erstellt wurden. Dabei wird weniger auf den Programmcode als auf die Funktion der einzelnen Programme eingegangen.

Die Verwendung von LabView als Programmiersprache hatte drei entscheidende Vorteile:

- Sowohl für den Temperaturregler als auch für das Elektrometer wurden vom Hersteller bereits LabView-Programme mitgeliefert, die das Ausführen von Grundfunktionen wie z. B. die Übermittlung einer neuen Soll-Temperatur an den Temperaturregler oder das Ein- bzw. Ausschalten der Spannungsquelle des Elektrometers erlauben.
- Die Ansteuerung der Geräte sollte mittels einer IEEE-Schnittstelle erfolgen. Die Organisation der Kommunikation über eine solche Schnittstelle ist in LabView besonders einfach, da LabView Funktionen dafür bereitstellt.
- Die Elemente der grafischen Benutzeroberflächen lassen sich bequem durch „Drag & Drop“ erstellen.

LabView ist eine grafische Programmiersprache. Der Programmcode, das sog. Block-Diagramm, ist eine Art Flussdiagramm. Der Ablauf des Programms ist meist an den „Fluss“ der Fehlermeldung gekoppelt. An die meisten Programme wird ein eventuell im vorherigen Programmablauf entstandener Fehler übergeben und das Programm gibt diesen oder neu entstandene Fehler am Ende wieder aus. Im Block-Diagramm existieren deshalb meist „error in“- bzw. „error out“-Felder. Diese Felder sind durch Linien verbunden, die den Fluss der Fehlermeldung beschreiben. Dieser Fluss legt die Reihenfolge im Ablauf innerhalb eines Programms fest. Für verschiedene Typen von Variablen wie „String“ (Text, pink), „Integer“ (numerisch: ganze Zahlen, blau), „Float“ (numerisch: Zahlen mit Komma, orange) oder „Boolean“ (logisch: ja-nein, grün) wird der Fluss durch Linien in den entsprechenden Farben angezeigt.

Die im Folgenden vorgestellten Programme „LakeShoreHeat.vi“ und „KeithleyMeasureCurrent.vi“ sind zwei separate Programme. Sie werden, wenn eine Messung wie in Kapitel 5 durchgeführt wird, einzeln und hintereinander ausgeführt.

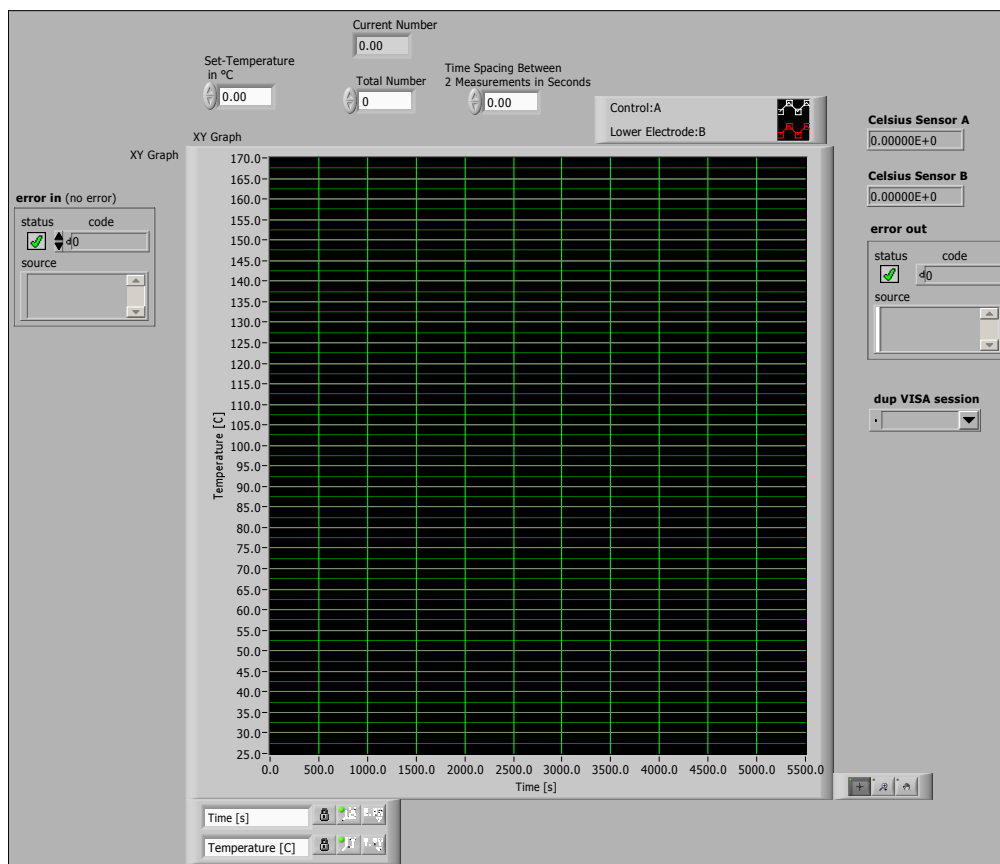


Abbildung B.1: Grafische Benutzeroberfläche des Programms „LakeShoreHeat.vi“.

B.1 Temperaturregelung: LakeShoreHeat.vi

Dieses Programm wurde für isotherme Messungen konzipiert. Abbildung B.1 zeigt die grafische Benutzeroberfläche des Programms.

Es gibt drei Eingabewerte: die Soll-Temperatur („Set-Temperature in °C“), die Gesamtzahl der Messpunkte („Total Number“) und den zeitlichen Abstand zwischen zwei Messpunkten („Time Spacing Between 2 Measurements in Seconds“). Der Temperaturregler heizt die Messzelle nach dem Start des Programms auf die übermittelte Soll-Temperatur und hält die Temperatur auch nach Beendigung des Programms weiter konstant. Die Heizleistung wird erst nach Beendigung des Experiments am Temperaturregler selbst ausgeschaltet. Die Laufzeit des Programms „LakeShoreHeat.vi“ ist durch das Produkt der anderen beiden Eingabewerte bestimmt. Während der Laufzeit liest das Programm zu den vorgegebenen Zeiten die momentane Ist-Temperatur an den beiden Temperaturfühlern im Gehäuse der Messzelle („Control:A“) und im Inneren an der unteren Elektrode („Lower Electrode:B“) aus (vgl. Kap. 3.1.1) und stellt den Temperaturverlauf bis zum jeweiligen Zeitpunkt grafisch dar. Nach der letzten Temperaturmessung geht ein Dialogfenster auf und der Temperaturverlauf bis zu diesem Zeitpunkt kann als Datei gespeichert werden. Wie oben bereits gesagt, beeinflusst die Beendigung des Programms die Temperatursteuerung nicht, d. h. ist

die Soll-Temperatur bei Beendigung erreicht, wird sie weiterhin gehalten, ist sie noch nicht erreicht passt der Temperaturregler die Heizleistung weiterhin entsprechend an, um die Soll-Temperatur zu erreichen.

Das entsprechende Block-Diagramm ist in Abb. B.2 gezeigt.

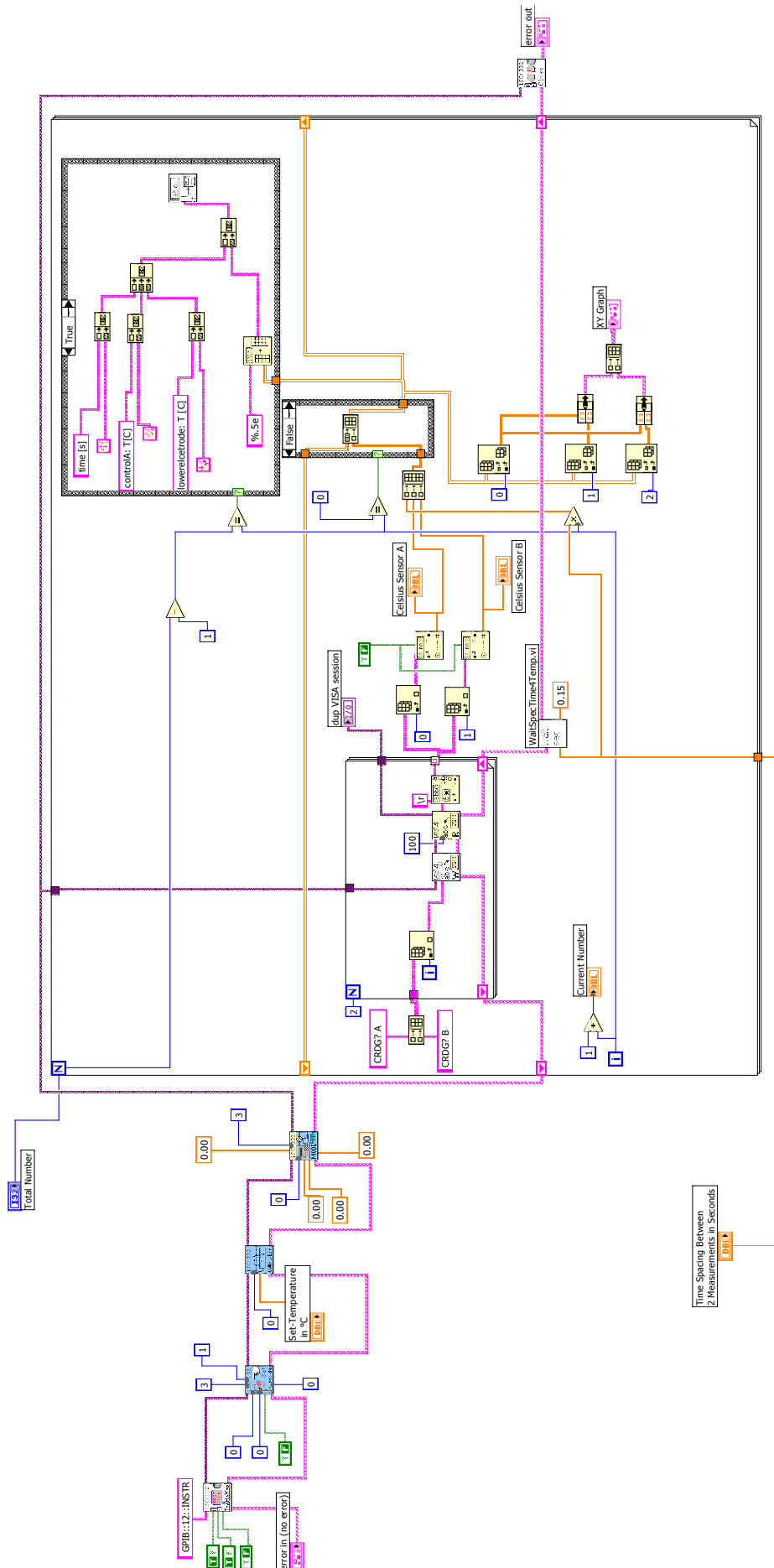


Abbildung B.2: Block-Diagramm des Programms „LakeShoreHeat.vi“.

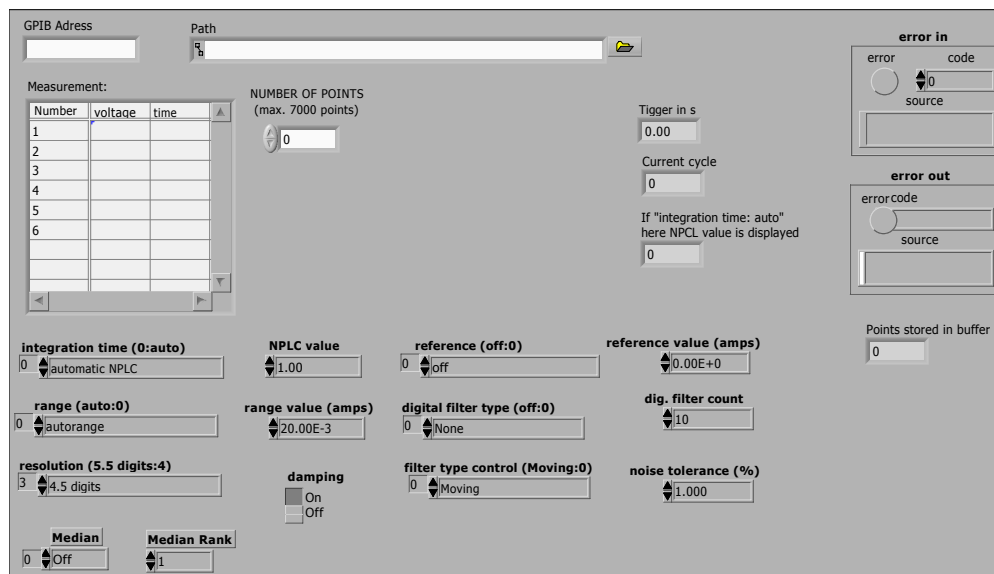


Abbildung B.3: Grafische Benutzeroberfläche des Programms „KeithleyMeasureCurrent.vi“.

B.2 Strommessung: KeithleyMeasureCurrent.vi

Das Programm „KeithleyMeasureCurrent.vi“ wurde für Polarisations- und Spannungsumkehrexperimente wie in Kapitel 5 konzipiert. Es übermittelt dem Elektrometer die für das Experiment relevanten Parameter und steuert die Spannungsquelle während des Experiments. Abbildung B.3 zeigt die grafische Benutzeroberfläche des Programms. Die wichtigsten Eingabeparameter sind die „GPIB-Adresse“ (hier: „GPIB Adress = 27“), eine Art Adresse, um die Befehle an das richtige Gerät zu schicken, die Gesamtzahl der Messpunkte (max. 7000) und die verschiedenen Spannungen und die Verweilzeit bei der jeweiligen Spannung innerhalb eines Experiments. In die Tabelle „Measurement“ in Abb. B.3 werden Wertepaare aus der anzulegenden Spannung (in Volt) und der Zeit (in Sekunden), die diese Spannung anliegen soll, eingegebenen. Die Spannungsquelle legt dann nach dem Start des Programms für die in der ersten Zeile eingegebene Zeit die Spannung aus dieser Zeile an. Nach dieser Zeit wird die Spannung auf den Wert, der in der zweiten Zeile angegeben ist, geändert, und für die Zeit, die in der zweiten Zeile steht, konstant gehalten, usw. Während dieser Zeit wird immer der aktuell fließende Strom gemessen. Die Strommesspunkte sind zeitlich äquidistant. Ihr Abstand ist durch den Quotient aus Gesamtmesszeit, d. h. der Summe aus alle Zeiten, die in der Tabelle „Measurement“ stehen, und der Gesamtzahl an Messpunkten „NUMBER OF POINTS“ gegeben. Dieser zeitliche Abstand wird nach dem Start des Programms im Feld „Trigger in s“ angezeigt. Die übrigen Eingabeparameter im unteren Teil von Abb. B.3 wurden hier in dieser Arbeit stets gleich gewählt:

- „integration time“: Hier wird die Zeit über die pro Messpunkt gemittelt wird in Einheiten der Netzfrequenz („NPLC=Number of Power Line Cycles“) eingeben. Ein NPLC entspricht bei einer Netzfrequenz von 50 Hz einer Zeit von $t = 20$ ms. Der kleinste einstellbare Wert ist NPLC=0,01 und entspricht einer Integrationszeit von 0,2 ms. Da

in den hier gezeigten Experimenten der Abstand zwischen zwei Messpunkten $\Delta t \gtrsim 1$ s war, wurde immer der maximale Wert NPLC=10 eingestellt, d. h. es wurde pro Messpunkt über ein Zeitintervall von 0,2 s gemittelt.

- „range“: Das Amperemeter des Elektrometers hat verschiedene Strommessbereiche. Im „autorange“-Modus, der in dieser Arbeit stets benutzt wurde, wird der Messbereich dem jeweils aktuell fließenden Strom vom Elektrometer selbstständig angepasst.
- „resolution“: Dieses Eingabefeld bestimmt die Anzahl der numerischen Stellen des gemessenen Strom. Hier wurde stets „4.5digits“ benutzt.
- Es wurde bei keinem der durchgeführten Experimente ein digitaler Filter oder ähnliches benutzt, d. h. die übrigen Eingabefelder blieben wie in Abb. B.3 gezeigt. (Bedeutung der einzelnen Parameter siehe [80])

Die Werte des gemessenen Stroms werden zusammen mit dem Zeitpunkt, zu dem der Strom ermittelt wurde, und der zu dieser Zeit anliegen Spannung als Wertetripel im internen Speicher des Elektrometers abgelegt und erst nach Ende des gesamten Experiments auf den PC übertragen und dort abgespeichert.

In Abb. B.4 ist das Block-Diagramm des Programms „KeithleyMeasureCurrent.vi“ gezeigt. Die Block-Diagramme von Programmen, die im Hauptteil in Abb. B.4 benutzt wurden, sind in den Abbildungen B.5, B.6, B.7, B.8, B.9 und B.10 gezeigt.

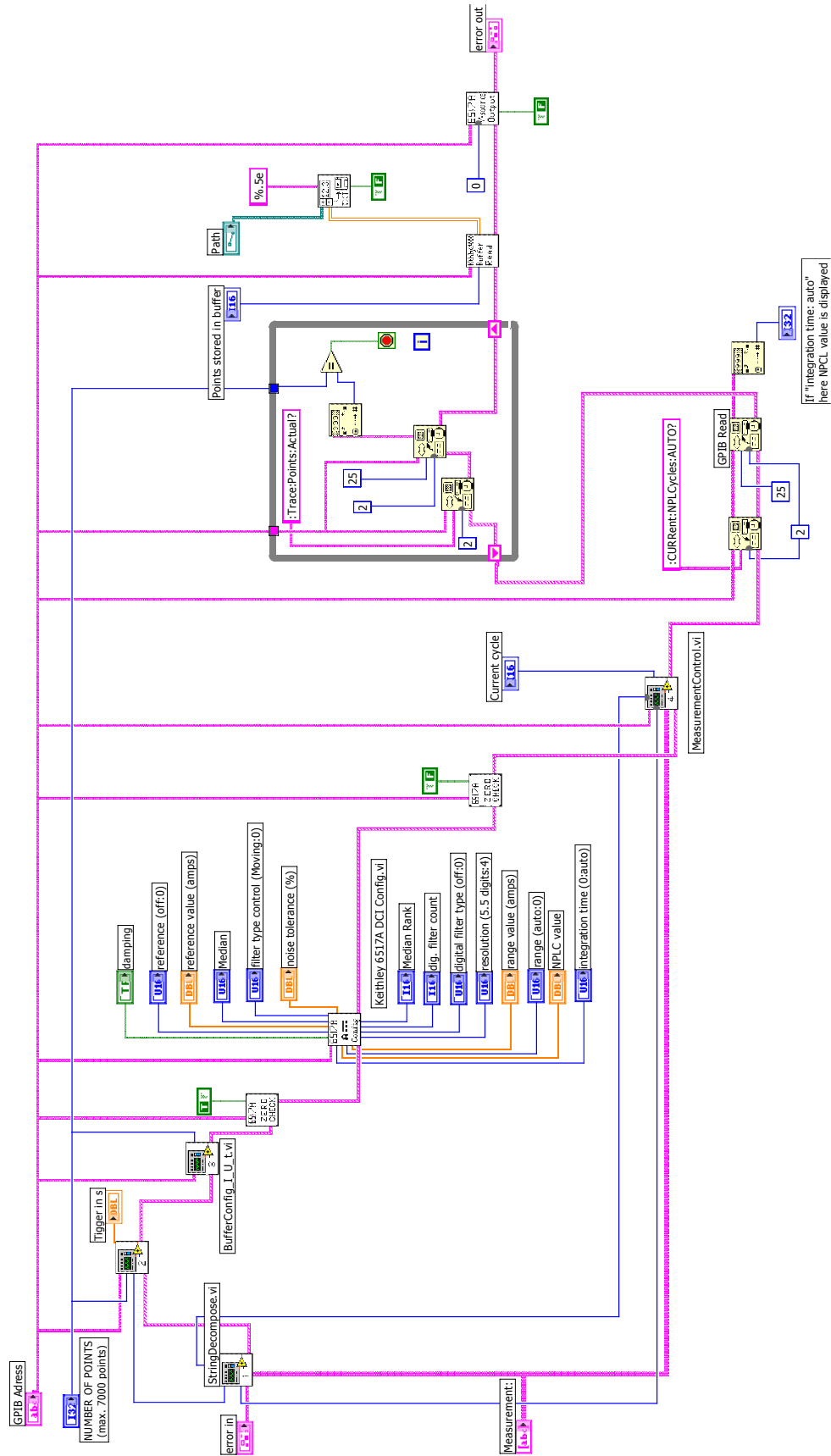


Abbildung B.4: Block-Diagramm des Programms „KeithleyMeasureCurrent.vi“.

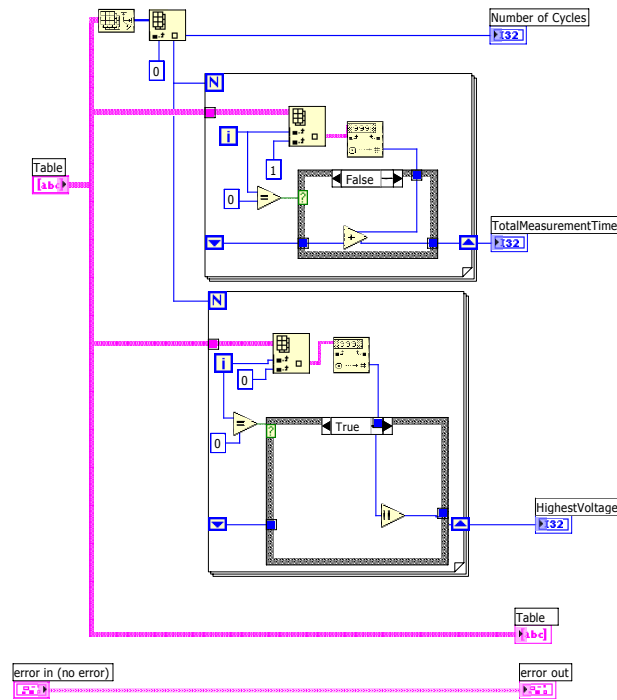


Abbildung B.5: Block-Diagramm des Programms „StringDecompose.vi“

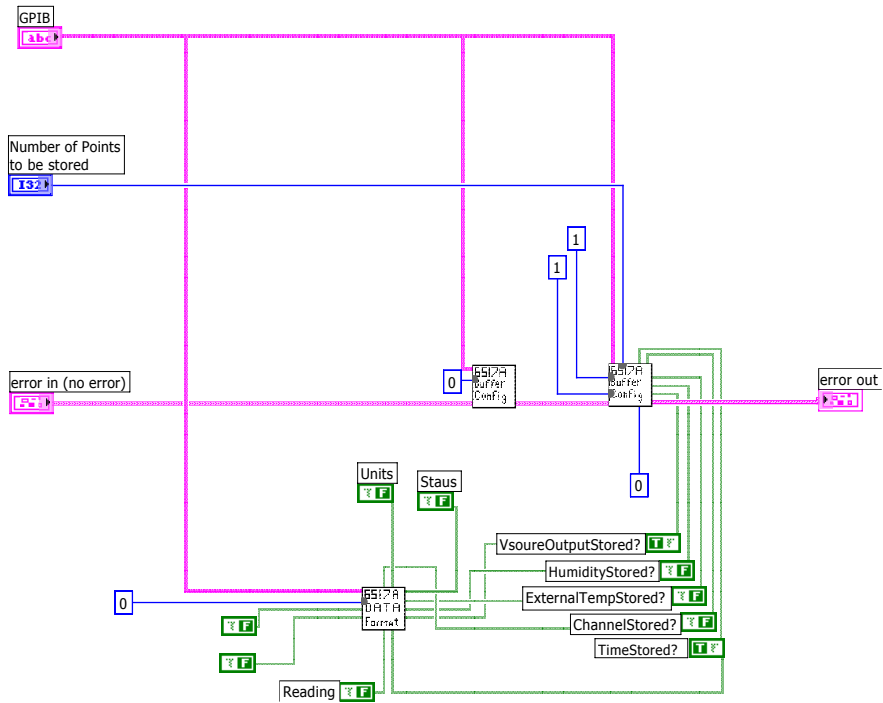


Abbildung B.6: Block-Diagramm des Programms „BufferConfig_I_U_t.vi“

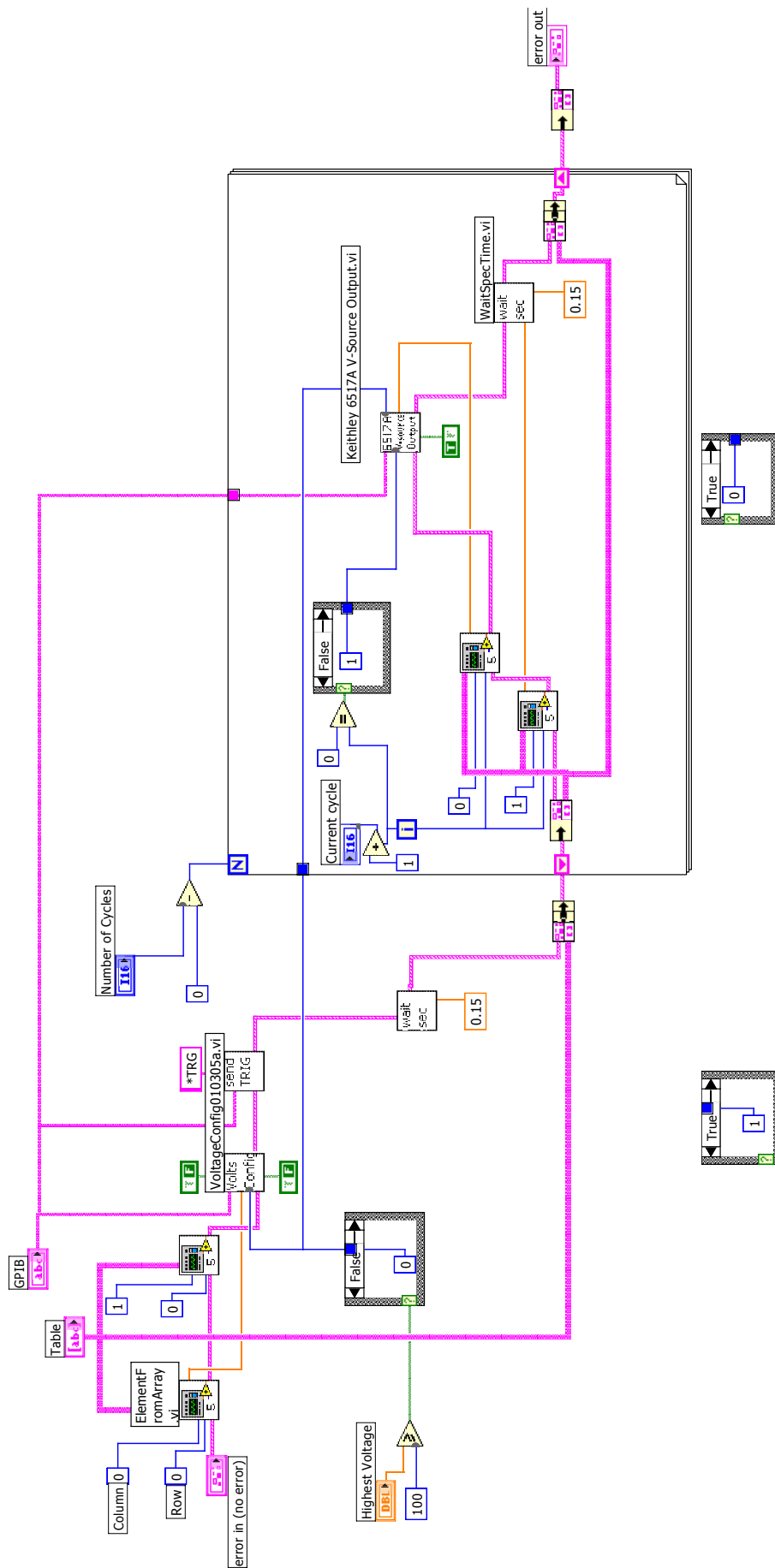


Abbildung B.7: Block-Diagramm des Programms „MeasurementControl.vi“.

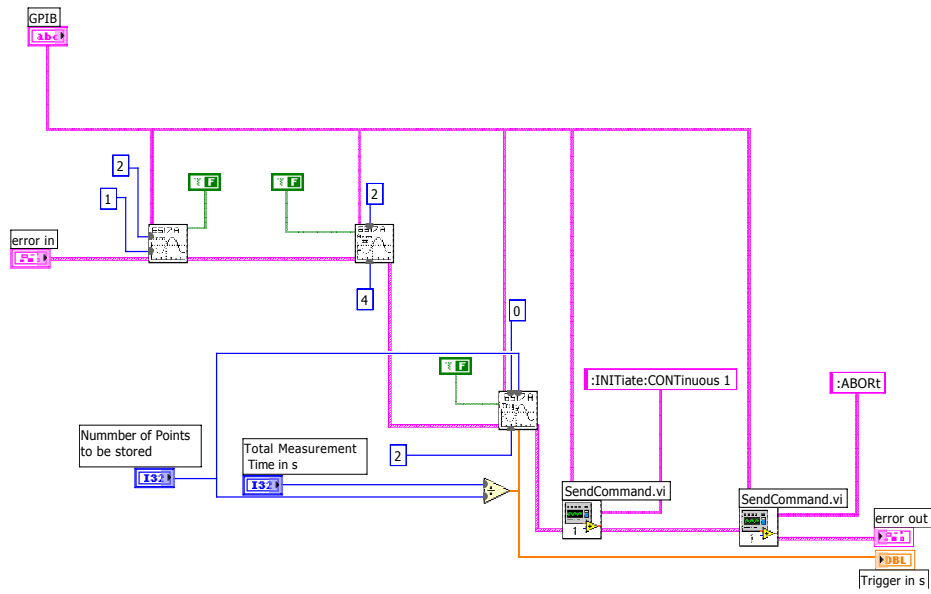


Abbildung B.8: Block-Diagramm des Programms „TriggerConfigSeriesMeasurement.vi“.

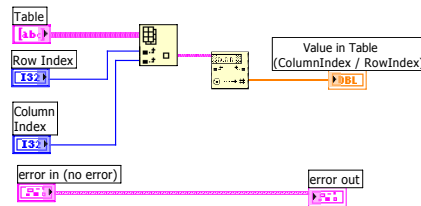


Abbildung B.9: Block-Diagramm des Programms „ElementFromArray.vi“.

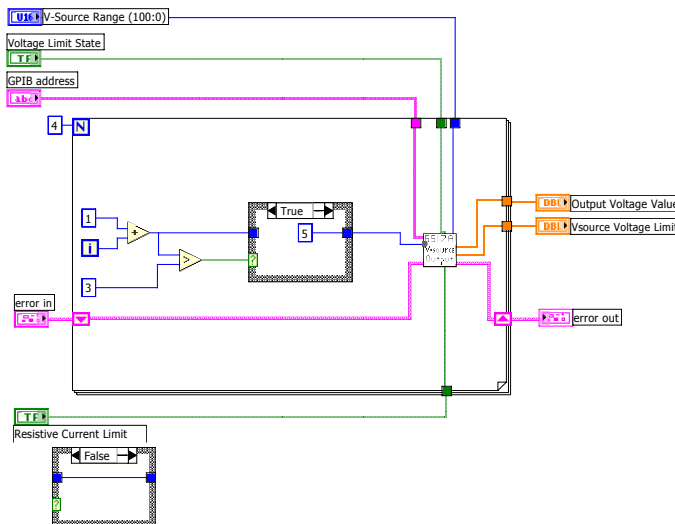
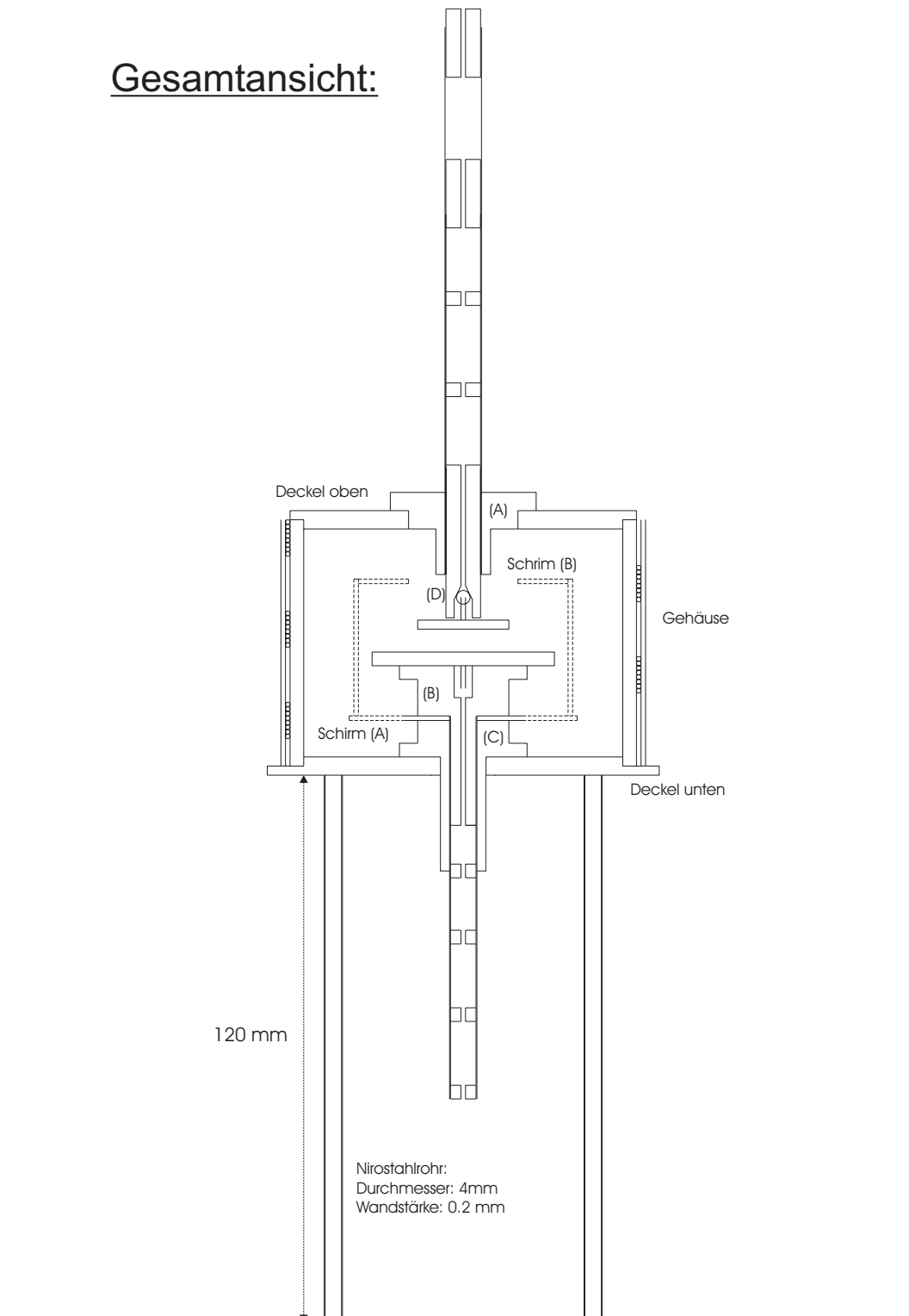


Abbildung B.10: Block-Diagramm des Programms „VoltageConfig010305a.vi“.

Anhang C

Konstruktionspläne der Messapparatur

Gesamtansicht:**Abbildung C.1:** Maßstab 1:1.5

Bauteil A

Material: Kupfer

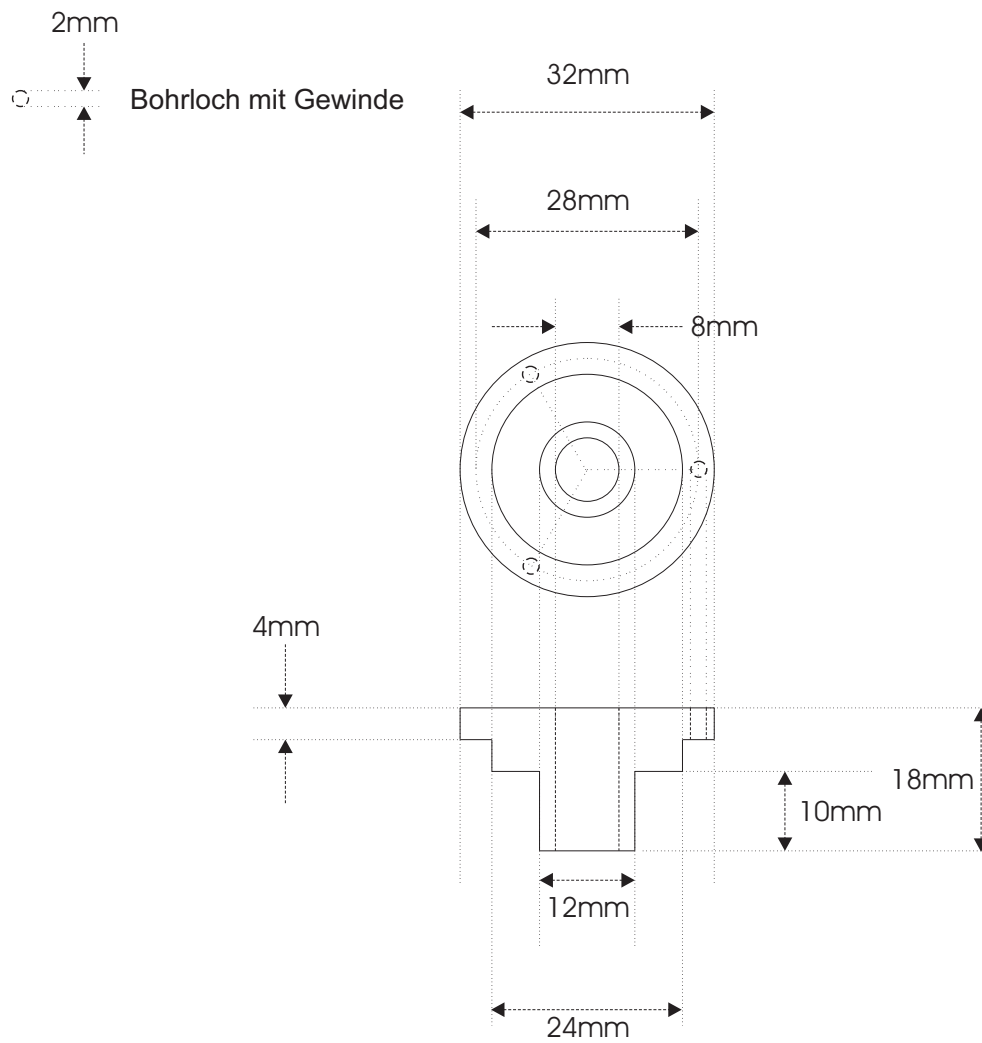
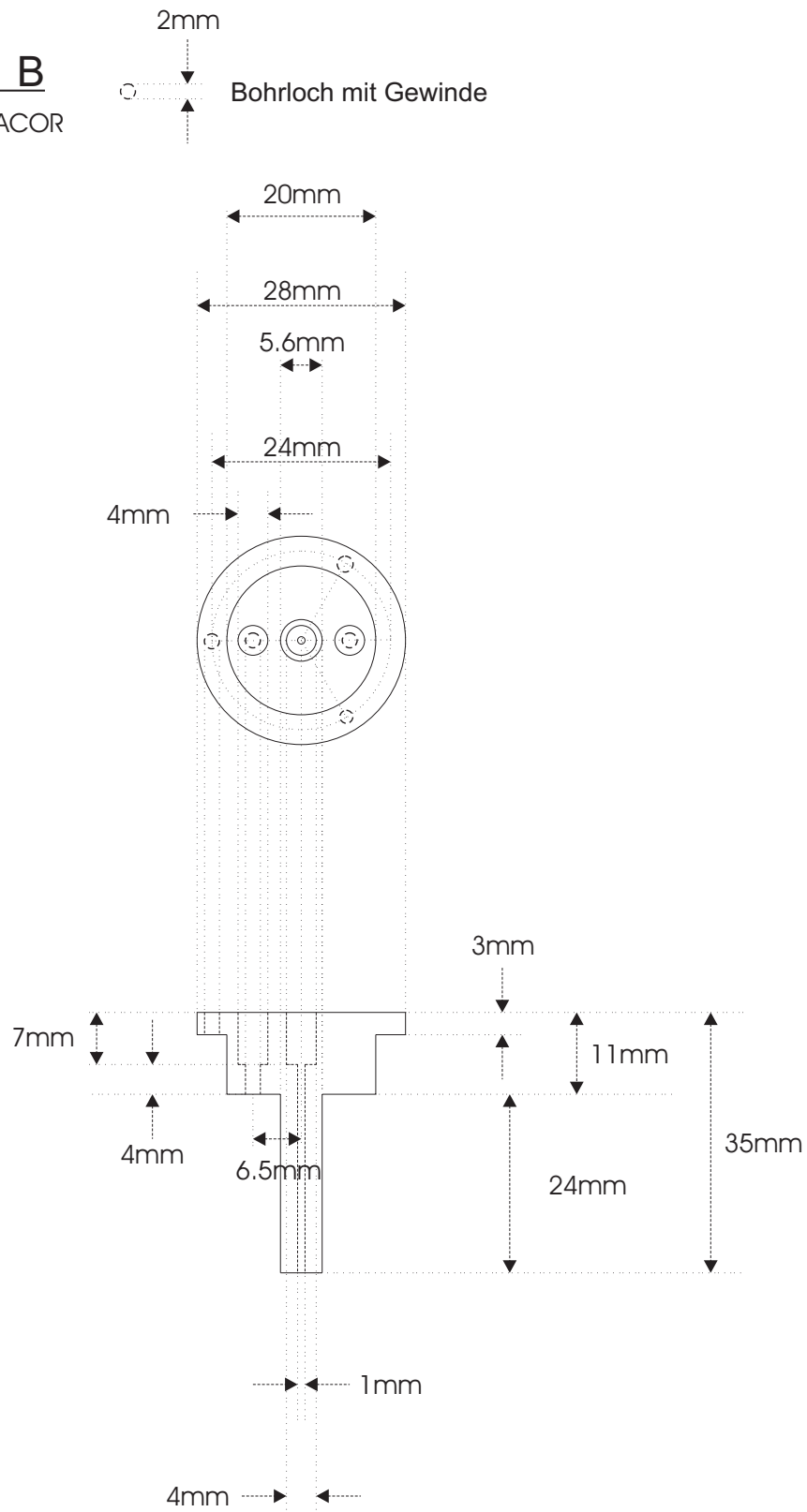


Abbildung C.2: Maßstab 1:1

Bauteil B

Material: MACOR

**Abbildung C.3:** Maßstab 1:1

Bauteil C

Material: MACOR

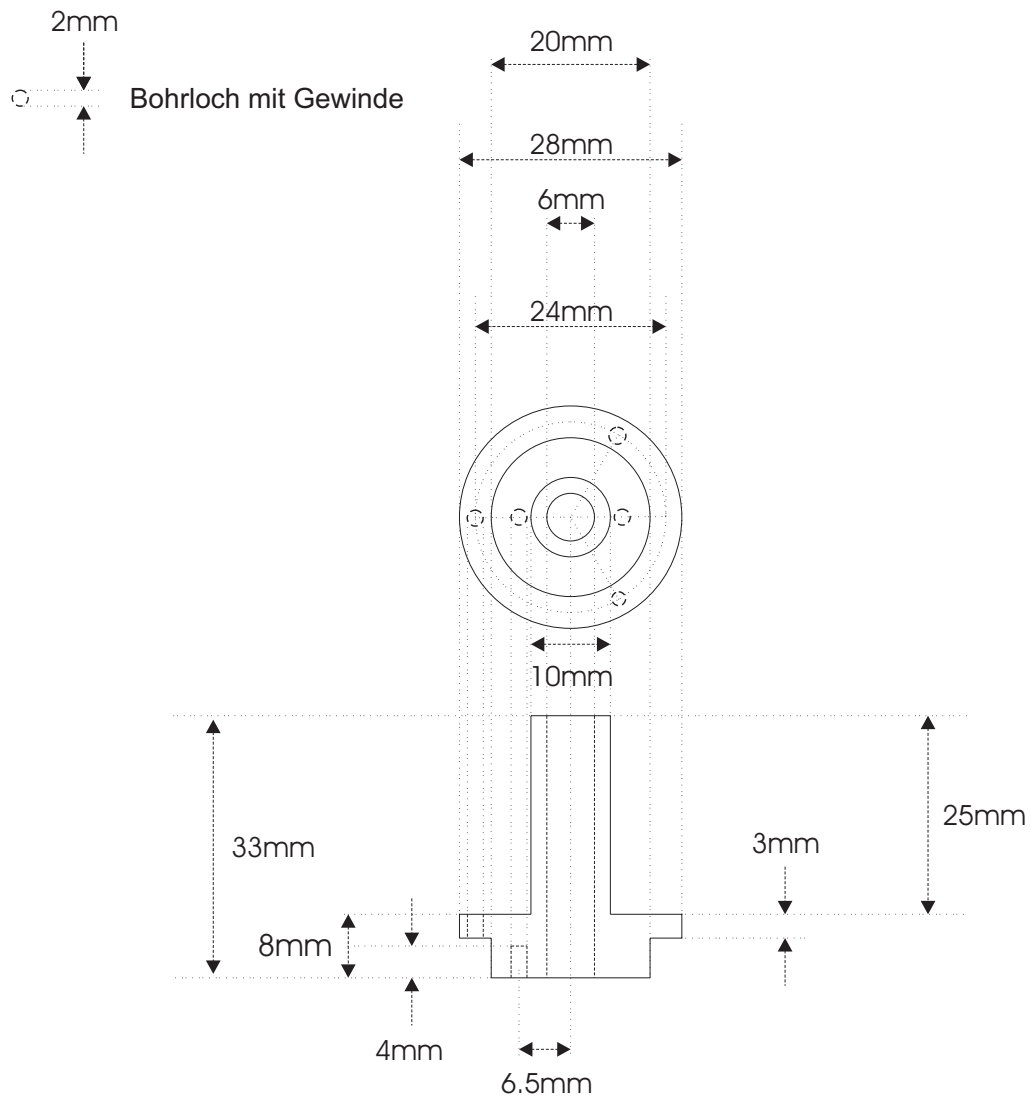


Abbildung C.4: Maßstab 1:1

Bauteil D

Material: MACOR

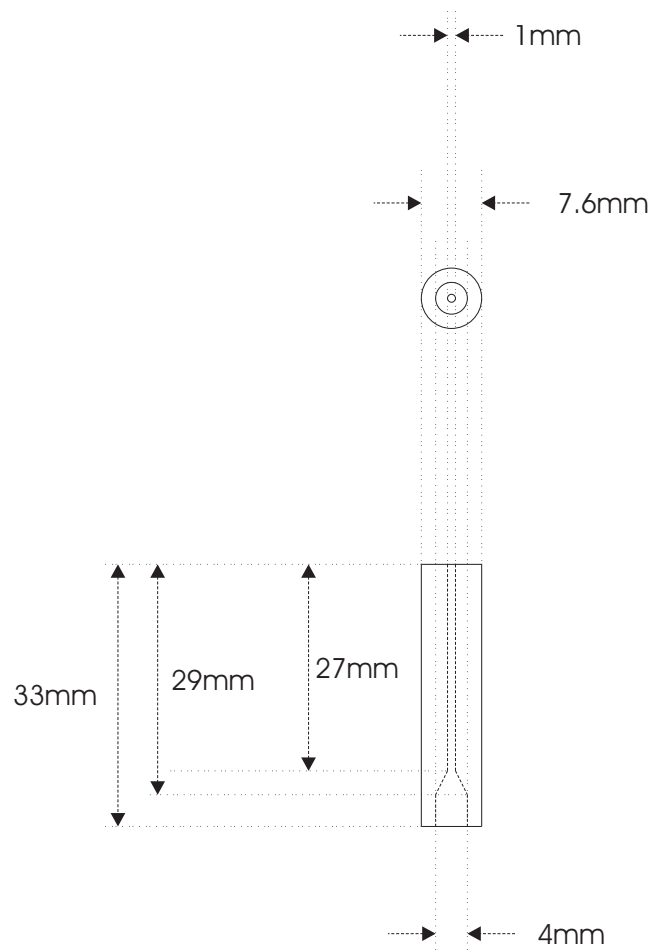


Abbildung C.5: Maßstab 1:1

Deckel unten

Material: Kupfer

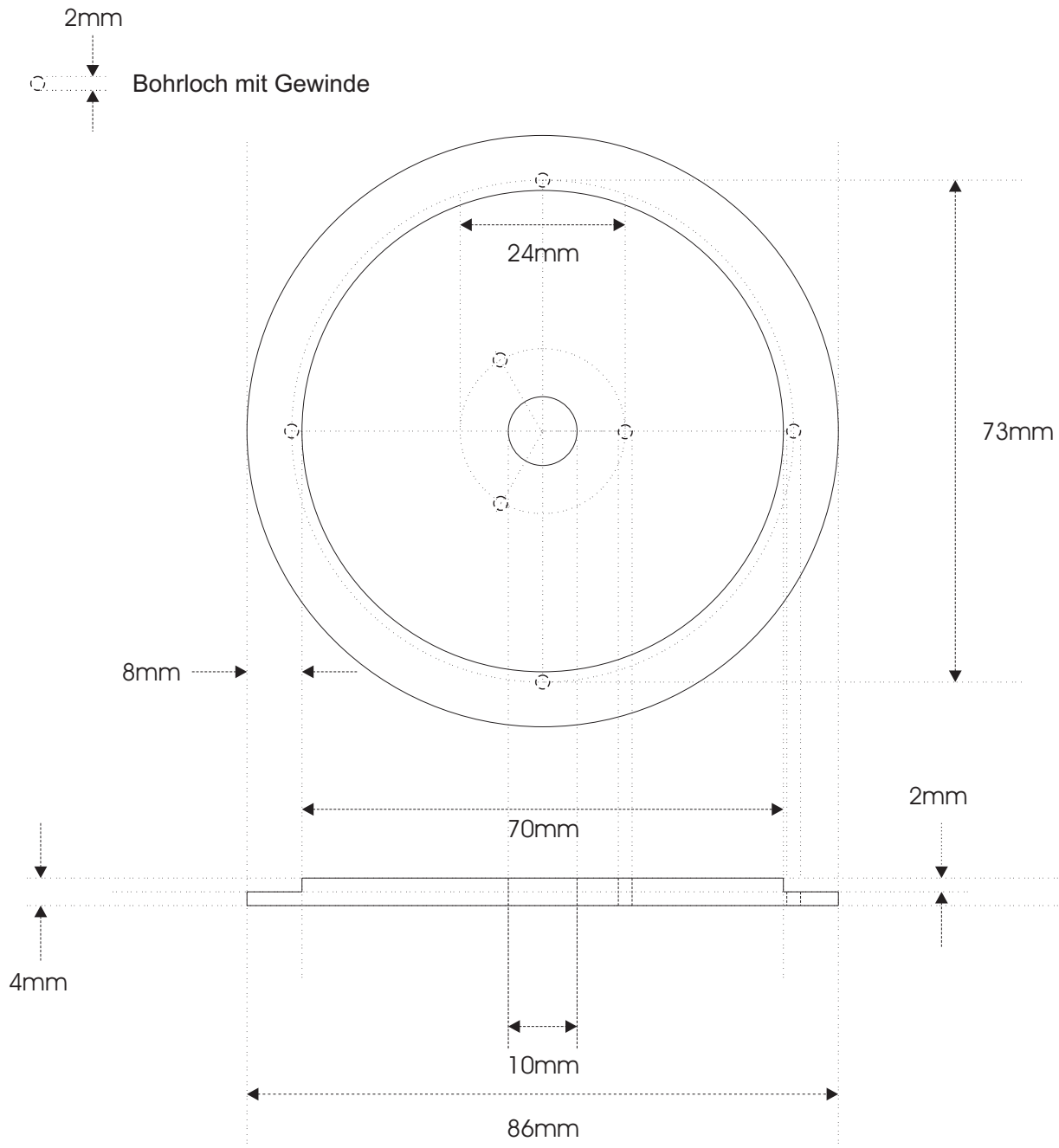


Abbildung C.7: Maßstab 1:1

Gehäuse

Material: Kupfer

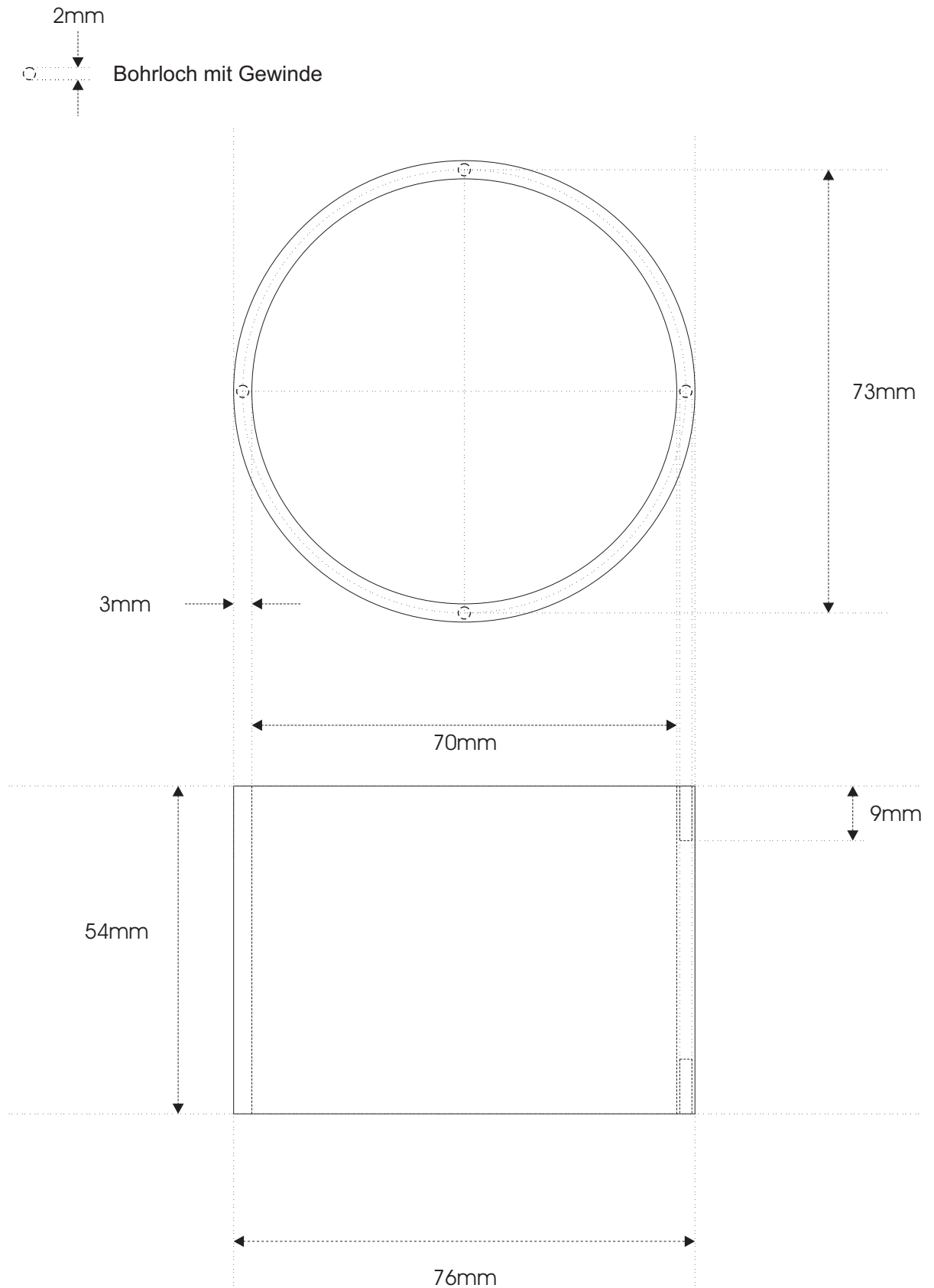


Abbildung C.8: Maßstab 1:1

Schirm (A)

Material:

- Stahl
- Stahlrohr (0.2mm Wandstärke)

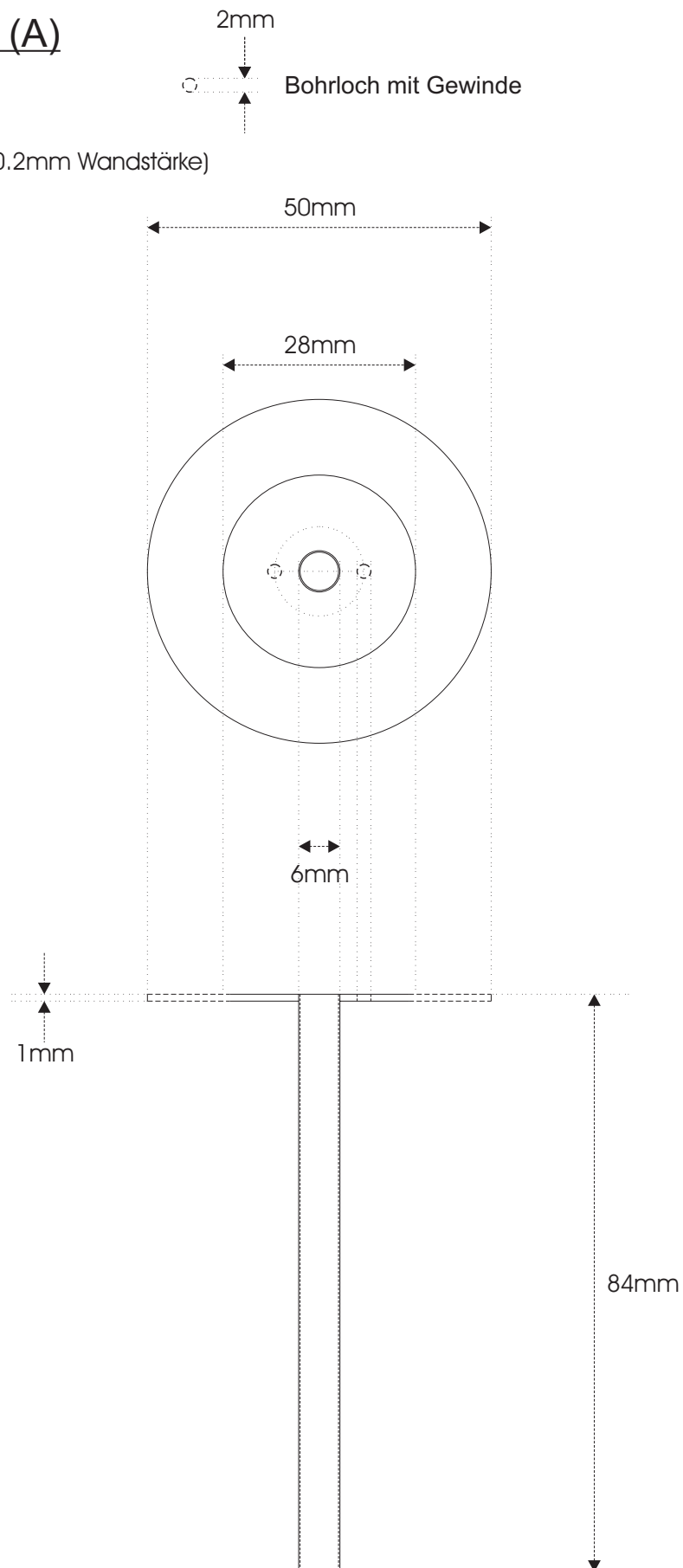


Abbildung C.9: Maßstab 1:1

Schirm (B)

Material: Niro Gaze

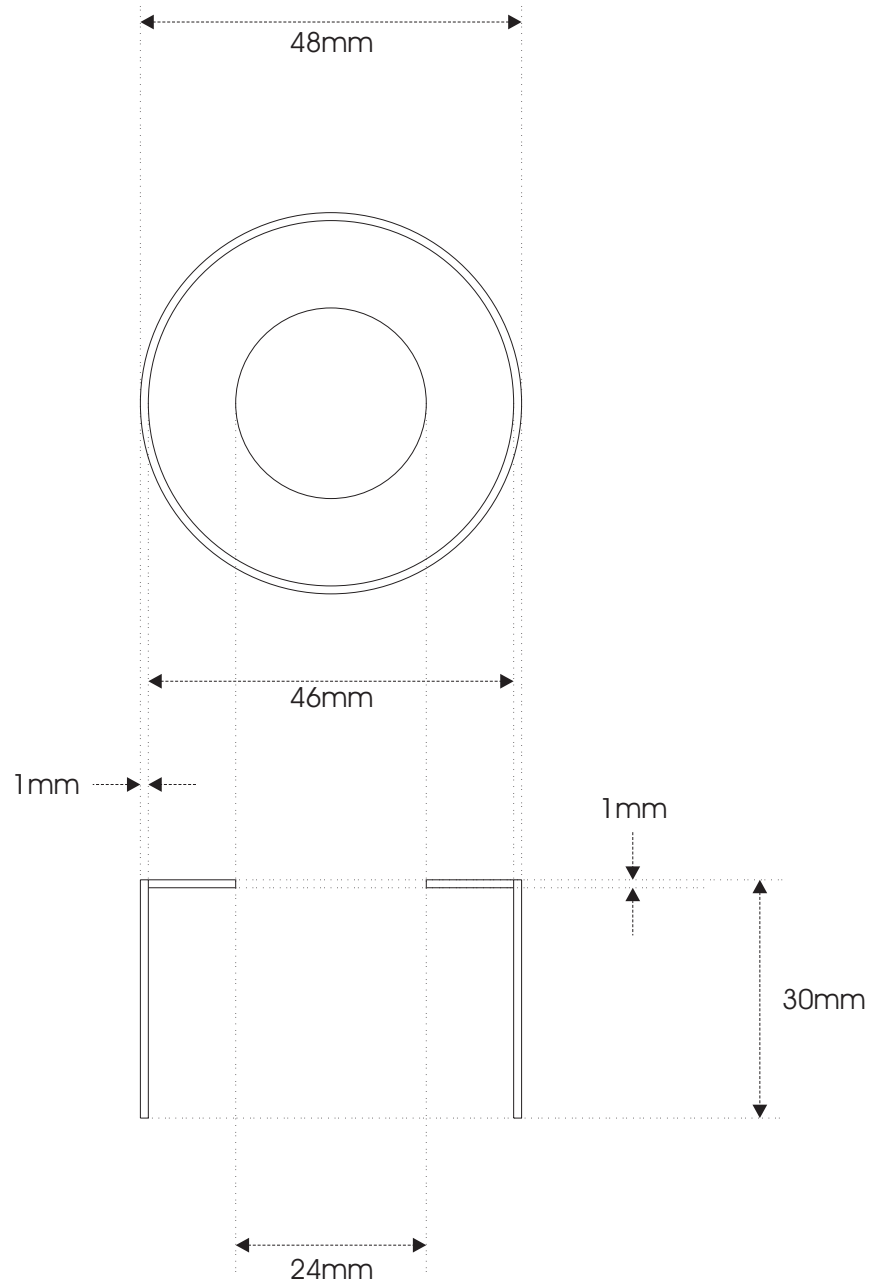


Abbildung C.10: Maßstab 1:1

Untere Elektrode

Material: Kupfer

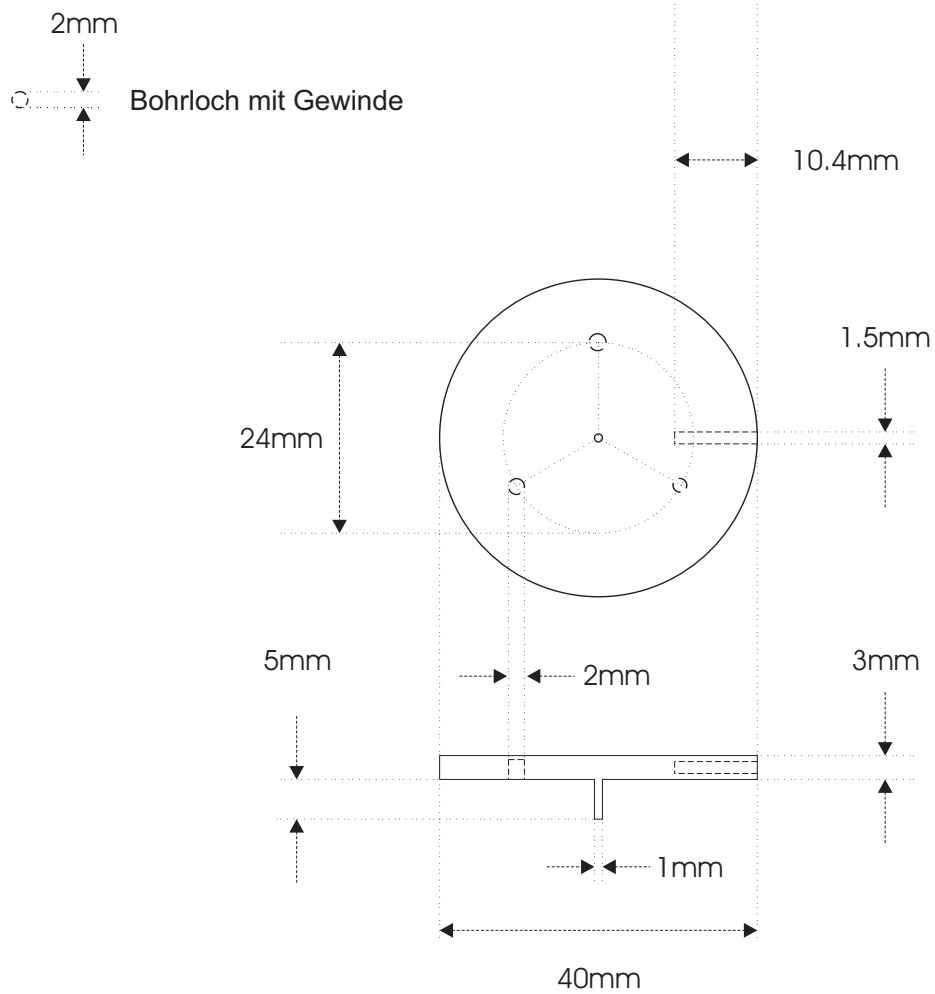


Abbildung C.11: Maßstab 1:1

Obere Elektrode

Material: Kupfer

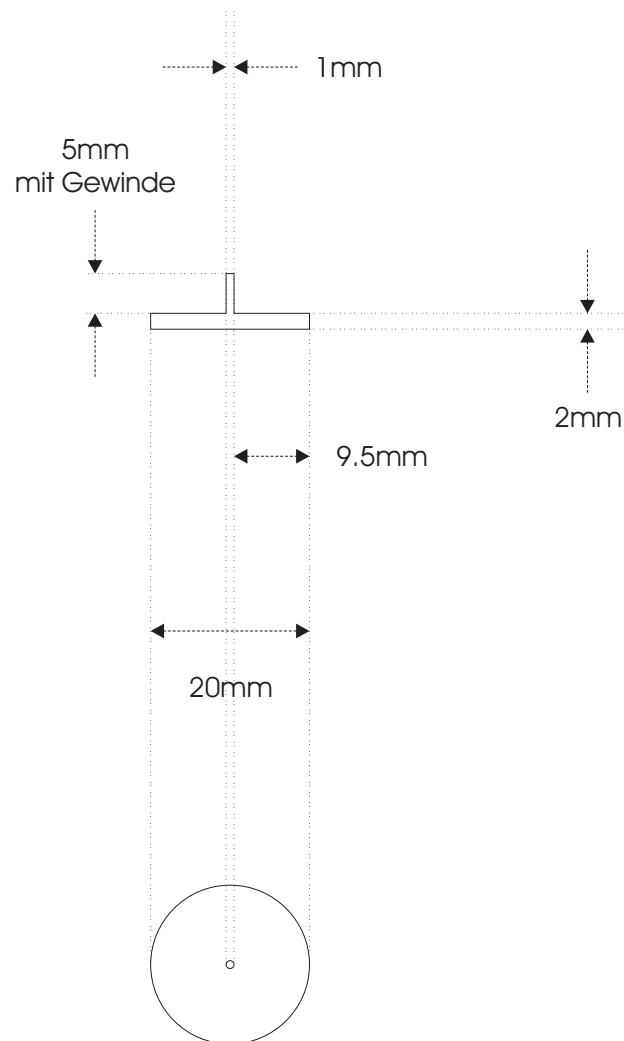


Abbildung C.12: Maßstab 1:1

Literaturverzeichnis

- [1] D. E. FENTON, J. M. PARKER und P. V. WRIGHT: *Complexes of Alkali-Metal-Ions with Poly(Ethylene Oxide)*. *Polymer* **14**, S. 589–589 (1973).
- [2] J. R. MACCALLUM und C. A. VINCENT, Hg.: *Polymer Electrolyte Reviews I & II*. Elsevier, London (1987).
- [3] P. G. BRUCE und C. A. VINCENT: *Polymer Electrolytes*. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89**, S. 3187–3203 (1993).
- [4] J.-M. TARASCON und M. ARMAND: *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. *Nature* **414**, S. 359–367 (2001).
- [5] M. ARMAND und J.-M. TARASCON: *Building better batteries*. *Nature* **451**, S. 652–657 (2008).
- [6] A. S. ARICÓ et al.: *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. *Nature Materials* **4**, S. 366–377 (2005).
- [7] P. P. SOO et al.: *Rubbery Block Copolymer Electrolytes for Solid-State Rechargeable Lithium Batteries*. *J. Electrochem. Soc.* **146**, S. 32–37 (1999).
- [8] M. SINGH et al.: *Effect of Molecular Weight on the Mechanical and Electrical Properties of Block Copolymer Electrolytes*. *Macromolecules* **40**, S. 4578–4585 (2007).
- [9] J. LI et al.: *Anisotropic Ion Conductivity in Liquid Crystalline Diblock Copolymer Membranes with Perpendicularly Oriented PEO Cylindrical Domains*. *Macromolecules* **40**, S. 8125–8128 (2007).
- [10] T. P. LODGE: *A Unique Platform for Materials Design*. *Science* **321**, S. 50–51 (2008).
- [11] Y. TSORI, F. TOURNILHAC und L. LEIBLER: *Orienting Ion-Containing Block Copolymers Using Ac Electric Fields*. *Macromolecules* **36**, S. 5873–5877 (2003).
- [12] J. MAIER: *Nanoionics: ion transport and electrochemical storage in confined systems*. *Nature Materials* **4**, S. 805–815 (2005).
- [13] C. BERTHIER et al.: *Microscopic Investigation of Ionic Conductivity in Alkali Metal Salts-Poly(Ethylene Oxide) Adducts*. *Solid State Ionics* **11**, S. 91–95 (1983).

- [14] J. BRITZ, W. H. MEYER und G. WEGNER: *Blends of Poly(meth)acrylates with 2-Oxo-(1,3)dioxolane Side Chains and Lithium Salts as Lithium Ion Conductors*. *Macromolecules* **40**, S. 7558–7565 (2007).
- [15] J. M. SCHULTZ und M. J. MILES: *AFM Study of Morphological Development During the Melt-Crystallization of Poly(Ethylene Oxide)*. *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* **36**, S. 2311–2325 (1998).
- [16] S. M. ANSARI et al.: *Conductivity and Dielectric Constant of the Polymeric Solid Electrolyte (PEO)₈NH₄SO₃CF₃ in the 100 Hz to 10¹⁰ Hz Range*. *Solid State Ionics* **17**, S. 101–106 (1985).
- [17] S. PAS, R. BANHATTI und K. FUNKE: *Conductivity spectra and ion dynamics of salt-in-polymer electrolyte*. *Solid State Ionics* **177**, S. 3135–3139 (2006).
- [18] C. S. KIM und S. M. OH: *Importance of donor number in determining solvating ability of polymers and transport properties in gel-type polymer electrolytes*. *Electrochimica Acta* **45**, S. 2101–2109 (2000).
- [19] M. B. ARMAND: *Polymer Electrolytes*. *Ann. Rev. Mater. Sci.* **16**, S. 245–261 (1986).
- [20] S. SCHANTZ und L. M. TORELL: *Raman and Brillouin scattering of LiClO₄ complexed in poly(propylene-glycol)*. *J. Appl. Phys* **64**, S. 2038–2043 (1988).
- [21] J. SHI und C. A. VINCENT: *The effect of molecular weight on cation mobility in polymer electrolytes*. *Solid State Ionics* **60**, S. 11–17 (1993).
- [22] G. STROBL: *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin (1997).
- [23] L. M. TORELL und C. A. ANGELL: *Ion-Matrix Coupling in Polymer Electrolytes from Relaxation Time Studies*. *British Polymer Journal* **20**, S. 173–179 (1988).
- [24] C. A. ANGELL, C. T. IMRIE und M. D. INGRAM: *From Simple Electrolyte Solutions Through Polymer Electrolytes to Superionic Rubbers: Some Fundamental Considerations*. *Polymer International* **47**, S. 9–15 (1998).
- [25] W. H. MEYER: *Polymer Electrolytes for Lithium-Ion Batteries*. *Adv. Mater.* **10**, S. 439–448 (1998).
- [26] P. G. BRUCE et al.: *Ionic transport in polymer electrolytes*. *Philos. Mag. A* **64**, S. 1091–1099 (1991).
- [27] S. SEKI et al.: *Distinct Difference in Ionic Transport Behavior in Polymer Electrolytes Depending on the Matrix Polymers and the Incorporated Salts*. *J. Phys. Chem. B* **109**, S. 3886–3892 (2005).
- [28] C. A. ANGELL: *Fast ion motion in glassy and amorphous materials*. *Solid State Ionics* **9&10**, S. 3–16 (1983).

- [29] C. T. IMRIE, M. D. INGRAM und G. S. MCHATTIE: *Ion Transport in Glassy Polymer Electrolytes*. J. Phys. Chem. B **103**, S. 4132–4138 (1999).
- [30] C. A. ANGELL: *Dynamic Processes in Ionic Glasses*. Chem. Rev. **90**, S. 523–542 (1990).
- [31] K. FUNKE: *Ionic motion in materials with disordered structures*. Solid State Ionics **177**, S. 1551–1557 (2006).
- [32] A. MAITRA und A. HEUER: *Cation Transport in Polymer Electrolytes: A Microscopic Approach*. Phys. Rev. Lett. **98**, S. 227802 (2007).
- [33] I. W. HAMLEY: *The Physics of Block Copolymers*. Oxford University Press, New York (1998).
- [34] L. LEIBLER: *Theory of Microphase Separation in Block Copolymers*. Macromolecules **13**, S. 1602–1617 (1980).
- [35] R. A. SEGALMAN: *Patternig with block copolymer thin films*. Mater. Sci. Eng. R **48**, S. 191–226 (2005).
- [36] F. S. BATES und G. H. FREDRICKSON: *Block Copolymer Thermodynamics: Theory and Experiment*. Annu. Rev. Phys. Chem. **41**, S. 525–557 (1990).
- [37] C. PARK, J. YOON und E. L. THOMAS: *Enabling nanotechnology with self assembled block copolymer patterns*. Polymer **44**, S. 6725–6760 (2003).
- [38] C. T. BLACK et al.: *Polymer self assembly in semiconductor microelectronics*. IBM J. Res. & Dev. **51**, S. 605–633 (2007).
- [39] T. THURN-ALBRECHT et al.: *Ultrahigh-Density Nanowire Arrays Grown in Self-Assembled Diblock Copolymer Templates*. Science **290**, S. 2126–2129 (2000).
- [40] S. Y. YANG et al.: *Virus Filtration Membranes Prepared from Nanoporous Block Copolymers with Good Dimensional Stability under High Pressures and Excellent Solvent Resistance*. Adv. Funct. Mater. **18**, S. 1371–1377 (2008).
- [41] S. M. LINDNER et al.: *Charge Separation at Self-Assembled Nanostructured Bulk Interface in Block Copolymers*. Angew. Chem. Int. Ed. **45**, S. 3364–3368 (2006).
- [42] S. C. WARREN, F. J. DISALVO und U. WIESNER: *Nanoparticle-tuned assembly and disassembly of mesostructured silica hybrids*. Nature Materials **6**, S. 156–161 (2007).
- [43] S. C. WARREN et al.: *Ordered Mesoporous Materials from Metal Nanoparticle-Block Copolymer Self-Assembly*. Science **320**, S. 1748–1752 (2008).
- [44] B.-K. CHO et al.: *Mesophase Structure-Mechanical and Ionic Transport Correlations in Extended Amphiphilic Dendrons*. Science **305**, S. 1598–1601 (2004).

- [45] E. HUANG et al.: *Using Surface Active Random Copolymers To Control the Domain Orientation in Diblock Copolymer Thin Films*. *Macromolecules* **31**, S. 7641–7650 (1998).
- [46] L. ROCKFORD et al.: *Polymers on Nanoperiodic, Heterogeneous Surfaces*. *Phys. Rev. Lett.* **82**, S. 2602–2605 (1999).
- [47] S. O. KIM et al.: *Epitaxial self-assembly of block copolymers on lithographically defined nanopatterned substrates*. *Nature* **424**, S. 411–414 (2003).
- [48] I. W. HAMLEY: *Structure and flow behaviour of block copolymers*. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, S. 643–671 (2001).
- [49] K. AMUNDSON et al.: *Alignment of Lamellar Block Copolymer Microstructures in an Electric Field. 1. Alignment Kinetics*. *Macromolecules* **26**, S. 2698–2703 (1993).
- [50] K. AMUNDSON et al.: *Alignment of Lamellar Block Copolymer Microstructures in an Electric Field. 2. Mechanisms of Alignment*. *Macromolecules* **27**, S. 6559–6570 (1994).
- [51] G. C. PEREIRA und D. R. M. WILLIAMS: *Diblock Copolymer Melts in Electric Fields: The Transition from Parallel to Perpendicular Aligment Using a Capacitor Analogy*. *Macromolecules* **32**, S. 8115–8120 (1999).
- [52] T. THURN-ALBRECHT et al.: *Pathways towards Electric Field Induced Alignment of Block Copolymers*. *Macromolecules* **35**, S. 8106–8110 (2002).
- [53] A. BÖKER et al.: *Microscopic Mechanisms of Electric-Field-Induced Alignment of Block Copolymer Microdomains*. *Phys. Rev. Lett.* **89**, S. 135502 (2002).
- [54] J. DEROUCHÉY et al.: *Block Copolymer Domain Reorientation in an Electric Field: An in-Situ Small-Angle X-ray Scattering Study*. *Macromolecules* **37**, S. 2538–2543 (2004).
- [55] A. BÖKER et al.: *The influence of incompatibility and dielectric contrast on the electric field-induced orientation of lamellar block copolymers*. *Polymer* **47**, S. 849–857 (2006).
- [56] K. SCHMIDT et al.: *Scaling behavior of the reorientation kinetics of block copolymers exposed to electric fields*. *Soft Matter* **3**, S. 448–453 (2007).
- [57] Y. TSORI et al.: *Structural Changes in Block Copolymers: Coupling of Electric Field and Mobile Ions*. *Phys. Rev. Lett.* **90**, S. 145504 (2003).
- [58] T. XU et al.: *Electric Field Induced Sphere-to-Cylinder Transition in Diblock Copolymer Thin Films*. *Macromolecules* **37**, S. 6980–6984 (2004).
- [59] T. XU et al.: *Effect of ionic impurities on the electric field alignment of diblock copolymer thin films*. *Colloid Polym. Sci.* **282**, S. 927–931 (2004).

- [60] J.-Y. WANG et al.: *Ion Complexation: A Route to enhanced Block Copolymer Alignment with Electric Fields*. Phys. Rev. Lett. **96**, S. 128301 (2006).
- [61] J.-Y. WANG et al.: *Grain rotation in Ion-Complexed Symmetric Diblock Copolymer Thin Films under an Electric Field*. Macromolecules **39**, S. 8487–8491 (2006).
- [62] T. THURN-ALBRECHT et al.: *Overcoming Interfacial Interactions with Electric Fields*. Macromolecules **33**, S. 3250–3253 (2000).
- [63] J. JACKSON: *Classical Electrodynamics*. Wiley, New York (1999).
- [64] A. K. JONSCHER: *Dielectric Relaxation in Solids*. Chelsea Dielectric Press, London (1983).
- [65] L. D. LANDAU und E. M. LIFSHITZ: *Electrodynamics of Continuous Media*. Pergamon Press, Oxford (1984).
- [66] F. KREMER und A. SCHÖNHALS, Hg.: *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer, Berlin (2003).
- [67] A. J. BARD und L. R. FAULKNER: *Electrochemical Methods*. Wiley, New York (1980).
- [68] M. Z. BAZANT, K. THORNTON und A. AJDARI: *Diffuse-charge dynamics in electrochemical systems*. Phys. Rev. E **70**, S. 021506 (2004).
- [69] D. C. GRAHAME: *The electrical double layer and the theory of electrocapillarity*. Chem. Rev. **41**, S. 441–501 (1947).
- [70] J. R. MACDONALD: *Theory of Differential Capacitance of the Double Layer in Unadsorbed Electrolytes*. J. Chem. Phys. **22**, S. 1857–1866 (1954).
- [71] M. S. KILIC und M. Z. BAZANT: *Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. I. Double-layer charging*. Phys. Rev. E **75**, S. 021502 (2007).
- [72] M. S. KILIC, M. Z. BAZANT und A. AJDARI: *Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. II. Modified Poisson-Nernst-Planck equations*. Phys. Rev. E **75**, S. 021503 (2007).
- [73] R. J. KLEIN et al.: *Modelling electrode polarization in dielectric spectroscopy: Ion mobility and mobile ion concentration of single-ion polymer electrolytes*. J. Chem. Phys. **124**, S. 144903 (2006).
- [74] K. S. COLE und R. H. COLE: *Dispersion and Absorption in Dielectrics I. Alternating Current Characteristics*. J. Chem. Phys. **9**, S. 341–351 (1941).
- [75] S. HAVRILIAK und S. NEGAMI: *A Complex Plane Analysis of α -Dispersions in Some Polymeric Systems*. J. Polym. Sci.: C **14**, S. 99–117 (1966).

- [76] F. GARWE et al.: *Influence of Cooperative α Dynamics on local β Relaxation during the Development of the Dynamic Glass Transition in Poly(*n*-alkyl methacrylate)s*. *Macromolecules* **29**, S. 247–253 (1996).
- [77] G. STROBL: *Condensed Matter Physics*. Springer, Berlin (2004).
- [78] R.-J. ROE: *Methods of X-Ray and Neutron Scattering in Polymer Science*. Oxford University Press (2000).
- [79] *Bedienungsanleitung des Lakeshore Temperaturreglers 332, Lake Shore Cryotronics, Inc.* (2004).
- [80] *Bedienungsanleitung des Keithley Elektrometers 6517A, Keithley Instruments, Inc.* (1996).
- [81] D. NEUMANN: *Röntgenstreuuntersuchungen zur Struktur von orientierten Poly(styrol-octadecylmethacrylat) Blockcopolymeren*. Diplomarbeit, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2007).
- [82] C. HUANG et al.: *X-ray Powder Diffraction Analysis of Silver Behenate, a Possible Low-Angle Diffraction Standard*. *J. Appl. Cryst.* **26**, S. 180–184 (1993).
- [83] *Bedienungsanleitung des HI-Star Area Detectors, Siemens AG* (1994).
- [84] E. DONTH et al.: *Fine Structure of the Main Transition in Amorphous Polymers: Entanglement Spacing and Characteristic Length of the Glass Transition. Discussion of Examples*. *Macromolecules* **29**, S. 6589–6600 (1996).
- [85] A. VALLÉE, S. BESNER und J. PRUD'HOMME: *Comparative Study of Poly(ethylene oxide) Electrolytes Made with $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiCF_3SO_3 and LiClO_4 : Thermal Properties and Conductivity Behavior*. *Electrochimica Acta* **37**, S. 1579–1583 (1991).
- [86] S. H. CHUNG, K. R. JEFFREY und J. R. STEVENS: *$A^{7}\text{Li}$ nuclear magnetic resonance study of LiCF_3SO_3 complexed in poly(propylene-glycol)*. *J. Chem. Phys.* **94**, S. 1803–1811 (1991).
- [87] S. RAMESH, T. F. YEUN und C. J. SHEN: *Conductivity and FTIR studies on PEO-LiX [$X: \text{CF}_3\text{SO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$] polymer electrolytes*. *Spectrochimica Acta A* **69**, S. 670 (2008).
- [88] T. THURN-ALBRECHT et al.: *Overcoming Interfacial Interactions with Electric Fields*. *Macromolecules* **33**, S. 3250–3253 (2000).
- [89] S. ONOGI, T. MASUDA und K. KITAGAWA: *Rheological Properties of Anionic Polystyrenes. I. Dynamic Viscoelasticity of Narrow-Distribution Polystyrenes*. *Macromolecules* **3**, S. 109–116 (1970).
- [90] B. ROLING et al.: *Carrier Concentrations and Relaxation Spectroscopy: New Information from Scaling Properties of Conductivity Spectra in Ionically Conducting Glasses*. *Phys. Rev. Lett.* **78**, S. 2160–2163 (1997).

- [91] J. R. SANOGORO et al.: *Charge transport and mass transport in imidazolium-based ionic liquids*. Phys. Rev. E **77**, S. 051202 (2008).
- [92] O. BROENS und F. MÜLLER: *Dielektrisches Verhalten hochpolymerer Mischsysteme I*. Kolloid Zeitschrift **140**, S. 121–149 (1955).
- [93] H. HUTH et al.: *Glass transition cooperativity from heat capacity spectroscopy - temperature dependence and experimental uncertainties*. Thermochemica Acta **377**, S. 113–124 (2001).
- [94] U. PSCHORN et al.: *Local and Cooperative Motions at the Glass Transition of Polystyrene: Information from One- and Two- Dimensional NMR As Compared with Other Techniques*. Macromolecules **24**, S. 389–402 (1991).
- [95] K. SCHMIDT-ROHR et al.: *Molecular Nature of the β Relaxation in Poly(methyl methacrylate) Investigated by Multidimensional NMR*. Macromolecules **27**, S. 4733–4745 (1994).
- [96] Y. ISHIDA und K. YAMAFUJI: *Studies on Dielectric Behaviors in a Series of Polyalkyl-Methacrylates*. Kolloid Zeitschrift **177**, S. 97–116 (1961).
- [97] R. BERGMAN et al.: *The merging of the dielectric α - and β -relaxations in poly(methyl methacrylate)*. J. Chem Phys. **109**, S. 7546–7555 (1998).
- [98] G. SCHREYER: *Elektrische und dielektrische Eigenschaften von Acrylgläsern*. Kunststoffe **55**, S. 771–775 (1965).
- [99] E. AMRHEIN: *Dielektrisches Verhalten von Polymeren in Mikrowellengebiet*. Kolloid Zeitschrift **216-217**, S. 38–46 (1967).
- [100] W. ZEIL et al.: *Messung der dielektrischen Größen von Hochpolymeren mit quasi-optischen Methoden im Bereich von 30 bis 300 GHz (10 bis 1mm Wellenlänge)*. Berichte der Bunsen-Gesellschaft **8/9**, S. 883–887 (1970).
- [101] E. HEMPEL: *Unveröffentlichte Messung (Halle/Saale)*.
- [102] J. M. LEGER: *Organic Electronics: The Ions Have It*. Adv. Mater. **20**, S. 837–841 (2008).
- [103] H. J. SCHÜTT: *Determination of the free ionic charge carrier concentration: A discussion of different methods*. Solid State Ionics **70&71**, S. 505–510 (1994).
- [104] S. ARUMUGAM et al.: *Cation and anion diffusion coefficients in a solid polymer electrolyte measured by pulsed-field-gradient nuclear magnetic resonance*. J. Phys: Condens. Matter **5**, S. 153–160 (1993).
- [105] R. G. KEPLER: *Charge Carrier Production and Mobility in Anthracene Crystals*. Phys. Rev. **119**, S. 1226–1229 (1960).

- [106] A. MANY und G. RAKAVY: *Theory of Transient Space-Charge-Limited Currents in Solids in Presence of Trapping*. Phys. Rev. **126**, S. 1980–1988 (1962).
- [107] A. MANY, S. Z. WEISZ und M. SHIMHONY: *Space-Charge-Limited Currents in Iodine Single Crystals*. Phys. Rev. **126**, S. 1989–1995 (1962).
- [108] E. PAVLICA und G. BRATINA: *The role of space-charge-induced electric field on transient photocurrent response in organic semiconductors*. Phys. Stat. Sol. (b) **243**, S. 473482 (2006).
- [109] K. NAKAMURA und H. KAKUTANI: *Migration and drift mobility of dye ions in polymer films*. J. Poly. Sci. C: Poly. Lett. **14**, S. 91–96 (1976).
- [110] M. WATANABE et al.: *Evaluation of ionic mobility and transference number in a polymeric solid electrolyte by isothermal transient ionic current method*. J. Appl. Phys **58**, S. 736–740 (1985).
- [111] J. WARNER et al.: *Ion mobility time of flight measurements: effect of experimental parameters on measurements in a non-hydrogen bonded system*. Polymer **44**, S. 3537–3544 (2003).
- [112] H. J. WINTLE: *Reversals in Electrical-Current and Other Anomalies in Insulating Polymers*. IEEE Trans. Electr. Insul. **21**, S. 747–762 (1986).
- [113] S. S. ROGERS und L. MANDELKERN: *Glass Formation In Polymers I. The Glass Transition Of The Poly-(n-alkyl methacrylates)*. J. Phys. Chem. **61**, S. 985–990 (1957).
- [114] M. W. MATSEN und F. S. BATES: *Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories*. Macromolecules **29**, S. 1091–1098 (1996).
- [115] J. A. OSBORN: *Demagnetizing Factors of the General Ellipsoid*. Phys. Rev. **67**, S. 351–357 (1945).
- [116] A. VON HIPPEL: *Dielectrics and Waves*. Wiley, New York (1954).
- [117] M. BÖHNIG et al.: *Dielectric Study of Molecular Mobility in Poly(propylene-graft-maleic anhydride)/Clay Nanocomposites*. Macromolecules **38**, S. 2764–2774 (2005).
- [118] S. ZHUKOV et al.: *Dielectric Relaxation in Liquid Crystalline/Isotropic Block Copolymers: Effect of Nanoscale Confinement on Segmental Dynamics*. Macromolecules **35**, S. 8521–8530 (2002).
- [119] C. LORTHIOIR et al.: *Heterogeneity of the Segmental Dynamics of Poly(dimethylsiloxane) in a Diblock Lamellar Mesophase: Dielectric Relaxation Investigations*. Macromolecules **37**, S. 7808–7817 (2004).
- [120] V. NOVOTNY: *Electrical Conduction in Surfactant-Water-Nonaqueous Liquid Systems*. J. Electrochem. Soc. **133**, S. 1629–1636 (1986).

-
- [121] F. BEUNIS et al.: *Dynamics of charge transport in planar devices*. Phys. Rev. E **78**, S. 011502 (2008).
- [122] A.-C. GENIX et al.: *Local Structure of Syndiotactic Poly(methylmethacrylate). A combined Study by Neutron Diffraction with Polarization Analysis and Atomistic Molecular Dynamics Simulations*. Macromolecules **39**, S. 3947–3958 (2006).
- [123] Y. MARCUS: *A simple empirical model describing the thermodynamics of hydration of ions of widely varying charges, sizes and shapes*. Biophys. Chem. **51**, S. 111–127 (1994).
- [124] N. D. LANG und W. KOHN: *Theory of Metal Surfaces: Induced Surface Charge and Image Potential*. Phys. Rev. B **7**, S. 3541–3550 (1973).

Publikationsliste

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:

- P. Kohn, K. Schröter, T. Thurn-Albrecht: *Determining the Mobility of Ions by Transient Current Measurements at High Voltages*. Phys. Rev. Lett. **99**, 086104 (2007)
- P. Kohn, K. Schröter, T. Thurn-Albrecht: *Interfacial Polarization and Field-Induced Orientation in Nanostructured Soft Ion Conductors*. Phys. Rev. Lett. **102**, 216101 (2009)

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die mich bei der Anfertigung dieser Arbeit unterstützt haben.

Mein besonderer Dank gilt dabei

- Herrn Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht für die Möglichkeit zur Bearbeitung eines interessanten Themas, die sehr gute Betreuung und seine ständige Gesprächsbereitschaft.
- Herrn Dr. K. Schröter, der bei allen Fragen und Problemen als Ansprechpartner zur Verfügung stand und durch viele nützliche Hinweise zum Gelingen der Arbeit beitrug.
- Herrn Dr. M. Beiner für viele Diskussionen.
- den Mitgliedern der Fachgruppe für das angenehme Arbeitsklima.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt habe. Den verwendeten Werken wörtlich oder inhaltlich entnommene Stellen sind als solche gekennzeichnet.

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

Halle, den 27. November 2008

.....

Peter Kohn

Lebenslauf

Name:	Peter Kohn
Geburtstag:	8. Juli 1976
Geburtsort:	Blaubeuren
09/1983 – 07/1996	Grundschule und Gymnasium in Blaubeuren
08/1996 – 08/1997	Zivildienst in Freiburg
10/1997 – 05/2004	Studium der Physik an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
10/1999	Diplomvorprüfung
09/2000 – 02/2001	Auslandsaufenthalt in Italien an der Universität Padua als Erasmusstudent
03/2003 – 03/2004	Diplomarbeit unter der Leitung von Prof. Dr. G. Strobl
05/2004	Diplom in Physik
04/2004 – 07/2004	Wissenschaftliche Hilfskraft an der Universität Freiburg
seit 10/2004	Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. T. Thurn-Albrecht und wissenschaftlicher Angestellter an der Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg im Rahmen des Teilprojekts B15 „Ladungsdotierte Blockcopolymer in elektrischen Feldern“ des SFB 418.