

# FT-Infrarot- und dielektrische Spektroskopie an Porenkondensaten in mesoporösem Silizium

Dissertation  
zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät II  
- Physik und Mechatronik -  
der Universität des Saarlandes

von

**René Berwanger**



Saarbrücken  
2010



Tag des Kolloquiums: 23.07.2010

Dekan: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Christoph Becher

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzende: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Karin Jacobs

1. Gutachter: Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Rolf Pelster

2. Gutachter: PD Dr. rer. nat. Patrick Huber

Akademischer Mitarbeiter: Dr. rer. nat. Stephan Gier



# Abstract

Im Folgenden präsentieren wir die Ergebnisse der thermodynamischen und strukturellen Untersuchungen von n-Alkoholen im Bereich von  $C_4H_9OH$  bis  $C_{16}H_{33}OH$  im bulk-Zustand und in porösem Silizium und Siliziumoxid mittels Infrarot- und dielektrischer Spektroskopie. Um die Auswirkungen verschiedener physikalischer Größen, insbesondere aber des Porenradius, auf die Phasenübergangstemperaturen und die Struktur in der Festphase beurteilen zu können, werden die porösen Wafer mittels Stickstoff-Sorptionsisothermen charakterisiert. Dabei beobachtet man eine Zunahme des Porenradius mit längerer Ätzzeit. Für dielektrische Messungen werden die porösen Wafer bei  $900^\circ C$  oxidiert. Als Resultate ergeben sich eine Zunahme des Probenvolumens, eine Abnahme der Porosität und unveränderte Porenradien.

Von den Alkoholen sind zwei Kristallstrukturen bekannt, die orthorhombische  $\beta$ - und die monokline  $\gamma$ -Form. Obwohl die bulk-Alkohole eine monokline  $\gamma$ -, beziehungsweise eine polykristalline Struktur aus  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form ausbilden, führt das confinement zu einer Änderung der Struktur des Festkörpers der untersuchten Alkohole. Während die langkettigen Alkohole aufgrund der irregulären Struktur der Poren eine orthorhombische Form bevorzugen, zeigen die kurzkettigen Alkohole einen Übergang in die Glasphase. Die gemessenen Phasenübergangstemperaturen sind bei den Infrarot- und dielektrischen Messungen identisch. Bei den confinement-Messungen ist die Absenkung des Phasenübergangs dabei umso größer, je kleiner der Porenradius ist.

In the following we want to present the results of the thermodynamic and structural investigations of n-alcohols in the range of  $C_4H_9OH$  and  $C_{16}H_{33}OH$  in its bulky state and confined in porous silicon and porous silicon oxide by infrared and dielectric spectroscopy. To be able to estimate the effects of characteristic, physical quantities of the porous layers, but especially the pore size, we determinate these quantities of the porous wafers by nitrogen sorption-isotherms. Thereby we get an increase in pore-radius with longer etching time. For dielectric measurements the samples get oxidized at  $900^\circ C$ . This results in an increase of sample volume, a decrease in porosity and unchanged pore-radii.

Two different crystalline structures of the alcohols are known, an orthorhombic  $\beta$ - and a monoclinic  $\gamma$ -form. While bulk-alcohols show a monoclinic  $\gamma$ - or rather a polycrystalline structure of  $\beta$ - and  $\gamma$ -form, confinement results in a change of the structure of the solid phase. While the long-chain alcohols prefer - because of the irregular shape of the pores - the orthorhombic  $\beta$ -form, the short-chain alcohols do not crystallize but show a glass transition.

The measured phase transition temperatures are equal for infrared and dielectric spectroscopy. For the confinement-investigations the lowering of the transition temperature increases with decreasing pore-radius.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Messmethoden</b>	<b>3</b>
2.1	Sorptionsisothermen . . . . .	3
2.2	Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (FTIR) . . . . .	6
2.2.1	Michelson-Interferometer und Fourier-Transformation . . . . .	7
2.2.2	Voraussetzungen . . . . .	11
2.2.3	Messaufbau . . . . .	11
2.3	Dielektrische Spektroskopie . . . . .	12
2.3.1	Maxwell-Gleichungen . . . . .	12
2.3.2	Statisches elektrisches Feld . . . . .	17
2.3.3	Zeitabhängige elektrische Felder . . . . .	19
2.3.4	Resonanz und Relaxation . . . . .	21
2.3.5	Mikroskopischer Ansatz . . . . .	22
2.3.6	Havriliak-Negami-Relaxation . . . . .	24
2.3.7	Arrhenius-Funktion . . . . .	26
2.3.8	Vogel-Fulcher-Tammann . . . . .	26
2.3.9	Messaufbau . . . . .	26
<b>3</b>	<b>Alkohole</b>	<b>31</b>
3.1	Aufbau . . . . .	31
3.2	Struktur . . . . .	33
3.3	Infraroteigenschaften . . . . .	35
3.4	Dielektrische Eigenschaften . . . . .	38
<b>4</b>	<b>Präparation von nicht oxidiertem und oxidiertem porösem Silizium</b>	<b>39</b>
4.1	Poröses, nicht oxidiertes Silizium . . . . .	39
4.1.1	Ätzprozess . . . . .	39
4.1.2	Probencharakterisierung . . . . .	41
4.1.3	Infrarotcharakterisierung . . . . .	45

4.2	Poröses, oxidiertes Silizium . . . . .	49
4.2.1	Oxidation . . . . .	49
4.2.2	Probencharakterisierung . . . . .	50
4.2.3	Infrarot- und dielektrische Eigenschaften . . . . .	56
<b>5</b>	<b>Infrarotmessungen an Alkoholen</b>	<b>63</b>
5.1	Infrarotmessungen an bulk-Alkoholen . . . . .	64
5.1.1	Hexadekanol . . . . .	67
5.1.2	Undekanol und Nonanol . . . . .	75
5.1.3	Heptanol und Pentanol . . . . .	82
5.1.4	Zusammenfassung der Ergebnisse der Infrarotmessungen an bulk-Alkoholen . . . . .	87
5.2	Infrarotmessungen an Alkoholen in porösem, nicht-oxidiertem Silizium . . .	88
5.2.1	Hexadekanol . . . . .	89
5.2.2	Undekanol und Nonanol . . . . .	95
5.2.3	Heptanol . . . . .	100
5.2.4	Pentanol . . . . .	104
5.2.5	Zusammenfassung der Infrarotmessungen an Alkoholen in porösem Silizium . . . . .	109
<b>6</b>	<b>Dielektrische Messungen an Alkoholen</b>	<b>111</b>
6.1	Dielektrische Messungen an bulk-Alkoholen . . . . .	112
6.1.1	Undekanol und Nonanol . . . . .	112
6.1.2	Heptanol, Hexanol, Pentanol und Butanol . . . . .	116
6.1.3	Zusammenfassung der dielektrischen Spektroskopieergebnisse an bulk-Alkoholen . . . . .	121
6.2	Dielektrische Messungen an Alkoholen in oxidiertem, porösem Silizium . .	125
6.2.1	Undekanol, Nonanol und Heptanol . . . . .	126
6.2.2	Hexanol, Pentanol und Butanol . . . . .	131
6.2.3	Zusammenfassung der dielektrischen Messungen an Alkoholen in oxidiertem, porösem Silizium . . . . .	138
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>149</b>
7.1	Zusammenfassung . . . . .	149
7.2	Ausblick . . . . .	153
<b>A</b>	<b>Berechnung der Aufspaltung der Scherschwingung im Infrarotspektrum</b>	<b>155</b>
<b>B</b>	<b>Normierung der Relaxationsstärke und -frequenz der confinement- und bulk-Werte</b>	<b>159</b>

C Dielektrische Spektren der bulk-Alkohole	168
D Dielektrische Messdaten der bulk-Alkohole	175
E Dielektrische Spektren der Alkohole in porösem Silizium	182
F Dielektrische Messdaten der Alkohole in porösem Silizium	201
Literaturverzeichnis	213
Abbildungsverzeichnis	239
Tabellenverzeichnis	244



# Kapitel 1

## Einleitung

Das Interesse an kondensierter Materie in nanoporösen Systemen nimmt in den letzten Jahren immer stärker zu. Grund hierfür ist die weiter fortschreitende Miniaturisierung in der Industrie. Das Bestreben, die Größe elektronischer Bauteile immer weiter zu verringern, setzt voraus, die physikalischen Eigenschaften und das physikalische Verhalten der eingesetzten Materialien auf der Nanometerskala zu kennen. Diese Eigenschaften werden drastisch geändert, wenn die Materie in ihrer Ausdehnung stark eingeschränkt wird und das Verhältnis aus Volumen zur Oberfläche so klein wird, dass Grenzflächenenergien, die im bulk-Zustand von untergeordneter Rolle sind, nicht mehr vernachlässigt werden können. Neben den Gläsern mit räumlich isotrop angeordneten Poren, wie zum Beispiel Vycor, nimmt in den letzten Jahren das Interesse an porösen Systemen mit nahezu parallelen Poren, die eine engere Größenverteilung besitzen, zu. Im Rahmen dieser Dissertation wird monolithisches, poröses Silizium elektrochemisch hergestellt und mittels Stickstoffsorptionsisothermen analysiert. Aus diesen Messungen erhält man Werte für den Porenradius und die Porosität. Dabei wird die Auswirkung der Ätzzeit auf diese Größen untersucht. In einem weiteren Schritt wird analysiert, wie sich diese Wafer durch thermische Behandlung ändern. Mit den so gewonnenen Erkenntnissen über die Geometrie der porösen Proben, wird das thermodynamische und strukturelle Verhalten von stäbchenförmigen n-Alkoholen mittels Infrarot- und dielektrischer Spektroskopie untersucht. Dabei wird sowohl die Kettenlänge, als auch der Porenradius variiert. Ziel ist es herauszufinden, ob die Größe der Poren neben der Verschiebung der Phasenübergänge noch andere Auswirkungen, zum Beispiel auf die Struktur der Tieftemperaturphase des Porenkondensats, hat. Abschließend werden dann die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf mögliche, weitere Experimente gegeben.



# Kapitel 2

## Messmethoden

### 2.1 Sorptionsisothermen

In dieser Arbeit werden poröse Proben unterschiedlicher Dicke verwendet, die wie in Kapitel 4 beschrieben durch elektrochemisches Ätzen präpariert werden. Um zu überprüfen, ob sich die Dauer des Ätzvorgangs nicht nur auf die Probendicke, sondern womöglich auch auf andere Größen wie Porenradius oder Porosität auswirkt, werden Proben 30, 60, 90, 120, 150 und 300 Minuten lang geätzt und vom bulk-Siliziumwafer abgelöst, so dass man freistehende Schichten erhält. Zu jeder Ätzzeit werden dann nicht-oxidierte und oxidierte Proben hergestellt und mittels volumetrischer Stickstoff-Sorptionsisothermen untersucht. Die Proben werden in einer Edelstahlzelle in flüssigen Stickstoff bei 77 K getaucht. Die Zelle ist über eine Kapillare mit einem Gasverteilungssystem (siehe Abbildung 2.1) verbunden. In zwei Vorratsbehältern mit bekanntem Volumen, die an das Gasverteilungssystem angeschlossen sind, befindet sich ebenfalls Stickstoff. Mittels eines Baratrons der Firma mks, das Drücke kapazitiv bis 1000mbar mit einer Genauigkeit von 0.12% messen kann, wird die Stoffmengenänderung beim Füllen beziehungsweise Leeren der Probe bestimmt. Da das Füllvolumen des Gasverteilungssystems (Volumen des gesamten Systems abzüglich der beiden Vorratsbehälter) und das Volumen der Probenzelle in einem ersten Schritt bestimmt wurden, kann durch Messen der Druckdifferenz die Stoffmengenänderung aus der idealen Gasgleichung bestimmt werden. So erhält man die Porosität und mit der Gleichung 2.1, auf die später eingegangen wird, den Porenradius der Probe.

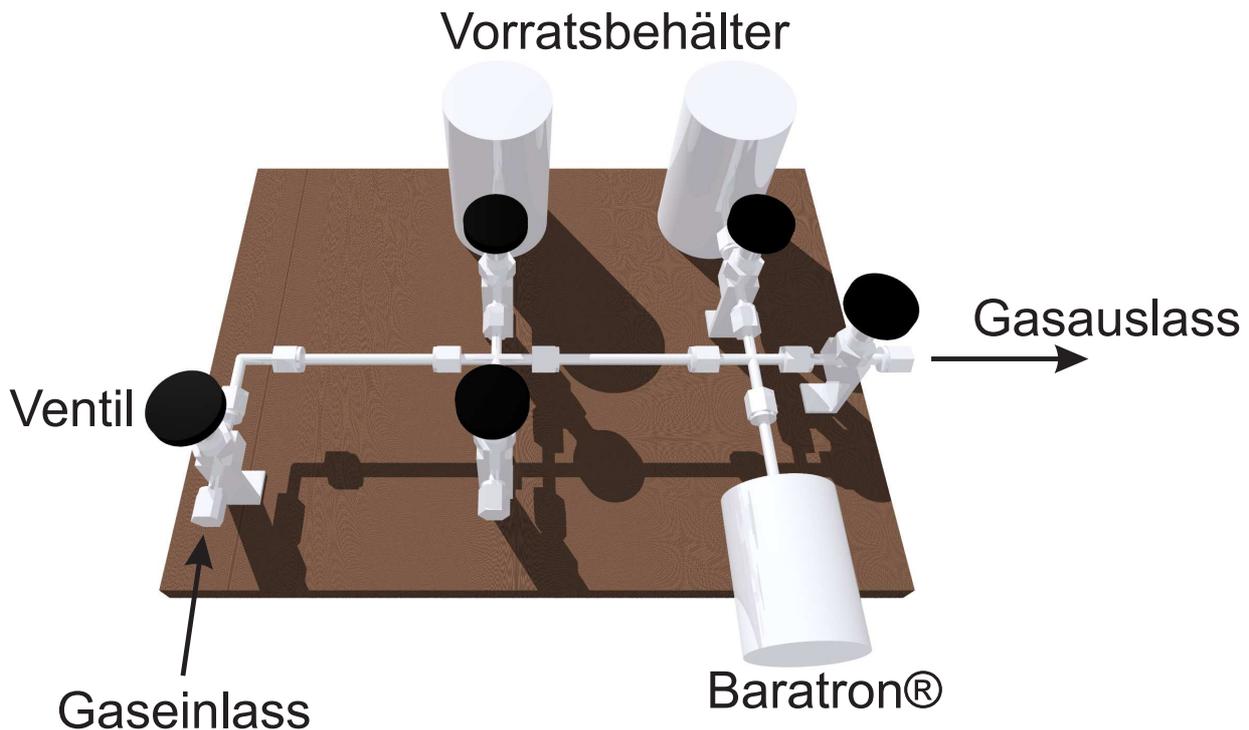


Abbildung 2.1: Gezeigt ist das Gasverteilungssystem, mit dessen Hilfe die Porenradien der einzelnen porösen Schichten bestimmt werden können. Das System besteht aus zwei Vorratsbehältern, die über den Gaseinlass befüllt werden können. Der sich im System einstellende Druck wird über das Baratron bestimmt. Das System kann über den Anschluss zwischen Gaseinlass und Baratron evakuiert werden. Am Gasauslass wird die Messzelle, in der sich die Probe befindet, angeschlossen.

Abbildung 2.2 zeigt eine typische Isotherme (hier ein 30 min geätzter, nicht oxidiertes Siliziumwafer). Dargestellt ist der Füllvorgang, die Adsorption (schwarz), und das Entleeren, die Desorption (rot). Bei der Adsorption bilden sich im ersten Schritt Monolagen auf den Porenwänden aus. Wird der Füllgrad weiter erhöht, so lagern sich weitere Lagen auf den Monolagen an. Ab einem kritischen Dampfdruck werden diese Lagen instabil. Es bildet sich Porenkondensat, das die Pore langsam füllt, da dies für die Pore günstiger ist, um die Oberflächenenergie zu senken. Hätten die Poren der Probe alle den gleichen Radius, so wäre die Ableitung des Füllgrads an dieser Stelle unendlich. Ein Ausschmieren weist also auf eine gewisse Porengrößenverteilung hin. Erreicht der Füllgrad einen Wert von 1, so bewirkt ein weiteres Erhöhen des Drucks eine Begradigung der Menisken. Bietet man der Probe oberhalb von  $p_0$  weiteres Material an, so lagert sich dieses außerhalb der Poren auf der Probe an, was zu einem Anstieg des Füllgrads über 1 führt. Bei der Desorption entleert sich die Probe erst bei einem Dampfdruck unterhalb des kritischen Wertes. Dieser Dampfdruck steht für eine stabile Konfiguration, bei der es nicht zur Ausbildung von metastabilen Wandlagen kommt, sondern bei der sich die Pore bis auf die Monolagen vollständig entleert. Der Porenradius kann aus dem Desorptionsast mit Hilfe

der Kelvin-Gleichung 2.1 bestimmt[1] werden:

$$\ln \left( \frac{p_D}{p_0} \right) = - \frac{2\gamma V_{mol}}{r_p RT} \cos \theta \quad (2.1)$$

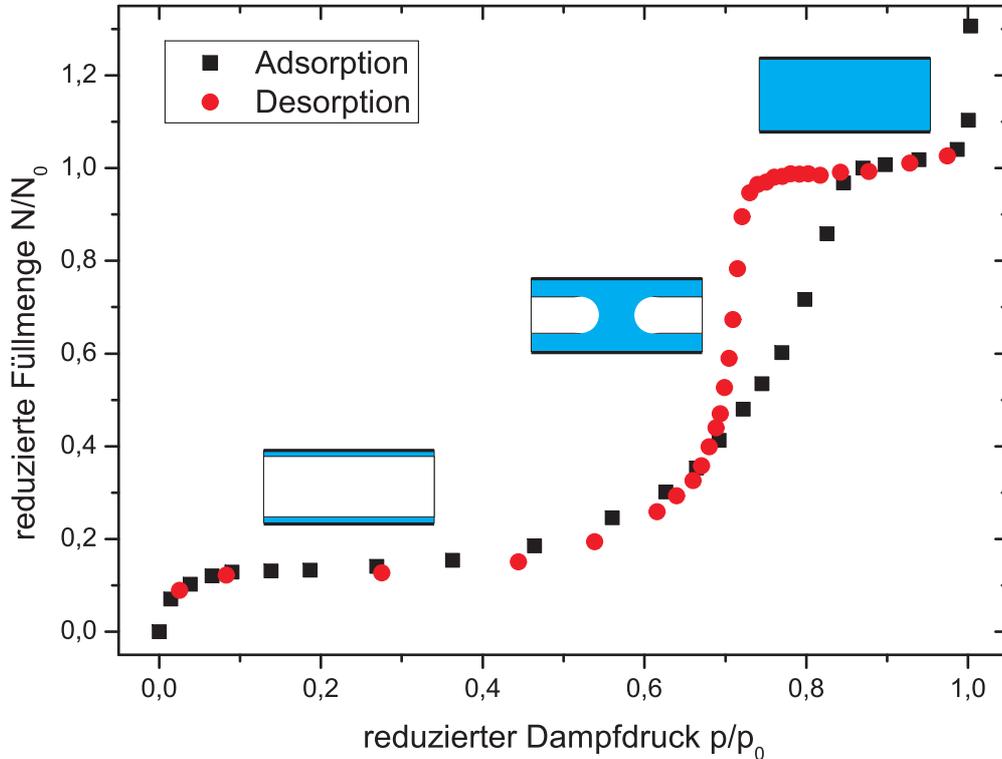


Abbildung 2.2: Gezeigt ist der Verlauf einer typischen Isotherme. Aufgetragen wird dabei der Füllgrad  $F/F_0$  gegen den reduzierten Druck  $p/p_0$ . Adsorption und Desorption zeigen eine Hysterese. Der Porenradius wird über den Verlauf der Desorption bestimmt. Die drei kleinen Bilder beschreiben die drei Stationen, in die sich die Isotherme grob einteilen lässt: 1. das Aufwachsen der Wandlagen, 2. die Ausbildung des Kapillarkondensats und 3. die vollständig gefüllte Pore.

Hierbei ist  $\frac{p_D}{p_0}$  der reduzierte Dampfdruck,  $\gamma$  die Oberflächenspannung des Adsorbats (in unserem Fall für Stickstoff  $\gamma=8.85 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$  [2]),  $V_{mol}$  das molare Volumen (für  $\text{N}_2$ :  $V_{mol}=34.7 \frac{\text{cm}^3}{\text{mol}}$  [2]),  $R = 8.136 \frac{\text{J}}{\text{mol K}}$  die Gaskonstante und  $T$  die Temperatur (in unserem Fall handelt es sich um ein Stickstoffbad  $\rightarrow T = 77 \text{ K}$ ). Der Winkel  $\theta$  ist der Kontaktwinkel zwischen dem Porenkondensat und der Oberfläche. Da man eine vollständige Benetzung annimmt, ist  $\theta = 0^\circ$  und somit der Kosinus = 1.

$$t = \sigma \left[ \frac{5}{\ln \left( \frac{p_0}{p_D} \right)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2.2)$$

Die Dicke der Monolagen  $t$  bestimmt man mit Hilfe der Hasley-Gleichung 2.2 [3]. Hierbei ist  $\sigma = 109.8 \text{ pm}$  die Dicke einer Stickstoffwandlage. Mit Hilfe der Gleichungen 2.1 und 2.2

ist es möglich, den Porenradius zu bestimmen. Da nicht alle Poren den gleichen Radius besitzen, wird bei der Auswertung des Desorptionsastes eine bestimmte Porengrößenverteilung zu erkennen sein. Eine typische Verteilung ist in Abbildung 2.3 gezeigt.

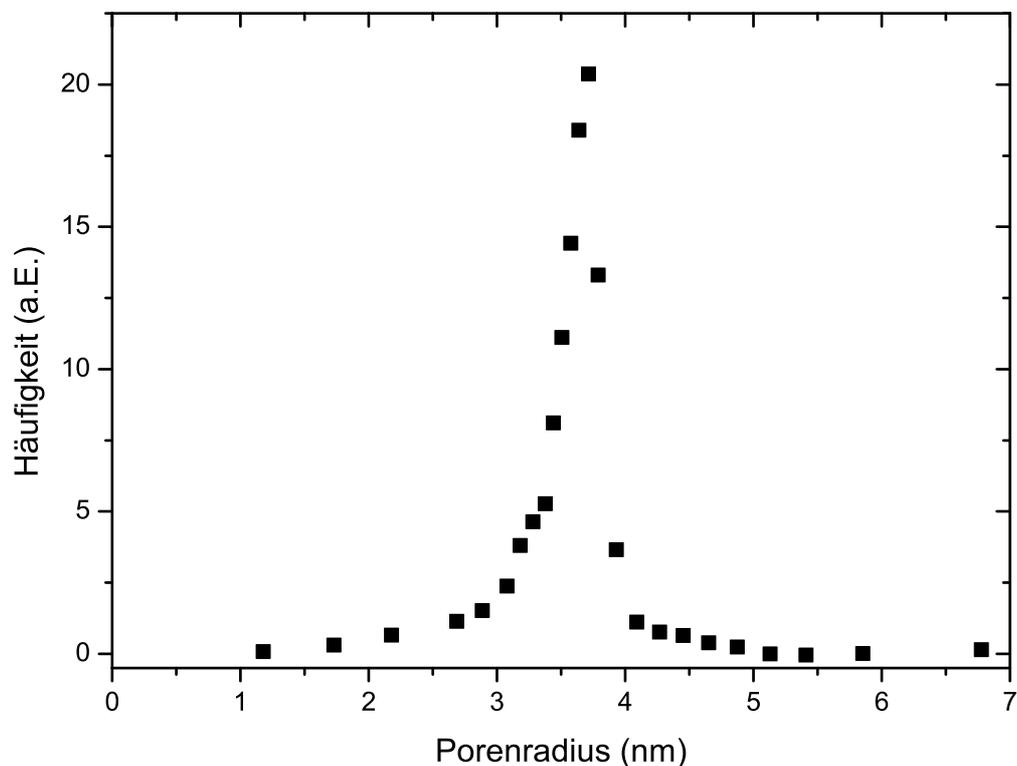


Abbildung 2.3: Je nach Beschaffenheit der Probe, die stark vom Ätz- und Oxidationsprozess abhängt, ergibt sich eine bestimmte Porengrößenverteilung. Mit zunehmender Ätzzeit und Probendicke wird die Verteilung breiter und der Porenradius, der am häufigsten vorkommt, wandert zu größeren Werten.

Diese Verteilung ergibt sich aus einer endlichen Steigung des Desorptionszweiges. Die Häufigkeit errechnet sich dabei aus der Ableitung des Desorptionszweiges bei der Entleerung. Je größer die Steigung ist, umso häufiger kommt der entsprechende Porenradius vor.

## 2.2 Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (FTIR)

Die Infrarotstrahlung umfasst, wie in Abb. 2.4 dargestellt, einen Wellenlängenbereich von ca.  $\lambda=780$  nm bis 1 mm beziehungsweise einen Frequenzbereich von ca.  $f=3.85 \cdot 10^{14}$  Hz

bis  $3 \cdot 10^{11}$  Hz. Typischerweise werden die Frequenzen in der Infrarotspektroskopie in Form der Wellenzahl  $\nu = \frac{1}{\lambda}$  und in Einheiten von  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Damit erhält man einen Bereich für die Infrarotspektroskopie von  $\approx 12800 \text{ cm}^{-1}$  bis  $10 \text{ cm}^{-1}$ . Die Infrarotstrahlung selbst lässt sich noch in nahe ( $12800\text{-}7100 \text{ cm}^{-1}$ ), kurze ( $7100\text{-}3300 \text{ cm}^{-1}$ ), mittlere ( $3300\text{-}1250 \text{ cm}^{-1}$ ), langwellige ( $1250\text{-}660 \text{ cm}^{-1}$ ) und ferne ( $660\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ ) Infrarotstrahlung unterteilen. Die in dieser Arbeit aufgenommen Spektren liegen in einem Bereich von  $\approx 4000\text{-}700 \text{ cm}^{-1}$ , also im Bereich von mittlerem bis langwelligem Infrarot.

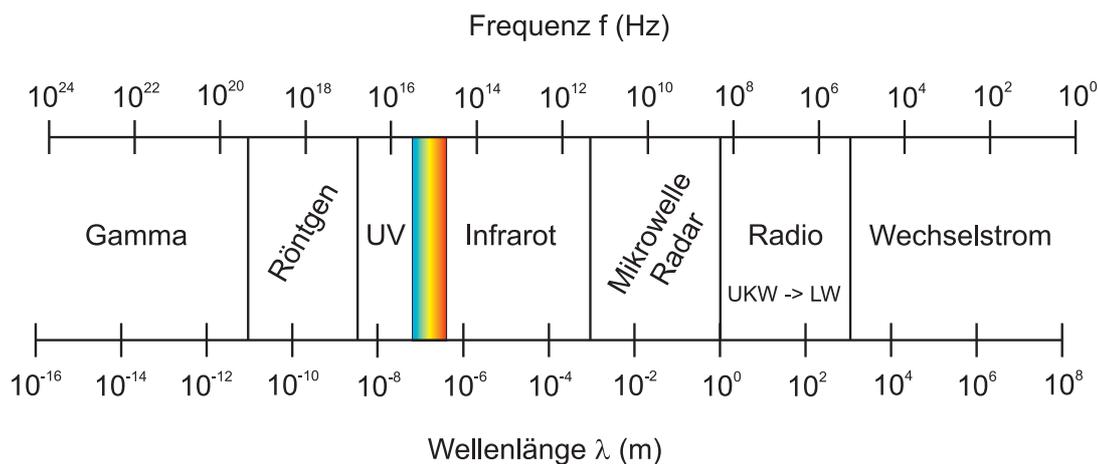


Abbildung 2.4: Elektromagnetisches Spektrum von  $\gamma$ -Strahlung bis Wechselstrom.

### 2.2.1 Michelson-Interferometer und Fourier-Transformation

Die Fouriertransformationsinfrarotspektroskopie (FTIR) beruht auf dem Prinzip des Michelson Interferometers, welches von Albert Abraham Michelson 1891 entwickelt wurde. Die einfachste Form dieses Interferometers ist in Abbildung 2.5 dargestellt.

Das Interferometer besteht aus einem halbdurchlässigen Strahlteiler, einem festen und einem beweglichen Spiegel. Der einfallende Strahl wird am Strahlteiler idealisiert in zwei gleiche Teile aufgespalten, von denen einer auf den festen und einer auf den beweglichen Spiegel fällt. Dort werden beide Teile reflektiert, interferieren am Strahlteiler, und die resultierende Welle fällt auf die Probe. Die Intensität der resultierenden Welle ist dabei abhängig von der Position des beweglichen Spiegels.

Abbildung 2.6 zeigt die Intensitäten der zwei monochromatischen Teilwellen (blau und rot) und die Intensität der resultierenden Welle (schwarz). In Teil (a) haben beide Spiegel den gleichen Abstand vom Strahlteiler, das bedeutet, dass beide Teilstrahlen den gleichen Weg zurücklegen und sich somit konstruktiv überlagern. In Teil (b) ist der bewegliche Spiegel um ein ungeradzahliges Vielfaches von  $\frac{\lambda}{4}$  nach hinten verschoben, sodass dieser Teilstrahl einen um ein ungeradzahliges Vielfaches  $\frac{\lambda}{2}$  längeren Weg zurücklegen muss. Damit kommt es zur vollkommenen Auslöschung des resultierenden Strahls. Für die In-

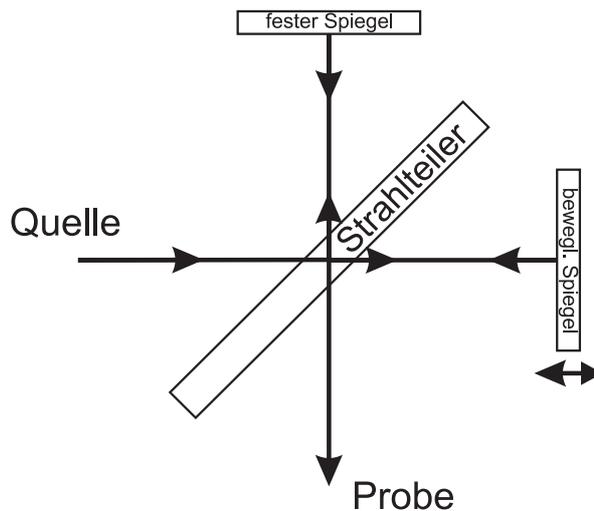


Abbildung 2.5: Skizze eines Michelson-Interferometers. Am Strahlteiler wird der einfallende Strahl idealerweise in zwei gleiche Teile getrennt. Einer von beiden Teilstrahlen fällt auf den festen, der andere auf den beweglichen Spiegel. Je nach Position des beweglichen Spiegels ergibt sich die Interferenz.

tensität des resultierenden Strahls gilt:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \cos(2\pi\nu x) \tag{2.3}$$

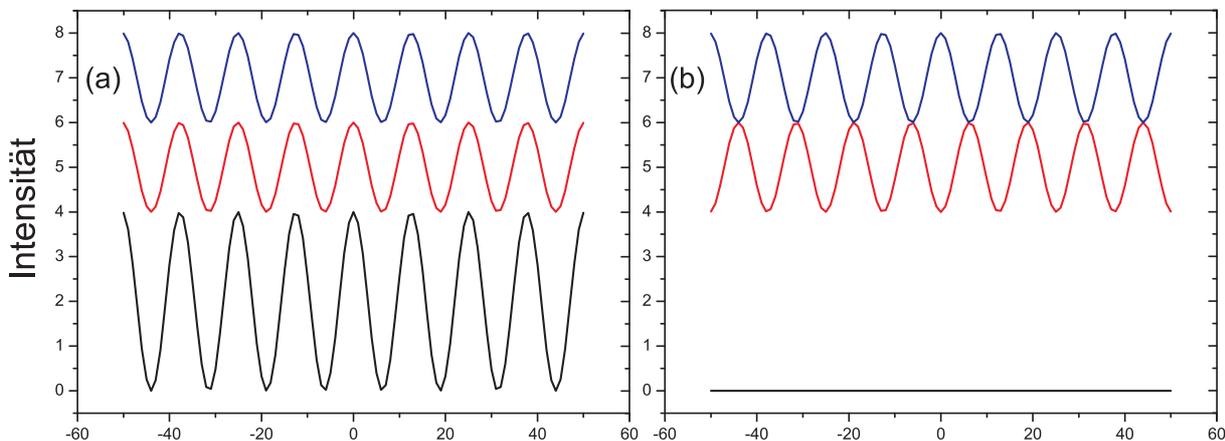


Abbildung 2.6: Überlagerung zweier Wellen der gleichen Wellenlänge. In Bild (a) ist die konstruktive Interferenz gezeigt, also die Situation, in der die Phase beider Teilwellen in jedem Punkt übereinstimmt. In Bild (b) sind beide Wellen um genau eine halbe Wellenlänge verschoben, was zur Auslöschung führt.

Hierbei sind  $I_1$  und  $I_2$  die Intensitäten der Teilstrahlen,  $\nu = \frac{1}{\lambda}$  die Wellenzahl der einfallenden Welle und  $x$  die Spiegelverschiebung.

In unserer Apparatur wird eine Lichtquelle benutzt, die ein kontinuierliches Spektrum im Infrarotbereich emittiert (siehe Abbildung 2.7). Aufgrund des kontinuierlichen Spek-

trums wird die Summe in Gleichung 2.3 durch das Integral ersetzt.

$$I(x) = \int_B I(\nu) \cos(2\pi\nu x) d\nu \quad (2.4)$$

Die Intensität  $I(x)$  setzt sich somit zusammen aus dem Integral der Intensitäten aller Wellenlängen  $I(\nu)$  multipliziert mit dem Interferenzterm  $\cos(2\pi\nu x)$  über den Spektralbereich B.

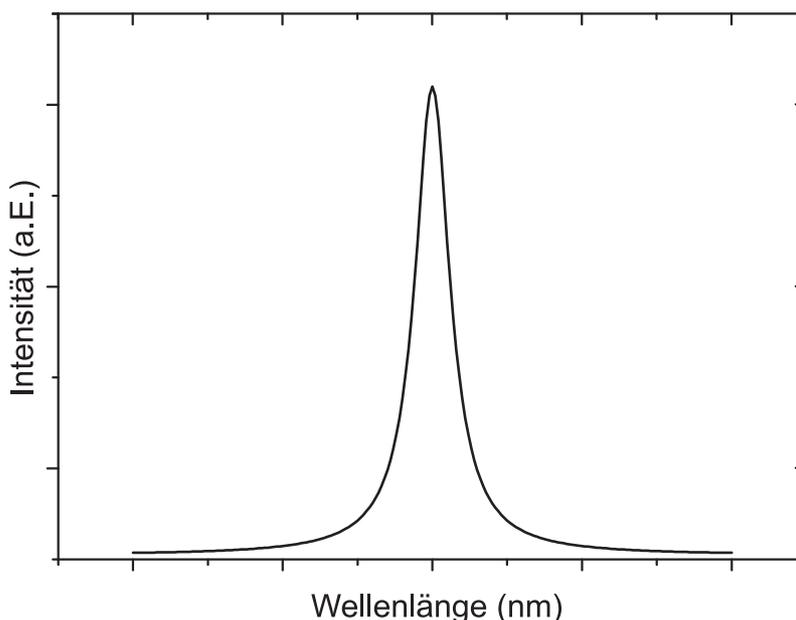


Abbildung 2.7: Die in dieser Arbeit benutzte IR-Quelle sendet ein gewisses Spektrum aus. Aufgrund dieser Tatsache muss über die Intensität in Gleichung 2.3 integriert werden.

Um das Spektrum zu erhalten, führt man die umgekehrte Fourier-Transformation aus (Vorfaktoren sind zu vernachlässigen):

$$I(\nu) = \int_B I(x) \cos(2\pi\nu x) dx \quad (2.5)$$

Abbildung 2.8 zeigt ein Hintergrundspektrum ohne Probenzelle oder Probenkammer im Wellenzahlbereich von  $7800\text{-}350\text{ cm}^{-1}$ . Diesem Spektrum liegt das Interferogramm, dargestellt in Abbildung 2.9, zugrunde. Hier sind die am Detektor gemessenen Intensitätsunterschiede gegen die Retardierung  $x$  aufgetragen. Die Retardierung hat, wie man in Gleichung 2.5 erkennen kann, die Einheit Meter und ist ein Maß für die Weglängendifferenz der beiden Teilstrahlen, die im Interferogramm durch den Strahlteiler aufgespalten werden.

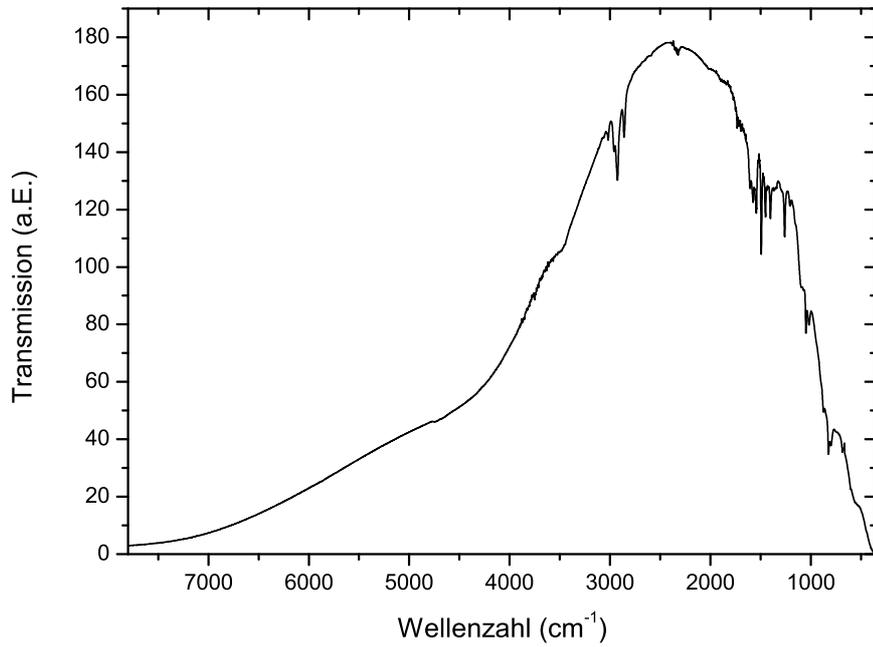


Abbildung 2.8: Spektrum einer Hintergrundmessung ohne eingebaute Probe. Aufgetragen sind die Transmission gegen die Wellenzahl.

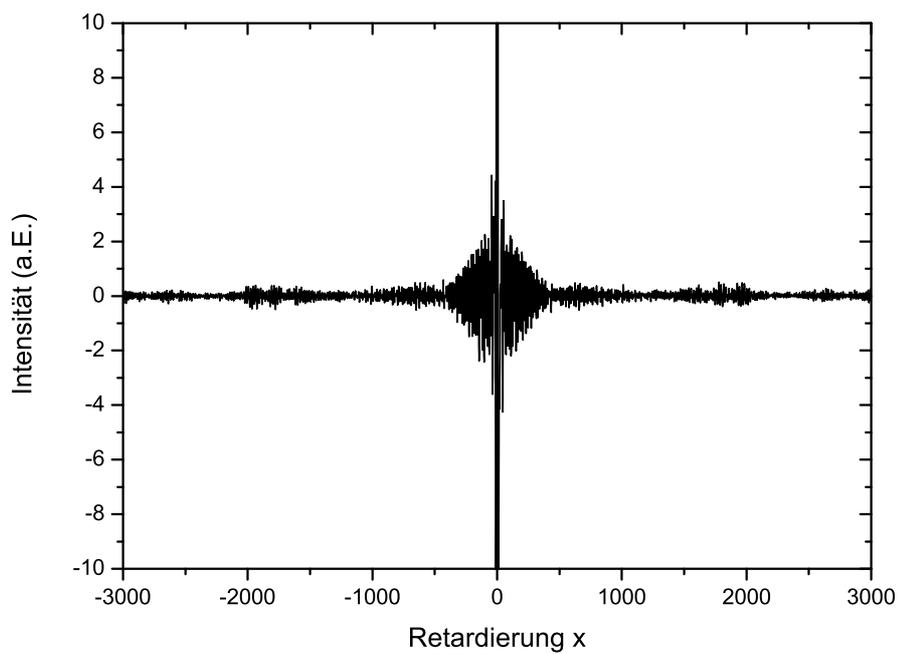


Abbildung 2.9: Interferogramm der Messung aus Abbildung 2.8. Aufgetragen ist die am Detektor gemessenen Intensitätsunterschiede gegen die Retardierung.

## 2.2.2 Voraussetzungen

Die Energie eines Moleküls setzt sich zusammen aus Rotations-, Translations-, Schwingungs- und Elektronenenergie, wobei Übergänge aufgrund der Elektronenenergie hauptsächlich im UV und sichtbaren Bereich stattfinden, während Übergänge der Rotations- und Schwingungsenergien im Mikrowellen- und Infrarotbereich zu finden sind [4]. Besitzt ein Molekül ein Dipolmoment und passt die Eigenfrequenz einer Schwingung zu der Frequenz der einfallenden Strahlung, dann wird diese Schwingung des Moleküls angeregt (siehe Abbildung 2.10).

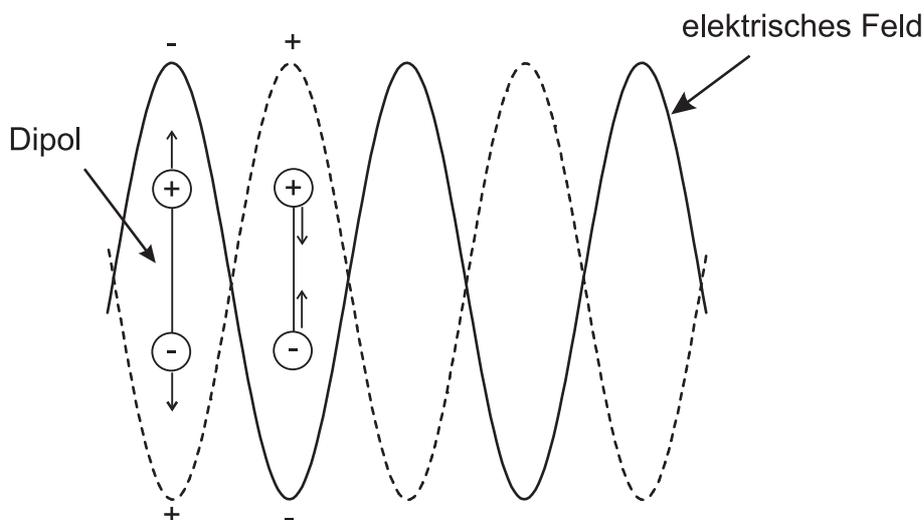


Abbildung 2.10: Dipol im elektrischen Feld einer Infrarotwelle.

## 2.2.3 Messaufbau

Das in dieser Arbeit benutzte FTIR-Spektrometer ist ein PerkinElmer System 2000 FTIR. Das Prinzip des Michelson-Interferometers ist hier mit zwei Spiegelpaaren umgesetzt, die sich auf einem drehbaren Tisch befinden. Mittels eines Lasers wird die Spiegelposition bestimmt und das Interferogramm errechnet. Der pyroelektrische Detektor bestimmt Spannungsänderungen über Temperaturunterschiede, die in die jeweiligen Intensitäten umgerechnet werden. Als Lichtquelle dient ein Heizdraht, der ein breitbandiges Spektrum emittiert. Über eine Blende lässt sich die Auflösung einstellen. Bei den hier gezeigten Messungen beträgt diese  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

Abbildung 2.11 zeigt Bilder der benutzten Probenzelle. Die Kupferzelle besteht aus drei Teilen, wobei Teil C den Hauptteil darstellt. In diesem Teil befindet sich die eigentliche Probenkammer. Diese wird von unten von einem KBr-Fenster abgeschlossen, das mit einer Indiumdichtung abgedichtet und von Teil D in Teil C gepresst wird. Die Teile C und D werden miteinander verschraubt. Der obere Teil der Probenkammer wird von einem weiteren Kupferbauteil B begrenzt, in dem ebenfalls ein mit Indium abgedichtetes KBr-

Fenster sitzt. Auch diese beiden Teile werden miteinander verschraubt und mit einer Indiumdichtung versiegelt. Das KBr-Fenster in Teil B wird von außen durch Bauteil A fixiert. Die eigentliche Probenkammer in Teil B ist somit von zwei KBr-Fenstern begrenzt und wird entweder mit einer Flüssigkeit befüllt, oder es werden feste Proben, wie die hier benutzten Siliziumwafer, hineingelegt.

Die Messzelle sitzt auf einem Kaltkopf der Firma CTI cryogenics Modell 22, der über einen Kryostaten der Firma CTI mit geschlossenem Heliumkreislauf betrieben wird. Somit sind Temperaturen bis hinab zu 6K möglich. Die Temperatursteuerung übernimmt ein LakeShore Model 340 Temperaturkontroller, der die Temperatur an der Messzelle mit Hilfe einer Siliziumdiode bestimmt. Um ein zu schnelles Abkühlen oder Heizen der Proben zu verhindern, wurden die Temperaturrampen auf 0.3 K/min eingestellt. Zum automatisierten Messen können selbstgeschriebene Visual Basic und LabView Programme benutzt werden.

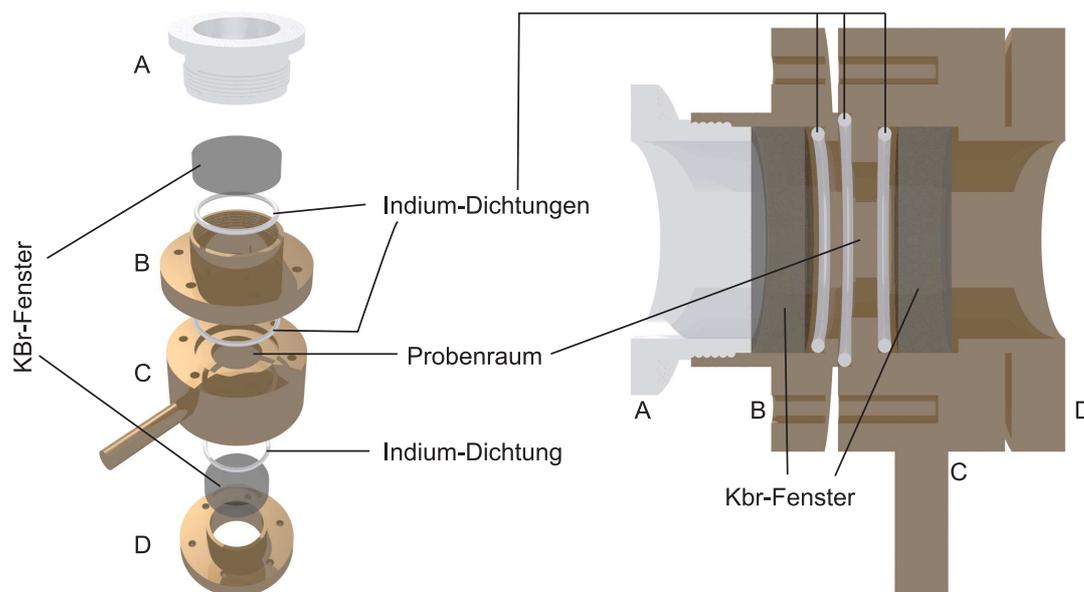


Abbildung 2.11: Skizzen der Infrarotprobenzelle. Links sind die einzelnen Teile in ihrer Abfolge aufgelistet. Rechts ist ein Schnitt durch die geschlossene Probenzelle dargestellt.

## 2.3 Dielektrische Spektroskopie

### 2.3.1 Maxwell-Gleichungen

Die Maxwell-Gleichungen beschreiben Feldgleichungen sowohl in der Elektro- und Magnetostatik als auch in der Elektrodynamik. Im ersten Fall können elektrische und magnetische Felder unabhängig voneinander angesehen werden. In der Elektrodynamik ist dies nicht mehr der Fall, und man redet von elektromagnetischen Feldern. Elektrostatistische Felder entstehen durch ruhende, elektrische Ladungen und lassen sich durch Krafteinwir-

kungen auf elektrische Ladungen beobachten. Ausgangspunkt in der Elektrostatik ist das Coulombsche Gesetz

$$\mathbf{F}_{12} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} q_1 q_2 \frac{\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2}{|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|^3} \quad (2.6)$$

Es beschreibt die Kraft, die das Teilchen 2 mit der Ladung  $q_2$  am Punkt  $r_2$  auf das Teilchen 1 mit der Ladung  $q_1$  am Ort  $r_1$  ausübt. Die gesamte Elektrostatik beruht auf dem Coulombschen Gesetz und dem Superpositionsgesetz  $\mathbf{F}_1 = \sum_i \mathbf{F}_{1i}$ , also der Summe aller Kräfte, die auf das Teilchen 1 von den Teilchen  $i$  ausgeübt werden. Wir betrachten als nächstes die Kontinuitätsgleichung

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div} \mathbf{j} = 0 \quad (2.7)$$

die besagt, dass die zeitliche Änderung der Gesamtladung in einem Volumen  $V$  dem Ladungsstrom durch die Oberfläche  $S(V)$  entgegengesetzt gleich groß sein muss. Dabei ist  $\rho$  die Ladungsdichte im Volumen  $V$  und  $\mathbf{j}$  die Stromdichte durch die Fläche  $S(V)$ .

Mit den bisher eingeführten Größen können wir nun das elektrische Feld definieren mit

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \rho(\mathbf{r}') \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \quad (2.8)$$

Das statisch-elektrische Feld ist ein reines Gradientenfeld mit  $\mathbf{E}(\mathbf{r}) = -\nabla\varphi(\mathbf{r})$ , wobei

$$\varphi(\mathbf{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.9)$$

das skalare elektrische Potential ist.

Für die Elektrostatik gelten im Vakuum die Maxwell-Gleichungen

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{E} &= \frac{1}{\epsilon_0} \rho(\mathbf{r}) \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0 \end{aligned} \quad (2.10)$$

Das bedeutet, dass

1. Ladungen die Ursprünge der elektrischen Feldlinien sind
2. das elektrische Feld wirbelfrei ist

Will man diese Gleichungen jetzt auf ein Material übertragen, so muss man berücksichtigen, dass dieses größtenteils aus geladenen Teilchen, also Protonen, Elektronen oder Ionen besteht. Diese reagieren auf das angelegte Feld und werden dabei mehr oder weniger verschoben. Es kommt zur Polarisation. Die Gleichungen 2.10 müssen daher modifiziert werden:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= \operatorname{div}(\epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P}) = \rho(\mathbf{r}) \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0 \end{aligned} \quad (2.11)$$

dabei ist  $\mathbf{D}$  die dielektrische Verschiebung. Diese Modifikation beruht darauf, dass der makroskopische Ansatz, wie er im Vakuum durchgeführt wird, in der Materie nicht mehr ohne weiteres zulässig ist. Hier müssen mikroskopische Vorgänge berücksichtigt werden, über die im weiteren Verlauf gemittelt werden kann, so dass man wieder eine quasi-makroskopische Betrachtungsweise erhält. So muss beim Aufstellen des elektrischen Potentials eine Multipolentwicklung gemacht werden, die ein zusätzliches Dipolmoment einführt. Bei der Mittelung über mehrere Teilchen erhält man so eine makroskopische Polarisation  $\mathbf{P}$  und die Materialgleichung für die Elektrostatik:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.12)$$

Magnetische Felder entstehen durch stationäre, elektrische Ströme. Zwischen magneto- und elektrostatischen Phänomenen liegen deutliche Analogien, dennoch gibt es auch Unterschiede. So werden elektrische Felder von elektrischen Ladungen hervorgerufen. Es gibt aber keine magnetischen Ladungen, sondern nur einen magnetischen Dipol  $\mathbf{m}$ , auf den im Magnetfeld das Drehmoment  $\mathbf{M} = \mathbf{m} \times \mathbf{B}$  wirkt, wobei  $\mathbf{B}$  die magnetische Induktion ist. Ähnlich wie auf ein elektrisches Teilchen die Coulombkraft wirkt, gilt in der Magnetostatik das Ampèresche Gesetz, das die Krafteinwirkung eines stromdurchflossenen Leiters mit der Stromstärke  $I_2$  am Ort  $r_2$  auf einen stromdurchflossenen Leiter mit der Stromstärke  $I_1$  am Ort  $r_1$  beschreibt. Es gilt:

$$\mathbf{F}_{12} = \frac{\mu_0 I_1 I_2}{4\pi} \oint_{C_1} \oint_{C_2} \frac{d\mathbf{r}_1 \times (d\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_{12})}{r_{12}^3} \quad (2.13)$$

dabei sind  $C_1$  und  $C_2$  die Leiterbahnen und  $\mu_0$  die Permeabilität des Vakuums. Das Biot-Savart-Gesetz gibt nun einen Ausdruck für die magnetische Induktion

$$\mathbf{B}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3r' \mathbf{j}(\mathbf{r}') \times \frac{\mathbf{r} - \mathbf{r}'}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|^3} \quad (2.14)$$

Für die Feldgleichungen gilt:

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{B} &= \mu_0 \mathbf{j} \end{aligned} \quad (2.15)$$

Das bedeutet:

1. als reines Rotationsfeld ist das Magnetfeld quellenfrei

2. das Magnetfeld bildet in sich geschlossene, konzentrische Ringe um den stromdurchflossenen Leiter

Was das skalare, elektrische Potential in der Elektrostatik war, ist in der Magnetostatik das magnetische Vektorpotential

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \frac{\mu_0}{4\pi} \int d^3r' \frac{\mathbf{j}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \quad (2.16)$$

mit  $\mathbf{B} = \text{rot}\mathbf{A}$ . Betrachtet man jetzt, wie vorher in der Elektrostatik, Magnetfelder in Materie, dann muss man berücksichtigen, dass die Elektronen der atomaren Festkörperbausteine mikroskopische Ströme darstellen, mit denen magnetische Momente verbunden sind und die einen Beitrag zur magnetischen Induktion  $\mathbf{B}$  liefern. Man macht also wieder einen mikroskopischen Ansatz und mittelt über einen bestimmten Bereich, so dass man eine quasi-makroskopische Beschreibung erhält. Für die erste Feldgleichung der Magnetostatik gilt weiterhin

$$\text{div}\mathbf{B} = 0 \quad (2.17)$$

Die mikroskopische Stromdichte  $\mathbf{j}$  setzt sich jetzt allerdings aus Beiträgen der freien, das heißt nicht gebundenen Ladungen (zum Beispiel Leitungselektronen) und gebundenen Ladungen zusammen. Die gebundene Stromdichte  $\mathbf{j}_{geb}$  schreibt man zweckmäßig als Summe der Stromdichte von Polarisationsladungen  $\mathbf{j}_p$  und der Magnetisierungsstromdichte  $\mathbf{j}_{mag}$ . Letztere resultiert aus den Bewegungen der Atomelektronen auf ihren stationären Bahnen. Jede dieser Bewegungen stellt einen kleinen magnetischen Pol dar. Ohne äußeres Feld sind diese Pole in ihrer Ausrichtung statistisch verteilt und heben sich gegenseitig auf. Beim Anlegen eines äußeren Feldes richten sie sich aus und leisten einen Beitrag zu  $\mathbf{B}$ . Der Beitrag der Polarisationsladungen fällt in der Magnetostatik weg. Ähnlich wie bei der Polarisation führt man nun hier die Magnetisierung  $\mathbf{M}$  ein, die durch die Magnetisierungsstromdichte hervorgerufen wird. Das ergibt die Materialgleichung der Magnetostatik:

$$\mathbf{B} = \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) \quad (2.18)$$

beziehungsweise

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu_0}\mathbf{B} - \mathbf{M} \quad (2.19)$$

Damit erhält man als vierte Feldgleichung

$$\text{rot}\mathbf{H} = \mathbf{j} \quad (2.20)$$

$\mathbf{H}$  ist mit dem freien Strom,  $\mathbf{B}$  mit dem tatsächlichen Gesamtstrom verknüpft.

Zusammenfassend ergeben sich die Maxwell-Gleichungen in der Elektro- und Magneto-  
statik als

$$\begin{aligned} \operatorname{div} \mathbf{D} &= \rho(\mathbf{r}) \\ \operatorname{rot} \mathbf{E} &= 0 \\ \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 \\ \operatorname{rot} \mathbf{H} &= \mathbf{j} \end{aligned} \tag{2.21}$$

In der Elektrodynamik betrachtet man zeitabhängige Felder, weswegen eine Entkopp-  
lung von magnetischen und elektrischen Feldern nicht mehr möglich ist. Man spricht  
hier von elektromagnetischen Feldern. So wird zum Beispiel in einem Leiterkreis  $C_1$  ein  
Strom induziert, wenn relativ zu ihm ein Permanentmagnet oder ein zweiter Stromkreis  
 $C_2$  bewegt, oder der Strom in  $C_2$  geändert wird. Dies lässt sich mit dem Faradayschen  
Induktionsgesetz zusammenfassen:

$$\oint_C \mathbf{E} d\mathbf{r} = -\frac{d}{dt} \int_{F_C} \mathbf{B} d\mathbf{f} \tag{2.22}$$

oder anders geschrieben

$$\int_{F_C} d\mathbf{f}(\operatorname{rot} \mathbf{E} + \dot{\mathbf{B}}) = 0 \tag{2.23}$$

Dies gilt, wenn  $\operatorname{rot} \mathbf{E} = -\dot{\mathbf{B}}$  ist. Eine weitere Ergänzung muss bei der vierten Maxwell-  
Gleichung in 2.21 gemacht werden. Wie weiter oben erwähnt, fallen die Beiträge der  
Polarisationsladungen in der Magnetostatik weg. Bei nicht-stationären Strömen ist dies  
aber nach  $0 = \operatorname{div} \operatorname{rot} \mathbf{H} = \operatorname{div} \mathbf{j}$  ein Widerspruch zur Kontinuitätsgleichung 2.7. Maxwell  
löste dieses Problem, in dem er das Ampèresche Gesetz um einen damals hypotetischen  
Term  $j_0$  erweiterte, so dass  $\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \mathbf{j}_0$  gilt. So folgt:

$$\operatorname{div} \mathbf{j}_0 = \operatorname{div} \operatorname{rot} \mathbf{H} - \operatorname{div} \mathbf{j} = \frac{\partial \rho}{\partial t} = \operatorname{div} \dot{\mathbf{D}} \tag{2.24}$$

Damit ergibt sich für die Ampèresche Beziehung

$$\operatorname{rot} \mathbf{H} = \mathbf{j} + \dot{\mathbf{D}} \tag{2.25}$$

mit  $\mathbf{j}$  dem freien Strom und  $\dot{\mathbf{D}}$  dem Verschiebungsstrom.

Die Maxwell-Gleichungen der Elektrodynamik lauten

$$\begin{aligned}
 \operatorname{div} \mathbf{B} &= 0 \\
 \operatorname{rot} \mathbf{E} + \dot{\mathbf{B}} &= 0 \\
 \operatorname{div} \mathbf{D} &= \rho \\
 \operatorname{rot} \mathbf{H} - \dot{\mathbf{D}} &= \mathbf{j}
 \end{aligned}
 \tag{2.26}$$

mit den Materialgleichungen

$$\begin{aligned}
 \mathbf{B} &= \mu_0(\mathbf{H} + \mathbf{M}) = \mu\mu_0\mathbf{H} \\
 \mathbf{D} &= \epsilon_0\mathbf{E} + \mathbf{P} = \epsilon\epsilon_0\mathbf{E}
 \end{aligned}
 \tag{2.27}$$

### 2.3.2 Statisches elektrisches Feld

Dielektrika (di = durch) sind isolierende Stoffe, durch die ein elektrisches Feld hindurch greifen kann. Schließt man einen Plattenkondensator an eine Spannungsquelle mit der Spannung  $U$  an, so gilt für die Ladung  $Q$  auf den Kondensatorplatten

$$Q = CU \tag{2.28}$$

wobei  $C = \epsilon_0 \frac{A}{d}$  die Kapazität des Kondensators ( $A$  ist die Fläche der Kondensatorplatten,  $d$  der Abstand der Platten und  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \frac{As}{Vm}$  die Vakuum-Dielektrizitätskonstante). Schiebt man nun ein Dielektrikum zwischen die Kondensatorplatten, ohne den Kondensator von der Spannungsquelle zu trennen, so vergrößert sich die Ladung auf den Platten, während die Spannung konstant bleibt. Trennt man beide zuerst voneinander und schiebt dann das Dielektrikum ein, so fällt die Spannung ab, während die Ladung gleich bleibt. Das bedeutet, dass sich durch Einschieben eines Dielektrikums die Kapazität des Kondensators vergrößert: [5, 6, 7]

$$C = \epsilon C_{Vak} \tag{2.29}$$

Mit der Gleichung  $U = Ed$  und Gleichung 2.28 und der Flächenladungsdichte  $\sigma = \frac{Q}{A}$  erhält man für das elektrische Feld des Plattenkondensators im Vakuum

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon_0} \tag{2.30}$$

bzw. für das elektrische Feld des Plattenkondensators mit Dielektrikum

$$E = \frac{\sigma}{\epsilon\epsilon_0} \tag{2.31}$$

wobei  $\epsilon$  die dielektrische Konstante des Materials ist. Bei gegebener Ladung seien  $E_0$  und  $Q_0$  das elektrische Feld und die Plattenladung im Vakuum und  $E_D = \frac{E_0}{\epsilon}$  und  $Q_D = \frac{Q_0}{\epsilon}$  die des Kondensators mit Dielektrikum. Da sich die Ladungen auf den Kondensatorplatten nicht geändert haben, sich allerdings Spannung und elektrisches Feld nach Einschub des Dielektrikums um den Faktor  $1/\epsilon$  verkleinert haben, muss dies von Ladungen herrühren, die auf der Oberfläche des Dielektrikums sitzen und das elektrische Feld teilweise abschwächen:

$$Q_P = Q_0 - Q_D = Q_0 \left(1 - \frac{1}{\epsilon}\right) = \epsilon_0 E_0 A_0 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} \quad (2.32)$$

Ein Volumenelement  $dV = dA dl$  trägt ein Dipolmoment

$$d\mu = dQ_P dl = dA \epsilon_0 E_0 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} dl = \epsilon_0 E_0 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} dV \quad (2.33)$$

und mit  $d\mu/dV$  erhält man die dielektrische Polarisation  $\mathbf{P}$

$$\mathbf{P} = \frac{d\mu}{dV} = \epsilon_0 \mathbf{E}_0 \frac{\epsilon - 1}{\epsilon} = (\epsilon - 1) \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (2.34)$$

Jetzt kann man noch zwischen „echten“ Ladungen, die auf den Kondensatorplatten sitzen, und „scheinbaren“ oder „gebundenen“ Ladungen, die auf der Oberfläche des Dielektrikums durch die Polarisation entstehen, unterscheiden. Ein Feld, das in wahren Ladungen beginnt oder endet, nennt man dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$ . Aus den Maxwell-Gleichungen gilt für die dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$  im Vakuum

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} \text{ und } |\mathbf{D}| = \sigma \quad (2.35)$$

bzw. mit Dielektrikum und Gleichung 2.34

$$\mathbf{D} = \epsilon \epsilon_0 \mathbf{E} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (2.36)$$

Dies entspricht den in Abschnitt 2.3.1 hergeleiteten Formeln.

Abbildung 2.12(a) zeigt die makroskopische Beschreibung eines Dielektrikums im Kondensator. Auf der linken Seite sind die echten Ladungen gezeigt, die das  $\mathbf{D}$ -Feld erzeugen. Die rechte Seite zeigt, dass sich die echten Ladungen aus gebundenen Ladungen, die für  $\mathbf{P}$  verantwortlich sind, und aus den freien Ladungen, die  $\epsilon_0 \mathbf{E}$  erzeugen, zusammensetzen. Abbildung 2.12(b) hingegen macht eine atomare Beschreibung. Es existieren nur freie Ladungen. Die Polarisation des Dielektrikums erzeugt allerdings Ladungen an dessen Oberfläche, die einen Teil der Ladungen auf den Kondensatorplatten kompensieren [5].

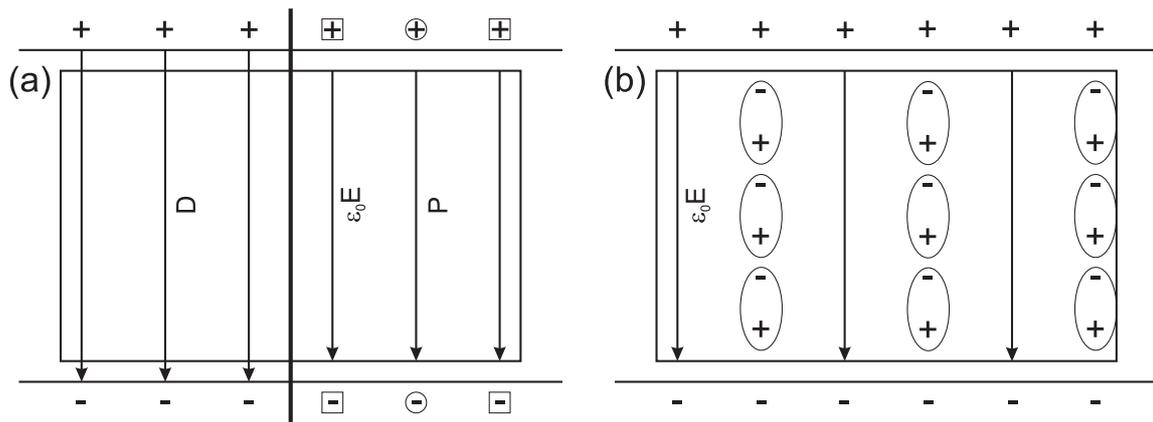


Abbildung 2.12: Hier sind die Betrachtungsmöglichkeiten des Dielektrikums skizziert. Bild (a) zeigt auf der linken Seite die echten Ladungen, die das  $\mathbf{D}$ -Feld erzeugen und auf der rechten Seite, dass sich die echten Ladungen aus gebundenen Ladungen, die für  $\mathbf{P}$  verantwortlich sind und aus den freien Ladungen, die  $\epsilon_0 \mathbf{E}$  erzeugen, zusammensetzen. Bild (b) zeigt die atomare Betrachtungsweise, in der nur freie Ladungen das elektrische Feld erzeugen. Durch die Polarisation des Dielektrikums entstehen an dessen Oberfläche Ladungen, die einen Teil der Ladungen auf den Kondensatorplatten kompensieren.

Die elektrischen Eigenschaften eines Materials werden gewöhnlich durch die dielektrische Konstante beschrieben, die für die meisten Materialien unabhängig ist von der Stärke des elektrischen Feldes, sich allerdings im elektrischen Wechselfeld mit der Frequenz und auch mit der Temperatur ändert [5]. Durch das von außen angelegte, elektrische Feld kommt es im Dielektrikum zu zwei Vorgängen der Polarisation: [8]

- Verschiebungs- oder Deformationspolarisation: Die Ladungsschwerpunkte liegen aufeinander und werden durch das elektrische Feld verschoben. Dies ist zum Beispiel bei Atomen der Fall, wenn der positive Atomkern und die negative Elektronenhülle gegeneinander verschoben werden (elektronische Polarisation), oder wenn ein Ionen-gitter verzerrt wird (ionische Polarisation). Eine solche Polarisation findet auf einer Zeitskala von ca.  $10^{-12}$  s statt.
- Orientierungspolarisation: beim Vorhandensein von permanenten Dipolen richten sich diese nach dem von außen angelegten Feld aus. Diese Ausrichtung benötigt wesentlich mehr Zeit als die induzierte Polarisation, nämlich  $10^{-10}$  bis  $10^9$  s.

Das bedeutet, beim Einschalten eines äußeren Feldes kommt es erst zur spontanen, induzierten Polarisation und erst nach und nach zur Orientierungspolarisation.

### 2.3.3 Zeitabhängige elektrische Felder

Von außen legt man jetzt ein sich zeitlich änderndes, elektrisches Feld an den Kondensator mit der Form

$$\mathbf{E}(t) = \mathbf{E} \cos \omega t \quad (2.37)$$

an, wobei  $E$  die Amplitude und  $\omega$  die Frequenz ist. Bei zu hohen Frequenzen können die Dipole des Dielektrikums der Feldbewegung nicht mehr folgen, und die Bewegung der Teilchen kann mit den quasi-statischen Gleichungen 2.34 und 2.35 nicht mehr ohne weiteres beschrieben werden [9]. Für lineare, isotrope Systeme kann die dielektrische Verschiebung  $\mathbf{D}$  aber ebenfalls zeitabhängig mit der Frequenz  $\omega$  des von außen angelegten Feldes und einer Phasenverschiebung  $\theta$  geschrieben werden.

$$\mathbf{D}(t) = \mathbf{D} \cos(\omega t - \theta) \quad (2.38)$$

Bei Änderung der Frequenz  $\omega$  ändert sich auch die Phasenverschiebung  $\theta$ . Ist  $\omega$  sehr klein, dann geht  $\theta$  gegen null und der quasistatische Fall ist erreicht. Gleichung 2.36 kann umgeschrieben werden in

$$\begin{aligned} \mathbf{D}(t) &= \mathbf{D} \cos(\theta) \cos(\omega t) + \mathbf{D} \sin(\theta) \sin(\omega t) \\ &= \epsilon' \omega \mathbf{E} \cos(\omega t) + \epsilon'' \omega \mathbf{E} \sin(\omega t) \end{aligned} \quad (2.39)$$

wobei ein Teil in Phase mit dem elektrischen Feld ist und ein Teil eine Phasenverschiebung von  $\pi/2$  besitzt. Für  $\omega = 0$  erhält man wieder Gleichung 2.35.  $\epsilon'(\omega)$  ist die frequenzabhängige Permittivität,  $\epsilon''(\omega)$  der dielektrische Verlust.

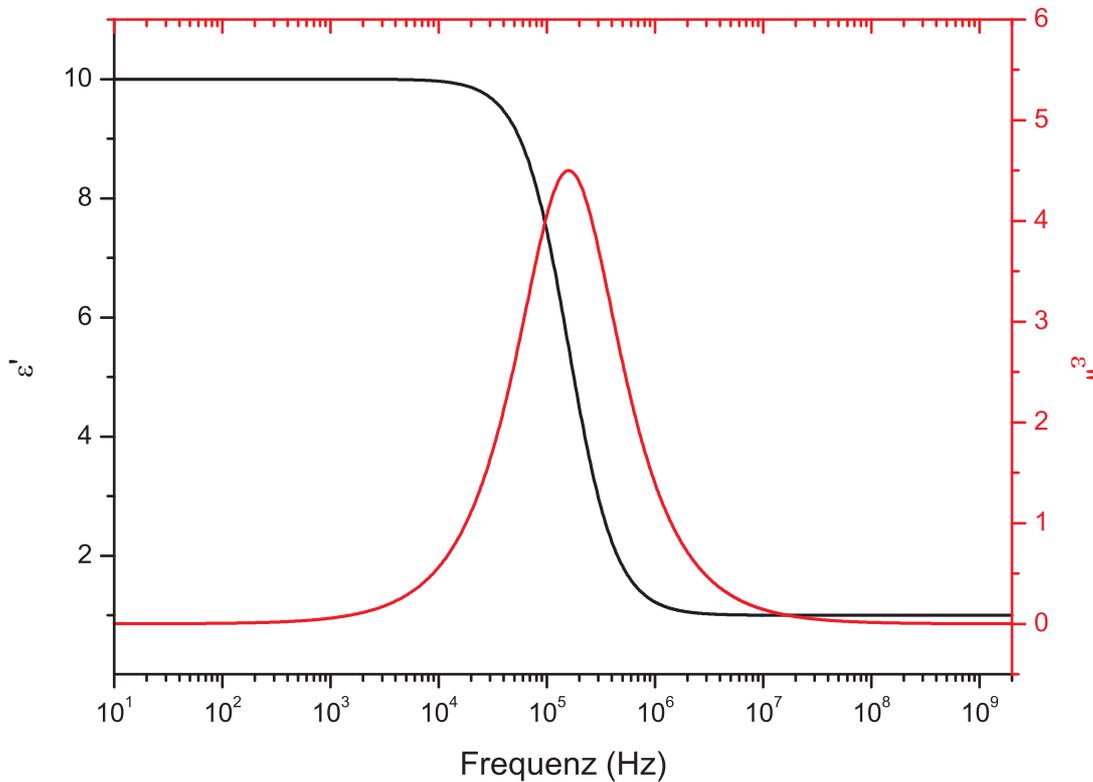


Abbildung 2.13: *Spektrum einer dielektrischen Messung. Aufgetragen sind in schwarz der Realteil  $\epsilon'$  und in rot der Imaginärteil  $\epsilon''$  der Permittivität.*

Abbildung 2.13 zeigt das dielektrische Spektrum eines polaren Materials. Für kleine Frequenzen entspricht  $\epsilon'$  der statischen Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon$  und  $\epsilon''$  ist null. Mit steigender Frequenz nimmt  $\epsilon'$  erst sehr langsam ab, bei einer bestimmten Frequenz bricht es dann aber stark ein.  $\epsilon''$  ist erst null, hat ein Maximum bei der Frequenz, bei der  $\epsilon'$  einbricht, und fällt anschließend wieder auf null ab. Schreibt man Gleichung 2.37 in einer etwas kompakteren Form als  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}e^{i\omega t}$ , dann erhält man schließlich als komplexe frequenzabhängige Permittivität: [8, 9, 10]

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (2.40)$$

Hierbei beschreibt  $\epsilon'$  die Polarisation der Materie und  $\epsilon''$  die Dissipation von Feldenergie. Bei Messungen wird aus Gleichung 2.40

$$\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\left(\epsilon''(\omega) + \frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}\right) \quad (2.41)$$

Die Dissipation der Feldenergie setzt sich jetzt zusammen aus Verlusten durch gebundene ( $\epsilon''$ ) und freie ( $\sigma$ ) Ladungsträger.

### 2.3.4 Resonanz und Relaxation

Wie bereits weiter oben erwähnt, ist bei Einschalten eines äußeren Feldes nur ein Teil der Materie vollständig polarisiert, die Orientierungspolarisation läuft langsam ab.  $\mathbf{P}_s$  sei die Polarisation im statischen Fall. Wenn sich das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  ändert, dann ändert sich auch  $\mathbf{P}$  und nähert sich langsam  $\mathbf{P}_s$  an. Diese Annäherung kann im einfachsten Fall mit folgender Differentialgleichung beschrieben werden:

$$\tau \frac{dP(t)}{dt} = P_s - P(t) \quad (2.42)$$

$\tau$  ist die Relaxationszeit, mit der die Gleichgewichtspolarisation erreicht wird. Gleichung 2.36 wird noch um einen Polarisationsteil (elektronische Polarisation) erweitert, der einen Beitrag zum gesamten Frequenzband liefert. Dieser Beitrag antwortet auf sich ändernde Felder in vernachlässigbaren Zeiten. Damit ergibt sich aus Gleichung 2.36:

$$\epsilon - 1 = \frac{(P_D - P_\infty)}{\epsilon_0 E} \quad (2.43)$$

$P_D$  ist die Polarisation allein durch statische dipolare Polarisation, während  $P_\infty$  die optische Polarisation darstellt.

$$\epsilon_\infty - 1 = \frac{P_\infty}{\epsilon_0 E} = n^2 - 1 \quad (2.44)$$

wobei  $n$  der Brechungsindex ist. Der optische Brechungsindex wird meist bei Frequenzen von  $10^{14}$  bis  $10^{15} \text{ s}^{-1}$  gemessen. Legt man jetzt ein Feld  $\mathbf{E}(t)$  an ein Dielektrikum an, dann antwortet  $\mathbf{P}_\infty(\mathbf{E})$  instantan, während  $\mathbf{P}_D$  der Gleichung

$$\tau \frac{dP_D}{dt} + P_D(t) = (\epsilon - \epsilon_\infty) \epsilon_0 E(t) \quad (2.45)$$

gehört. Mit  $\mathbf{E}(t) = \mathbf{E}e^{i\omega t}$  erhält man für  $\mathbf{P}_D$

$$P_D(t) = K e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \epsilon_0 E e^{i\omega t} \quad (2.46)$$

$K$  charakterisiert die Anfangspolarisation und kann bei Wechselfeldern in der Regel vernachlässigt werden. Abschließend erhält man

$$\epsilon(\omega) - \epsilon_\infty = \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.47)$$

und mit  $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$  die Debye Gleichungen: [8, 9, 10]

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.48)$$

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon - \epsilon_\infty) \frac{\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.49)$$

### 2.3.5 Mikroskopischer Ansatz

Nehmen wir an, eine Ladung  $e$  besitzt zwei Gleichgewichtszustände (siehe Abbildung 2.14 (a)).  $b$  ist der Abstand der Ladung  $e$  zu einer Ladung mit umgekehrtem Vorzeichen. Ohne elektrisches Feld haben beide Zustände die gleiche Energie  $V_1 = V_2$ . Die Ladung oszilliert mit einer Energie  $kT$ . Durch Fluktuationen kann sie genügend Energie erhalten, um den Potentialwall zu überspringen und in den anderen Gleichgewichtszustand zu gelangen. Daher ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladung  $e$  für beide Zustände gleich groß [5, 10].

Wird jetzt von außen ein elektrisches Feld der Stärke  $E$  angelegt, so wird ein Potential um  $\frac{ebE}{2}$  angehoben, während das zweite um den gleichen Betrag erniedrigt wird. Es gilt:

$$V_1 - V_2 = ebE \quad (2.50)$$

Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Ladung in Topf 1 ist größer als in Topf 2:

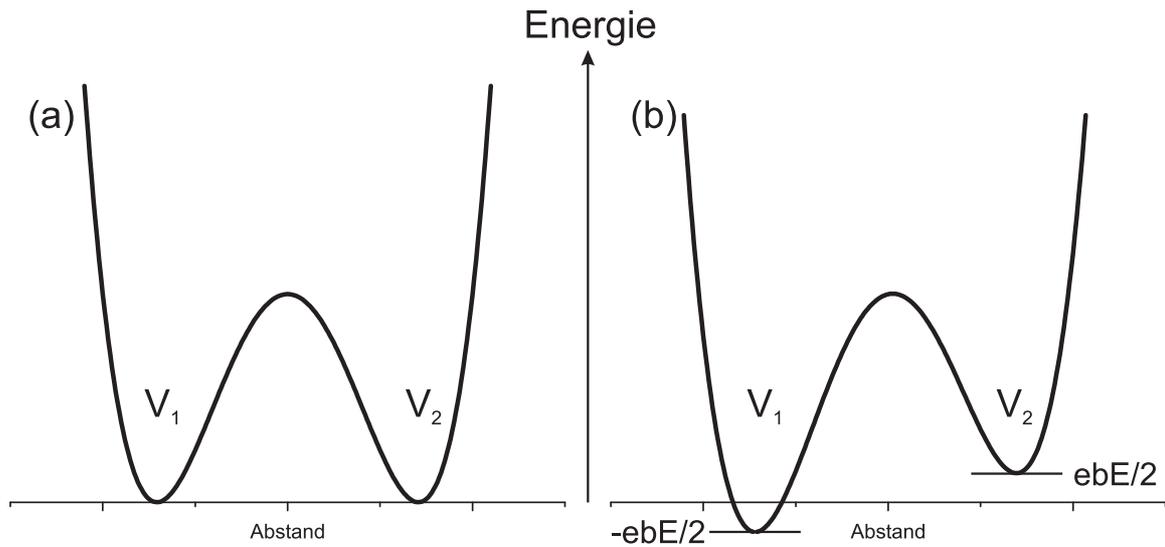


Abbildung 2.14: Gezeigt ist ein Potential mit zwei Gleichgewichtszuständen, die für zwei mögliche Ausrichtungen eines Dipols stehen. Ohne ein äußeres Feld sind beide Potentialtöpfe gleich tief und von einem Potentialwall getrennt (a). Legt man wie in (b) gezeigt ein äußeres Feld an, dann richtet sich der Dipol eher nach diesem Feld aus, wodurch einer der beiden Töpfe tiefer wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist in diesem Topf größer.

$$\begin{aligned}
 p_1 &= \frac{e^{-\frac{V_1}{kT}}}{e^{-\frac{V_1}{kT}} + e^{-\frac{V_2}{kT}}} \\
 p_2 &= \frac{e^{-\frac{V_2}{kT}}}{e^{-\frac{V_1}{kT}} + e^{-\frac{V_2}{kT}}}
 \end{aligned} \tag{2.51}$$

wobei  $T$  die absolute Temperatur und  $k = 1.3087 \cdot 10^{-23}$  J/K die Boltzmann-Konstante ist.

Stellen wir uns einen Dipol mit dem Dipolmoment  $\mu = \frac{1}{2}eb$  vor, dessen Mittelpunkt zwischen den zwei Potentialen liegt und der nur in zwei Zuständen vorliegen kann (Winkel zwischen Dipolmoment und elektrischem Feld ist zu vernachlässigen). Liegt, wie in Abbildung 2.14 gezeigt, das rechte Potential ( $V_2$ ) über dem linken ( $V_1$ ), dann gelten für die Sprünge von Topf 1 in Topf 2 pro Zeit [10]:

$$w_{12} = Ae^{-\frac{W-\mu E}{kT}} \tag{2.52}$$

wobei  $A$  ein Faktor ist, der mehr oder weniger von der Temperatur abhängt und  $W \gg kT$  die Aktivierungsenergie darstellt. Im Allgemeinen gilt:

$$\frac{\mu E}{kT} \ll 1 \tag{2.53}$$

und somit vereinfacht sich Gleichung 2.52 zu

$$w_{12} = w \left( 1 - \frac{\mu E}{kT} \right) \quad (2.54)$$

wobei  $w = Ae^{-\frac{W}{kT}}$  die Sprungfrequenz in Abwesenheit eines elektrischen Feldes ist. Für Sprünge in die andere Richtung gilt:

$$w_{21} = w \left( 1 + \frac{\mu E}{kT} \right) \quad (2.55)$$

Seien  $N_1$  und  $N_2$  die Anzahl der besetzten Zustände in Topf 1 beziehungsweise Topf 2. Damit ergibt sich für die Gesamtpolarisation:

$$P = (N_1 - N_2)\mu \quad (2.56)$$

Im Gleichgewicht ist die Anzahl der Sprünge von Topf 1 in Topf 2 gleich den Sprüngen von Topf 2 in Topf 1 so dass gelten muss  $N_1 w_{12} = N_2 w_{21}$ . Damit, mit Gleichung 2.56 und mit  $N_1 + N_2 = N$  erhält man für die Polarisation im Gleichgewicht mit angelegtem äußeren Feld:

$$P = N \frac{\mu^2 E}{kT} \quad (2.57)$$

Gleichung 2.57 ist eine Vereinfachung, die Wechselwirkung unter den Dipolen ausschließt und nicht berücksichtigt, dass die Dipole und das elektrische Feld einen Winkel  $\theta$  einschließen können [10].

### 2.3.6 Havriliak-Negami-Relaxation

Havriliak und Negami verallgemeinerten das Debye-Model aus Gleichung 2.47 [11, 12, 13].

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\epsilon - \epsilon_\infty}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (2.58)$$

Damit wird einer Verbreiterung und einer unsymmetrischen Form des Relaxationspeaks in  $\epsilon''(\omega)$  Rechnung getragen. Für  $\alpha = \beta = 1$  erhält man wieder die Debye-Relaxation. Eine Verbreiterung kann zum Beispiel von unterschiedlichen lokalen Strukturen herrühren, während die Asymmetrie zum Beispiel durch eine Verteilung von Relaxationszeiten aufgrund unterschiedlicher lokaler Strukturen oder durch hierarchische Relaxationsprozesse, die nicht von einander unabhängig sind, entsteht.

Bei Aufnahme eines dielektrischen Spektrums gibt der Computer direkt Real- und Imaginärteil der Permittivität in einer Datei aus. Daher muss Gleichung 2.58 auch in Real- und Imaginärteil getrennt werden. Für den Realteil erhält man [9]

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + (\epsilon - \epsilon_\infty) \frac{\cos(\beta\varphi)}{(1 + 2(2\pi\tau\omega)^\alpha \cos(\frac{\pi}{2}\alpha) + (2\pi\tau\omega)^{2\alpha})^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.59)$$

und für den Imaginärteil

$$\epsilon''(\omega) = (\epsilon - \epsilon_\infty) \frac{\sin(\beta\varphi)}{(1 + 2(2\pi\tau\omega)^\alpha \cos(\frac{\pi}{2}\alpha) + (2\pi\tau\omega)^{2\alpha})^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.60)$$

mit

$$\varphi = \arctan\left(\frac{(2\pi\tau\omega)^\alpha \sin(\frac{\pi}{2}\alpha)}{1 + (2\pi\tau\omega)^\alpha \cos(\frac{\pi}{2}\alpha)}\right) \quad (2.61)$$

Die Abbildungen 2.15 und 2.16 zeigen den Real- und Imaginärteil eines dielektrischen Spektrums mit den Permittivitäten  $\epsilon_s = 10$  und  $\epsilon_\infty = 1$ . Die Relaxationszeit beträgt  $10^{-6}$  s. In Abbildung 2.15 sind die Graphen für  $\alpha = 1, 0.8$  und  $0.6$  gezeigt, wobei  $\beta = 1$  bleibt, und in Abbildung 2.16 nimmt  $\beta$  die Werte  $1, 0.8$  und  $0.6$  an, während  $\alpha = 1$  konstant gehalten wird.

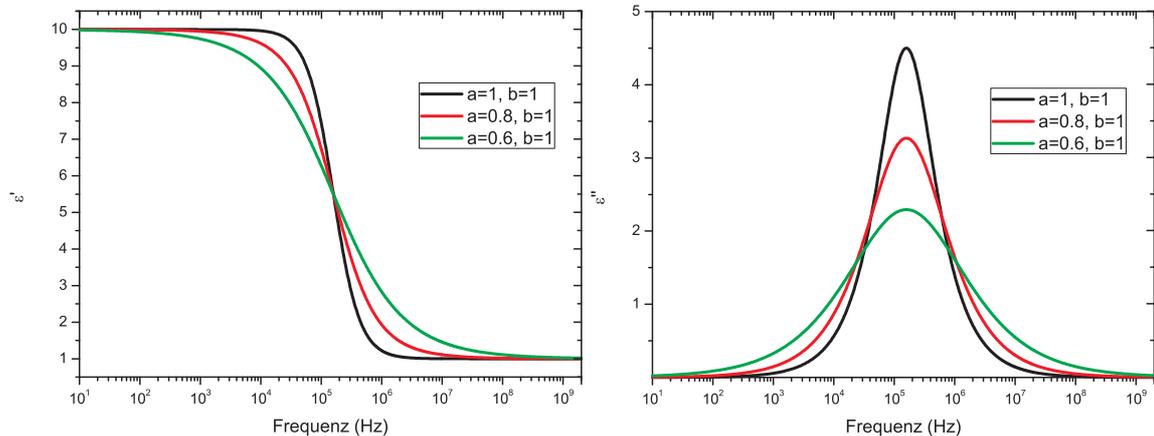


Abbildung 2.15: Änderung von Real- (links) und Imaginärteil (rechts) eines dielektrischen Spektrums durch Variation von  $\alpha$ .

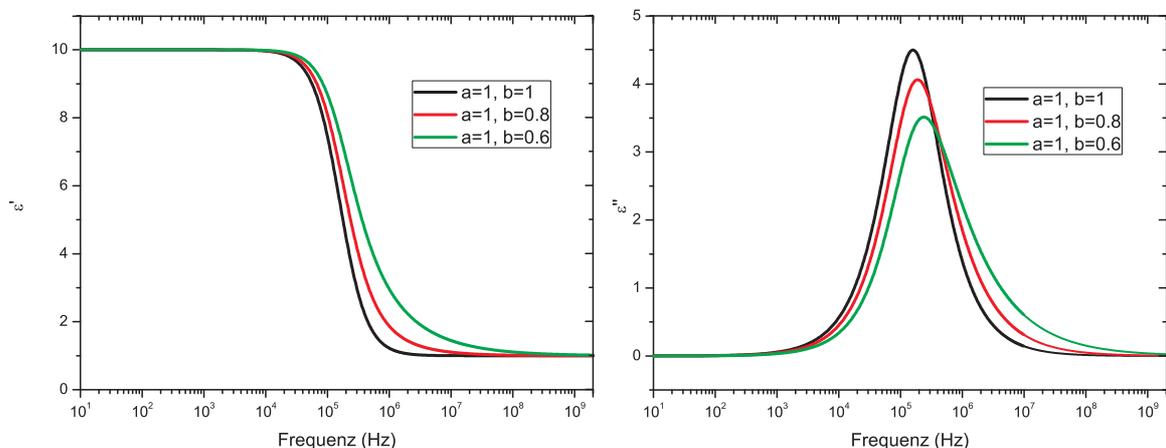


Abbildung 2.16: Änderung von Real- (links) und Imaginärteil (rechts) eines dielektrischen Spektrums durch Variation von  $\beta$ .

Hat man mit Hilfe der Gleichung 2.59 - 2.61 die Werte für  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\tau$  bestimmt, dann erhält man das Maximum der Relaxationsfrequenz  $\nu_{max}$  direkt mit Gleichung 2.62:

$$\nu_{max} = \frac{1}{2\pi\tau} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2+2\beta}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \sin\left(\frac{\pi\alpha\beta}{2+2\beta}\right)^{-\frac{1}{\alpha}} \quad (2.62)$$

### 2.3.7 Arrhenius-Funktion

Die meisten der hier gemessenen Alkohole zeigen ein ähnliches Verhalten. Im flüssigen Zustand folgt die Relaxationsfrequenz der Arrhenius-Funktion: [11, 13, 14]

$$\nu(T) = \nu_0 e^{\frac{-E_A}{kT}} \quad (2.63)$$

$E_A$  ist die Aktivierungsenergie, also die Energie, die der Dipol benötigt, den Potentialwall zu überwinden.  $\nu_0$  ist ein Maß für die Anzahl der Versuche, die der Dipol benötigt, um von einem Potentialtopf in den anderen zu gelangen. Beim Phasenübergang in die feste Phase frieren die meisten Dipole ein, und wenn der Festkörper nicht permanent polarisiert ist, tragen die Dipole nicht zur Permittivität bei [5].

### 2.3.8 Vogel-Fulcher-Tammann

Wie wir später sehen werden, zeigen nicht alle in dieser Arbeit gemessenen Alkohole einen Verlauf, der mit Hilfe der Arrhenius-Funktion beschrieben werden kann. Vielmehr gehorchen einige dieser Alkohole der für Glasbildner typischen Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) Beziehung [13, 15, 16, 17, 18]:

$$\nu(T) = \nu_0 e^{\left(\frac{-DT_0}{T-T_0}\right)} \quad (2.64)$$

wobei  $D$  und  $\nu_0$  Konstanten sind und  $T_0$  die VFT-Temperatur ist. Der dynamische Glasübergang ist definiert als die Temperatur, bei der die Relaxationszeit  $\tau = \frac{1}{2\pi\nu}$  gleich 100s ist. Mit dieser Konvention ist es möglich, direkt aus der VFT-Gleichung die Glas-temperatur  $T_g$  zu bestimmen, da gilt:

$$\nu(T_g) = \frac{1}{200\pi} \nu_0 e^{\left(\frac{-DT_0}{T_g-T_0}\right)} \quad (2.65)$$

und damit erhält man für  $\nu_0$ :

$$\nu_0 = 200\pi e^{\left(\frac{DT_0}{T_g-T_0}\right)} \quad (2.66)$$

### 2.3.9 Messaufbau

Mit der hier vorgestellten Anordnung der dielektrischen Transmissionsmessung, die von Herrn Prof. Dr. Rolf Pelster entworfen und patentiert wurde, ist es möglich, komplexe Im-

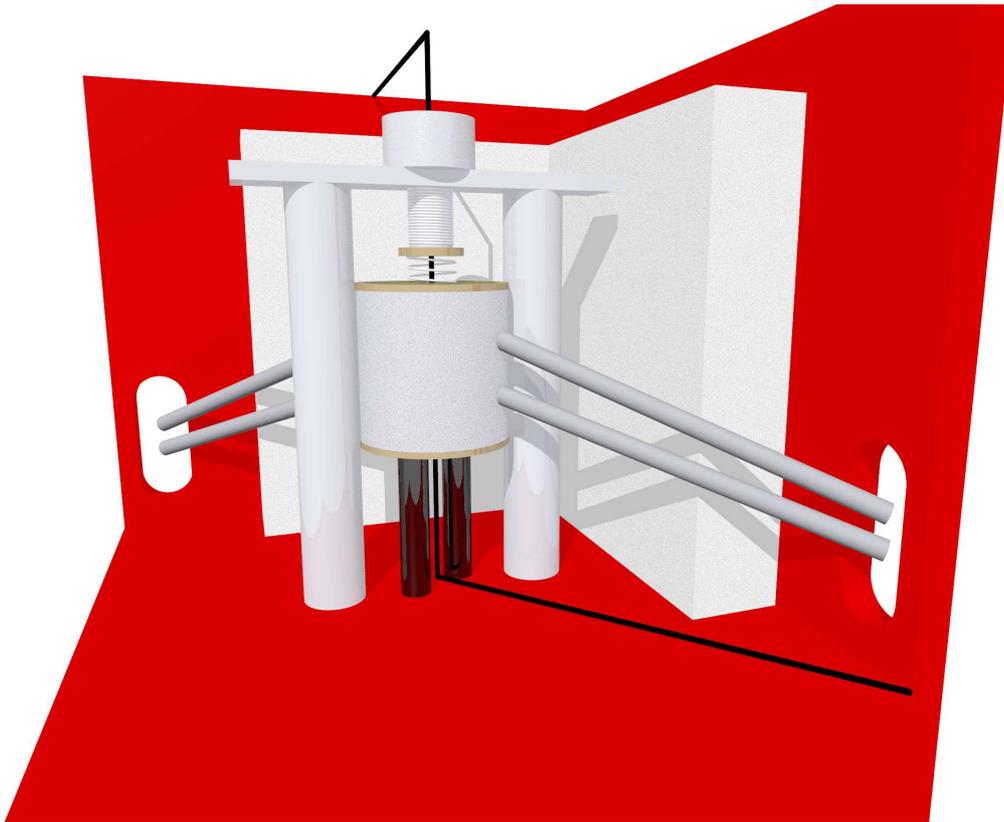


Abbildung 2.17: Schematische Darstellung des Messaufbaus der dielektrischen Spektroskopie. Gezeigt ist in der Mitte der temperierbare Schild, unter dem sich die Elektroden und die eigentliche Messzelle befinden (siehe Abbildung 2.19). Die Kühlung erfolgt durch flüssigen Stickstoff. Das gesamte System wird mit Styropor und Dämmmaterial nach außen abgeschirmt.

pedanzen im Bereich von einigen Hertz bis zu 2 GHz zu messen [19]. Die Abbildungen 2.17 und 2.18 zeigen die Messzelle und den schematischen Messaufbau.

Die Probe wird zwischen die runden Platten eines Kondensators gebracht, der sich im Transmissionspfad zwischen Quelle und Netzwerkanalysator befindet. Die gesamte Probenzelle ist dabei nach außen hin abgeschirmt, um Fehler in der Bestimmung der Permittivität der Probe zu verhindern. Eine Skizze der Probenzelle ist in Abbildung 2.19 gegeben.

Zur Kalibrierung werden zwei Standards benutzt, zum einen ein leitender Metallring, der einen Kurzschluss der Kondensatorplatten bewirkt, zum anderen ein isolierender Teflonring, womit die Leerkapazität der Anordnung bestimmt werden kann. Mit diesen Standards und der Tatsache, dass die Elektroden einen Radius von 6.5 mm besitzen, ist bei der gegebenen Anordnung die komplexe Permittivität bis zu einer Frequenzen von 2 GHz messbar [19].

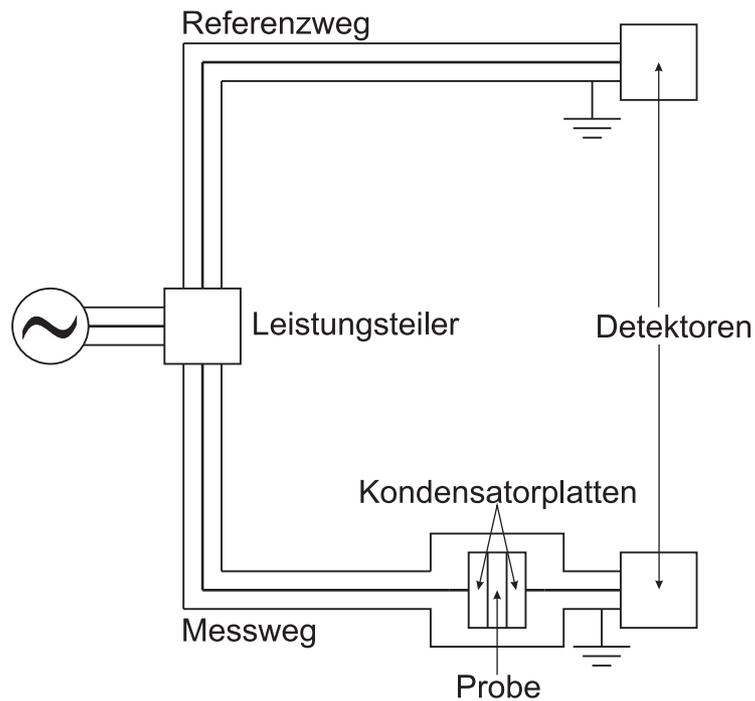


Abbildung 2.18: Skizze der Leiterwege bei der dielektrischen Spektroskopie. Das Signal des Frequenzgenerators wird am Leistungsteiler in einen Referenzarm und in den eigentlichen Messarm mit Probe geschickt. Aus den Spannungsverhältnissen erhält man den Transmissionskoeffizienten.

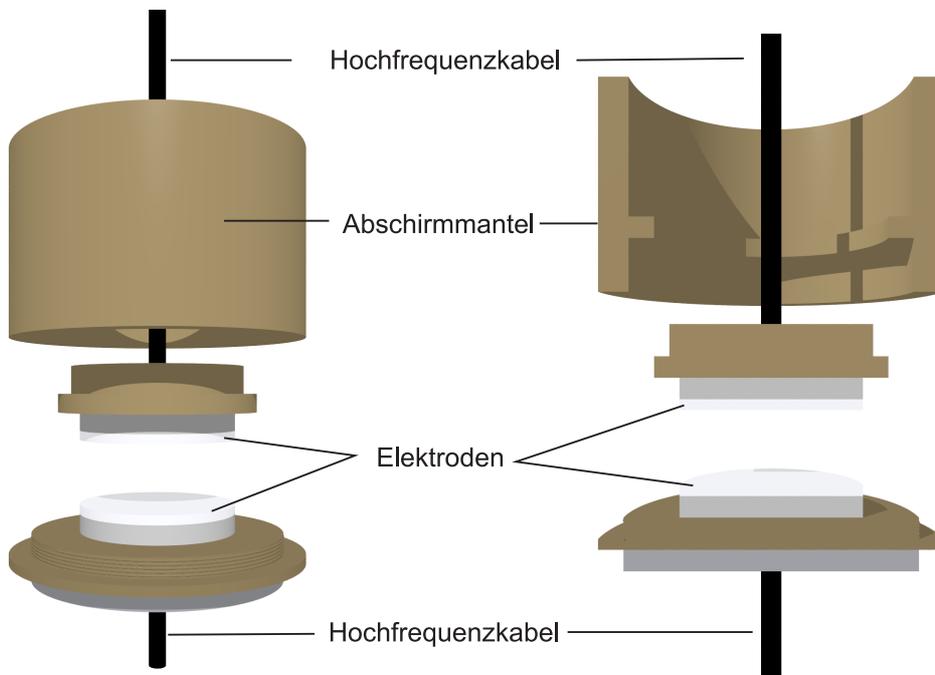


Abbildung 2.19: Die Messzelle besteht aus zwei Elektroden, die durch die Hochfrequenzkabel mit Quelle und Detektor verbunden sind. Um Streufelder zu vermeiden, ist die Probenkammer nach außen von einem Abschirmmantel umgeben. In diesem Mantel befindet sich ein Ring, mit dem die Elektroden aufeinander, beziehungsweise auf die Probe gedrückt werden können.

Bei temperaturabhängigen Messungen wird die Kalibrierung bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Um Proben temperaturabhängig messen zu können, befindet sich um den abgeschirmten Kondensator ein Kupferblock, der mit einer Stickstoffleitung und mit Heizdrähten versehen ist. Den Stickstofffluss und den durch die Heizdrähte fließenden Strom regelt ein Temperaturkontroller, der durch das computergesteuerte Messprogramm angesprochen wird. Die effektive Kühlrate liegt bei diesem Aufbau bei ungefähr 0.05 K/min.



# Kapitel 3

## Alkohole

### 3.1 Aufbau

n-Alkohole sind Kohlenwasserstoffketten mit der Strukturformel  $C_xH_{2x+1}OH$ , deren Zick-zack-Gerüst aus Methylenmolekülen ( $-CH_2-$ ) besteht und die jeweils eine endständige Methyl- ( $CH_3-$ ) und Hydroxylgruppe ( $-OH$ ) besitzen. Die OH-Gruppe am Ende führt dazu, dass das gesamte Molekül polar wird, wodurch Messungen mittels dielektrischer Spektroskopie möglich sind. Abbildung 3.1 zeigt einen Ausschnitt aus dem Zick-zack-Gerüst einer Alkoholkette mit der typischen C-C-Bindungslänge von 154.5 pm und einem Winkel zwischen zwei C-C-Bindungen von  $110.4^\circ$  [20]. Diese Werte sind auch vergleichbar mit denen für Alkanketten [21].

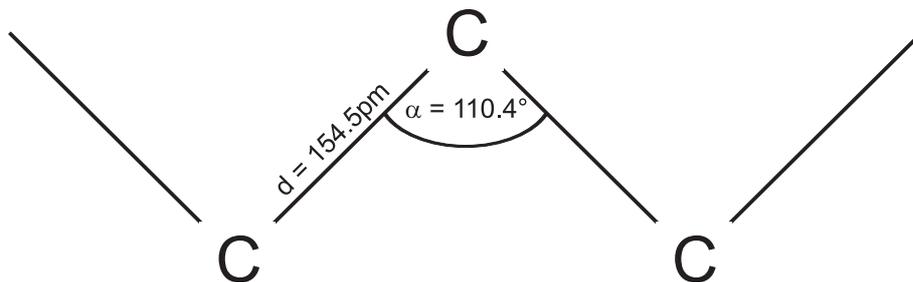


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der Seitenansicht eines Kettensegments. Eingetragen sind zusätzlich die typischen Größen einer C-C-Bindung.

Bindungswinkel und Bindungslängen einer  $CH_2$ -Gruppe sind schematisch in Abbildung 3.2 dargestellt. Der Winkel zwischen den beiden C-H-Bindungen beträgt  $109.47^\circ$  und die Bindungslänge  $109.3 \text{ pm}$  [21].

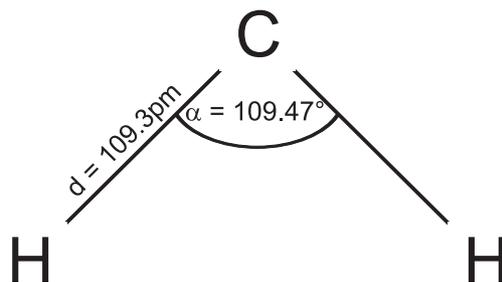


Abbildung 3.2: Skizze eines  $\text{CH}_2$ -Moleküls mit Bindungslängen und -winkeln.

Genau wie die Alkane liegen die Alkohole in ihrer kristallinen Form vollkommen gestreckt vor (all-trans) [22, 23, 24, 25]. In den höheren Temperaturphasen und mit zunehmender Kettenlänge häufen sich die Fehler im Aufbau der Kette, die sogenannten Konformationsfehler (siehe Abb. 3.3), allerdings deutlich. Diese treten sowohl innerhalb der Kette (kink), meist allerdings am Kettenende auf (end-gauche und double-gauche) [26].

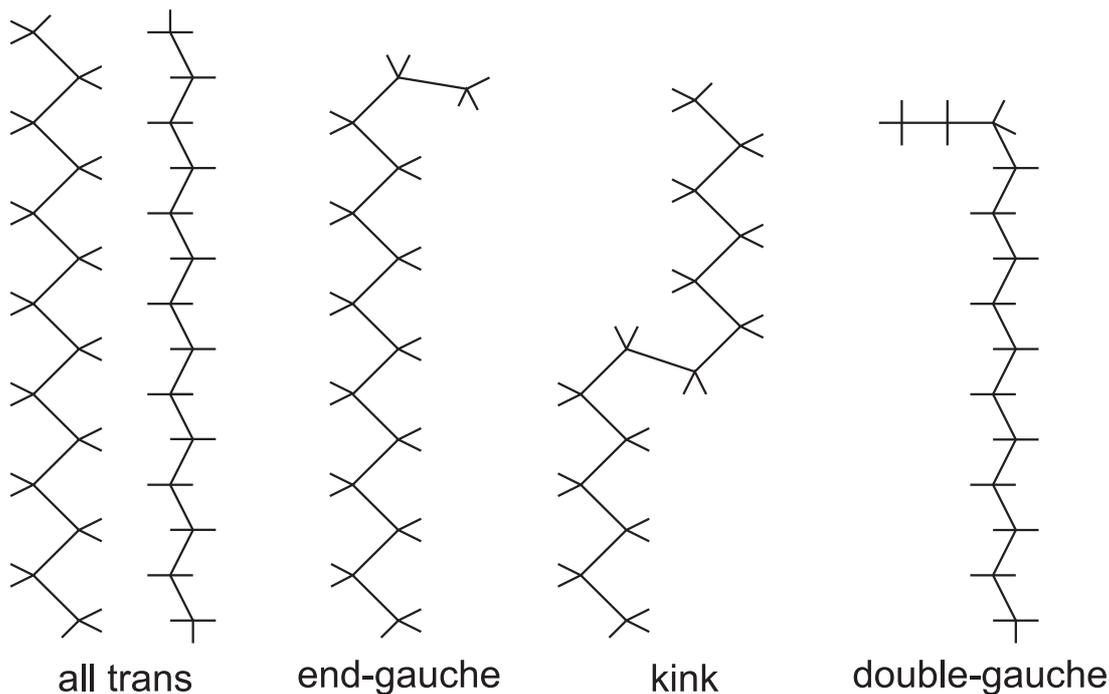


Abbildung 3.3: Darstellung der am häufigsten vorkommenden Konformationsfehler der Alkoholkette. Um die Art der Konformationsfehler besser erkennen zu können, ist die all-trans Kette in Seitenansicht (links) und in Aufsicht (rechts) gezeigt. Diese Fehler sind meist am Ende der Kette zu finden.

Die in dieser Arbeit untersuchten Alkohole sind:

Name	Strukturformel	Hersteller	Reinheit
1-Butanol	$C_4H_9OH$	Acros Organics	99%
1-Pentanol	$C_5H_{11}OH$	Fluka	99%
1-Hexanol	$C_6H_{13}OH$	Acros Organics	98%
1-Heptanol	$C_7H_{15}OH$	Alfa Aesar	99%
1-Nonanol	$C_9H_{19}OH$	Acros Organics	97%
1-Undekanol	$C_{11}H_{23}OH$	Aldrich	99%
1-Hexadekanol	$C_{16}H_{33}OH$	Alfa Aesar	98%

Tabelle 3.1: *Herstellerangaben der in dieser Arbeit benutzten Alkohole mit Strukturformel und Reinheit. Wie sich bei den Messungen herausgestellt hat, hat die geringere Reinheit von Hexanol, Nonanol und Hexadekanol keinen Einfluss auf das thermodynamische und strukturelle Verhalten (z.B. im Vergleich mit Undekanol).*

## 3.2 Struktur

Alkohole ähneln nicht nur in ihrem Aufbau den Alkanen, sondern auch in ihrer strukturellen Orientierung. Ebenso wie Alkane, durchlaufen die Alkohole, abhängig von ihrer Kettenlänge, zwischen der flüssigen, ungeordneten Hochtemperaturphase und der kristallinen Tieftemperaturphase, bei der die Ketten in einem verzerrten hexagonalen Gitter mit alternierender Ausrichtung (siehe Abbildung 3.4, wobei a und b, die Gitterparameter sind) angeordnet sind, weitere feste Phasen, die sogenannten Rotatorphasen [27]. Diese Phasen sind dadurch gekennzeichnet, dass sich die Alkoholketten auf definierten Gitterplätzen befinden und ein hexagonales bzw. verzerrtes hexagonales Gitter bilden. Im Gegensatz zur kristallinen Phase sind die Molekülketten auf ihren Gitterplätzen jedoch nicht fest verankert, sondern können um ihre lange Kettenachse rotieren. Insgesamt werden fünf Rotatorphasen  $R_I$  bis  $R_V$  unterschieden. Diese variieren zum Beispiel in ihrer Symmetrie, der Verkippung der Ketten von der Flächennormalen um einen bestimmten Winkel oder der Stapelfolge. Die Temperaturfolge ist flüssig  $\rightarrow R_{IV} \rightarrow R_{III} \rightarrow R_{II} \rightarrow R_I \rightarrow R_V$ . Welche und wie viele Phasen auftreten, ist aber immer von der Kettenlänge abhängig. [27]

Wir wollen auf die Rotatorphase  $R_{II}$  genauer eingehen, da sie die einzige ist, die in dieser Arbeit beobachtet wurde. Die  $R_{IV}$  und  $R_V$ -Phase findet man zum Beispiel bei den ungeradzahligen Alkoholen  $C_{15}H_{31}OH$  bis  $C_{23}H_{47}OH$  [27]. Für die Alkane  $C_{20}H_{42}$  bis  $C_{33}H_{68}$  findet man dagegen alle fünf Rotatorphasen [28]. Die  $R_{II}$ -Phase ist die Rotatorphase der höchsten Symmetrie. In dieser Phase stehen die Moleküle parallel zur Flächennormalen (siehe Abbildung 3.5 (a)). Innerhalb der Schicht bilden die Moleküle eine hexagonale Zelle mit dem Verhältnis der orthorhombischen Gitterparameter a und b  $a/b = \sqrt{3}$  [20, 27]. Alle Moleküle sitzen fest auf ihrem Gitterplatz, können aber um ihre lange Achse um

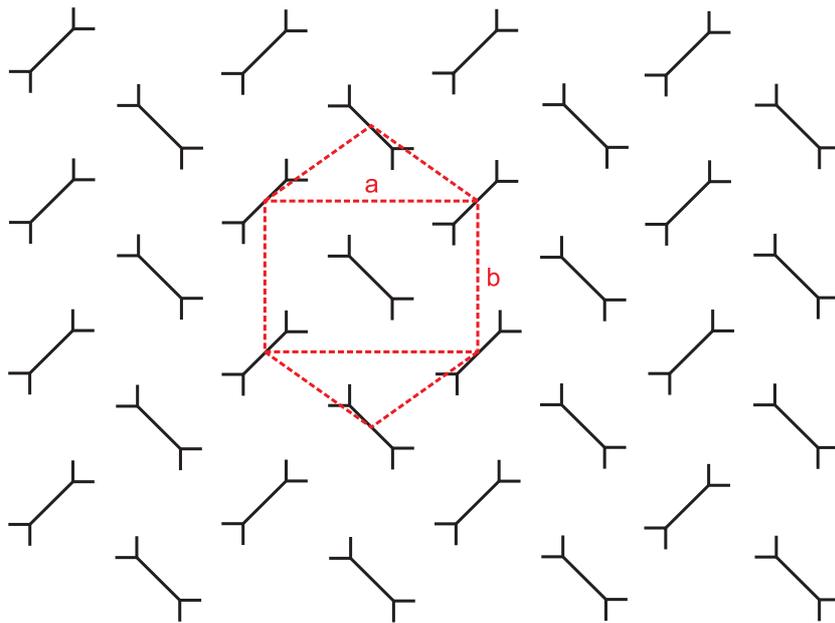


Abbildung 3.4: Gezeigt ist die Fischgrätenstruktur (herringbone-Struktur) der kristallinen Phase. Die Alkoholketten, deren lange Molekülachsen aus der Bildebene hinauszeigen, sind alternierend nach links oder rechts verdreht (vgl. Abbildung 3.6).

sechs gleichwertige Positionen rotieren [29] (vergleiche Abbildung 3.5 (b)). Die primitive Einheitszelle besteht aus einem einzigen Molekül.

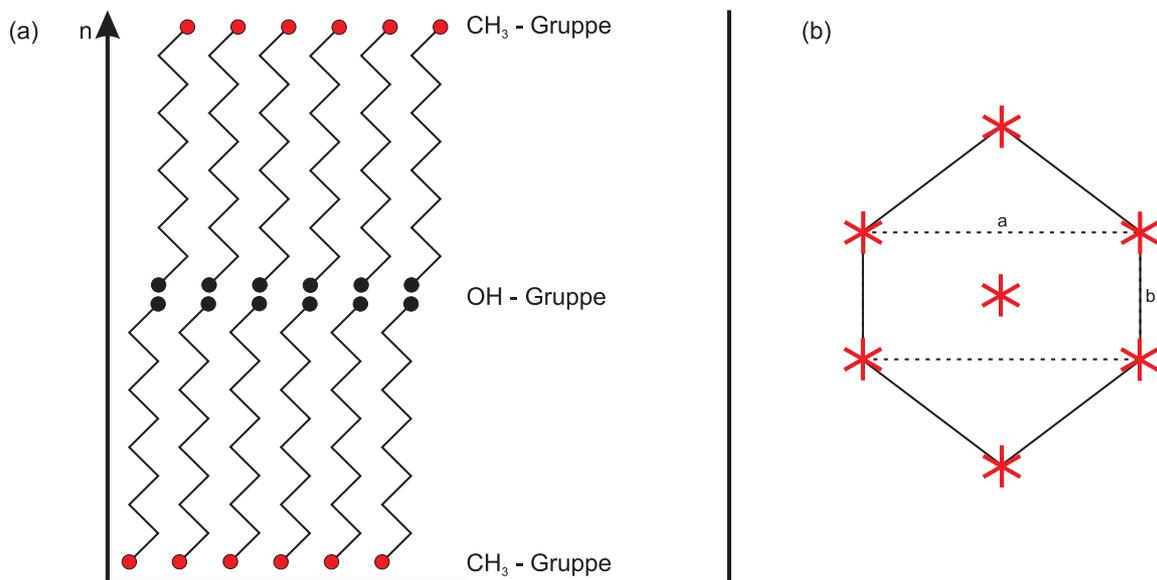


Abbildung 3.5: (a) in der  $R_{II}$ -Phase stehen die Moleküle parallel zur Flächennormalen und bilden dabei Doppellagen aus. (b) Innerhalb der Schicht ordnen sich die Ketten in einer hexagonalen Symmetrie an (Kettenachse zeigt aus der Bildebene hinaus). Das Verhältnis der orthorhombischen Gitterparameter beträgt  $a/b = \sqrt{3}$ .

Kühlt man die Temperatur weiter ab, so gelangt man in die kristalline Phase C. Je

nach Kettenlänge kann man hier unterschiedliche Strukturen beobachten. Wir unterscheiden zwischen der orthorhombischen  $\beta$ -Form, die häufiger bei ungeradzahligen Alkoholen vorkommt, und der monoklinen  $\gamma$ -Form, die verstärkt bei geradzahligen Alkoholen auftritt. Die orthorhombische Form unterscheidet sich - abgesehen von den eingefrorenen Rotationsfreiheitsgraden - nicht stark von der Form der  $R_{II}$ -Phase. Lediglich das hexagonale Gitter wird verzerrt, so dass das Verhältnis  $a/b$  kleiner  $\sqrt{3}$  wird (siehe Abbildung 3.6 (a) und (b)).

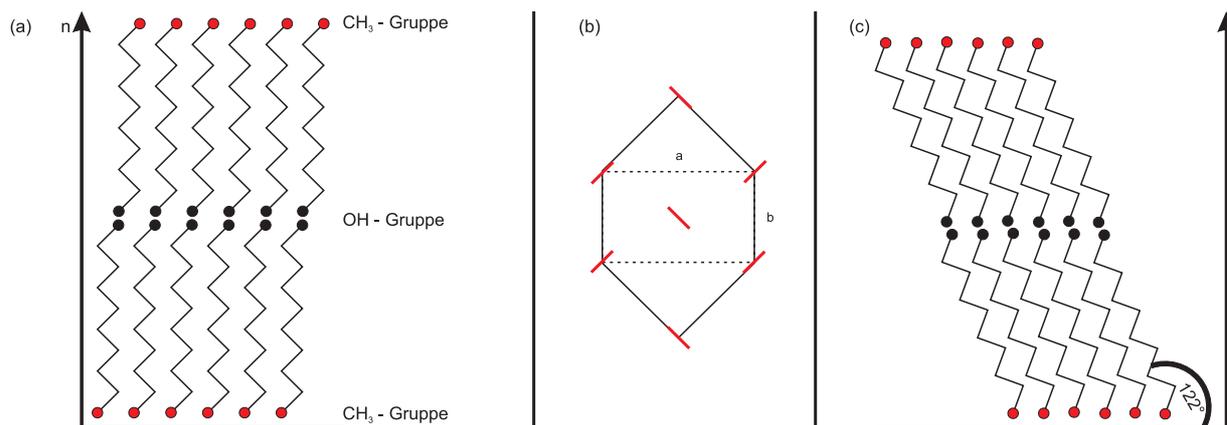


Abbildung 3.6: Kristalline  $\beta$ -Phase (a) und  $\gamma$ -Phase (c). Wie die  $R_{II}$ -Phase in Abbildung 3.5 liegen die Molekülachsen bei der  $\beta$ -Phase parallel zur Flächennormalen, während sie bei der  $\gamma$ -Phase um einen Winkel von  $122^\circ$  gekippt sind. Beiden Formen liegt eine quasi-hexagonale 2D-Struktur zugrunde [29]

Wie Abbildung 3.6 weiter zeigt, hat die monokline  $\gamma$ -Form das gleiche quasi-hexagonale Gitter wie die orthorhombische Form, allerdings sind die Molekülachsen zur Fläche um ca.  $120^\circ$  gekippt. Wie wir später sehen werden, kommt es neben dem Kippen auch zu Änderungen in der Konformation der Alkoholketten, vor allem im Bereich der OH-Gruppen. In der  $\gamma$ -Form bilden die C-O-Bindungen zu gleichen Teilen trans- und gauche-Bindungen aus, auf deren Darstellung in Abbildung 3.6 (c) der Einfachheit halber verzichtet worden ist. Das bedeutet, dass die eine Hälfte gestreckt, die andere abgewinkelt ist, während bei der  $\beta$ -Form alle Bindungen als trans-Bindungen vorliegen. Ob der Alkohol eine kristalline  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Form oder sogar eine polykristalline Mischform annimmt, hängt oft auch mit den Präparationsbedingungen zusammen [30]. Auch sind von Hexadecanol zwei unterschiedliche Kristallstrukturen, die orthorhombische  $\beta$ - und die monokline  $\gamma$ -Form, bekannt [20, 31, 32].

### 3.3 Infraroteigenschaften

Wie bereits oben erwähnt, unterscheiden sich Alkane und Alkohole in ihrem Aufbau nur durch die endständige OH-Gruppe. Das Grundgerüst ist das gleiche. Daher ist zu erwarten,

dass die Schwingungen, die das Grundgerüst betreffen, in beiden Gruppen annähernd identisch sind. Diese Schwingungen wurden bereits früher untersucht und sind mithilfe einer unendlich langen Polyethylen-Kette auch hinreichend genau berechnet [21, 33, 34, 35, 36].

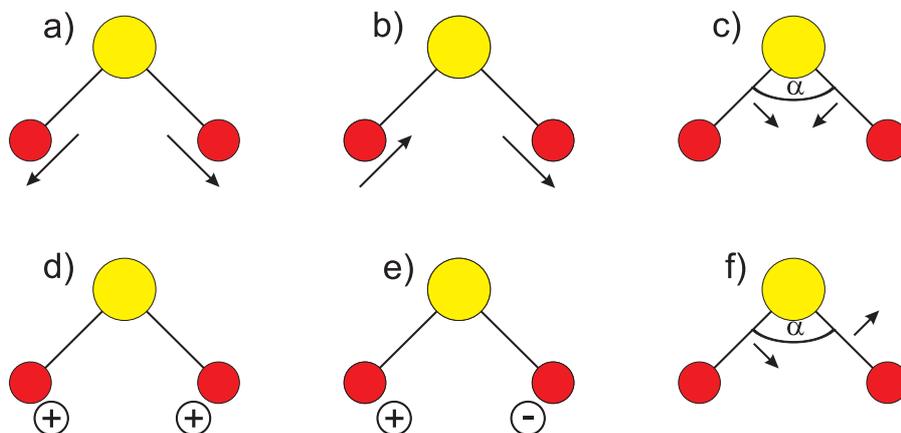


Abbildung 3.7: Infrarotaktive Schwingungen der Methylengruppen: (a) symmetrische Streckschwingung, (b) asymmetrische Streckschwingung, (c) Scherschwingung, (d) Waggingschwingung, (e) Twistingschwingung und (f) Rockingschwingung

Abbildung 3.7 zeigt schematisch die wichtigsten Deformations- und Valenzschwingungen der Methylenmoleküle. Es sind die (a) symmetrische und (b) asymmetrische Streckschwingung ( $\approx 3000\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$ ), die (c) Scherschwingung ( $\approx 1470\text{ cm}^{-1}$ ), die (d) Waggingschwingung, die (e) Twistingschwingung und die (f) Rockingschwingung [37]. Twisting- und Rockingschwingung treten nur gekoppelt auf und sind in zwei Banden zwischen  $1050\text{ und }720\text{ cm}^{-1}$  und  $1300\text{-}1170\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die CH<sub>2</sub>-Waggingschwingung ist im Frequenzbereich von  $1415\text{-}1175\text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Intensitäten der Waggingmode sind wesentlich schwächer als die der Twisting-/Rockingmode, und da beide im gleichen Frequenzbereich zu finden sind, sind die Waggingpeaks nicht immer eindeutig zu erkennen. [34].

Die wichtigste Schwingung der CH<sub>3</sub>-Gruppe ist die Streckschwingung, bei der entweder alle Bindungen in eine Richtung schwingen (symmetrische) oder zwei in die eine Richtung und die dritte in die entgegengesetzte Richtung (asymmetrisch). Eindeutig zu erkennen ist auch die Waggingschwingung der CH<sub>3</sub> Gruppe. Diese Schwingung ist besonders gut geeignet, Konformationsfehler am Ende der Kette aufzuzeigen [22, 23, 24, 25]. Im Vergleich zu den Alkanen kommen bei den Alkoholen aber auch Schwingungen aufgrund der endständigen OH-Gruppe vor. Am deutlichsten ist dabei die OH-Streckschwingung im Bereich von  $3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen. Würden die Alkoholketten nichts voneinander merken, so würde man nur einen scharfen Peak nahe  $3640\text{ cm}^{-1}$  erwarten [4, 30, 31], da diese als freie Oszillatoren nur mit einer gewissen Frequenz schwingen würden. Die OH-Gruppen liegen allerdings in gebundener Form vor, bilden also ein Netzwerk aus Wasserstoffbrückenbin-

dungen, und wechselwirken damit miteinander, was zu einer Verbreiterung des Peaks und zu einer Verschiebung zu  $3300\text{ cm}^{-1}$  führt (siehe Abbildung 3.8). Ein weiterer Frequenzbereich, der durch die OH-Gruppe hervorgerufen wird, liegt bei  $1075\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$  [4, 31]. Dieser Bereich entsteht durch die asymmetrische C-C-O-Streckschwingung. Als letzte Schwingung sei die OH-Deformationsschwingung erwähnt, die dadurch entsteht, dass der Wasserstoff der OH-Gruppe und die Wasserstoffatome am Kohlenstoff der C-O-Bindung mehr oder weniger in die gleiche oder die entgegengesetzte Richtung schwingen. Dadurch entstehen Banden bei  $1420\text{ cm}^{-1}$  (OH-Deformation) und  $1330\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{CH}_2$  Wagging) [4, 30]. Als Übersicht ist in Abbildung 3.8 ein Infrarotspektrum von bulk-Hexadekanol bei  $300\text{ K}$  gezeigt. In dieses Spektrum eingetragen sind die schematischen Molekülschwingungen und Wellenzahlen, bei denen sie zu finden sind.

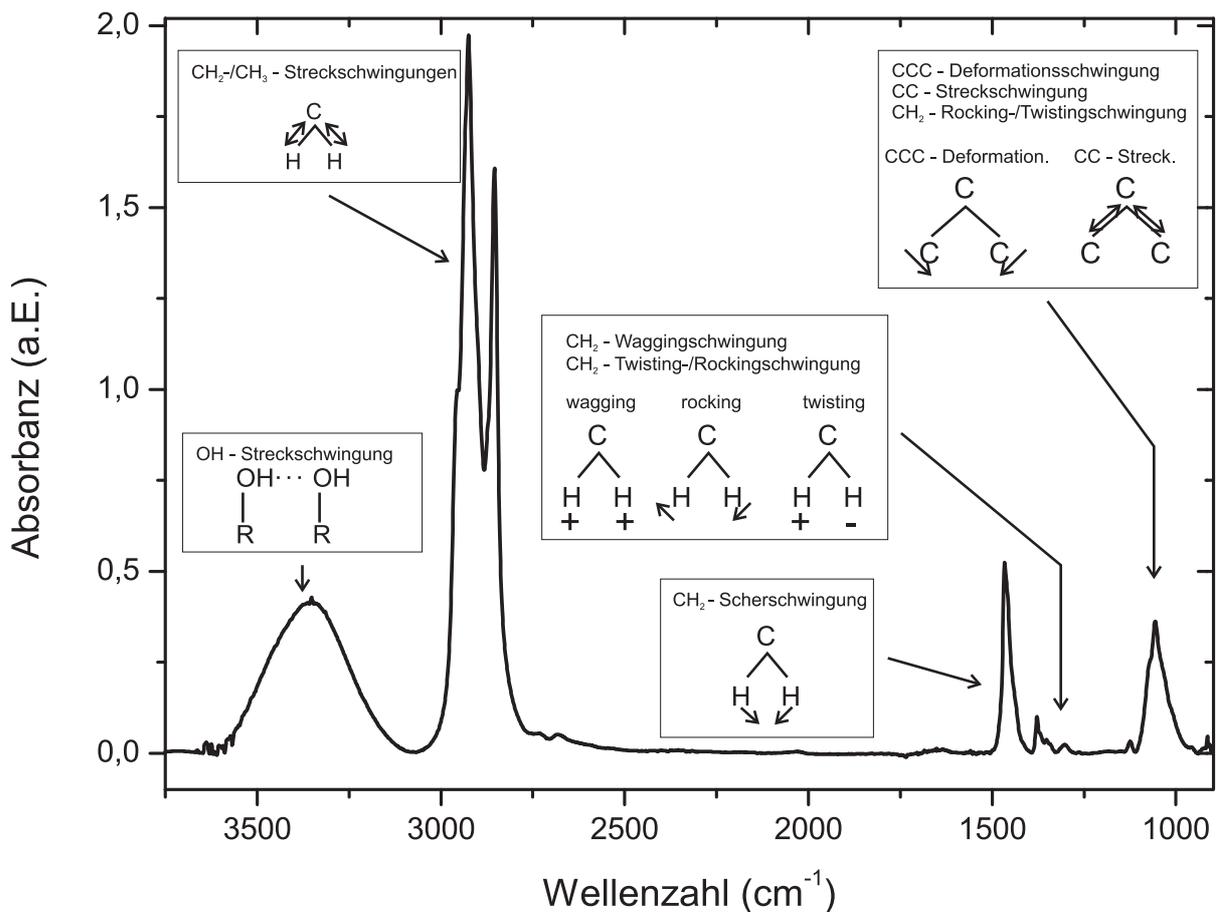


Abbildung 3.8: Infrarotspektrum von bulk-Hexadekanol bei  $300\text{ K}$  mit den Molekülschwingungen und den Frequenzbereichen, in denen sie vorkommen. Dabei geben die Pfeile die Schwingungsrichtung an, bez. steht ein Plus für eine Schwingung aus der Bildebene und ein Minus für eine Schwingung in die Bildebene.

### 3.4 Dielektrische Eigenschaften

Flüssigkeiten lassen sich in eine polare und eine nicht-polare Gruppe unterteilen. Bei den nicht-polaren Flüssigkeiten erfolgt die Anziehung zwischen den Atomen oder Molekülen über van-der-Waals-Kräfte, während die Wechselwirkung bei polaren Flüssigkeiten von elektrostatischen Momenten bestimmt wird. Bei nicht-polaren Molekülen, zum Beispiel bei Alkanen, ist daher im dielektrischen Spektrum nur ein kleiner dielektrischer Verlust zu finden und zwar bei Frequenzen um die 100 GHz. Diese Relaxation wird temporären, durch Stöße induzierten Dipolmomenten zugeschrieben. Daher liegt die Relaxationszeit in der Größenordnung der Lebenszeit eines elektrischen Moments ( $\approx 2$  ps bei  $20^\circ\text{C}$ ) [38].

Aufgrund des permanenten Dipolmoments der OH-Gruppe wächst die Relaxationsstärke bei Alkoholen um einen Faktor von ungefähr  $10^3$ . Gleichzeitig verschiebt sich die Relaxation um  $\approx 10^3$  Hz zu kleineren Frequenzen. Dies hängt mit der Ausbildung von Wasserstoffbindungen benachbarter Moleküle zusammen. Die Relaxationszeit charakterisiert damit die Lebenszeit einer Wasserstoffbindung, oder vielmehr die Zeit, die benötigt wird, um eine Änderung im Wasserstoffnetzwerk hervorzurufen [38].

Bei Alkoholen sind drei Relaxationen zu finden. Der langsamste Prozess entsteht durch das Aufbrechen der Wasserstoffbrückenbindungen der polaren OH-Gruppen und deren Reorientierung im Feld. Bei Raumtemperatur ist dieser Prozess bei ungefähr  $10^7$  Hz zu finden. Das ist auch der Prozess, der in Kapitel 6 untersucht wird. Die Zeit, die dieser Prozess benötigt, wird mit länger werdender Kettenlänge größer. Das einfachste Modell, das den mittleren Prozess bei ca.  $10^{10}$  Hz erklärt, ist die Rotation kompletter Moleküle. Den dritten Prozess findet man bei ca.  $10^{11}$  Hz. Dieser repräsentiert die Reorientierung einer polaren Gruppe, in unserem Fall also die Reorientierung einer  $-\text{CH}_2\text{OH}-$  oder einer  $-\text{OH}-$ Gruppe [39, 40, 41].

# Kapitel 4

## Präparation von nicht oxidiertem und oxidiertem porösem Silizium

### 4.1 Poröses, nicht oxidiertes Silizium

#### 4.1.1 Ätzprozess

Die porösen Silizium-Proben werden durch elektrochemisches Ätzen von p-dotierten bulk-Silizium-Wafern (Hersteller: Si-Mat, Landsberg, spez. Leitfähigkeit:  $\rho = 0.01-0.025 \Omega\text{cm}$ ) hergestellt. Hierfür wird ein bulk-Silizium-Wafer in die Ätzzelle (siehe Abbildung 4.1) eingebaut.

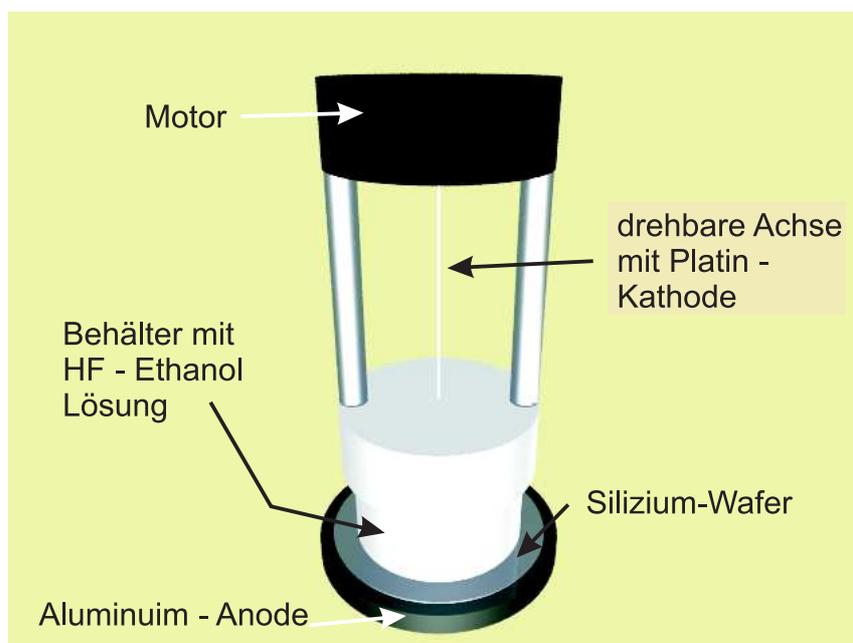


Abbildung 4.1: Skizze der verwendeten Ätzzelle. Der Wafer befindet sich zwischen der Aluminiumanode und der Flußsäure-Ethanol-Wasser-Lösung, in die auch der Platinrührer, der als Kathode dient, eingetaucht ist.

Der Ätzprozess wird nach einer Standard-Prozedur von Lehmann und Gösele durchgeführt [42, 43, 44, 45]. Die Aluminiumplatte an der Unterseite dient als Anode, der drehbare Platinrührer als Kathode. Dazwischen befindet sich eine Ethanol-Flusssäure-Wasser-Lösung im Verhältnis 6:2:2. Der Platinrührer ist mit Löchern versehen, die verhindern sollen, dass sich Bläschen an der Waferoberfläche bilden, die zur Störung des Ätzvorgangs beitragen würden. Der Durchmesser des Loches in der Teflonwanne ist in unserer Anordnung so gewählt, dass wir Proben mit einem Durchmesser von 11 mm herstellen können. Die angelegte Stromdichte wird auf ungefähr  $16.5 \frac{\text{mA}}{\text{cm}^2}$  eingestellt, wodurch die Dicke der porösen Schicht um ungefähr  $1 \mu\text{m}$  pro Minute zunimmt (vgl. Abbildung 4.2). Um die poröse Schicht abzulösen, wird die Stromstärke auf den 10 bis 15 fachen Wert erhöht und solange gewartet, bis die Spannung einbricht. Die Präparation findet bei Raumtemperatur statt.

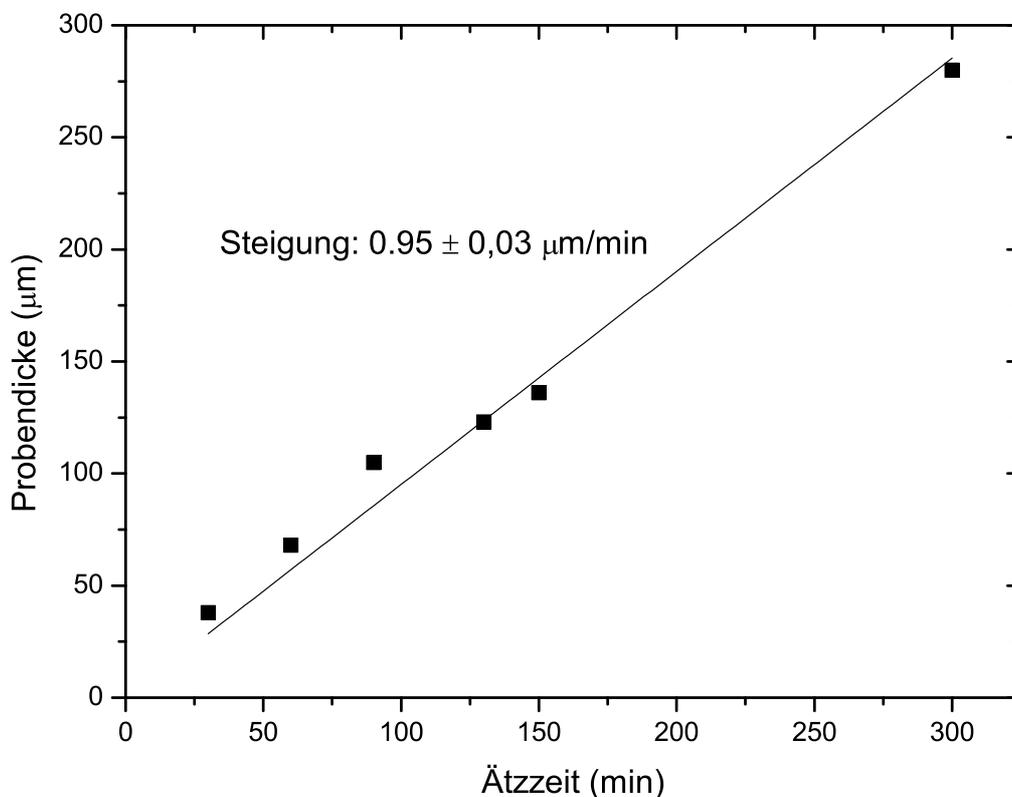


Abbildung 4.2: Abhängigkeit der Probendicke von nicht oxidiertem porösem Silizium von der Ätzzeit.

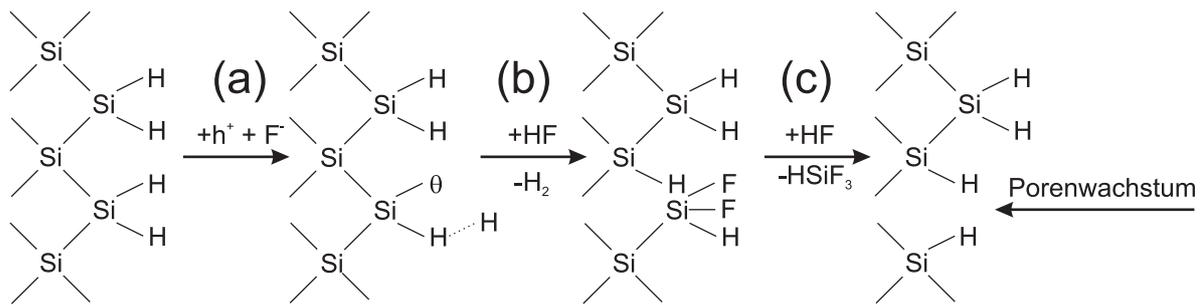


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Porenwachstums. In einem ersten Schritt (a) wandert ein Loch von der Anode an die Oberfläche, was zum Aufbrechen einer  $Si-H$ -Bindung führt. Diesen freien Platz kann dann ein Fluoridion besetzen (b), was zur Polarisation der Oberfläche und zum weiteren Angriff durch Fluoridionen führt, bis schließlich ein Siliziumatom aus dem Gerüst entfernt werden kann (c).

Die Siliziumatome an der Oberfläche des unbehandelten Wafers sind wasserstoffgesättigt, wodurch sie resistent gegen Angriffe von Fluoridionen sind. Dies lässt sich mit der Tatsache erklären, dass die Elektronegativität der Wasserstoff- und Siliziumatome vergleichbar ist und damit die induzierte Polarisation gering. Durch die angelegte Spannung können jedoch Löcher an die Oberfläche gelangen und die  $Si-H$ -Bindung durch Fluoridionen angegriffen und aufgebrochen werden (Abb. 4.3(a)). Im nächsten Schritt bildet sich eine  $Si-F$ -Bindung aus, was zur Polarisation der Oberfläche führt und weitere Angriffe von Fluoridionen ermöglicht (Abb. 4.3(b)). Hierdurch kommt es letztlich zum Ablösen des Siliziumatoms, zum Entstehen eines Loches in der Oberfläche (Abb. 4.3(c)) und zu einer Änderung des elektrischen Feldes an dieser Stelle, so dass hier das Auftreten von Löchern bevorzugt ist und in einem Porenwachstum resultiert [42, 44].

### 4.1.2 Probencharakterisierung

Wie bereits weiter oben erwähnt, nimmt die Probendicke mit der Ätzzeit zu. Dies wurde untersucht, indem poröse Siliziumschichten nach 30, 60, 90, 120, 150 und 300 Minuten abgelöst und deren Dicke bestimmt wurde. Trägt man beide Parameter gegeneinander auf (siehe Abbildung 4.2), so erkennt man einen linearen Zusammenhang. Um zu untersuchen, ob die Ätzzeit auch einen Einfluss auf den Porenradius und die Porosität hat, wurden zu jeder Probendicke Isothermen aufgenommen und transelektronenmikroskopische-(TEM)-Aufnahmen von drei unterschiedlich dicken Proben gemacht. Abbildung 4.4 zeigt die TEM-Aufnahmen einer 68, einer 123 und einer 240  $\mu m$  dicken Probe (die Kantenlänge jedes Bildes beträgt ca. 60 nm).

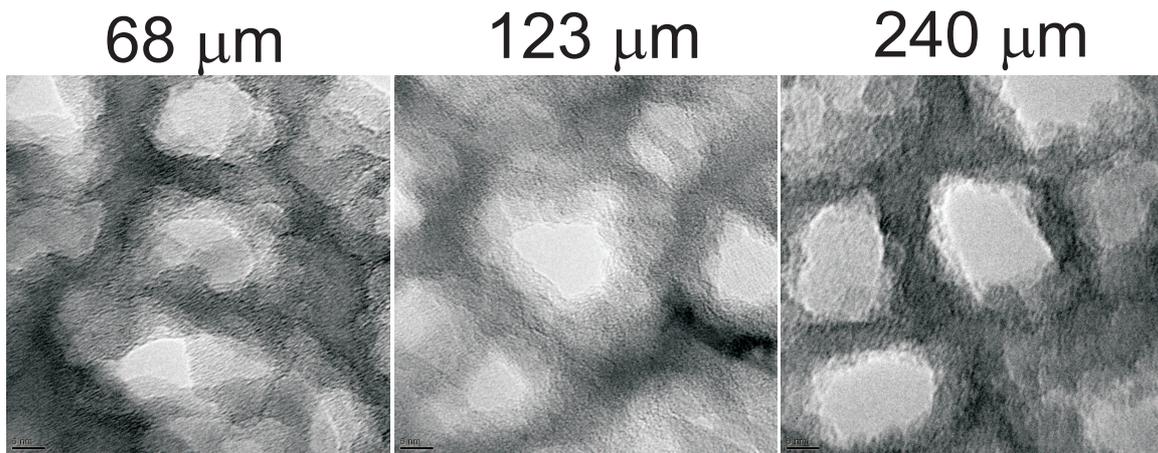


Abbildung 4.4: TEM-Aufnahmen von drei unterschiedlich lang geätzten, porösen Siliziumwaffern. Die Kantenlänge jedes Bildes beträgt ca. 60 nm. Sowohl die Dicke (über dem jeweiligen Bild angegeben), als auch die Porengröße nimmt von links nach rechts zu.

Man erkennt, dass die Poren eine unregelmäßige Form besitzen und dass bei jeder Probe eine bestimmte Porengrößenverteilung vorliegt, aber auch, dass die Poren der dickeren Schichten größer zu werden scheinen.

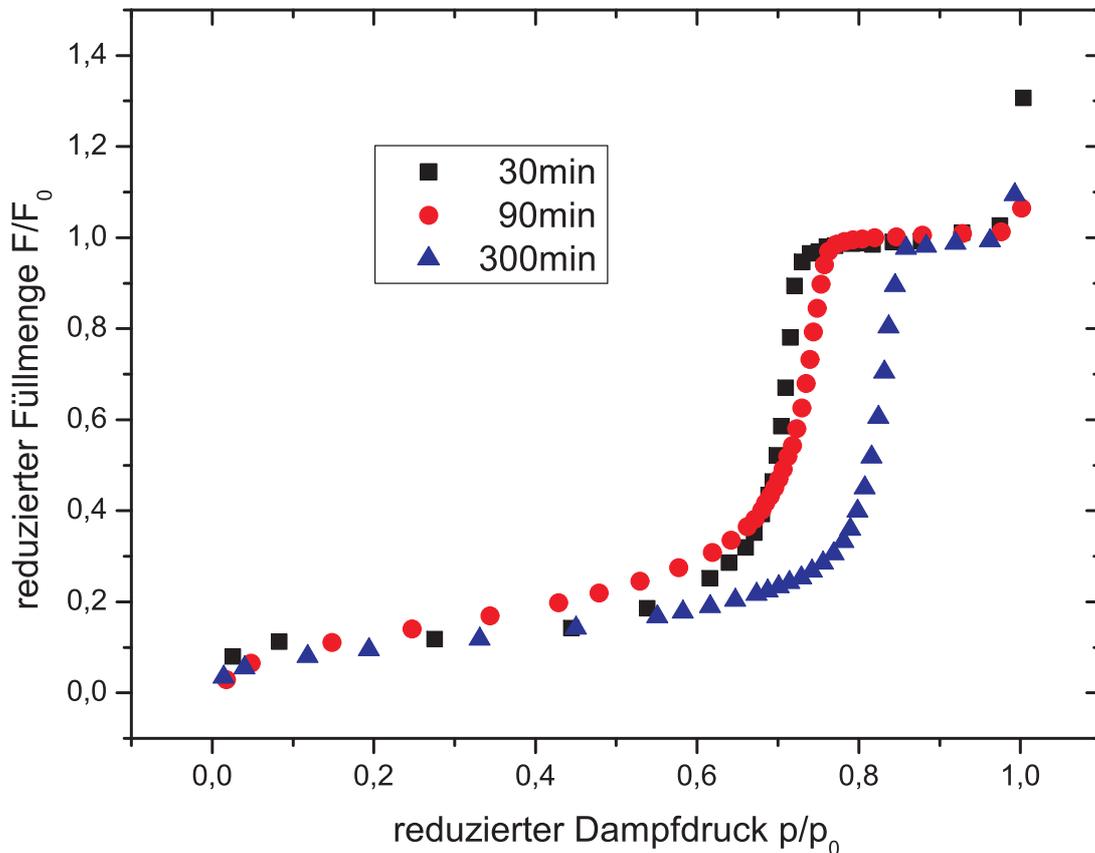


Abbildung 4.5: Desorptionsäste der Isothermen der nach 30, 90 und 300 min abgelösten porösen, nicht oxidierten Schichten.

Abbildung 4.5 zeigt exemplarisch die Desorptionsäste der Isothermen für die Proben, die nach 30, 90 und 300 Minuten abgelöst wurden. Man erkennt, dass der kritische Druck  $p_D$  mit längerer Ätzzeit zu einem höheren, reduzierten Dampfdruck verschoben wird, was bei gleichbleibender Messanordnung in einer Verschiebung des häufigsten Porenradius zu größeren Werten resultiert, wie Abbildung 4.6 zeigt. Im weiteren Verlauf der Arbeit verstehen wir unter dem Porenradius einer Probe immer den Wert, an dem die Porengrößenverteilung ihr Maximum hat. Abbildung 4.7 zeigt die Porenradien der nach 30, 60, 90, 130, 150 und 300 Minuten abgelösten, nicht oxidierten Proben und die dazugehörigen Halbwertsbreiten der Porenradien. Zudem ist in Abbildung 4.6 zu erkennen, dass die Breite der Porengrößenverteilung mit zunehmender Ätzzeit ansteigt. Wie zu erwarten ist, wächst mit zunehmendem Radius auch die Porosität der nicht oxidierten Proben von ungefähr 32% für die nach 30 Minuten abgelöste Probe auf etwa 55% für die nach 300 Minuten abgelöste Probe an (vgl. Abb. 4.8).

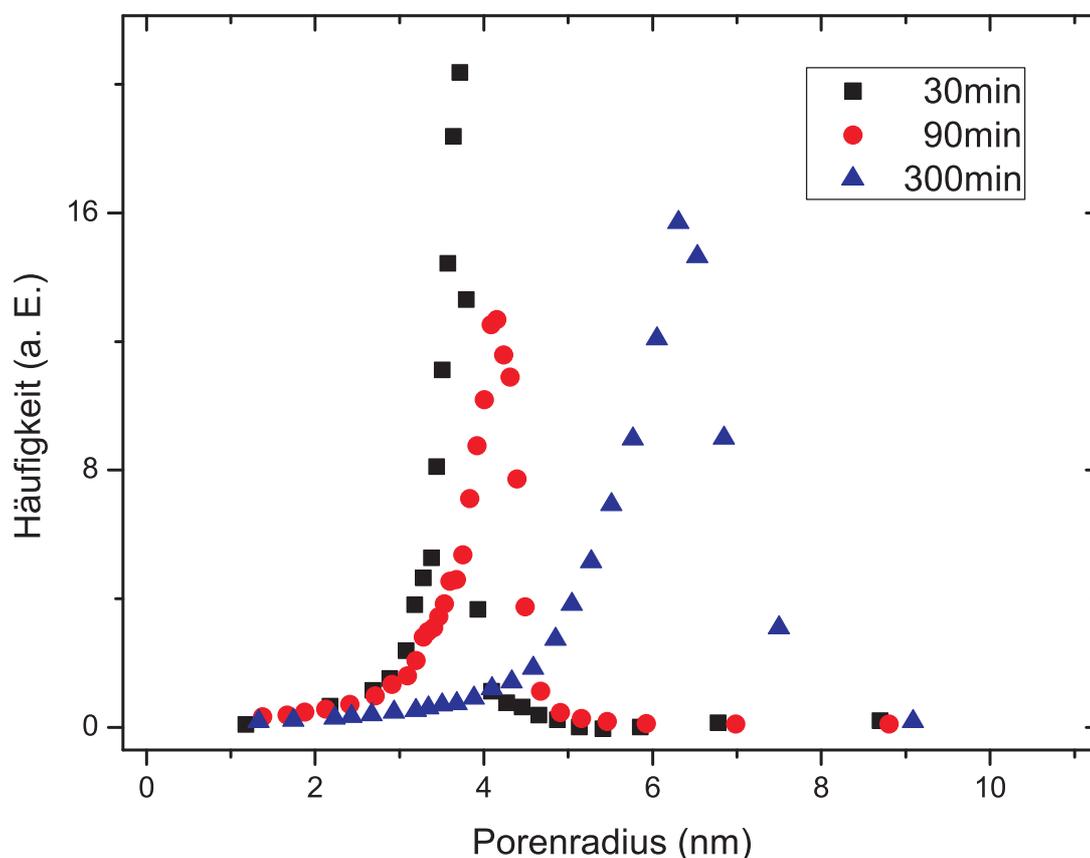


Abbildung 4.6: Porengrößenverteilung der nach 30, 90 und 300 min abgelösten porösen, nicht oxidierten Schichten, wie man sie aus der Auswertung der Desorptionsäste von Abb. 4.5 erhält.

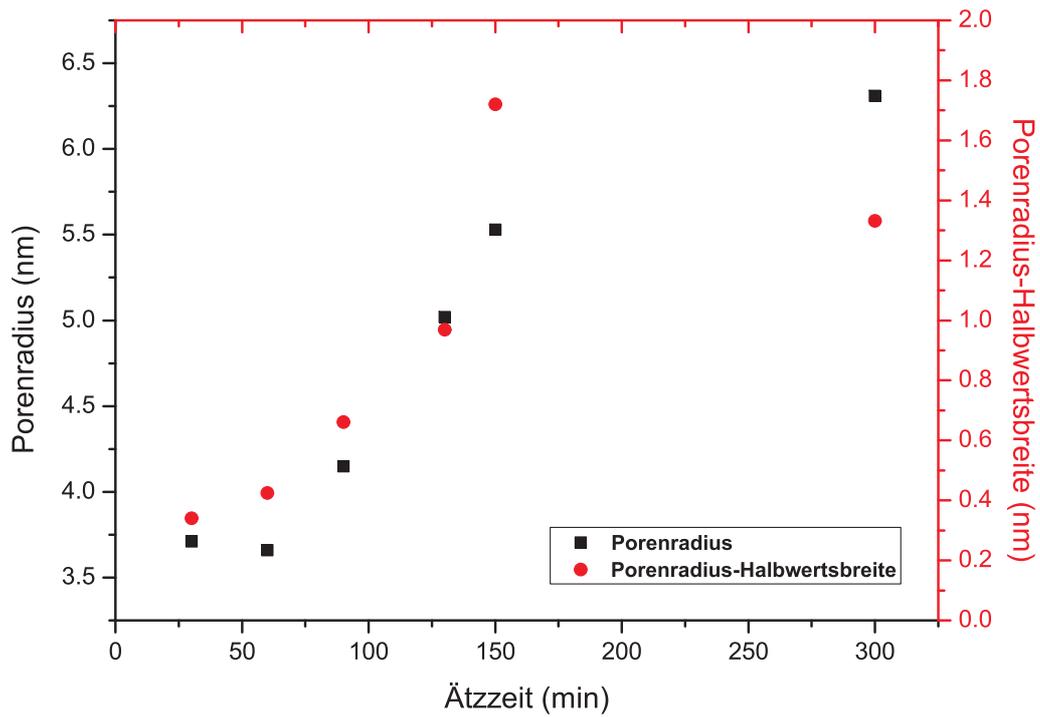


Abbildung 4.7: Trägt man den Porenradius (schwarze Quadrate) der nicht oxidierten Proben gegen die Ätzzeit auf, so erkennt man auch hier einen linearen Anstieg. Gleichzeitig erkennt man, dass die Halbwertsbreite der Radien (rote Kreise) mit der Ätzzeit ansteigt.

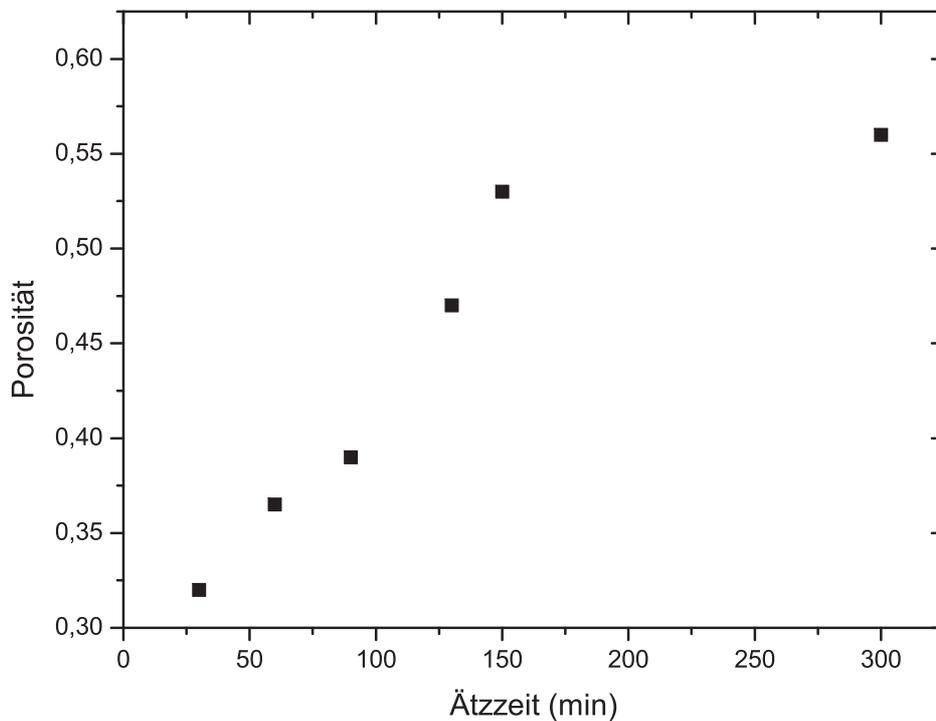


Abbildung 4.8: Porosität der porösen Siliziumwafer in Abhängigkeit von der Ätzzeit, wie man sie aus den Isothermen bestimmt.

### 4.1.3 Infrarotcharakterisierung

Abbildung 4.9 zeigt das Ratio-Spektrum eines ca. 66  $\mu\text{m}$  dicken porösen Wafers. Aufgetragen ist die Absorbanz gegen die Wellenzahl. Im Ratio-Spektrum sind nur noch die Schwingungen, die von der Probe stammen, zu erkennen. Das Hintergrundspektrum (Luftmoleküle und Kaliumbromid-Probenfenster) ist zuvor aufgenommen worden. Das Programm dividiert dann die aktuelle Messung durch den Hintergrund, und man erhält somit ein Transmissionsspektrum. Mit Hilfe der Gleichung

$$I_{abs}(\nu) = \ln \left( \frac{1}{I_{trans}(\nu)} \right) \quad (4.1)$$

lässt sich leicht aus dem Transmissionsspektrum die Absorbanz berechnen. Dabei sind  $I_{trans}$  und  $I_{abs}$  die Intensitäten der Transmission beziehungsweise der Absorbanz bei gegebener Wellenzahl  $\nu$ . Das Infrarotspektrum von Kaliumbromid (KBr) ist in Abbildung 4.10 [46] dargestellt. Wie man sieht, zeigen die Fenster, die aus KBr bestehen, im gesamten Frequenzbereich keine Absorbanz.

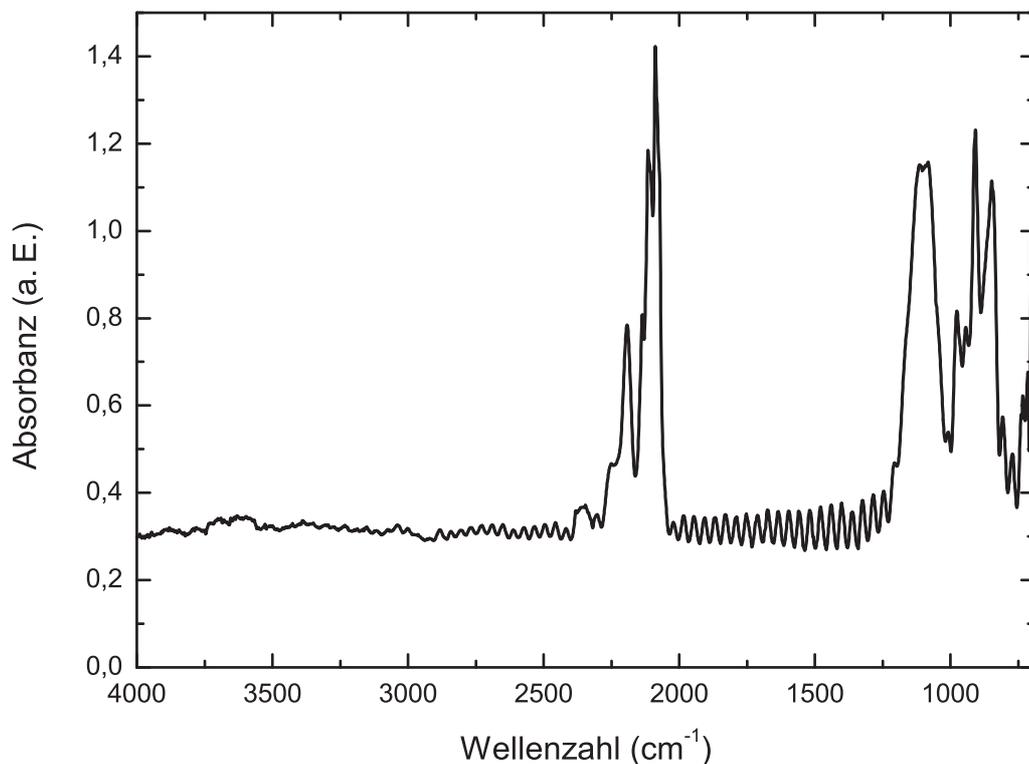


Abbildung 4.9: Spektrum eines 1h geätzten, porösen Silizium-Wafers. Die Probe ist  $\approx 66 \mu\text{m}$  dick.

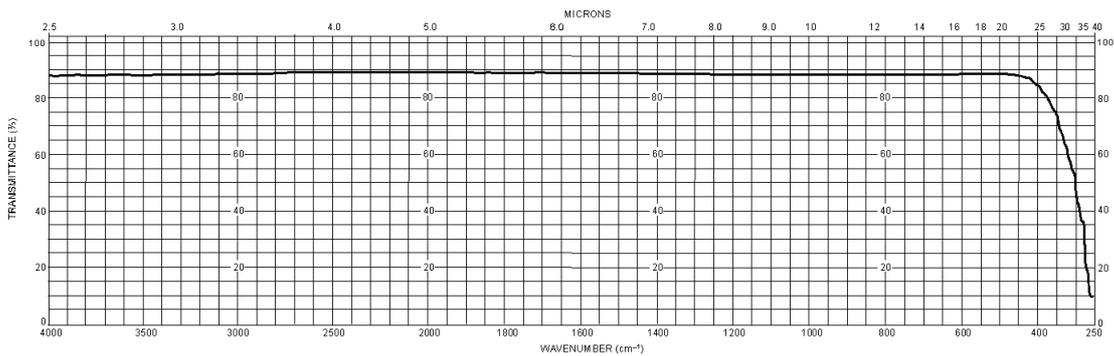


Abbildung 4.10: Infrarotspektrum von Kaliumbromid (KBr) [46]. In einem Wellenzahlbereich von  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$  sind Fenster dieses Materials komplett durchlässig.

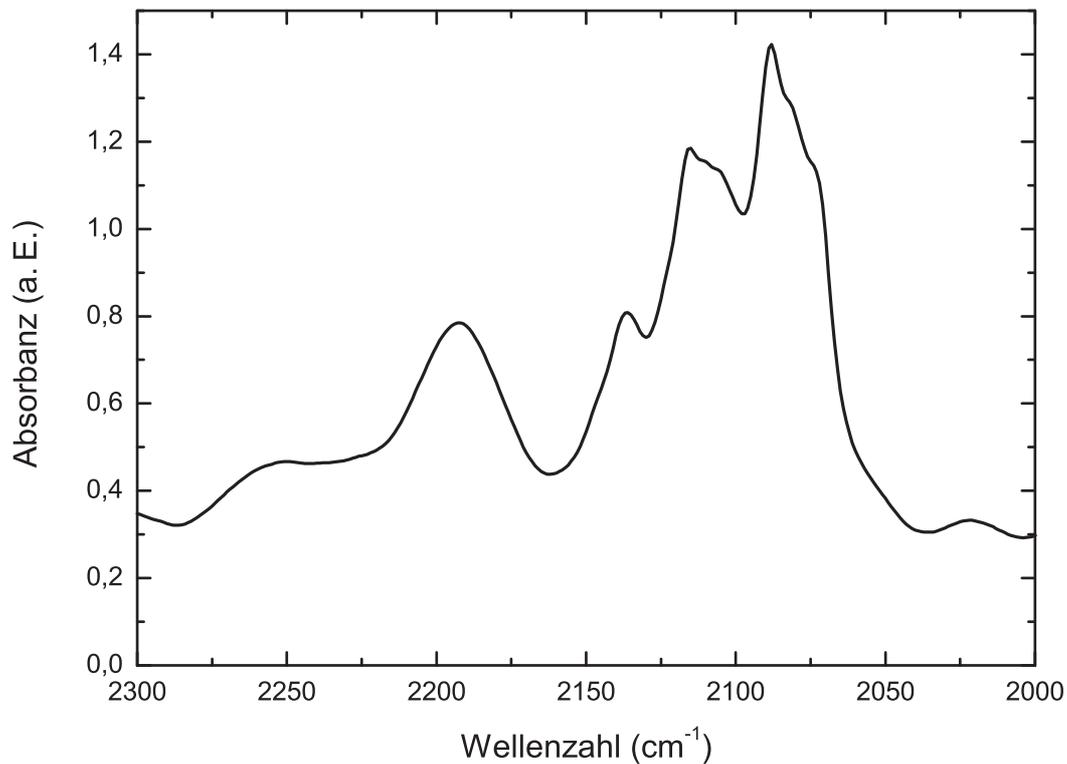


Abbildung 4.11: Ausschnitt aus dem Infrarotspektrum eines 1h geätzten, porösen Siliziumwafers im Bereich der Si-H<sub>x</sub>-Schwingungen. Diese Peaks entstehen durch die wasserstoffgesättigten Siliziummoleküle an der Oberfläche des Wafers.

Für das poröse, nicht oxidierte Silizium sind die Si-H<sub>x</sub>-Peaks ( $x = 1\text{-}3$ ) im Bereich von  $2400\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch [47]. Diese Schwingungen sind auf Bindungen an der wasserstoffgesättigten Oberfläche zurückzuführen (siehe Abbildung 4.11). Beim Spektrum des oxidierten Wafers (Abbildung 4.23 b)) sind diese Schwingungen nicht mehr sichtbar. Dies liegt daran, dass die H<sub>x</sub>-Gruppen durch OH-Gruppen ersetzt werden (vergleiche. 4.2.1).

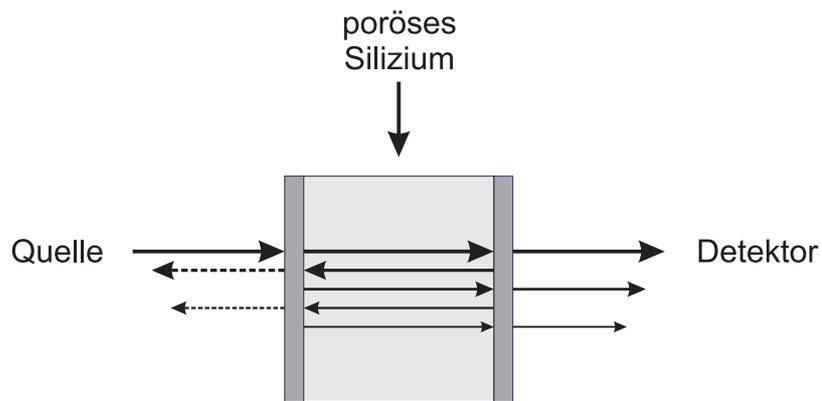


Abbildung 4.12: Schematische Darstellung des Waferquerschnitts. Dargestellt ist die Mehrfachreflexion und die damit verbundene Überlagerung von Strahlen verschiedener Phasen.

Auffallend im Spektrum des porösen Siliziums (Abbildung 4.9) ist die über dem Spektrum liegende Oszillation. Diese lässt sich dadurch erklären, dass der Infrarotstrahl an den Rändern des Wafers nur teilweise transmittiert wird. Ein Teil wird jeweils reflektiert, und es kommt zu Mehrfachreflexionen innerhalb des Wafers. Beim Austritt der Strahlen auf der Detektorseite (Abbildung 4.12 rechts) überlagern sich die Teilstrahlen. Dies führt im Interferogramm (Abbildung 4.13) zu neuen Peaks rechts und links des CenterBursts, die bei der Fouriertransformation in den Oszillationen resultieren.

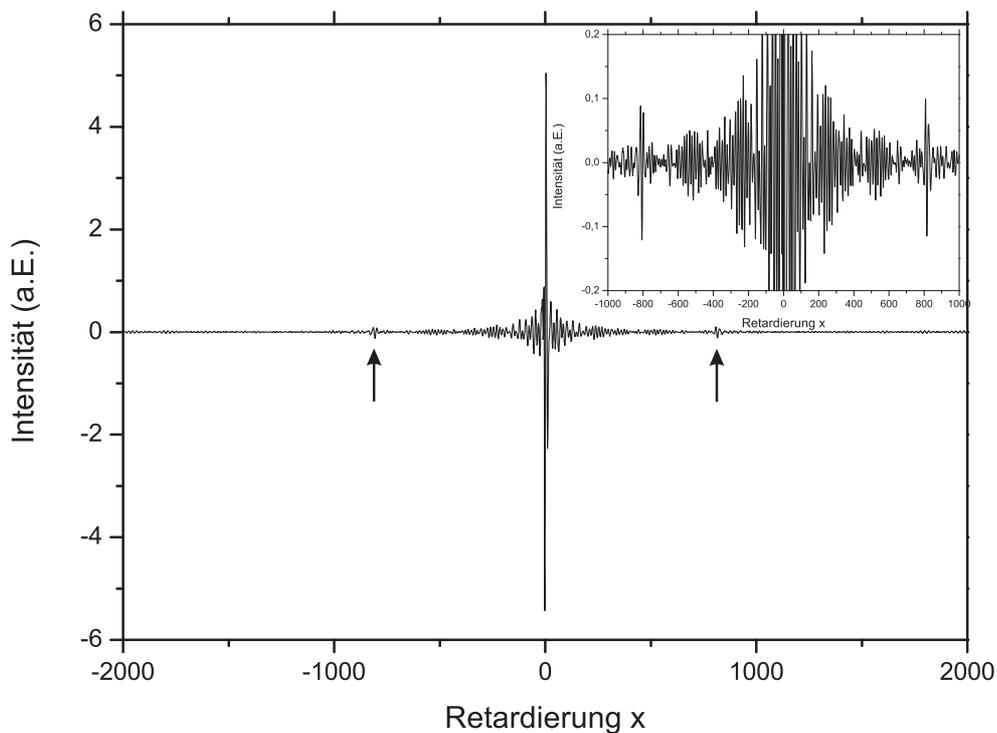


Abbildung 4.13: Interferogramm der 1h geätzten porösen Probe. Die Pfeile markieren die zusätzlichen Peaks bei einer Retardierung (Differenz der Weglängen beider Teilstrahlen) von  $\pm 800$ , die durch Mehrfachreflexionen in der Probe entstehen.

Rechnerisch lässt sich dieser Sachverhalt folgendermaßen erklären. Für den Transmissionskoeffizienten gilt

$$t = \frac{E_{trans}}{E_{infall}} = \frac{(1 - r^2)a}{1 - r^2a^2}, \quad \text{mit } r = \frac{1 - n}{1 + n}, \quad (4.2)$$

wobei  $n$  der Brechungsindex,  $r$  der Reflexionskoeffizient an der Grenzfläche Luft-Wafer und  $a$  der Phasenfaktor einer Teilwelle ist, welche den Wafer der Dicke  $d$  durchläuft. Es gilt daher:

$$a^2 = e^{2i\frac{2\pi}{\lambda}nd} = \cos\left(\frac{4\pi}{\lambda}nd\right) + i \sin\left(\frac{4\pi}{\lambda}nd\right) \quad (4.3)$$

Der Betrag von  $t$  wird genau dann maximal, wenn  $a^2 = 1$  ist, was bedeutet, dass das Argument des Kosinus ein ganzzahliges Vielfaches von  $2\pi$  sein muss. Aus dem Spektrum erhält man den Brechungsindex, indem man zwischen zwei bestimmten Wellenzahlen die Anzahl der Oszillationsmaxima zählt. Dabei gilt für die beiden Wellenzahlen

$$\frac{4\pi}{\lambda_i}nd = 4\pi\nu_i nd = 2\pi m_i \quad (4.4)$$

beziehungsweise

$$n = \frac{m_1 - m_2}{2d(\nu_1 - \nu_2)} = \frac{m}{2d\Delta\nu} \quad (4.5)$$

Hierbei ist  $m$  die Anzahl der Peaks im Intervall  $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ . Genau so erhält man aus dem Interferogramm (Intensität gegen Retardierung in Abbildung 4.13) den Brechungsindex, wenn man den Betrag des mittleren Abstands  $x$  der beiden Peaks rechts und links des CenterBursts kennt und mit der Wellenlänge des Lasers  $\lambda_{Laser}=632.8$  nm verrechnet:

$$n = \frac{x\lambda_{Laser}}{4d} \quad (4.6)$$

Setzt man jetzt die Werte für die Dicke  $d=66$   $\mu\text{m}$  des Wafers, die Anzahl der Oszillationen  $m = 20$  und den Wellenzahlenbereich, in dem diese 20 Oszillationen liegen  $\nu_1=2022$   $\text{cm}^{-1}$  und  $\nu_2=1247$   $\text{cm}^{-1}$  (vgl. Abbildung 4.9), also  $\Delta\nu=775$   $\text{cm}^{-1}$ , in Gleichung 4.5 ein, so erhält man als Brechungsindex aus dem Spektrum  $n=1.955$ . Um den Brechungsindex aus dem Interferogramm (Abbildung 4.13) berechnen zu können, benötigt man die Position der Extrapeaks rechts und links des CenterBurst in Abbildung 4.13. Diese sind  $x_1=-813$  und  $x_2=811$ , was im Mittel  $x=812$  ergibt. Setzt man dies mit der oben angegebenen Dicke des Wafers und der Wellenlänge des Lasers in Gleichung 4.6 ein, so erhält man für den Brechungsindex  $n=1.946$ . Dieser Wert liegt auch in dem erwarteten Bereich [48].

Mit Hilfe der Bruggeman Annäherung für effektive Medien (EMA) ist es möglich, den

Brechungsindex theoretisch zu bestimmen. Für zwei oder mehrere Phasen gilt:

$$f_a \left( \frac{\epsilon_a - \epsilon}{\epsilon_a + 2\epsilon} \right) + f_b \left( \frac{\epsilon_b - \epsilon}{\epsilon_b + 2\epsilon} \right) + \dots = 0 \quad (4.7)$$

mit

$$f_a + f_b + \dots = 1 \quad (4.8)$$

wobei die  $\epsilon_i$  die dielektrischen Konstanten der  $i$ .ten-Phasen und die  $f_i$  die jeweiligen Bruchteile des Gesamtvolumens sind [49]. Mit diesem Modell ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Porosität  $p$  und Brechungsindex des porösen Siliziums  $n_{ps}$  [49, 50]:

$$p = 1 - \left[ \frac{(1 - n_{ps}^2)(n_{Si}^2 + 2n_{ps}^2)}{3n_{ps}^2(1 - n_{Si}^2)} \right] \quad (4.9)$$

Löst man diese Gleichung nach  $n_{ps}$  auf, erhält man:

$$n_{ps} = \frac{1}{2} \sqrt{[3p(1 - n_{Si}^2) - (1 - 2n_{Si}^2)] + \sqrt{[3p(1 - n_{Si}^2) - (1 - 2n_{Si}^2)] + 8n_{Si}^2}} \quad (4.10)$$

Setzt man die Werte für die Porosität von 0.365 und für den Brechungsindex von Silizium 3.5 [50] ein, so erhält man für  $n_{ps}=2.325$ . Das Bruggeman-Modell liefert einen ca. 15% zu großen Wert im Vergleich zum Messwert. Dies könnte unter Umständen damit zusammenhängen, dass der für die Porosität angenommene Wert nicht korrekt ist.

## 4.2 Poröses, oxidiertes Silizium

### 4.2.1 Oxidation

Da für die dielektrischen Messungen nichtleitende Proben benötigt werden, müssen die porösen Silizium-Wafer mittels Oxidation isolierend gemacht werden. Die Proben werden für 10 Stunden bei 900°C geheizt. Die Heizrate des Ofens wird auf 5°C/min eingestellt. Nach den 10 Stunden kühlt der Ofen ohne eingestellte Kühlrate ab [47, 51, 52]. Bei der Oxidation wird in einem ersten Schritt in das Siliziumgerüst der porösen Wafer ein Sauerstoffatom [47, 53] eingebaut, was zu einer Ausdehnung des Wafers von ungefähr 20% führt. Dies sieht man anhand von Messungen der Fläche und der Dicke der Wafer vor und nach der Oxidation (für die Dicke vgl. Abb. 4.15). Dieses Verhalten von porösem Silizium bei der Oxidation ist auch von Arita [54] und Hamano [55] festgestellt worden. In den nächsten Schritten wird der Wasserstoff an der Oberfläche des Wafers durch eine OH Gruppe ersetzt [47] (siehe Abbildung 4.14). Um zu verhindern, dass der Wafer sich wellt, wird er zwischen zwei Keramikplatten und diese wiederum zwischen zwei Edelstahlplatten gelegt. Durch eine nicht planare Oberfläche würden bei der dielektrischen Spektroskopie

die Kondensatorplatten nicht vollständig auf der Oberfläche des Wafers anliegen. Einerseits würde dies schnell zum Zerbrechen des Wafers führen, andererseits würden durch die Lücken neue Beiträge zur Kapazität entstehen, die bei der Berechnung der Relaxationszeit berücksichtigt werden müssten.

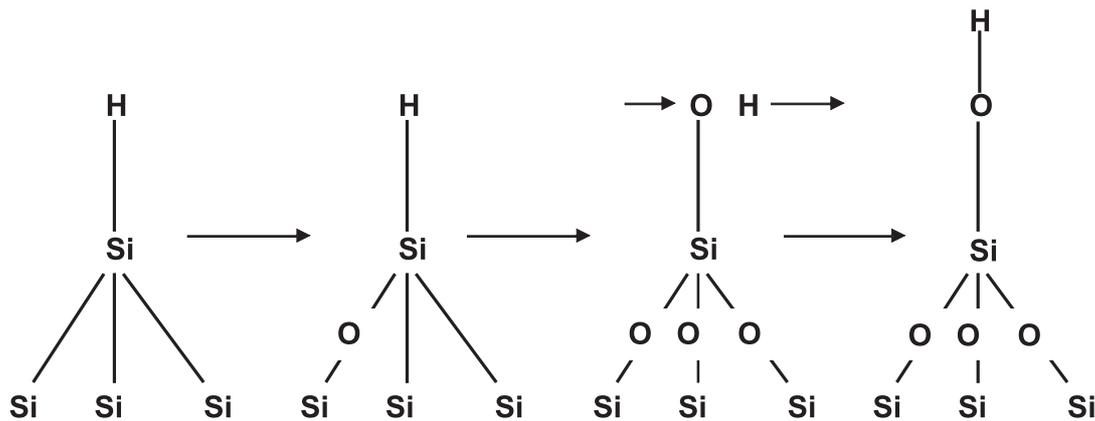


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der Oxidation eines porösen Siliziumwafers. In einem ersten Schritt werden in das Siliziumgerüst Sauerstoffatome eingebaut. Anschließend wird der endständige Wasserstoff durch OH-Gruppen ersetzt.

## 4.2.2 Probencharakterisierung

Für die Charakterisierung der oxidierten Proben werden poröse Wafer in den gleichen Zeitabschnitten wie für die nicht oxidierten Proben hergestellt und wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben oxidiert. Auch hier werden die Dicken, und sofern möglich, Probenflächen vermessen und Porenradien und Porositäten mittels Isothermen bestimmt. Abbildung 4.15 zeigt die gemessenen Dicken der oxidierten Schichten. Diese weisen eine Steigung von  $1.17 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$ , unter Vernachlässigung des Messpunktes bei 300 min, im Vergleich zu  $0.95 \frac{\mu\text{m}}{\text{min}}$  für die nicht oxidierten Proben auf. Dies würde einer Zunahme der Dicke im Mittel um 23 % entsprechen. Sofern die Proben bei der Oxidation im Ofen nicht gerissen sind, wurde auch eine Zunahme der Fläche um ca. 20 % beobachtet, was mit dem Dickenwachstum gut übereinstimmt.

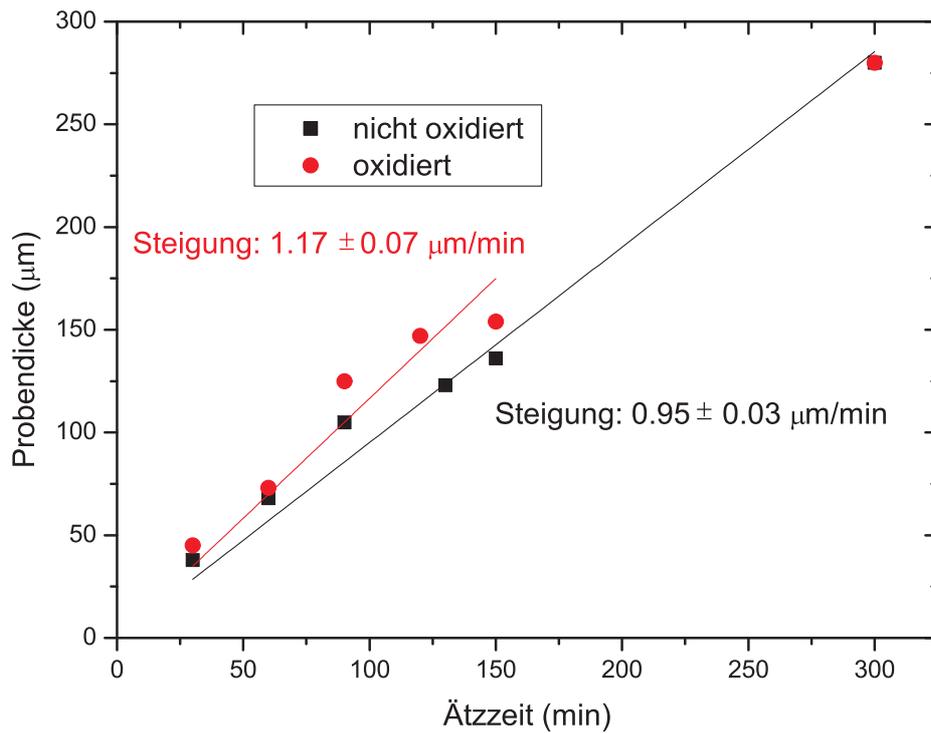


Abbildung 4.15: Vergleich der Dicken von nicht oxidierten (schwarz) und oxidierten (rot) Proben. Bei der Oxidation nehmen sowohl Dicke, als auch Fläche (nicht gezeigt) der Proben um ca. 20% zu.

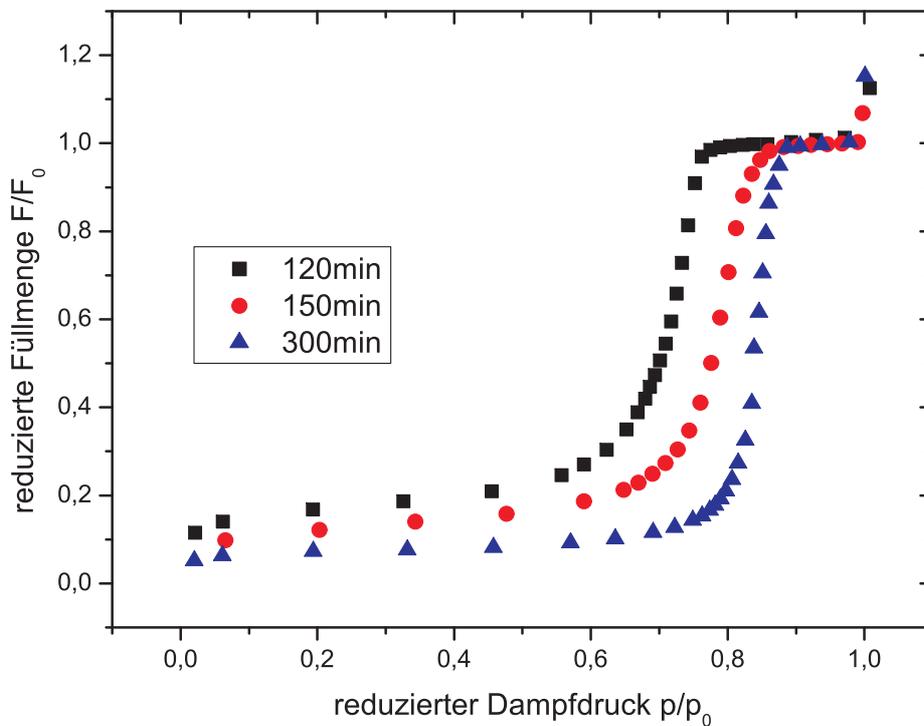


Abbildung 4.16: Desorptionsäste dreier unterschiedlich lang geätzter, poröser und oxidierter Siliziumwafer. Auch hier beginnt die Desorption bei längerer Ätzzeit bei höheren reduzierten Dampfdrücken. Dies weist auf größere Porenradien hin.

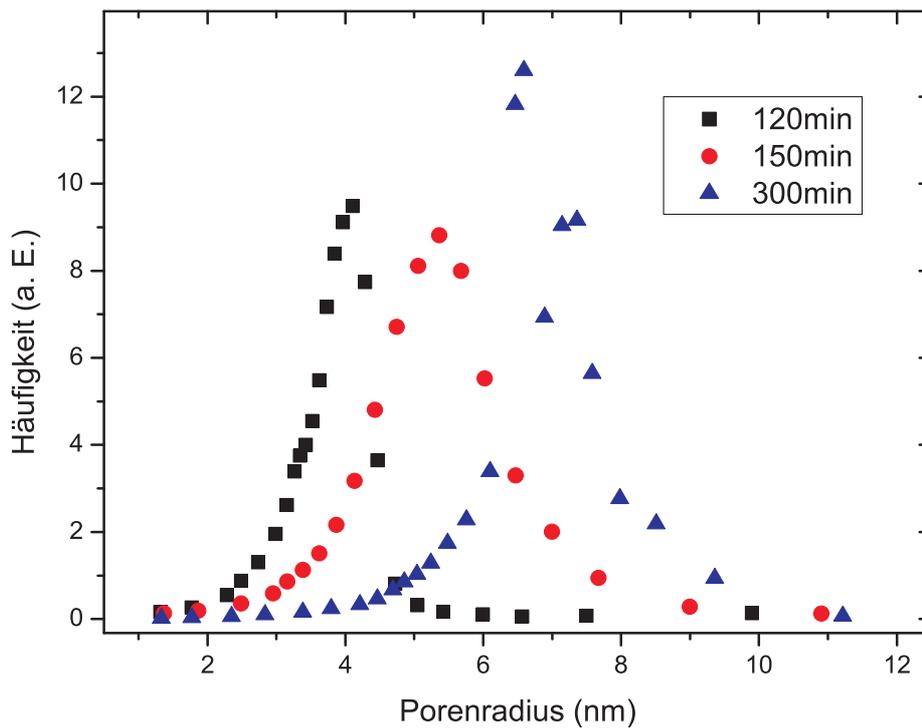


Abbildung 4.17: Porengrößenverteilung der drei oxidierten Wafer aus Abbildung 4.16. Wie zu vermuten war, verschiebt sich der Porenradius zu größeren Werten, und es findet eine Verbreiterung der Verteilung statt.

Genau wie in Abschnitt 4.1.2 werden auch hier zu jeder Probe Stickstoffisothermen gemessen und daraus Porenradius und Porosität bestimmt. Die Abbildungen 4.16 und 4.17 zeigen wieder exemplarisch für alle anderen Messungen drei Desorptionsäste und die daraus resultierenden Porengrößenverteilungen. Hier sind es die Messungen für die Proben, die nach 120, 150 und 300 Minuten abgelöst wurden.

Wie bei den nicht oxidierten Proben (vergleiche Abbildung 4.5) beginnt die spontane Entleerung der Poren für länger geätzte Proben bei höheren reduzierten Dampfdrücken, was auch hier auf größere Poren schließen lässt. Auch die Porengrößenverteilung in Abbildung 4.17 zeigt ein ähnliches Verhalten wie für die nicht oxidierten Proben. Mit längerer Ätzzeit wird die Verteilung breiter. Trägt man jetzt für alle Messungen den Porenradius gegen die Ätzzeit auf (siehe Abbildung 4.18) und vergleicht diese mit den Porenradien für die nicht oxidierten Proben, so fällt auf, dass sich der Porenradius bei der Oxidation im Rahmen der Ätz- und Messgenauigkeit nicht ändert. Bei gleichbleibenden Porenradien und gleichzeitiger Zunahme der Probenvolumen ist zu erwarten, dass sich die Porosität der oxidierten Proben verringert. Dass dies der Fall ist, zeigt Abbildung 4.19.

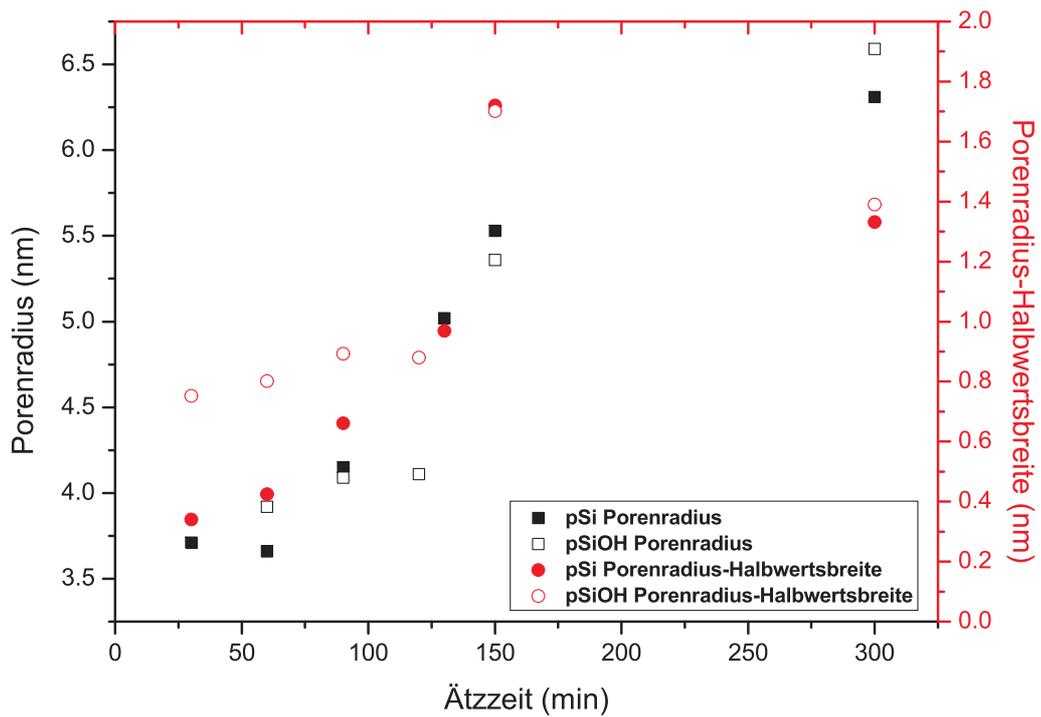


Abbildung 4.18: Vergleich der Radien (schwarze Quadrate) und der Halbwertsbreiten der Radien (rote Kreise) von nicht oxidierten (gefüllte Symbole) und oxidierten (leere Symbole) Proben. Im Gegensatz zum Volumen, das sich um ca. 20% vergrößert (Abb. 4.15), bleiben die Porenradien bei der Oxidation im Rahmen der Messgenauigkeit gleich.

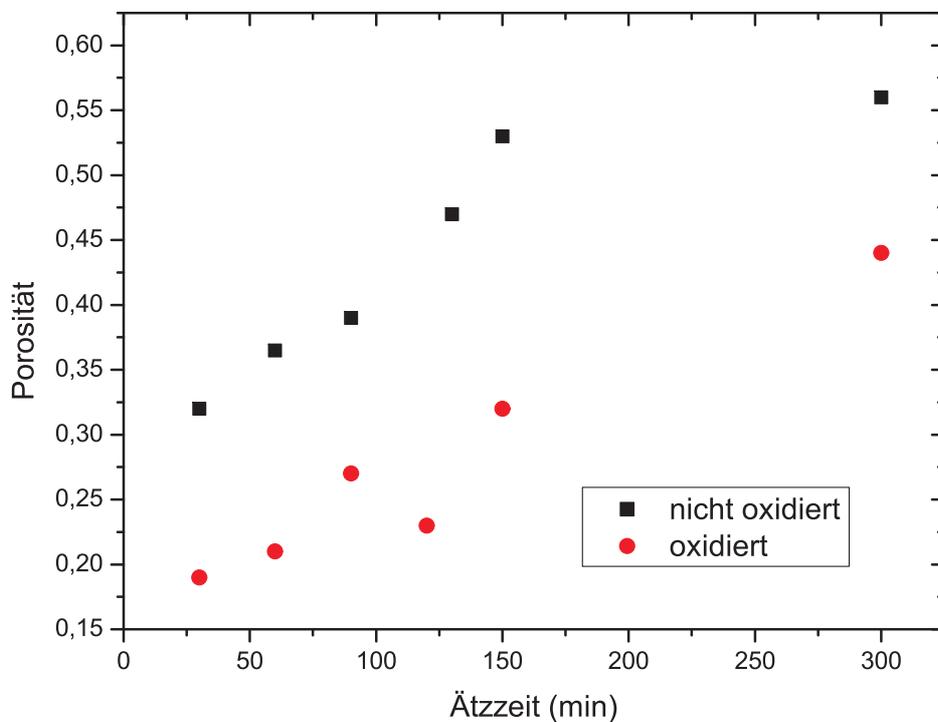


Abbildung 4.19: Vergleich der Porositäten von nicht oxidierten (schwarz) und oxidierten (rot) Proben. Wie zu erwarten war, nimmt die Porosität beim Oxidieren bei gleichbleibenden Radien und gleichzeitiger Zunahme des Volumens ab.

Um diesen Sachverhalt verstehen zu können, betrachten wir folgendes, stark vereinfachtes Modell. Gehen wir davon aus, dass alle Poren gleich groß sind und alle den gleichen Abstand von einander besitzen, dann können wir wie in Abbildung 4.20 dargestellt um jede Pore mit Radius  $r$  ein Flächenquadrat mit Kantenlänge  $2a$  legen.

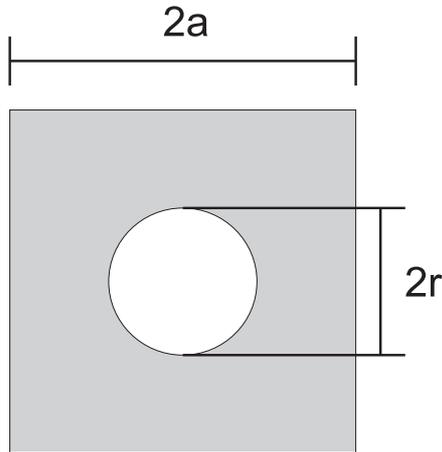


Abbildung 4.20: Aufsicht auf eine Pore mit dem Radius  $2r$ , die von einem Quadrat mit der Kantenlänge von  $2a$  von festem Material umgeben ist.

Für die Porosität  $p$  gilt in diesem Fall:

$$p = \frac{\pi r^2}{4a^2} \quad (4.11)$$

Betrachten wir die Fälle vor der Oxidation (Index 1) und nach der Oxidation (Index 2) und gehen wir idealisiert davon aus, dass sich der Porenradius bei der Oxidation überhaupt nicht ändert, dann gelten für die Porenradien vor und nach der Oxidation  $r_1 = r_2 = r$ . Wie Abbildung 4.15 zeigt, nimmt bei der Oxidation das Volumen um ungefähr 20 % zu, so dass für die Kantenlängen  $2a$  gilt:  $2a_2 = 1.2 \cdot 2a_1 = 2.4a_1$ . Berechnet man jetzt das Verhältnis aus Porosität der nicht oxidierten Proben  $f_1$  und Porosität der oxidierten Proben  $f_2$ , so erhält man:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{\frac{\pi r_1^2}{4a_1^2}}{\frac{\pi r_2^2}{4a_2^2}} \quad (4.12)$$

Mit  $r_1 = r_2$  und  $a_2 = 1.2a_1$  ergibt sich:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{a_2^2}{a_1^2} = 1.44 \quad (4.13)$$

Oder anders ausgedrückt:

$$p_2 \approx 0.69p_1 \quad (4.14)$$

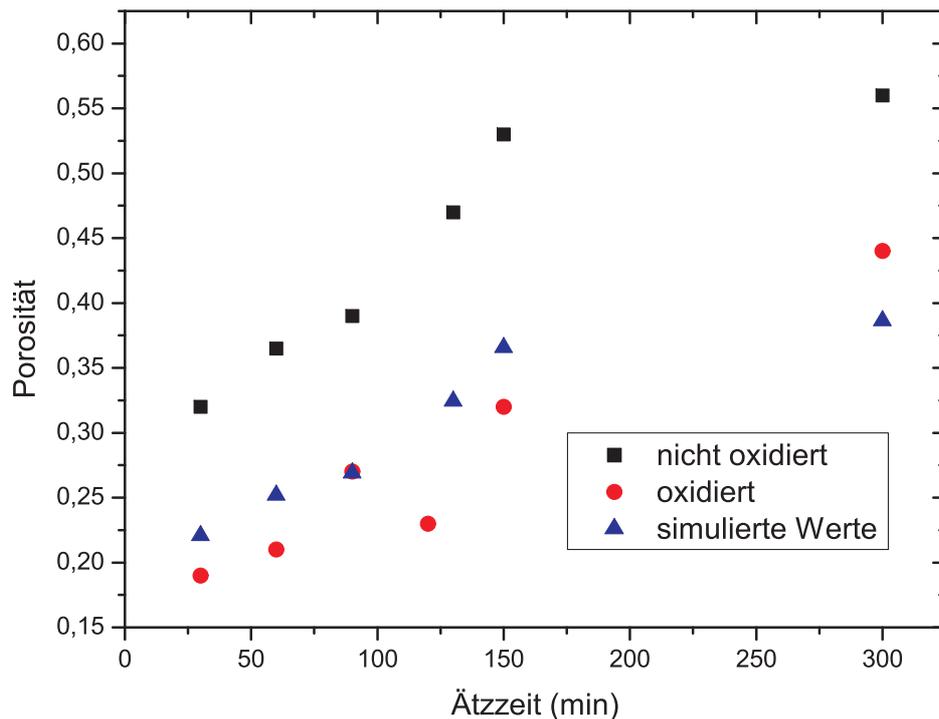


Abbildung 4.21: Vergleich der Porositäten von nicht oxidierten und oxidierten Proben. Ebenfalls eingetragen sind die Porositäten, die sich nach der Oxidation mit Hilfe von Gleichung 4.14 ergeben würden.

Bei einer Zunahme der Ausdehnung des Wafers um ungefähr 20 % und keiner gleichzeitigen Änderung des Porenradius würde man also eine Abnahme der Porosität auf  $\approx 69\%$  des ursprünglichen Wertes erwarten. Abbildung 4.21 zeigt noch einmal die Porositäten von nicht oxidierten und oxidierten Proben. Zudem sind die Werte eingetragen, die sich aus Gleichung 4.14 ergeben würden. In Anbetracht der Einfachheit des Modells und der Idealisierungen der Waferstruktur stimmen simulierte (blau) und gemessene Werte (rot) der Porositäten für die oxidierten Schichten gut überein.

Wie wir später bei den dielektrischen Messungen sehen werden, sind die aus der Isotherme ermittelten Werte für die Porosität in erster Linie Richtwerte. Aufgrund der Fehler in der Bestimmung der Probendicke (bis zu 10 %) und der Dichteschwankungen von Siliziumoxid ( $2.19\text{-}2.66\text{ g/cm}^3$ ) sind auch relativ große Fehler in der Porositätenbestimmung möglich.

Abschließend wollen wir in einem Diagramm (Abb. 4.22) das Maximum der Porengrößenverteilung und den mittleren Porenradius von porösen nicht-oxidierten und oxidierten Wafern in Abhängigkeit von der Porosität auftragen. Dabei werden die Maxima der Verteilung jeweils durch gefüllte und die Mittelwerte mit offenen Symbolen dargestellt. Man erkennt sowohl für die Siliziumwafer, als auch für die Siliziumoxidwafer eine gute Übereinstimmung zwischen beiden Größen (ca. 10% Abweichung). Wie zu erwarten ist, nimmt der Radius mit steigender Porosität zu.

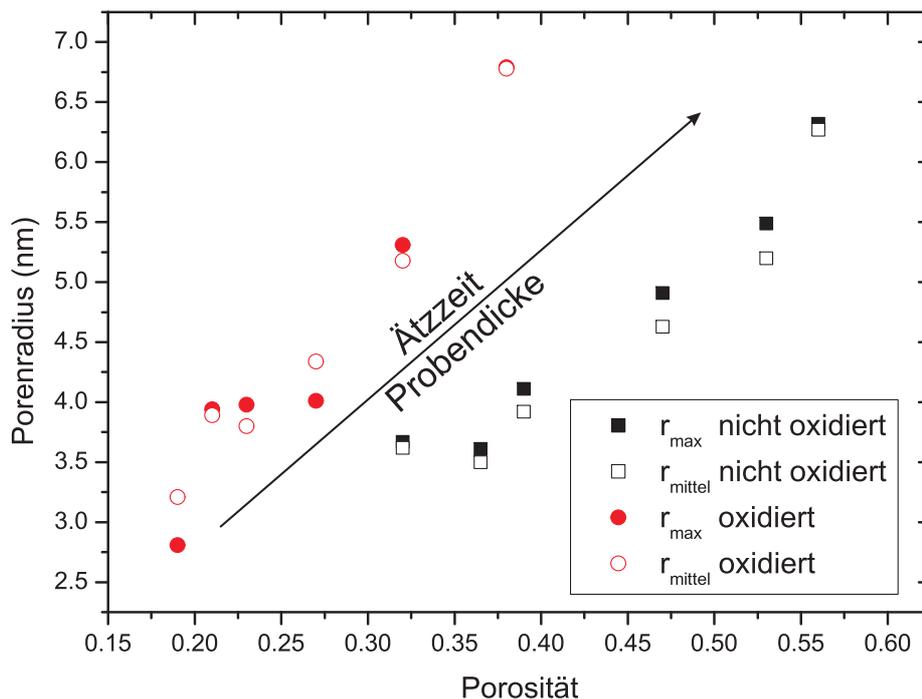


Abbildung 4.22: Vergleich der Mittelwerte der Porenradien (offene Symbole) und der Maxima der Porengrößenverteilung (geschlossene Symbole) von porösem Silizium (schwarz) und Siliziumoxid (rot). Beide Größen stimmen mit einem ungefähren Fehler von 10% gut überein. Wie zu erwarten ist, nimmt der Radius mit der Porosität zu.

### 4.2.3 Infrarot- und dielektrische Eigenschaften

Wie weiter oben erwähnt, erfolgt bei der Oxidation in einem ersten Schritt der Einbau von Sauerstoffatomen in das Siliziumgitter und in einem weiteren Schritt der Austausch der Wasserstoffatome an der Oberfläche durch Hydroxylgruppen. In Abbildung 4.23 sind die Infrarotspektren einer nicht oxidierten (a) und der gleichen, jetzt aber oxidierten Probe (b) gezeigt. Die Änderungen bei der Oxidation werden auch im Infrarotspektrum (siehe Abbildung 4.23 b)) erkennbar. Zum einen sind die Schwingungen der Si-H<sub>x</sub> Gruppen zwischen 2400 und 2000 cm<sup>-1</sup> verschwunden, stattdessen ist ein neuer Peak bei ungefähr 3750 cm<sup>-1</sup> erkennbar. Dies ist die Si-OH Streckschwingung [4]. Zum anderen ist jetzt die Si-O Schwingung im Spektrum in Abbildung 4.23 b) erkennbar. Diese liegt im Bereich von 1300-900 cm<sup>-1</sup> [47] und ist in unserem Fall so intensiv, dass das Maximum der Schwingung nicht mehr erkennbar ist [4, 56].

Im Vergleich zu dem nicht oxidierten Silizium-Wafer (siehe Abb. 4.23 a)) sind die durch Mehrfachreflexionen hervorgerufenen Oszillationen beim oxidierten Wafer kaum zu erkennen. Dies liegt an der starken Absorption des Siliziumoxids. Im Interferogramm lassen sich keine zusätzlichen Peaks ausfindig machen. Die im Spektrum des oxidierten Wafers gefundenen acht Oszillationen im Bereich von  $\nu_1=2829$  cm<sup>-1</sup> bis  $\nu_2=2410$  cm<sup>-1</sup> ( $\Delta\nu=419$  cm<sup>-1</sup> siehe Abbildung 4.24) führen mit der Dicke des Wafers von 71  $\mu$ m und

Gleichung 4.5 zu einem Brechungsindex von 1.345. Mit dem Modell von Bruggeman aus Gleichung 4.10 erhält man mit dem Brechungsindex für  $\text{SiO}_2$   $n_{\text{Si}}=1.46$  [57] und einer Porosität von 0.21 einen Brechungsindex für die poröse Schicht von  $n_{\text{ps}}=1.368$ , was dem gemessenen Wert sehr gut entspricht.

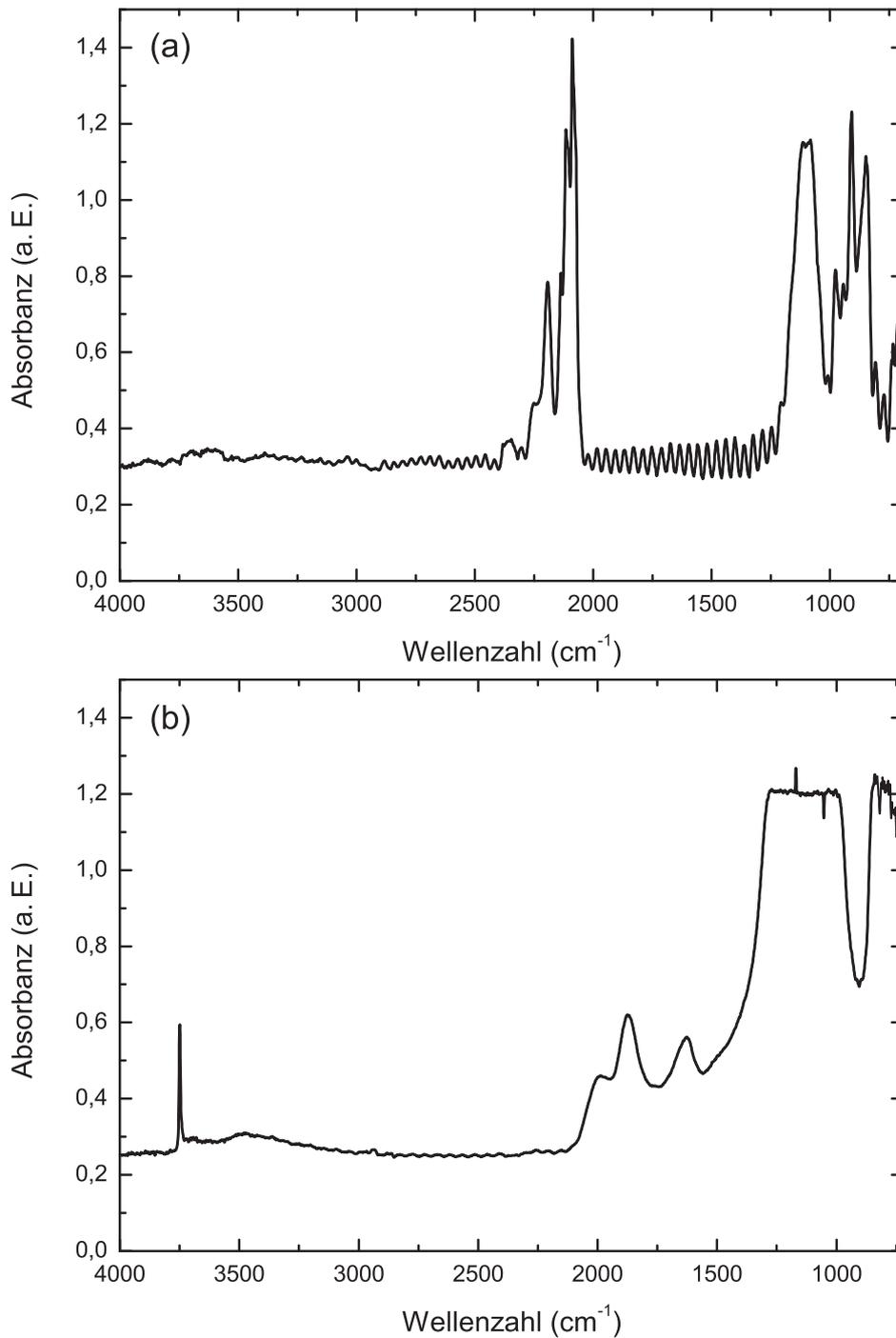


Abbildung 4.23: Infrarotspektrum (a) einer 1h geätzten, nicht oxidierten Probe und (b) einer 1h geätzten und 10h bei 900° C oxidierten Probe.

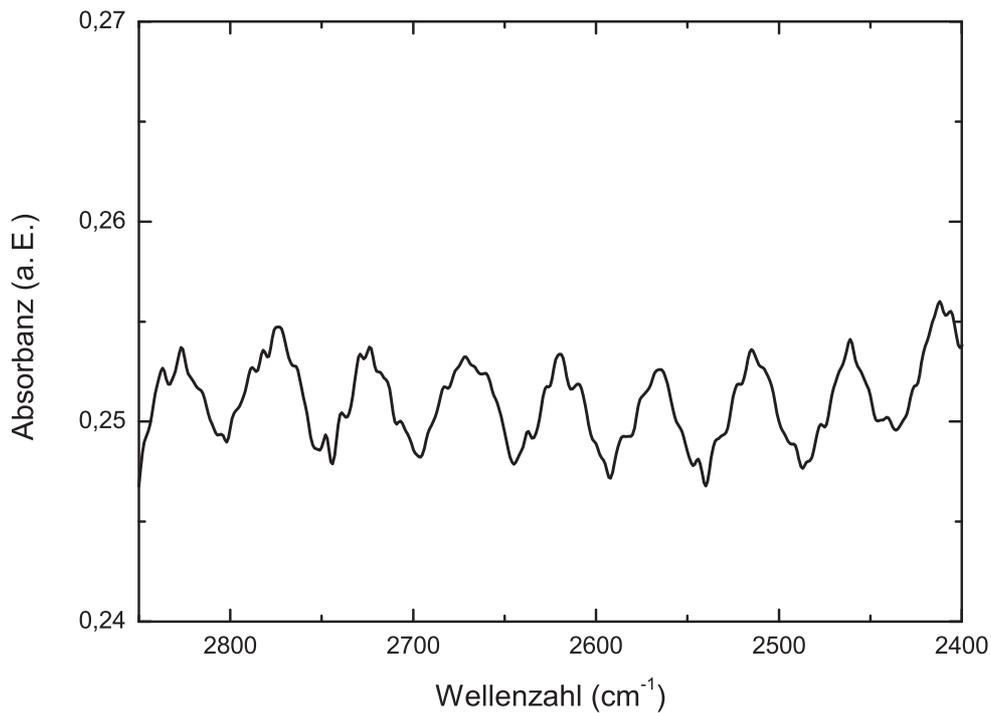


Abbildung 4.24: Ausschnitt aus dem Infrarotspektrum eines oxidierten Siliziumwafers. In diesem Bereich sind Oszillationen zu erkennen, mit deren Hilfe der Brechungsindex der Probe bestimmt werden kann.

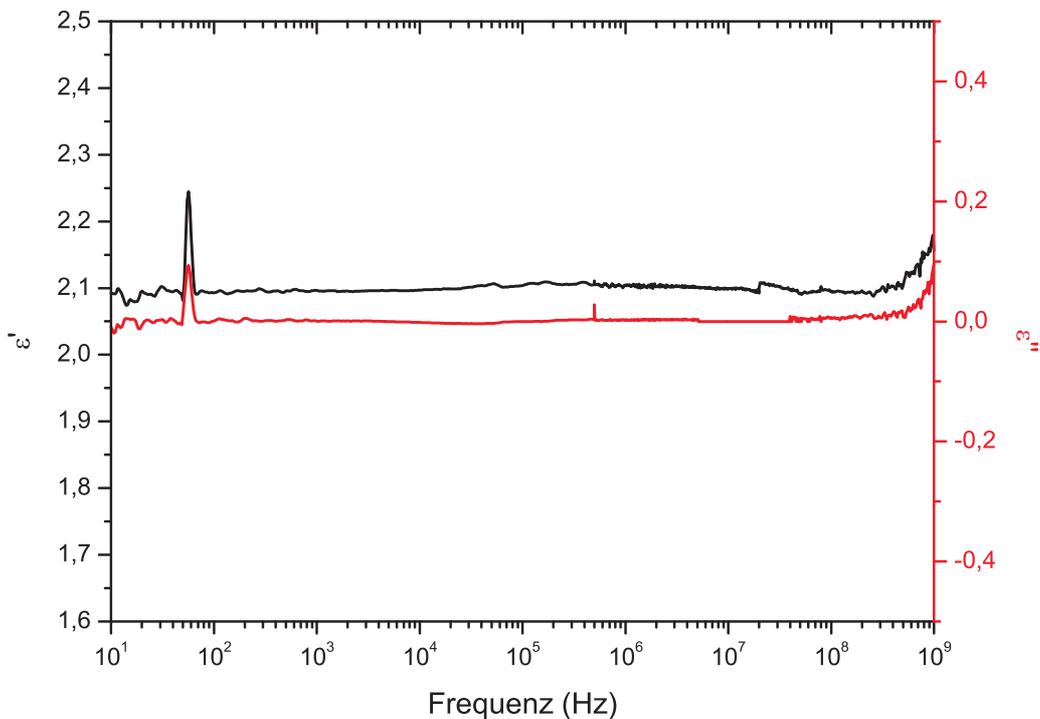


Abbildung 4.25: Realteil (schwarz) und Imaginärteil (rot) der Permittivität einer 270  $\mu\text{m}$  dicken Probe. Aufgrund der Tatsache, dass die Probe komplett durchoxidiert und damit isolierend ist, zeigt sie im gesamten Frequenzbereich keine Relaxation.

Abbildung 4.25 zeigt das dielektrische Spektrum eines 5 Stunden geätzten und 10 Stunden oxidierten Wafers der Dicke 270  $\mu\text{m}$ . Über den gesamten Frequenzbereich ist  $\epsilon'$  (die dielektrische Konstante) konstant ( $\epsilon' = 2.4$ ) und  $\epsilon''$  (der dielektrische Verlust) zeigt keinen Peak. Das bedeutet, dass der Wafer nicht elektrisch leitend ist. Dagegen zeigt Abbildung 4.26 das dielektrische Spektrum eines 190  $\mu\text{m}$  dicken, nicht oxidierten Wafers. Hier sind noch Relaxationen zu erkennen, die das Spektrum der Alkohole stören würden.

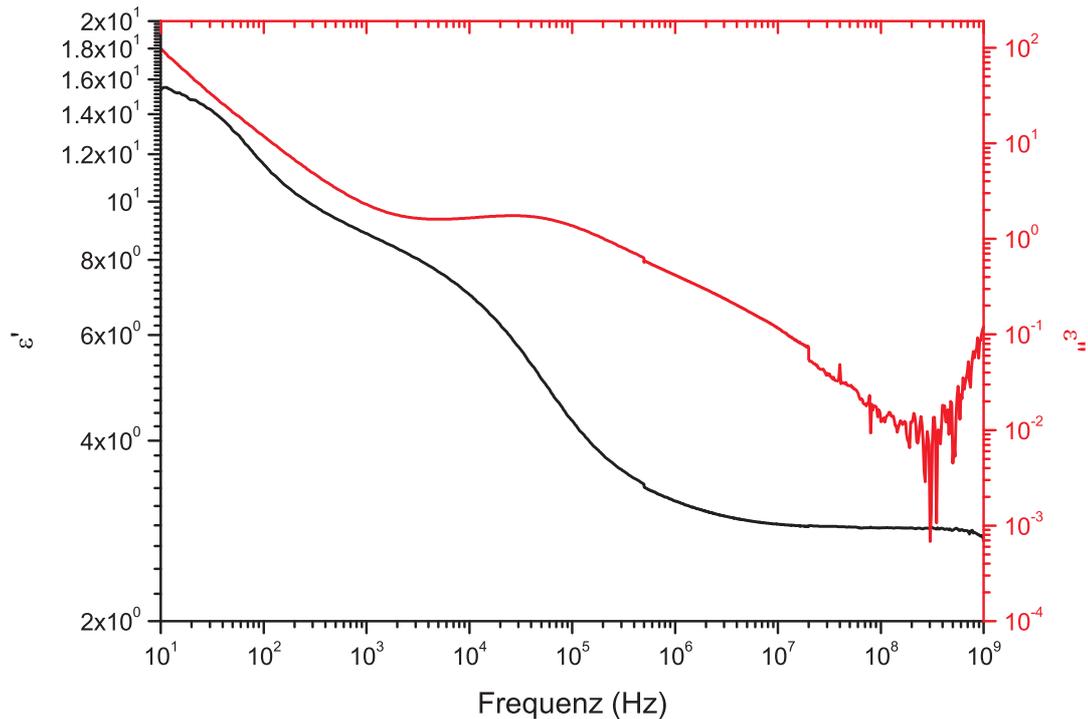


Abbildung 4.26: Realteil (schwarz) und Imaginärteil (rot) der Permittivität einer 190  $\mu\text{m}$  dicken, nicht-oxidierten Probe. Hier findet man Relaxationen, die beim Messen der Alkohole stören würden.

Mit unserem idealisierten Bild des Wafers (zylindrische, untereinander nicht verbundene Poren, die alle den gleichen Radius aufweisen) ist es ohne weiteres möglich, die zu erwartende dielektrische Konstante zu berechnen. Betrachten wir hierzu Abbildung 4.27 und stellen uns die Probe als Parallelschaltung von Kondensatoren vor (graue Bereiche sind das  $\text{SiO}_2$ -Gerüst, der Zwischenraum ist Luft).

Für die dielektrische Konstante einer Parallelschaltung gilt:

$$\epsilon_{ges} = f \cdot \epsilon_1 + (1 - f) \cdot \epsilon_2 \quad (4.15)$$

wobei  $f$  das Verhältnis aus der Dicke der Schicht von  $\epsilon_1$  zu der Gesamtdicke bestehend aus den Materialien von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  ist. In unserer Anordnung ist  $\epsilon_1 = \epsilon_{Luft} \approx 1$  und  $\epsilon_2 = \epsilon_{\text{SiO}_2} = 3.9$  [58, 59]. Aus den gemessenen Werten für die Porosität der oxidierten Proben (vgl. Abb. 4.21) wissen wir, dass diese Probe eine Porosität von ungefähr 45%

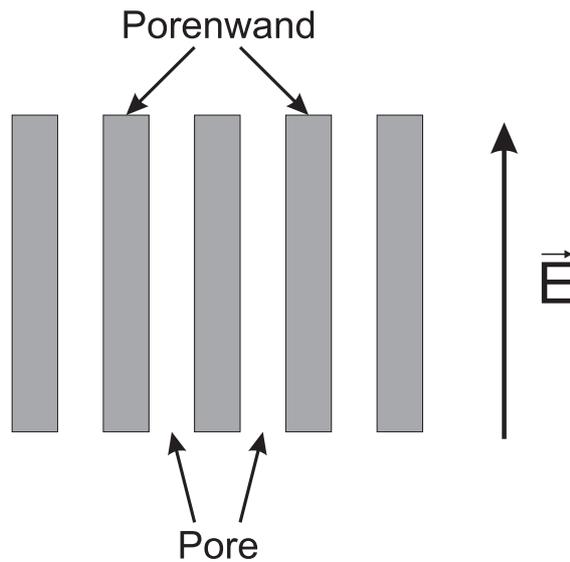


Abbildung 4.27: schematische Darstellung des Schnitts durch eine Probe: die grauen Bereiche stellen die Porenwände dar, dazwischen befinden sich die als zylindrisch und nicht verbunden angenommenen Poren. Das elektrische Feld steht hier parallel zur langen Porenachse im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie, wo es senkrecht zu dieser steht.

besitzt. Berücksichtigt man die Porosität in Gleichung 4.15, so ergibt sich für  $\epsilon_{ges}$

$$\epsilon_{ges} = f \cdot \epsilon_{Luft} + (1 - f) \cdot \epsilon_{SiO_2} = 2.54 \quad (4.16)$$

Wir sehen, dass, wenn wir eine Porosität von 45% annehmen einen Wert für  $\epsilon_{ges}$  von 2.54 berechnen, die Abbildung 4.25 aber nur einen Wert von 2.1 anzeigt. Dies kann mehrere Gründe haben. Einer davon ist, dass sich zwischen Probe und Elektrode, so wie in Abbildung 4.28 gezeigt, ein Luftspalt bildet.

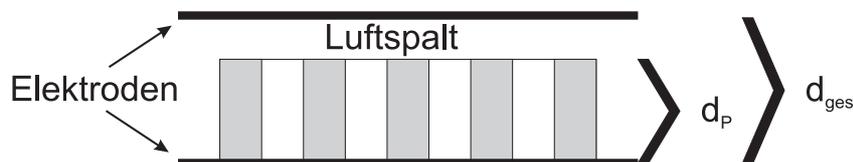


Abbildung 4.28: Schematische Darstellung eines porösen Siliziumoxid-Wafers mit der Dicke  $d_p$ , der von der oberen Elektrode durch einen Luftspalt getrennt ist, so dass das gesamte System (Probe + Luftspalt) eine Dicke von  $d_{ges}$  besitzt.

Gehen wir davon aus, dass die die Porosität richtig ist, und dass sowohl gemessener Wert, als auch errechneter Wert stimmen, so können wir die Dicke des Luftspaltes berechnen. Dabei setzen wir das Verhältnis aus Probendicke  $d_p$  zum Abstand der Elektroden ( $d_{ges}$ ) als  $k = \frac{d_p}{d_{ges}}$  zueinander in Relation. Die Situation in Abbildung 4.28 können wir

dabei als Reihenschaltung aus Luftspalt und Probe betrachten:

$$\frac{1}{\epsilon_{ges}} = \frac{k}{\epsilon_{Probe}} + \frac{1-k}{\epsilon_{Luft}} \quad (4.17)$$

Dabei ist  $\epsilon_{ges}$  der gemessene Wert 2.1 und  $\epsilon_{Probe}$  der theoretische Wert 2.54.  $\epsilon_{Luft}$  ist 1. Formen wir um, können wir direkt  $k$  bestimmen:

$$k = \frac{\frac{1}{\epsilon_{ges}} - 1}{\frac{1}{\epsilon_{Probe}} - 1} \quad (4.18)$$

Damit erhalten wir  $k=0.86$  und somit für die Dicke des Luftspalten  $d_{ges} - d_P=44 \mu\text{m}$ . Ebenso ist es möglich, dass die angenommene Porosität von der tatsächlichen abweicht. Wie stark diese wirklich schwankt, müssen weitere Messungen klären. Eine Schwankung der Probendicke einer einzelnen Probe ist ebenfalls möglich, so dass die Dicke des Luftspalts durchaus realistisch ist.



# Kapitel 5

## Infrarotmessungen an Alkoholen

Infrarotmessungen wurden an 1-Pentanol, 1-Heptanol, 1-Nonanol, 1-Undekanol und 1-Hexadekanol, jeweils im bulk-Zustand und in poröses Silizium gefüllt, durchgeführt. Die hierfür benutzte Zelle ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Im bulk-Zustand werden die Alkohole bei Raumtemperatur im flüssigen Zustand in die Zelle gegeben, beziehungsweise die Zelle wird über den Schmelzpunkt des Alkohols geheizt und dieser in der Zelle verflüssigt. Das überschüssige Material wird dann mit einem Papiertuch entfernt und die Zelle luftdicht verschlossen. Für die confinement-Messungen werden die Alkohole (möglicherweise unter Zuhilfenahme einer Heizplatte) in ihrer flüssigen Form auf den porösen Siliziumwafer gebracht. Die in dieser Arbeit benutzten Wafer wurden 1 Stunde geätzt und haben somit, wie Abbildung 4.2 zeigt, eine Dicke von 70 bis 75  $\mu\text{m}$ , eine Porosität von ungefähr 40% (siehe Abbildung 4.8) und einen Porenradius von ungefähr 3.5 nm (vergleiche Abbildung 4.7). Nach einer gewissen Zeit wird auch hier das überschüssige Material entfernt. Um zu vermeiden, dass der Wafer nur zum Teil gefüllt ist, wird das Gewicht des leeren mit dem des gefüllten Wafers verglichen. Da die charakteristischen Größen des porösen Siliziums und die Dichte der Alkohole bekannt sind, kann man so den Füllgrad der Probe bestimmen. Die Probe wird erst dann für eine Messung benutzt, wenn der Füllgrad sehr nahe 1 ist. Die fertige Probe wird in die Probenzelle aus Abbildung 2.11 gelegt und mit einem Trennscheibchen abgedeckt. Dieses Scheibchen soll einerseits verhindern, dass der poröse Wafer in der Zelle verrutscht und andererseits wirkt es als Blende, da der Wafer nicht immer die KBr - Fenster vollkommen bedeckt. Auch hier wird die Probenkammer anschließend luftdicht verschlossen. Die Probenzelle wird abschließend in den Strahlengang gebracht und solange justiert, bis am Detektor die maximale Intensität ankommt. Aufgenommen werden jeweils 10 Spektren, über die der Computer mittelt. Dies soll verhindern, dass mögliche Messfehler im Messbereich ( $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $700\text{ cm}^{-1}$ ) übrig bleiben.

## 5.1 Infrarotmessungen an bulk-Alkoholen

Anhand der Infrarotspektren können Phasenübergänge, aber auch Strukturunterschiede bestimmt werden. So kann man unter anderem an der OH-Streckschwingung im Bereich von  $3300\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$  erkennen, ob die kristalline Struktur orthorhombisch ( $\beta$ -Form) oder monoklin ( $\gamma$ -Form) ist. Wie bereits weiter oben beschrieben, liegen bei der  $\beta$ -Form eine Hälfte der C-O-Bindungen der Molekülketten in einer gauche Konformation vor, das bedeutet, dass sie seitlich abgelenkt sind, während die andere Hälfte gestreckt ist. Bei der  $\gamma$ -Form liegen dagegen alle C-O-Bindungen in der trans Konformation vor [30, 31]. Dieser Sachverhalt hat zur Folge, dass die Abstände benachbarter Sauerstoffatome innerhalb einer Schicht und zwischen zwei Schichten bei der  $\beta$ -Form annähernd gleich sind ( $2.73\text{ \AA}$  zu  $2.72\text{ \AA}$ ), während sie bei der  $\gamma$ -Form  $2.74\text{ \AA}$  und  $2.69\text{ \AA}$  betragen. Dies führt bei der  $\gamma$ -Form zum Aufspalten der OH-Streckschwingung [31]. Weitere Unterscheidungsmöglichkeiten sind [30, 31]:

- die OH-Valenzschwingung findet man in der  $\beta$ -Form bei  $\approx 1405\text{ cm}^{-1}$  und bei der  $\gamma$ -Form bei  $\approx 1425\text{ cm}^{-1}$
- eine starke Bande bei  $1125\text{ cm}^{-1}$  bei der  $\beta$ -Form, wohingegen dieser Peak bei der  $\gamma$ -Form schwach ausgeprägt ist
- stark intensive Peaks im Bereich von  $1400\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  und  $950\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  bei der  $\beta$ -Form, während diese bei der  $\gamma$ -Form nur sehr schwach sind

Die Abbildungen 5.1 bis 5.5 zeigen die bulk-Spektren von Pentanol (5.1), Heptanol (5.2), Nonanol (5.3), Undekanol (5.4) und Hexadekanol (5.5). Dargestellt sind immer (bis auf Hexadekanol) in schwarz oben die flüssige Phase und in rot unten die feste Phase. Bei Hexadekanol ist dazwischen in blau die Rotator II-Phase gezeigt. Später wird noch auf einzelne Bereiche der Spektren eingegangen. Hier sollen jetzt nur die deutlich sichtbaren Veränderungen angesprochen werden, wie zum Beispiel die Aufspaltung der OH-Streckschwingung bei  $\approx 3300\text{ cm}^{-1}$ , die bei allen Alkoholen zu finden ist. Ebenso sieht man, dass bei allen Spektren beim Übergang in die feste Phase im Bereich unterhalb von  $1500\text{ cm}^{-1}$  wesentlich mehr Peaks zu erkennen sind, als in der flüssigen Phase.

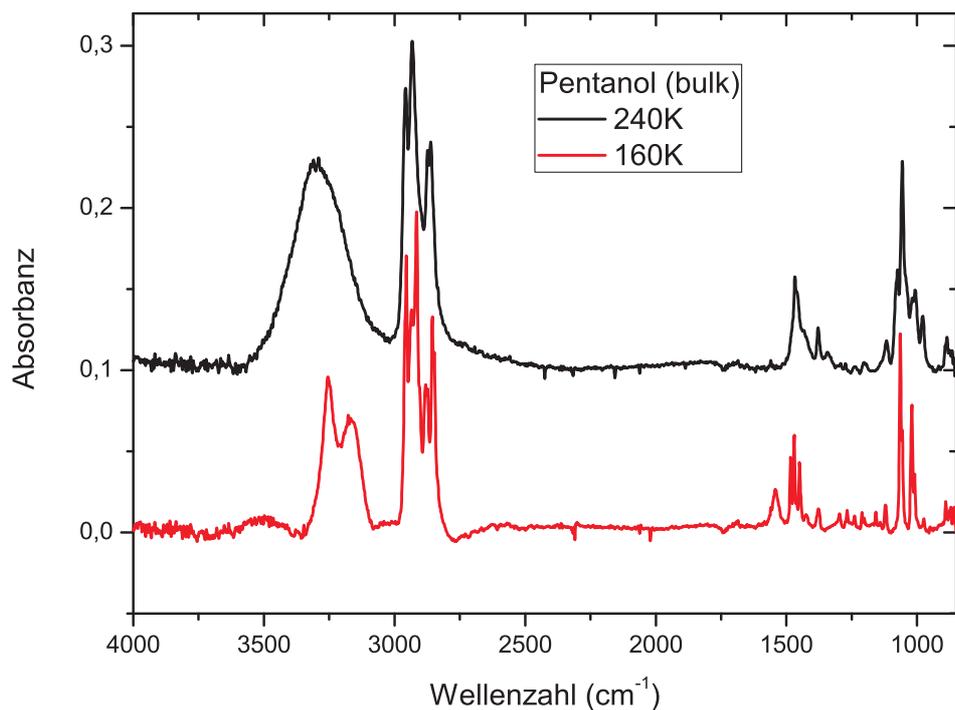


Abbildung 5.1: Gezeigt sind Infrarotspektren von bulk-Pentanol in der flüssigen Phase (schwarz, 240 K) und in der festen Phase (rot, 160 K) in einem Wellenzahlbereich von 4000 cm<sup>-1</sup> bis 800 cm<sup>-1</sup>. Deutliche Unterschiede sind im Bereich der OH-Streckschwingung ( $\approx 3300$  cm<sup>-1</sup>) als auch unterhalb der CH<sub>2</sub>-Scherschwingung ( $\approx 1470$  cm<sup>-1</sup>) zu finden.

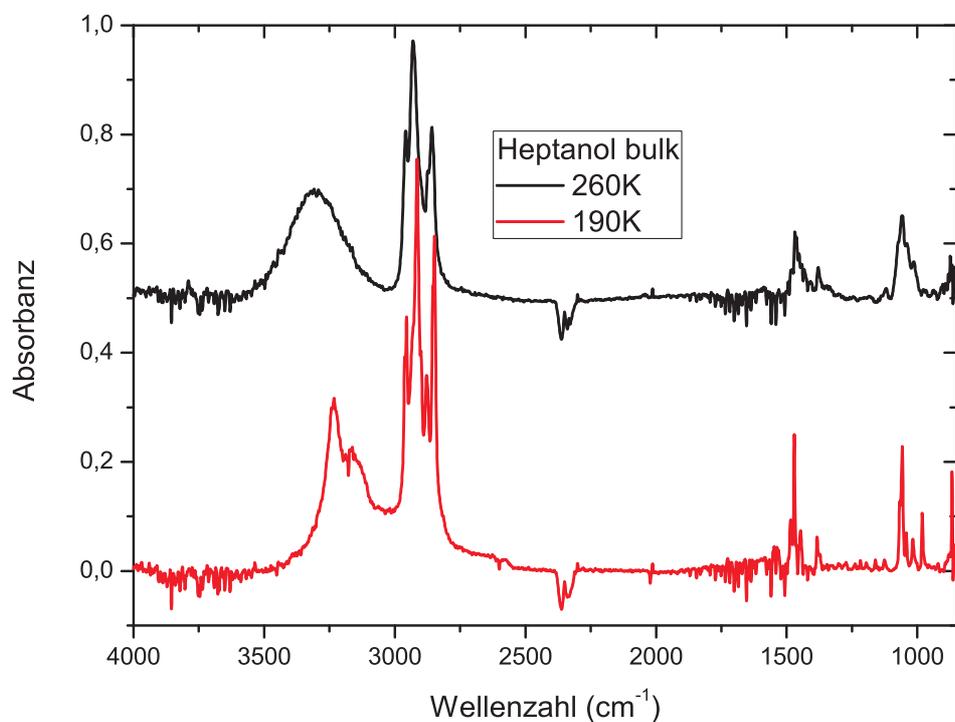


Abbildung 5.2: Infrarotspektren von bulk-Heptanol in der flüssigen (schwarz, 260 K) und festen Phase (rot, 190 K). Auch hier sind die oben angesprochenen Unterschiede zwischen der flüssigen und festen Phase zu erkennen.

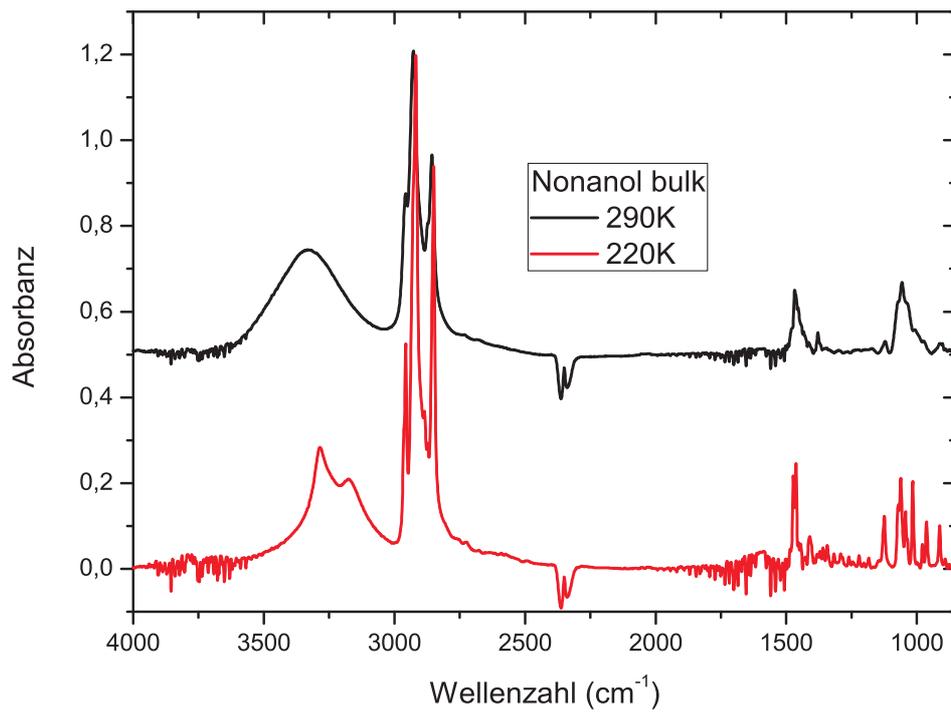


Abbildung 5.3: Infrarotspektren von bulk-Nonanol in der flüssigen (schwarz, 290 K) und festen Phase (rot, 220 K). Ebenfalls zu erkennen sind die deutlichen Unterschiede im Infrarotspektrum zwischen dem flüssigen und festen Zustand.

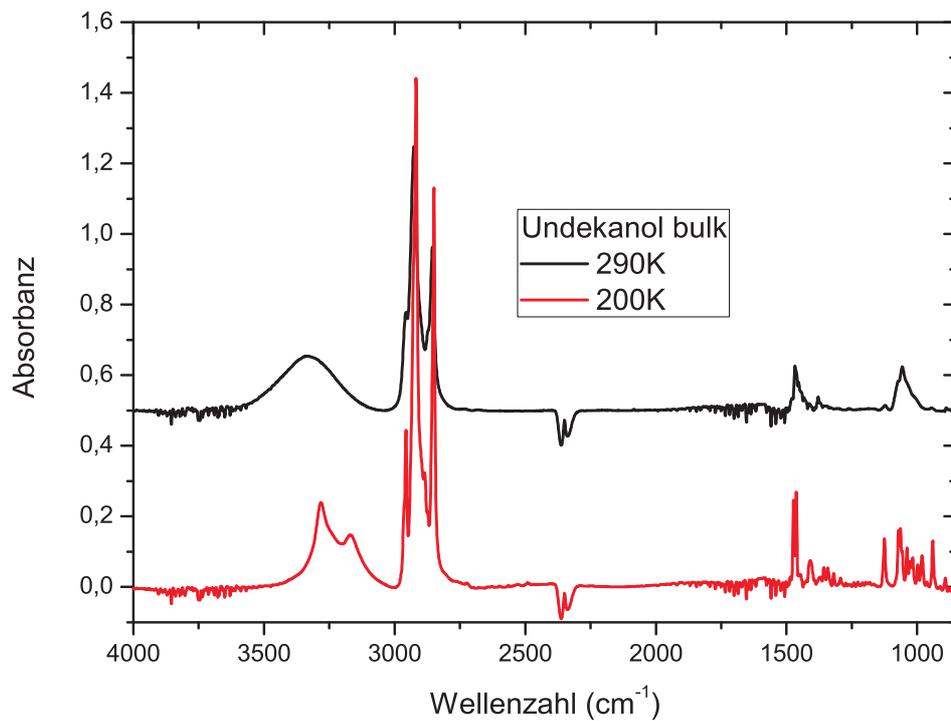


Abbildung 5.4: Infrarotspektren von Undekanol bei 290 K (flüssig) und 200 K (fest) mit deutlichen Unterschieden.

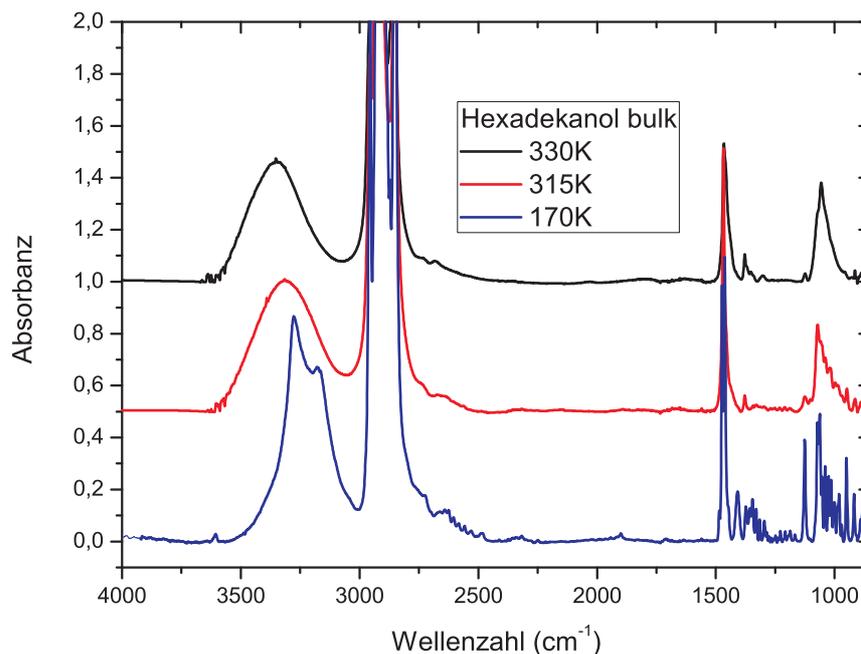


Abbildung 5.5: Hexadecanol zeigt im Temperaturverlauf vom flüssigen Zustand (schwarz, 330 K) in den festen Zustand (blau, 170 K) als einziger in dieser Arbeit untersuchter Alkohol eine Zwischenphase, die sogenannte Rotator-II-Phase (rot, 315 K). Auch hier sind klare Unterschiede zwischen den drei Phasen zu erkennen.

Im Folgenden sollen nun die Alkohole in drei Gruppen unterteilt werden. Dabei werden immer die Kühlvorgänge gezeigt. Beim Heizen ändert sich an den Phasen nichts, weshalb diese Spektren nicht gezeigt werden.

### 5.1.1 Hexadecanol

Hexadecanol ( $C_{16}H_{33}OH$ ) ist der längste in dieser Arbeit benutzte Alkohol. Er ist auch der einzige, der eine Rotatorphase, nämlich die Rotator-II-Phase, besitzt (vergleiche Abschnitt 3.2) [27, 29]. Das Spektrum in Abbildung 5.5 soll im weiteren Verlauf in 5 Bereiche unterteilt werden, die getrennt voneinander genauer untersucht werden sollen. Abbildung 5.6 zeigt den Bereich der Scherschwingung zwischen 1500 und 1420  $cm^{-1}$ . In der flüssigen Phase (330–322 K) sind zwei Peaks zu erkennen. Einer bei  $\approx 1467\text{ cm}^{-1}$ , die symmetrische Methylen Scherschwingung und der andere bei  $\approx 1457\text{ cm}^{-1}$ . Drushel und Mathew weisen diesen Peak der asymmetrischen Methyl Scherschwingung zu [60, 61], während Snyder sie einer Methylen Scherschwingung zuordnet, deren Kohlenstoffatom mit der Kette durch eine gauche- und eine trans-Bindung verbunden ist [62, 63]. Beim Übergang in die  $R_{II}$ -Phase nimmt der Peak bei höherer Wellenzahl deutlich an Intensität zu, während der Peak bei kleinerer Wellenzahl im festen Zustand nicht mehr zu erkennen ist (siehe Abbildung 5.8). Dies würde sich auch mit der Theorie Snyders decken, da sowohl Alkohol- als auch Alkanketten bestrebt sind, in der festen Phase im vollkommen gestreckten Zustand vorzuliegen.

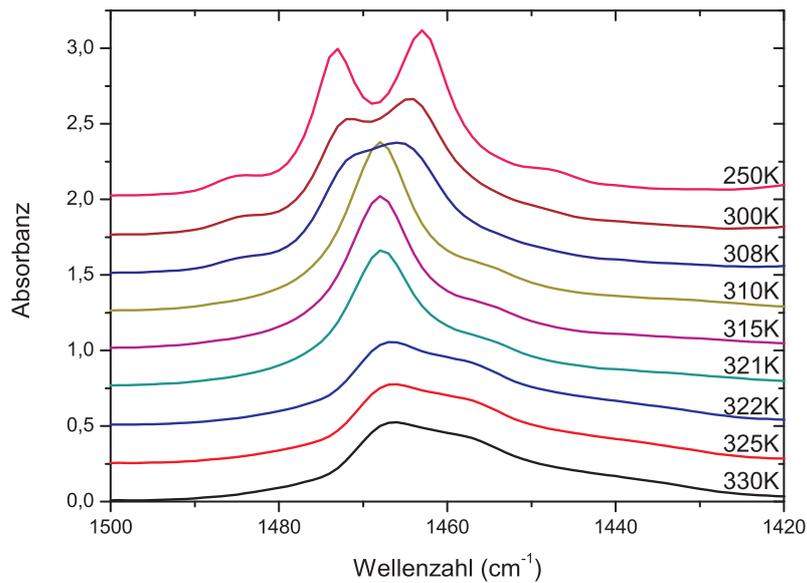


Abbildung 5.6: Infrarotspektren von bulk-Hexadecanol im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung für verschiedene Temperaturen von der Flüssigkeit (330 K bis 322 K) über die  $R_{II}$ -Phase (321 K bis 310 K) bis zum kristallinen Zustand. Der Peak der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung bei  $\approx 1468 \text{ cm}^{-1}$  nimmt beim Übergang flüssig  $\rightarrow R_{II}$  deutlich an Intensität zu, verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen und spaltet beim Kristallisieren dann in zwei Peaks auf (siehe hierzu die Abbildungen 5.7 und 5.8).

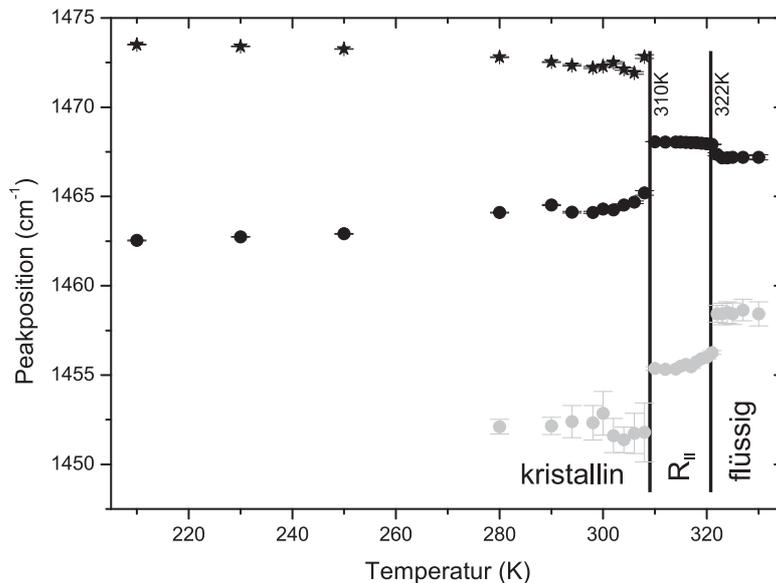


Abbildung 5.7: Temperaturabhängiger Verlauf der Peakpositionen der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von bulk-Hexadecanol. Aufgetragen sind der Peak, der den Molekülen ohne Konformationsfehler zugeordnet wird (schwarz), und der Peak, der von den Molekülen herrührt, die mit einer gauche Bindung mit der Kette verbunden sind (grau). Beim Phasenübergang in die kristalline Phase spaltet die  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung in einen Peak bei höherer Wellenzahl ( $\approx 1473 \text{ cm}^{-1}$ , schwarze Sterne) und einen bei kleinerer Wellenzahl ( $\approx 1462.5 \text{ cm}^{-1}$ , schwarze Punkte) auf.

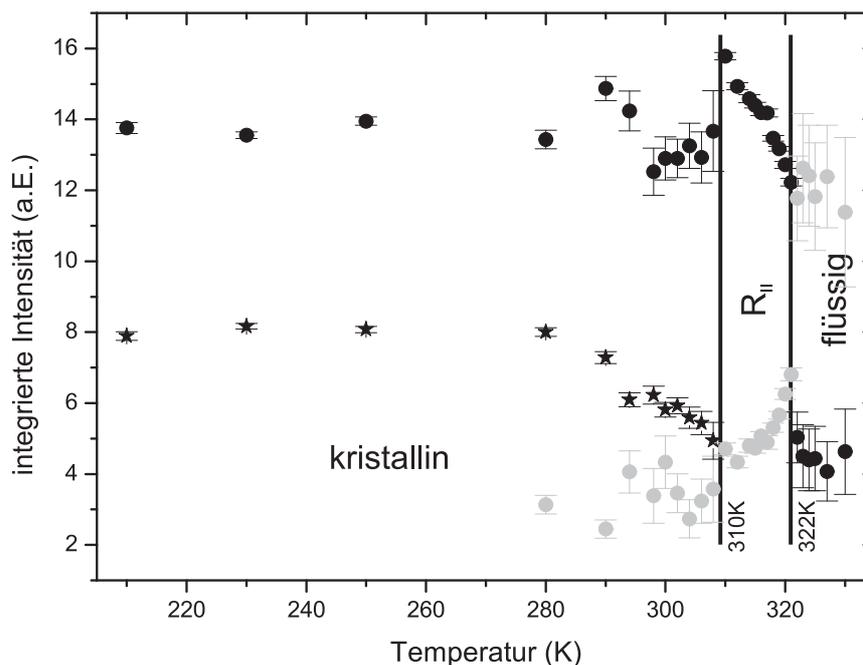


Abbildung 5.8: Temperaturverlauf der Intensitäten der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von bulk-Hexadecanol. Die Zuordnung entspricht der in Abbildung 5.7. Nach der Aufspaltung besitzt der Peak höherer Wellenzahl die kleinere Intensität (schwarze Sterne).

Die Abbildungen 5.7 und 5.8 zeigen die Abhängigkeit der Peakposition beziehungsweise der integrierten Intensität der Banden bei  $1468\text{ cm}^{-1}$  (schwarz) und  $1457\text{ cm}^{-1}$  (grau) von der Temperatur. Beim Phasenübergang flüssig  $\rightarrow R_{II}$  (322K) nimmt der Peak bei  $1468\text{ cm}^{-1}$  deutlich an Intensität zu und verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen, während der Peak bei kleinerer Wellenzahl (grau) an Intensität verliert und sich zu einer Wellenzahl von  $\approx 1455\text{ cm}^{-1}$  verschiebt. Beim Phasenübergang  $R_{II} \rightarrow$  fest spaltet dann der Peak der Scherschwingung ( $1468\text{ cm}^{-1}$ ) in einen Peak bei  $\approx 1473\text{ cm}^{-1}$  und einen Peak bei  $\approx 1463\text{ cm}^{-1}$  auf, wobei der Peak höherer Intensität der bei  $1463\text{ cm}^{-1}$  und der mit geringerer Intensität der bei  $1473\text{ cm}^{-1}$  ist. Der Peak, den Snyder der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung mit Konformationsfehler zuordnet ( $1457\text{ cm}^{-1}$ , grau), verschiebt sich schließlich in der kristallinen Phase nach  $\approx 1452\text{ cm}^{-1}$  und wird im weiteren Verlauf so stark von den beiden Peaks der Scherschwingung ohne Konformationsfehler überdeckt, dass er nicht mehr angefittet werden kann. Im Spektrum von Hexadecanol in Abbildung 5.6 erkennt man auch, dass bei einer Wellenzahl von  $1440\text{ cm}^{-1}$  eine neue Bande zu erkennen ist. Snyder vermutet, dass es sich hier ebenfalls um eine  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung handelt, die durch zwei gauche-Bindungen an den Rest der Kette gekoppelt ist [62]. Diese Vermutung würde allerdings der oben angesprochenen Tatsache widersprechen, dass die Kette im kristallinen Zustand in ihrer vollkommen gestreckten Form vorliegt.

Die Aufspaltung der Scherschwingung beim Phasenübergang  $R_{II} \rightarrow$  fest lässt sich folgendermaßen erklären: Hexadecanol liegt in seiner kristallinen Form entweder in der monoklinen oder in der orthorhombischen Form vor (vergleiche Abschnitt 3.2) [20, 31].

Dabei sitzen die Alkoholketten in einem quasihexagonalen Gitter, wobei die primitive Einheitszelle aus zwei Molekülen besteht. In diesem Gitter wechselwirken die einzelnen Methylengruppen benachbarter Ketten so stark miteinander, dass es zur Aufspaltung dieser Bande kommt. Dieser Sachverhalt ist bereits hinreichend untersucht worden [29, 64, 65, 66, 67, 69] und soll hier nur kurz zusammengefasst werden (siehe hierzu auch Anhang A). Der Peak höherer Wellenzahl ist dabei in die a Richtung des Gitters in Abbildung 3.6 (b), der mit der niedrigeren Wellenzahl in b Richtung polarisiert. Aus dem Verhältnis der Intensitäten beider Peaks erhält man den Winkel zwischen der Projektion der C-C-Bindung in die Ebene und der Achse a des Gitters mit

$$\frac{I_a}{I_b} = \tan^2 \zeta \quad (5.1)$$

Kennt man dann die Gitterparameter a und b, so kann mit dem Winkel  $\zeta$  die zu erwartende Aufspaltung berechnet werden. Tabelle 5.1 zeigt die Gitterparameter für die kristalline Phase von bulk-Hexadecanol [20]

	kristalline Phase
a (Å)	7.42
b (Å)	4.93
a/b	1.51
d (Å)	8.91

Tabelle 5.1: Gitterparameter von Hexadecanol im kristallinen Zustand (orthorhombische  $\beta$ -Struktur) [20].

Die Berechnung der Aufspaltung ist in Anhang A gezeigt. Abrahamsson gibt in seiner Arbeit keine Temperaturwerte an. Da die Aufspaltungsweite und die Intensitäten in der festen Phase aber annähernd gleichbleibend sind, berechnen wir die Aufspaltung für eine beliebige Temperatur, z.B.  $T = 250$  K. Hier haben wir für die Intensität des Peaks, der in a-Richtung polarisiert ist (höhere Wellenzahl)  $I_a = 8.076$  und für den Peak, der in b-Richtung polarisiert ist (niedrigere Wellenzahl)  $I_b = 13.951$ , woraus sich für  $\zeta = 37.27^\circ$  errechnet. Mit diesen Werten ergibt sich für die Aufspaltung  $\Delta\nu_{theo} = 8.31 \text{ cm}^{-1}$ . Die gemessenen Peakpositionen bei 250 K sind  $\nu_1 = 1473 \text{ cm}^{-1}$  und  $\nu_2 = 1463 \text{ cm}^{-1}$ , woraus eine gemessene Aufspaltung  $\Delta\nu_{gemess} = 10 \text{ cm}^{-1}$  resultiert. Gemessene und theoretische Werte stimmen recht gut überein.

Ein anderer wichtiger Wellenzahlbereich ist der Bereich zwischen  $3600 \text{ cm}^{-1}$  und  $3000 \text{ cm}^{-1}$ . Hier befindet sich die OH-Streckschwingung. Abbildung 5.9 zeigt Spektren verschiedener Temperaturen in diesem Bereich. Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf der Peakpositionen in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hier sieht man, dass beim Phasenübergang flüssig  $\rightarrow R_{II}$  ein Sprung in der Peakposition stattfindet und dass beim

Phasenübergang  $R_{II}$  → fest der Einzelpeak in zwei Peaks aufspaltet.

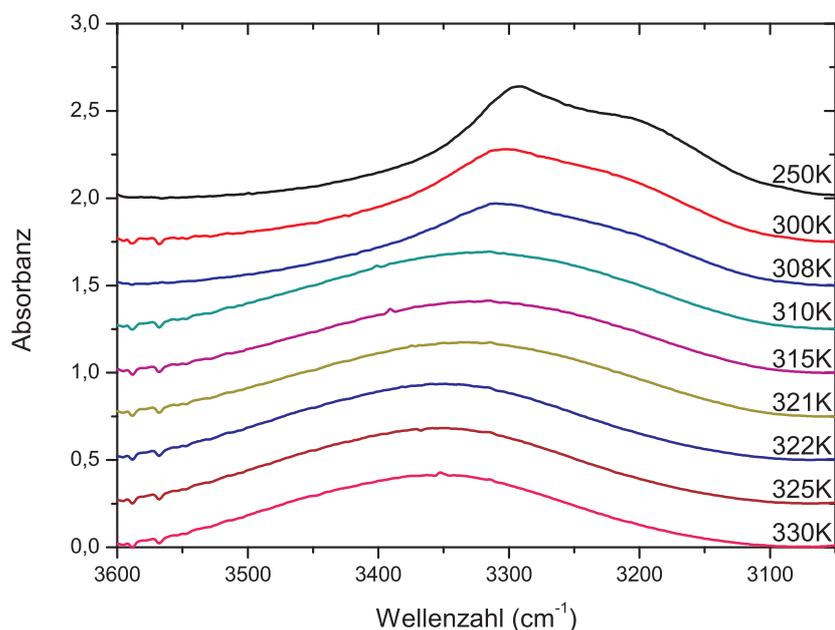


Abbildung 5.9: Infrarotspektren von bulk-Hexadecanol im Bereich der OH-Streckschwingung für verschiedene Temperaturen. Beim Abkühlen springt der Peak beim Übergang in die  $R_{II}$ -Phase zu kleineren Wellenzahlen und spaltet beim Kristallisieren auf (siehe Abbildung 5.10).

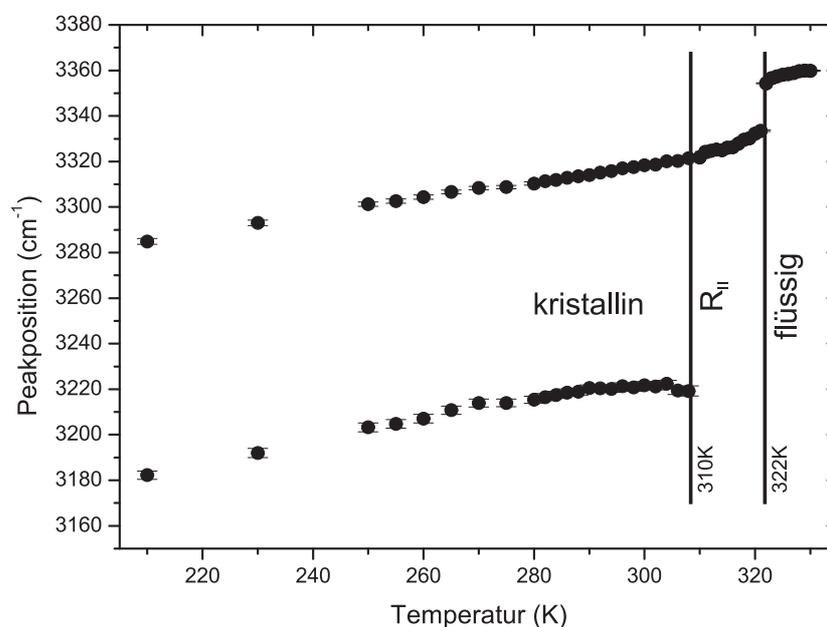


Abbildung 5.10: Verlauf der Peakposition der OH-Streckschwingung von bulk-Hexadecanol in Abhängigkeit von der Temperatur. Beim ersten Phasenübergang (322 K, flüssig →  $R_{II}$ ) springt die Position zu kleineren Wellenzahlen und spaltet beim Übergang in die kristalline Phase (310 K) auf.

Aus der Aufspaltung kann man folgern, dass Hexadecanol in der monoklinen  $\gamma$ -Form

vorliegt, da bei dieser Form die Sauerstoffatome innerhalb einer Schicht und zwischen zwei Schichten unterschiedliche Abstände haben [30, 31].

Die Struktur kann aber auch noch mithilfe anderer Schwingungen bestimmt werden. Wie bereits weiter oben beschrieben, geben einzelne Banden im Bereich von 1425 bis  $850\text{ cm}^{-1}$  in Abhängigkeit von ihrer Position oder ihrer Intensität ebenfalls Aufschluss über die vorliegende Struktur. Daher werden nun im weiteren Verlauf die einzelnen Abschnitte untersucht.

Als erstes beschäftigen wir uns mit dem Wellenzahlbereich zwischen  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $1150\text{ cm}^{-1}$  (vergleiche Abbildung 5.11) bei 250 K. In Tabelle 5.2 sind die in diesem Bereich sichtbaren Peaks mit den dazugehörigen Intensitätsstärken aufgelistet. Die angegebenen Stärken sind keine quantitativen Größen, sondern sollen nur eine qualitative Aussage machen.

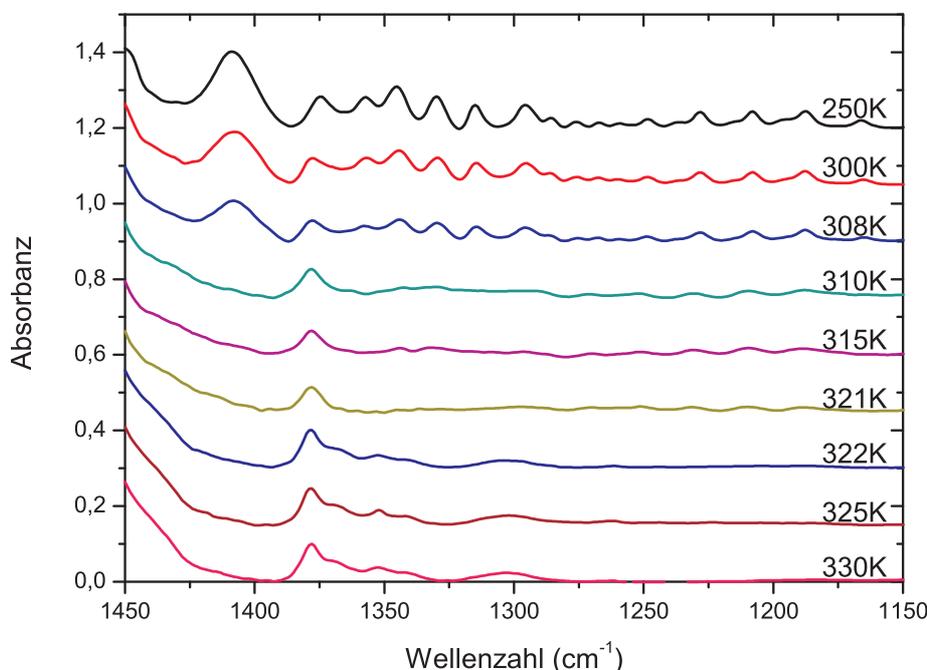


Abbildung 5.11: Infrarotspektren von bulk-Hexadecanol im Bereich zwischen  $1450$  und  $1150\text{ cm}^{-1}$  für verschiedene Temperaturen. Es ist deutlich zu erkennen, dass im kristallinen Zustand (Temperaturen unterhalb von  $308\text{ K}$ ) deutlich mehr Peaks zu sehen sind, als im flüssigen Zustand oder in der  $R_{II}$ -Phase. Diese Peaks resultieren aus der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung.

Bei Alkanen sind in diesem Wellenzahlenbereich  $\text{CH}_2$ -Wagging und  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingungen zu finden. Diese Banden entstehen durch den Phasenunterschied benachbarter  $\text{CH}_2$ -Gruppen. Tasumi stellt in seiner Arbeit fest, dass bestimmte Peaks in dieser Region nur bei Alkoholen zu finden sind, die eine  $\beta$ -Struktur formen (in Tabelle 5.2 mit  $\beta$  markiert). Um diesen Sachverhalt zu verstehen, vergleicht Tasumi die untersuchten Alkohole mit Alkanen, die die gleiche Anzahl von  $\text{CH}_2$ -Molekülen besitzen (zum Beispiel  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH} \rightarrow \text{C}_{17}\text{H}_{36}$ ). Dabei erkennt er, dass die Peaks, die nur bei Alkoholen der

bulk-Hexadekanol 1450-1150 $\text{cm}^{-1}$ (250 K)							
1408	vs	1315	s	1259	w	1208 $\beta$	m
1374	s	1296	s	1248 $\beta$	m-w	1196	w
1357	s	1286 $\beta$	w	1237	w	1187 $\beta$	m
1345	s	1276	w	1228 $\beta$	m	1166	m-w
1330	s	1267 $\beta$	w	1215	w		

Tabelle 5.2: Positionen der Peaks, die bei Hexadekanol im Wellenzahlbereich von 1450 bis 1150  $\text{cm}^{-1}$  zu finden sind. Mit  $\beta$  sind die Peaks gekennzeichnet, die nur bei Alkoholen auftreten, die eine  $\beta$ -Struktur ausformen. (Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach)

$\beta$ -Struktur auftauchen, mit den Peaks der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung übereinstimmen und die restlichen Peaks mit denen der  $\text{CH}_2$ -Waggingschwingung. Er schließt daraus, dass die  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingpeaks von den Molekülen stammen, die mit der C-O-Gruppe eine gauche-Bindung eingehen und daher bei all-trans-Molekülen und damit bei den Alkoholen, die eine  $\gamma$ -Struktur ausformen, nicht vorkommen [31].

Als Zwischenergebnis lässt sich festhalten, dass trotz der Aufspaltung der OH-Gruppe, wie in den Abbildungen 5.9 und 5.10 gezeigt, keine monokristalline  $\gamma$ -Form vorliegen kann. Sonst wäre der erste Peak in Tabelle 5.2 (1408  $\text{cm}^{-1}$ ) bei  $\approx 1425 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten und die Peaks der  $\beta$ -Form, wie eben erklärt, wären im Spektrum nicht zu sehen.

Ein weiterer Bereich, der der Strukturanalyse dienen kann, ist der zwischen 1150  $\text{cm}^{-1}$  und 850  $\text{cm}^{-1}$ . Abbildung 5.12 zeigt diesen Abschnitt für Hexadekanol (250 K). In diesem Abschnitt findet man einmal die C-C-Streckschwingung kombiniert mit der C-C-C-Deformationsschwingung (1150-950  $\text{cm}^{-1}$ ) und die  $\text{CH}_2$ -Rocking-/Twistingschwingung (1000-700  $\text{cm}^{-1}$ ). Der erste Bereich (1150-950  $\text{cm}^{-1}$ ) ist bei Alkoholen, die sowohl eine  $\beta$ -, als auch eine  $\gamma$ -Form ausbilden, stark ausgeprägt. Bei Alkanen hingegen sind hier nur schwache Peaks zu finden.

Das lässt vermuten, dass die C-C-Streckschwingung und die C-C-C-Deformationsschwingung durch die CO-Streckschwingung verstärkt wird. Daher kann man auch annehmen, dass diese Schwingungen hauptsächlich von Molekülen erzeugt werden, bei denen die CO-Gruppe mit einer trans-Bindung mit dem Rest des Moleküls verknüpft ist. Bei einer gauche-Bindung koppelt die CO-Streckschwingung nur sehr schwach mit der C-C-Streckschwingung, und es ist ein Resultat wie bei Alkanen zu erwarten. Der Peak bei 1125  $\text{cm}^{-1}$  ist charakteristisch für die  $\beta$ -Form und resultiert daher, dass hier die CO-Streckschwingung und die C-C-Streckschwingungen sehr günstig koppeln, so dass die CO-Streckschwingung einen signifikanten Einfluss auf die Skelettschwingung hat. Im zweiten Abschnitt findet man die  $\text{CH}_2$ -Rocking-/Twistingschwingung. Diese unterscheidet sich von der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung dadurch, dass hier der Bandenverlauf von einer in-phase Rockingmode (721  $\text{cm}^{-1}$ ) zu einer out-of-phase Twistingmode (1061  $\text{cm}^{-1}$ ) übergeht, während in dem oben beschriebenen Bereich die Überlagerung von

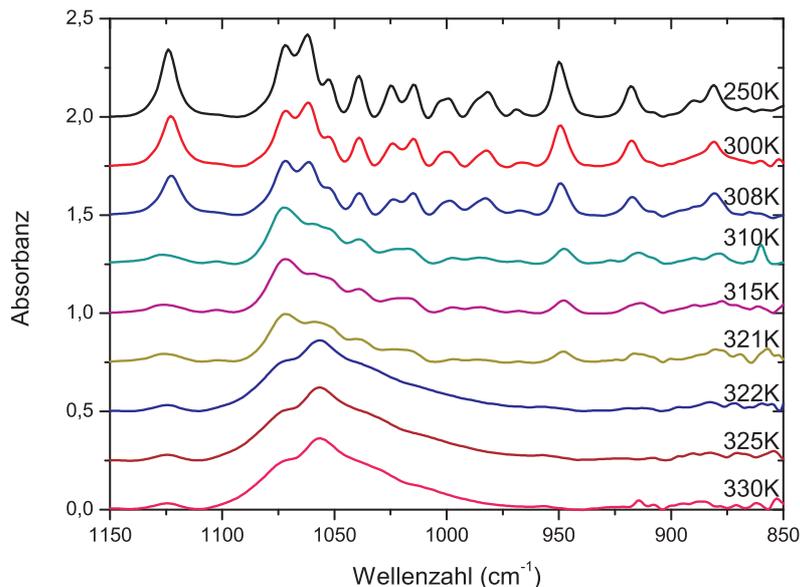


Abbildung 5.12: Infrarotspektren von bulk-Hexadecanol zwischen  $1150$  und  $850\text{ cm}^{-1}$ . Hier tauchen Peaks auf, die sich auf die Kopplung der C-C-Streckschwingung mit der C-C-C-Deformationsschwingung und Peaks, die sich auf die Rocking-/Twistingschwingung zurückführen lassen.

einer out-of-phase Rockingmode ( $1170\text{ cm}^{-1}$ ) zu einer in-phase Twistingmode ( $1295\text{ cm}^{-1}$ ) verläuft [21]. Je länger die Alkoholkette wird, umso weiter liegen hier die Schwingungen der trans- und gauche-Moleküle auseinander. Dies hängt mit der Dämpfung der Endgruppe zusammen, die mit der Länge des Moleküls abnimmt. Auch hier kommen die intensiven Peaks von der Kopplung der  $\text{CH}_2$ -Rocking-/Twistingschwingung mit der CO-Streckschwingung der gauche-Moleküle. Die trans-Moleküle dürften (vernachlässigt man den Wasserstoff am Sauerstoff) aus Symmetriegründen eine solche Schwingung überhaupt nicht zeigen, weswegen bei der  $\gamma$ -Form nur schwache Peaks zu erwarten sind. Ein letztes Unterscheidungsmerkmal sind die Peaks bei  $890\text{ cm}^{-1}$  ( $\gamma$ -Form) beziehungsweise  $890\text{ cm}^{-1}$  und  $875\text{ cm}^{-1}$  ( $\beta$ -Form). Tasumi nimmt an, dass diese von der in-plane  $\text{CH}_3$ -Rockingschwingung von trans ( $890\text{ cm}^{-1}$ ) und gauche ( $875\text{ cm}^{-1}$ ) Molekülen kommen.

bulk-Hexadecanol $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ (250 K)						
1124	vs	1024	s	968	w	881 $\beta$ m
1102	vw	1014	s	950 $\beta$	s	867 w
1071	vs	1003	m	917 $\beta$	s	859 w
1062	vs	999	m	908	w	848 $\beta$ w
1053	s	987	m	900	vw	
1039	s	982 $\beta$	m	890	m-w	

Tabelle 5.3: Positionen der im Bereich von  $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  bei bulk-Hexadecanol bei einer Temperatur von  $250\text{ K}$  auftretenden Peaks. Die mit  $\beta$  gekennzeichneten Peaks sind charakteristisch für die orthorhombische Struktur. Die Intensitäten sind in Tabelle 5.2 erklärt.

In diesem Bereich sind wieder Peaks zu erkennen, die nur in der  $\beta$ -Form vorkommen können (siehe Tabelle 5.3). Dies lässt darauf schließen, dass der hier untersuchte Alkohol  $C_{16}H_{33}OH$  nicht in einer monokristallinen Form vorliegt, sondern in einer Mischform aus der orthorhombischen  $\beta$ - und der monoklinen  $\gamma$ -Form.

Als letzter Bereich sei der Abschnitt zwischen  $1400\text{ cm}^{-1}$  und  $1280\text{ cm}^{-1}$  erwähnt. Abbildung 5.13 zeigt den Verlauf der Konformationsfehler (siehe Abbildung 3.3) in Abhängigkeit von der Temperatur. Man sieht, dass in der flüssigen Phase ( $T > 322\text{K}$ ) in diesem Bereich einige Peaks zu erkennen sind, die beim Phasenübergang in die feste Phase ( $R_{II}$ -Phase besitzt auch einen festen Zustand) verschwinden.

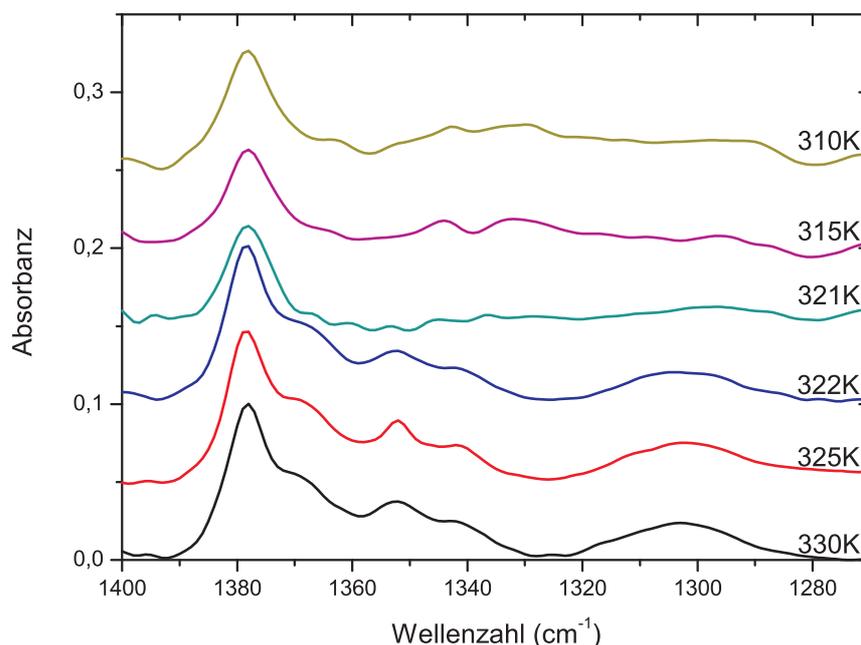


Abbildung 5.13: Bereich der Konformationsfehler von bulk-Hexadecanol. Diese sind nur im flüssigen Zustand zu erkennen ( $T \geq 322\text{ K}$ ) und verschwinden beim Übergang in die feste  $R_{II}$ -Phase fast vollständig.

Diese Peaks lassen sich folgenden Konformationsfehlern zuordnen [22, 23]:

- $1367\text{ cm}^{-1}$  gauche-trans-gauche Sequenz
- $1353\text{ cm}^{-1}$  doppel-gauche
- $1341\text{ cm}^{-1}$  end-gauch
- $1306\text{ cm}^{-1}$  gauche-trans-gauche Sequenz

### 5.1.2 Undekanol und Nonanol

Undekanol ( $C_{11}H_{23}OH$ ) und Nonanol ( $C_9H_{19}OH$ ) sind sich in ihrer Art sehr ähnlich und unterscheiden sich von Hexadecanol nur darin, dass sie keine Zwischenphase besitzen. Das

bedeutet, sie gehen beim Kühlen direkt von der flüssigen in die kristalline Phase über. Wie wir im weiteren Verlauf sehen werden, gibt es keine großen Unterschiede in den Spektren von Hexadecanol, Undekanol und Nonanol. Lediglich einige Peaks verschieben sich im Bereich zwischen  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  aufgrund der unterschiedlichen Kettenlänge. Die Abbildungen 5.14 - 5.16 zeigen die Scherschwingung von Undekanol (a) und Nonanol (b) mit den dazugehörigen Peakpositionen und den integrierten Intensitäten.

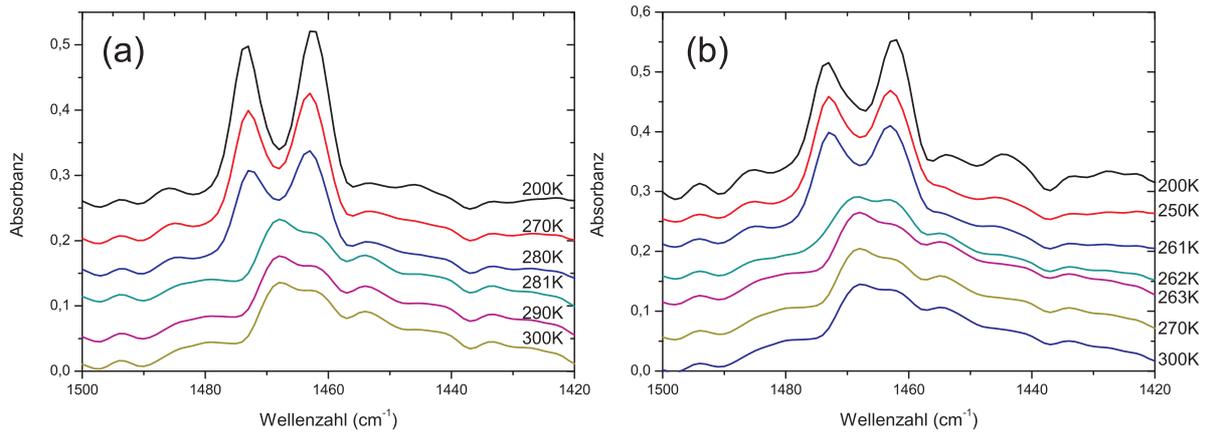


Abbildung 5.14: Infrarotspektren im Bereich der Scherschwingung von bulk-Undekanol (a) und bulk-Nonanol (b). Hier erfolgt der Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase ohne Zwischenphase. Der Peak bei  $1468\text{ cm}^{-1}$  spaltet direkt in zwei Peaks auf (vergleiche hierzu die Abbildungen 5.15 und 5.16).

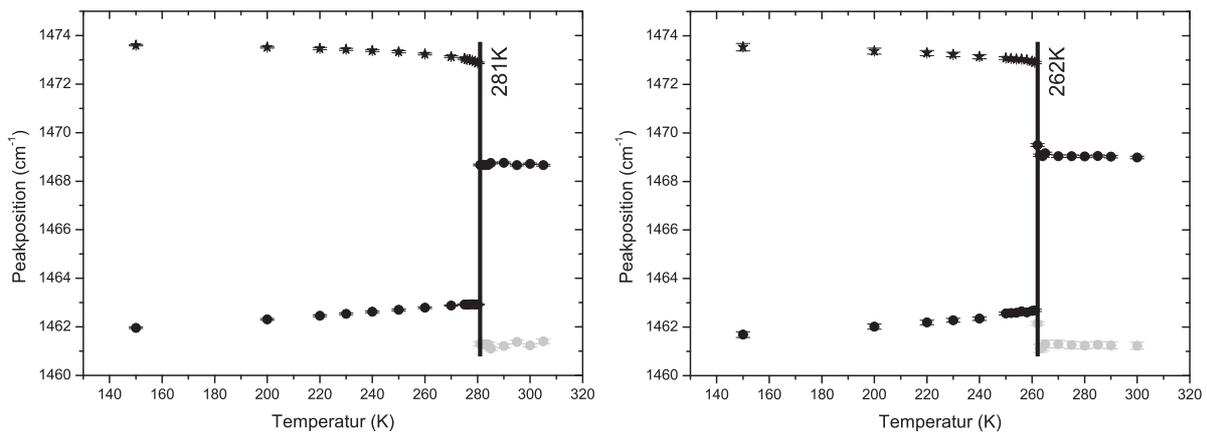


Abbildung 5.15: Temperaturabhängigkeit der Peakpositionen der Scherschwingung von bulk-Undekanol (a) und bulk-Nonanol (b). Es ist bei beiden Alkoholen nur ein Phasenübergang zu erkennen (Undekanol 281 K, Nonanol 262 K). Hier spaltet der Peak, der von den Molekülen ohne Konformationsfehlern kommt (schwarze Punkte), in zwei Peaks auf (schwarze Sterne und Punkte), während der zweite, in der Flüssigkeit gefundene Peak ( $1462\text{ cm}^{-1}$ , Moleküle, die mit einer gauche Bindung an den Rest der Kette koppeln), in der kristallinen Phase nicht mehr zu erkennen ist.

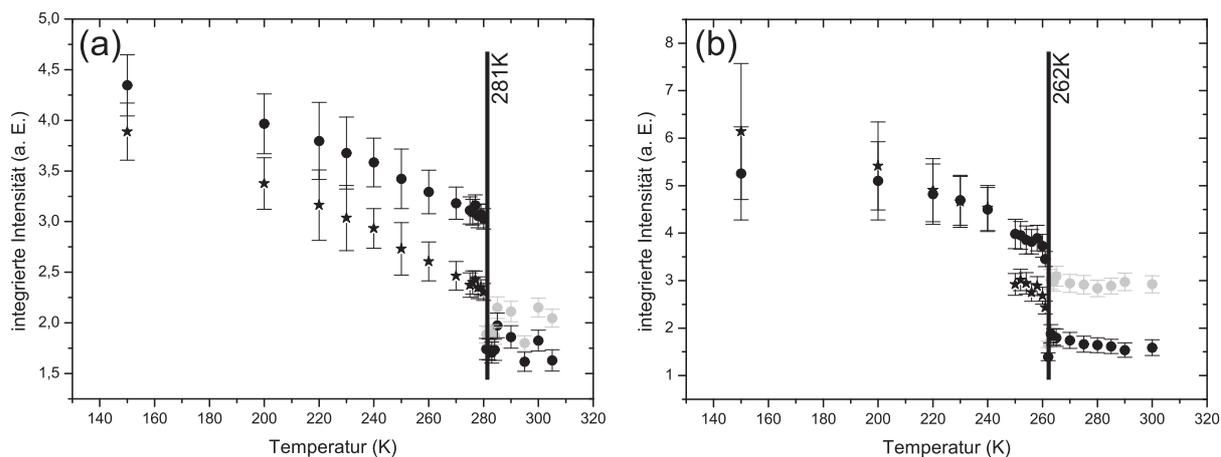


Abbildung 5.16: *Abhängigkeit der Intensitäten der Scherschwingungspeaks von der Temperatur für bulk-Undekanol (a) und bulk-Nonanol (b). Die in der kristallinen Phase auftretenden, großen Fehler lassen eine Bestimmung des Winkels  $\zeta$  zwischen der Projektion der C-C-Bindung und der Gitterkonstanten  $a$  (siehe hierzu Abbildung A.1) nicht zu.*

Aus der Aufspaltung der Scherschwingung in Abbildung 5.14 lässt sich folgern, dass auch Undekanol und Nonanol in einer quasihexagonalen Struktur angeordnet sind, wie sie in Abbildung A.1 dargestellt ist. Die neuen Peaks liegen wie im Fall von Hexadekanol bei  $\approx 1473 \text{ cm}^{-1}$  und  $1463 \text{ cm}^{-1}$ , so dass man davon ausgehen kann, dass die Kraftkonstanten vergleichbar groß sind. Die Auswertung der Intensitäten und damit die Bestimmung des Winkels  $\zeta$ , also dem Winkel zwischen der Projektion der C-C-Bindungen der Kette in die Ebene und der  $a$ -Achse dieser Ebene (siehe Abbildung A.1), gestaltet sich etwas schwieriger als im Falle von Hexadekanol. Es fällt auf, dass die integrierten Intensitäten von Undekanol und Nonanol einen wesentlich geringeren Wert haben. Dies mag an der durchstrahlten Menge oder an der Intensität der Quelle liegen, jedenfalls erhöht sich damit der Einfluss des Hintergrundrauschens, der gerade in diesem Bereich des Spektrums besonders stark ist. Dadurch ist eine genaue Bestimmung der Intensitäten nicht mehr möglich, was auch die Fehlerbalken in Abbildung 5.16 zeigen. In der flüssigen Phase symbolisieren die grauen Punkte den Peak bei  $1461 \text{ cm}^{-1}$ , die schwarzen den bei  $1468 \text{ cm}^{-1}$ . Beim Übergang in die kristalline Phase spaltet der durch die schwarzen Punkte dargestellte Peak in einen bei  $1473 \text{ cm}^{-1}$  (schwarze Sterne) und einen bei  $1463 \text{ cm}^{-1}$  (schwarze Punkte) auf, während der Peak, den Snyder einer  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung mit Konformationsfehlern zuordnet [62] (graue Punkte), sowohl bei Undekanol als auch bei Nonanol nicht mehr zu sehen ist. Ebenfalls ist in den Spektren der kristallinen Phase ein Peak bei  $\approx 1440 \text{ cm}^{-1}$  zu erkennen, den wir bei Hexadekanol einer Scherschwingung mit zwei gauche Bindungen zugeschrieben haben. Im weiteren Verlauf werden wir feststellen, dass dieser Peak mit abnehmender Kettenlänge an Intensität zuzunehmen scheint. Ein weiterer Peak taucht bei  $1485 \text{ cm}^{-1}$  auf. Auch dieser nimmt mit abnehmender Kettenlänge an Intensität zu. Tasumi ordnet diesen Peak der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Scherschwingung zu [31]. Es ist also zu

vermuten, dass auch der Peak bei  $1440\text{ cm}^{-1}$  nicht einer  $\text{CH}_2$ -Schwingung, sondern eher einer  $\text{CH}_3$ - oder einer  $\text{CH}_2\text{-OH}$ -Schwingung zuzuordnen ist. Dies würde auch erklären, warum dieser Peak bei abnehmender Kettenlänge im Vergleich zur  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung immer stärker wird.

Die Abbildungen 5.17 und 5.18 zeigen die Spektren der OH-Streckschwingung von Undekanol und Nonanol in der flüssigen und festen Phase, sowie die dazugehörigen Peakpositionen.

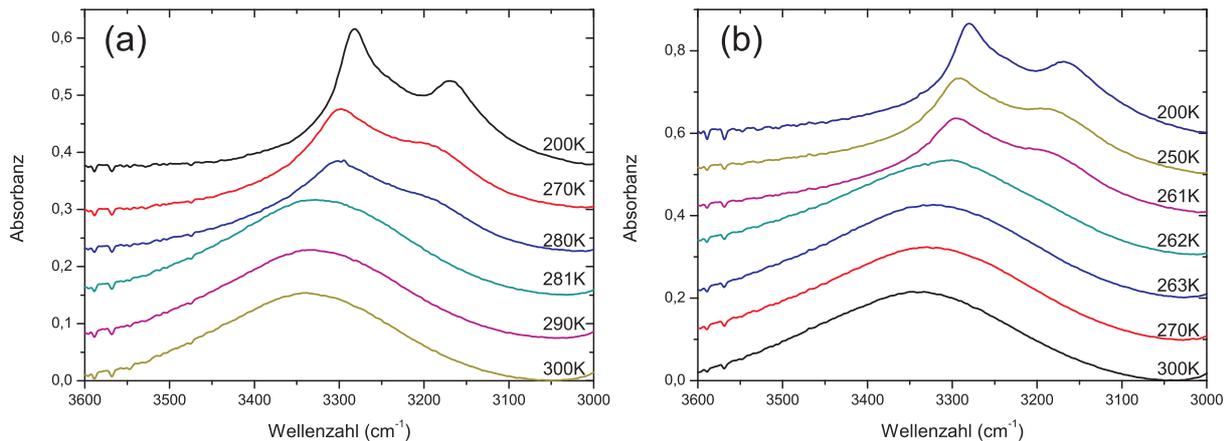


Abbildung 5.17: Infrarotspektren von bulk-Undekanol (a) und bulk-Nonanol (b) im Bereich der OH-Streckschwingung. In der flüssigen Phase beider Alkohole ist nur ein breiter Peak zu erkennen, der beim Übergang in den Festkörper aufspaltet.

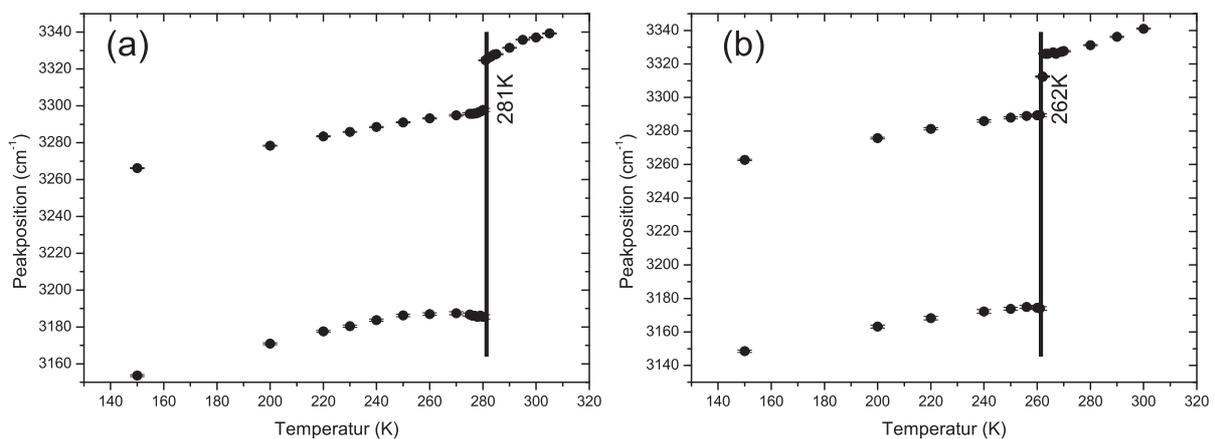


Abbildung 5.18: Temperaturabhängiger Verlauf der Peakposition der OH-Streckschwingung von bulk-Undekanol (a) und bulk-Nonanol (b). Am Phasenübergang kommt es zur Aufspaltung der OH-Streckschwingung.

Auch dieser Peak spaltet beim Übergang in die kristalline Phase auf, was auf einen Unterschied in den Abständen der Sauerstoffatome innerhalb einer Schicht und dem Abstand der Sauerstoffatome zweier benachbarter Schichten hinweist [30, 31]. Diese Aufspaltung und die unterschiedlichen Abstände sind charakteristisch für die  $\gamma$ -Phase. Wie wir aber

bereits im Falle von Hexadecanol gesehen haben, reicht es nicht aus, sich nur diesen Bereich des Spektrums anzusehen, um eine Aussage über die Struktur, in der die Alkohole vorliegen, machen zu können. Deshalb werden wir uns wieder den Bereichen zwischen  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $850\text{ cm}^{-1}$  zuwenden.

Als erstes untersuchen wir den Bereich zwischen  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $1150\text{ cm}^{-1}$  nach Peaks, die entweder der  $\beta$ - oder der  $\gamma$ -Form zugeordnet werden können. Abbildung 5.19 zeigt die Spektren verschiedener Temperaturen in der flüssigen und kristallinen Phase für Undecanol (a) und Nonanol (b).

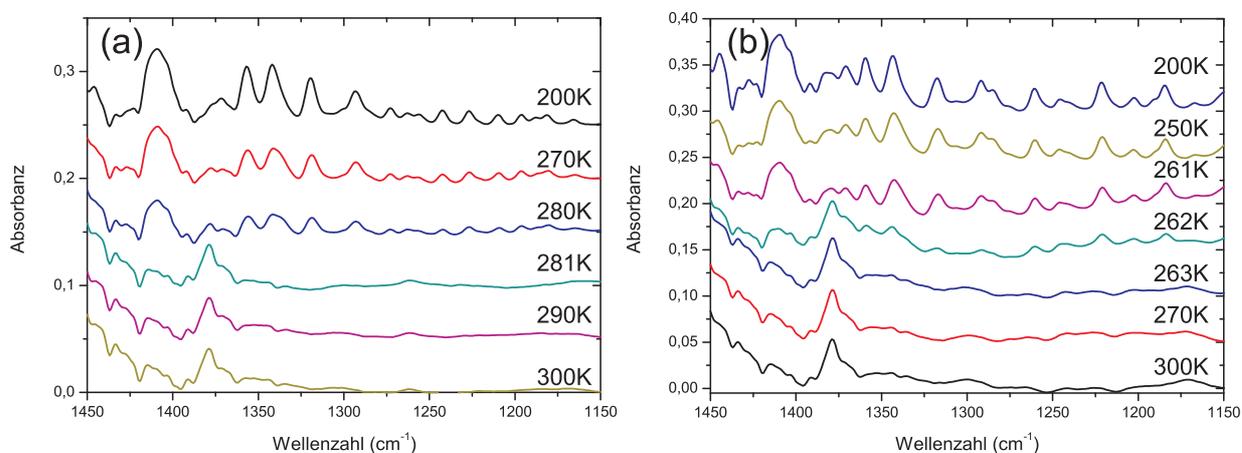


Abbildung 5.19: Infrarotspektren im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung für bulk-Undecanol (a) und bulk-Nonanol (b). Auch hier sind, genau wie bei Hexadecanol, in der kristallinen Phase wesentlich mehr Peaks zu erkennen als in der flüssigen Phase.

Tabelle 5.4 zeigt die Peakpositionen und die Intensitäten von Undecanol bei 200 K. Tabelle 5.5 zeigt gleiches für Nonanol bei 200 K. Die Indizierung findet anhand der Schwingungen von Hexadecanol statt. Auch hier geben die Intensitätsangaben keine absoluten Größen an, sondern beziehen sich nur auf den Vergleich untereinander.

bulk-Undecanol $1450\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ (200 K)							
1409	s	1342	s	1273	m	1210	$\beta$ m
1392	vw	1319	s	1263	$\beta$ w	1196	m
1377	vw	1300	vw	1256	w	1187	$\beta$ w
1371	m	1293	s	1242	$\beta$ m	1181	w
1357	s	1284	$\beta$ vw	1227	m	1166	w

Tabelle 5.4: Positionen der Peaks, die im Infrarotspektrum von bulk-Undecanol (200 K) im Bereich zwischen  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $1150\text{ cm}^{-1}$  zu finden sind. In der jeweils zweiten Spalte sind Intensitätsangaben gemacht, welche in Tabelle 5.2 erklärt sind.

bulk-Nonanol 1450-1150 $\text{cm}^{-1}$ (200 K)							
1409	vs	1344	s	1274	vw	1202 $\beta$	w
1392	w	1317	m	1260 $\beta$	m	1191	w
1381	m	1306	vw	1245	w	1185 $\beta$	m
1371	s	1292	m	1240 $\beta$	w	1167	vw
1359	s	1285 $\beta$	m	1222	m		

Tabelle 5.5: Wellenzahlen der Peaks im Bereich 1450-1150  $\text{cm}^{-1}$  des Infrarotspektrums von bulk-Nonanol bei 200 K mit den abgeschätzten Intensitäten. Diese sind in Tabelle 5.2 erläutert.

Vergleicht man die Intensitäten miteinander, so fällt auf, dass es scheinbar keinen wirklichen Intensitätsvorteil für eine der beiden Strukturen gibt. So lässt sich auch hier, wie im Falle von Hexadekanol, schlussfolgern, dass Nonanol und Undekanol in einer polykristallinen Struktur aus  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form vorliegen.

Zur Kontrolle untersuchen wir auch hier wieder den Bereich 1150-850  $\text{cm}^{-1}$ . In der Regel sind hier die Peaks etwas besser zu erkennen und werden nicht so stark von möglichen Hintergrundstörungen überlagert. Abbildung 5.20 zeigt wieder ausgesuchte Spektren der flüssigen und festen Phase von Undekanol (a) und Nonanol (b). Aus den jeweiligen Spektren bei 200 K werden dann die Peakpositionen bestimmt (Tabelle 5.6 für Undekanol und Tabelle 5.7 für Nonanol).

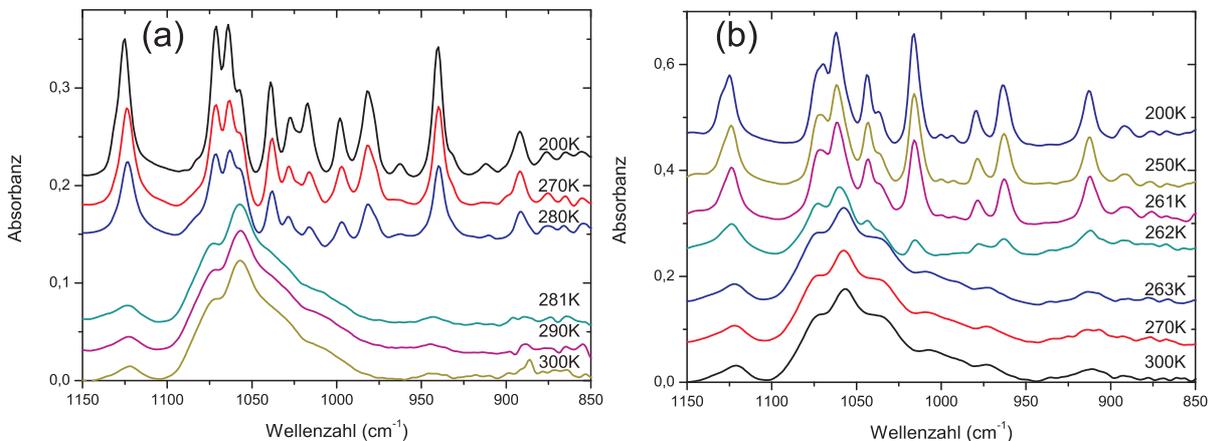


Abbildung 5.20: Infrarotspektren von bulk-Undekanol (a) und bulk-Nonanol (b) im Wellenzahlenbereich, in dem die Kopplung der C-C-C-Deformationsschwingung mit der C-C-Streckschwingung und die Rocking-/Twistingschwingung zu finden ist. Auch hier sind im Kristall wesentlich mehr Peaks als in der Flüssigkeit zu finden.

bulk-Undekanol 1150-850 $\text{cm}^{-1}$ (200 K)							
1125	s	1039	s	977	w	892	m
1105	vw	1027	s	962	w	876 $\beta$	w
1071	s	1017	s	940 $\beta$	s	865	w
1064	s	998 $\beta$	s	932	w	855	w
1058	w	981 $\beta$	s	912	w		

Tabelle 5.6: Positionen der Peaks von bulk-Undekanol im Infrarotbereich 1150-850  $\text{cm}^{-1}$  bei 200 K. Die Intensitätsangaben sind in Tabelle 5.2 erklärt.

bulk-Nonanol 1150-850 $\text{cm}^{-1}$ (200 K)							
1125	s	1044	s	993	w	892	m
1107	vw	1037	m	980 $\beta$	m	876 $\beta$	w
1070	s	1016	s	963 $\beta$	s	867	w
1062	s	1000	w	913 $\beta$	s		

Tabelle 5.7: Wellenzahlen und Intensitäten der Peaks von bulk-Nonanol im Bereich von 1150-850  $\text{cm}^{-1}$  bei 200 K. Erläuterungen zu den Intensitäten sind in Tabelle 5.2 zu finden.

Wie die Tabellen 5.6 und 5.7 zeigen, sind auch in diesem Bereich wieder Peaks vorhanden, die für die  $\beta$ -Form sprechen. Fassen wir damit die Ergebnisse dieses Abschnitts zusammen, so lässt sich festhalten, dass Undekanol und Nonanol, genau wie Hexadekanol bei diesen Messungen in einer polykristallinen Struktur aus  $\beta$ - und  $\gamma$ -Form vorliegen.

Abbildung 5.21 zeigt abschließend noch den Bereich, in dem die Konformationsfehler zu finden sind. Gezeigt sind die Spektren für Undekanol (a) bei 300 K (flüssig) und 280 K (fest) und für Nonanol (b) bei 300 K (flüssig) und 261 K (fest). In beiden Fällen sind in der flüssigen Phase noch deutliche Konformationsfehler zu sehen. Dass diese in der festen Phase fehlen, ist nicht mehr so eindeutig aufgrund der Überlagerung durch das kontinuierlich fortschreitende Band der  $\text{CH}_2$ -Waggingschwinung zu erkennen. Es lässt sich dennoch vermuten, dass auch hier die Konformationsfehler größtenteils verschwunden sind.

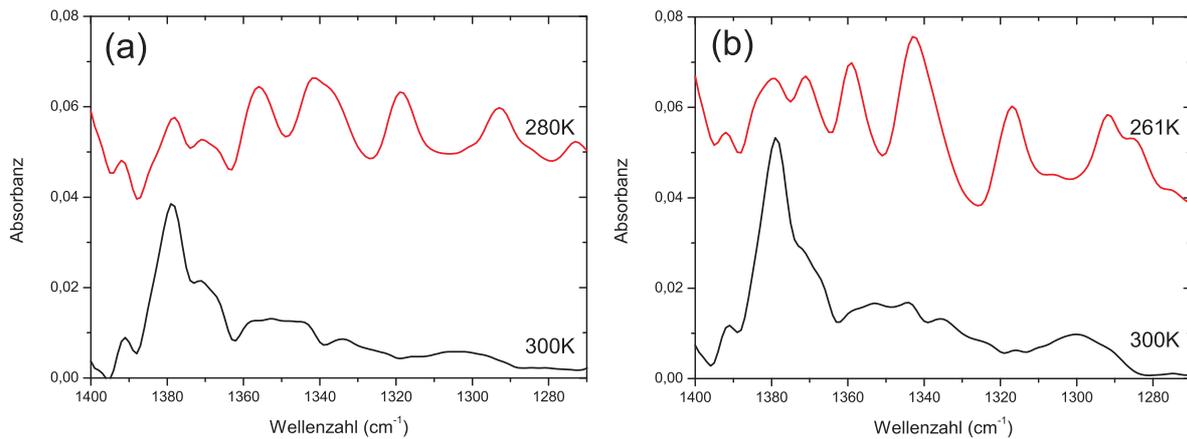


Abbildung 5.21: Wellenzahlbereich der Konformationsfehler von bulk-Undekanol (a) und bulk-Nonanol (b). Gezeigt sind jeweils ein Spektrum der flüssigen und ein Spektrum der kristallinen Phase. In der flüssigen Phase sind bei beiden Alkoholen Konformationsfehler zu erkennen. In der kristallinen Phase wird dieser Bereich von der  $\text{CH}_2$ -Waggingschwingung überlagert. Es ist aber davon auszugehen, dass auch hier die Konformationsfehler verschwunden sind.

### 5.1.3 Heptanol und Pentanol

Bei weiterer Verkürzung der Alkoholkette, gelangen wir schließlich zu Heptanol ( $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}$ ) und Pentanol ( $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{OH}$ ). Hier treten nun zum ersten Mal Unterschiede in den Spektren im Vergleich zu den vorher betrachteten Alkoholen auf. Beginnen wollen wir wieder mit der Scherschwingung. Abbildung 5.22 zeigt Spektren im flüssigen und festen Zustand von Heptanol (a) und Pentanol (b). Es fällt direkt auf, dass beim Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase keine Aufspaltung der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung bei  $\approx 1468 \text{ cm}^{-1}$  stattfindet, sondern dass sich dieser Peak nur in seiner Position zu höheren Wellenzahlen verschiebt und deutlich an Intensität zunimmt.

Ein Fehlen der Aufspaltung kann folgende Ursachen haben:

- es handelt sich hierbei um eine trikline Struktur. Diese Struktur beinhaltet nur ein Molekül pro Einheitszelle und verbietet dadurch ein Aufspalten aufgrund intermolekularer Kopplung. Bei der triklinen Struktur sind alle Winkel des Gitters ungleich  $90^\circ$  [70]
- der Alkohol liegt in der festen Phase nicht in einer kristallinen Struktur vor, sondern in einer amorphen, glasartigen Struktur; ob dies der Fall ist, lässt sich anhand des Spektrums erkennen. Die amorphe Struktur ist im Grunde nichts anderes als ein Einfrieren der ungerichteten Anordnung im flüssigen Zustand. Das Spektrum sollte sich also beim Übergang flüssig  $\rightarrow$  fest nicht sonderlich ändern
- die Werte der Gitterparameter a und b in Abbildung A.1 erlauben nur eine solch geringe Aufspaltung, dass die Peaks nicht als zwei deutlich voneinander getrennte Peaks, sondern als ein einziger im Spektrum zu sehen sind

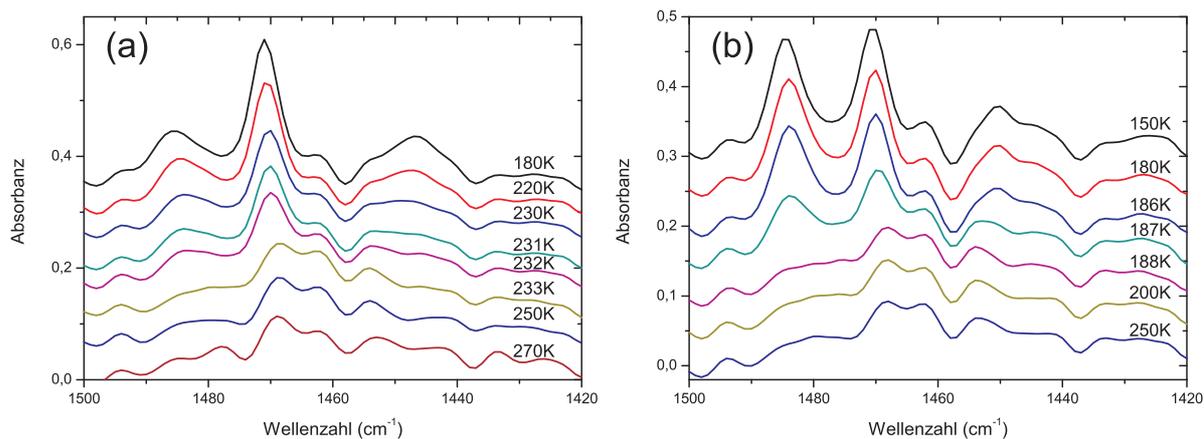


Abbildung 5.22: Infrarotbereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung für bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase (Heptanol 233 K und Pentanol 188 K) kommt es nicht zur Aufspaltung des Peaks bei 1468  $\text{cm}^{-1}$ , sondern nur zu einer Verschiebung dieses Peaks zu höheren Wellenzahlen. Die Peaks bei 1485  $\text{cm}^{-1}$  und 1440  $\text{cm}^{-1}$  in der festen Phase sind wesentlich intensiver als bei den vorher betrachteten Alkoholen.

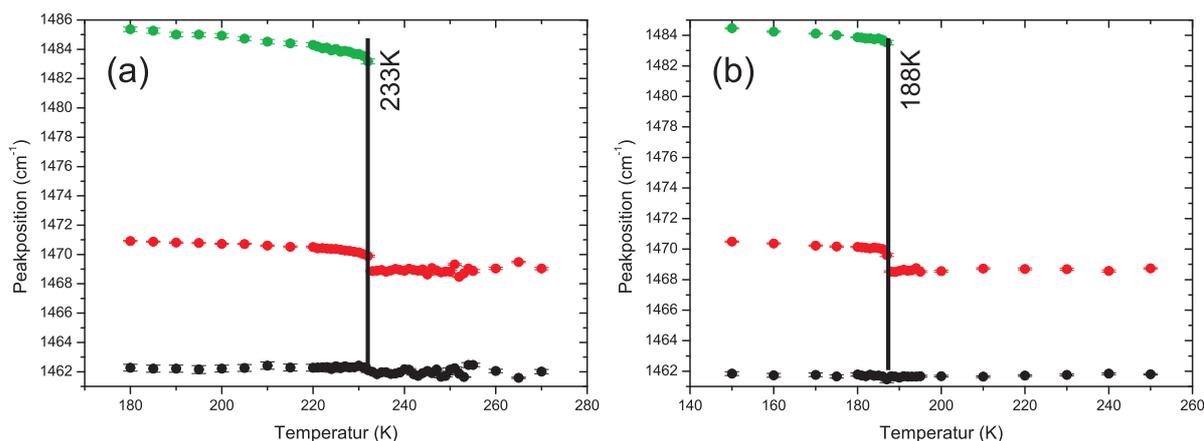


Abbildung 5.23: Temperaturabhängige Peakposition der Scherschwingung für bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Gezeigt sind der Peak der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung (rot), der Peak der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung mit einer gauche-Bindung (schwarz) und der Peak der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Scherschwingung (grün).

Tatsächlich berichten M. Ramírez-Cordona et al. [68] von einer kristallinen Struktur von n-Pentanol bei 183 K mit den Gitterparametern  $a = 9.157 \text{ \AA}$  und  $b = 4.349 \text{ \AA}$ . Da wir das Verhältnis der Intensitäten der beiden Peaks nach der Aufspaltung und damit den Winkel  $\zeta$  zwischen der Projektion der C-C-Bindung in die Ebene und der a Achse des Gitter in Abbildung A.1 nicht bestimmen können, nehmen wir an, der Winkel sei so groß wie bei Hexadecanol ( $37.27^\circ$ ). Mit diesen Werten und der Gleichung A.6 aus Anhang A erhalten wir für die Aufspaltung  $\Delta\nu = 2.41 \text{ cm}^{-1}$ . Variiert man  $\zeta$  zwischen  $30^\circ$  und  $45^\circ$ , so erhält man für die Aufspaltung Werte zwischen  $0.826$  und  $2.925 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Abstände sind so klein, dass die beiden Peaks nicht mehr getrennt voneinander dargestellt werden

können. Dieser Sachverhalt spricht für eine monokline  $\gamma$ -Form von Pentanol und Heptanol.

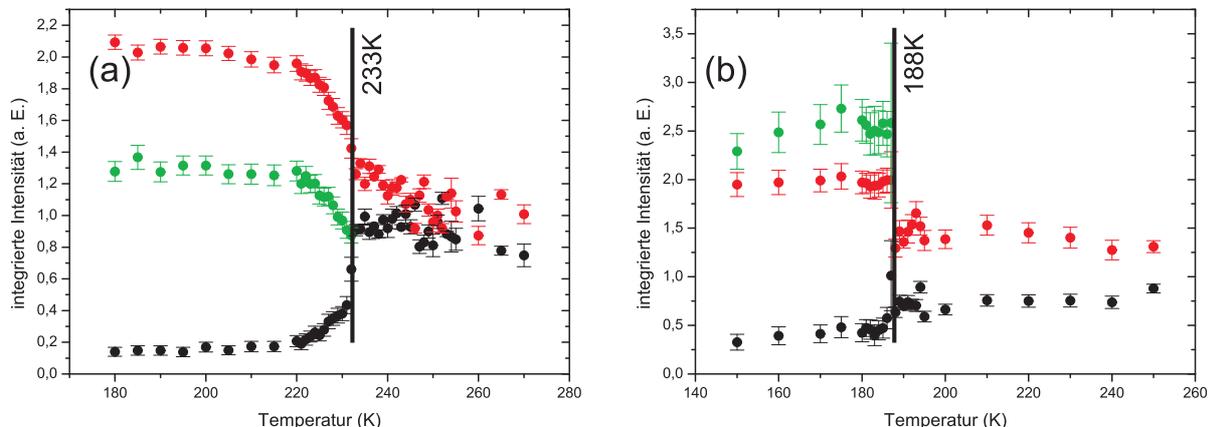


Abbildung 5.24: Temperaturabhängiger Intensitätsverlauf der Peaks aus Abbildung 5.23 für bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Man erkennt, dass der grüne Peak, also der der asymmetrischen CH<sub>3</sub>-Scherschwungung, bei Pentanol intensiver ist, als der der CH<sub>2</sub>-Scherschwungung, bei Heptanol ist dieses Verhältnis umgekehrt.

Die Abbildungen 5.23 und 5.24 zeigen für Heptanol (a) und Pentanol (b) die Peakpositionen beziehungsweise die Intensitäten der Peaks in Abhängigkeit von der Temperatur. Gezeigt sind der Peak der CH<sub>2</sub>-Scherschwungung (rot), der Peak der CH<sub>2</sub>-Scherschwungung mit einer gauche-Bindung (schwarz) und der Peak der asymmetrischen CH<sub>3</sub>-Scherschwungung (grün). Letzterer lässt sich bei diesen beiden Alkoholen zum ersten Mal eindeutig bestimmen und anfitten.

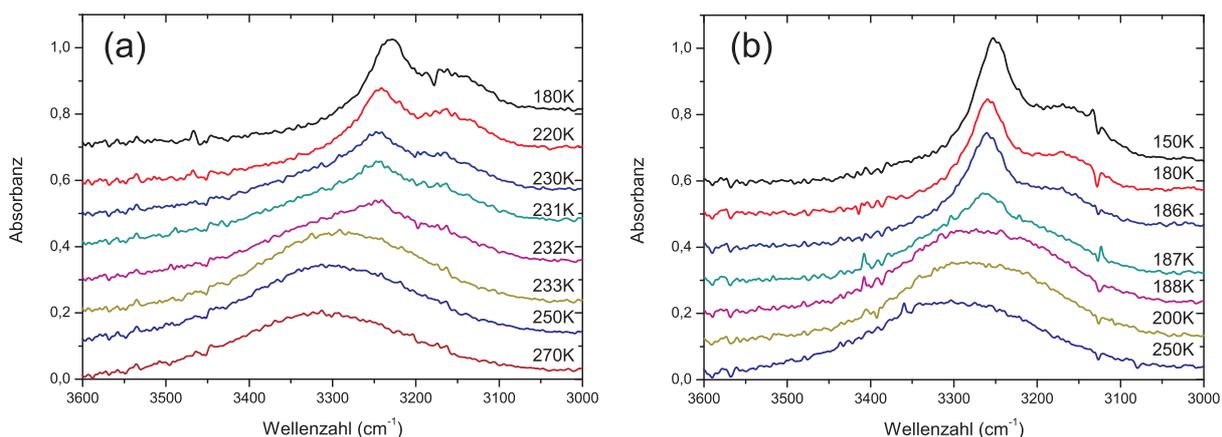


Abbildung 5.25: Bereich der OH-Streckschwungung von bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Auch hier findet eine Aufspaltung beim Übergang in die feste Phase statt.

In den Abbildungen 5.25 und 5.26 sind die Spektren der OH-Streckschwungung in der flüssigen und der festen Phase, sowie der temperaturabhängige Verlauf der Peakpositionen gezeigt. Auch hier erhält man für beide Alkohole (Heptanol (a), Pentanol (b)) wieder eine Aufspaltung, bei der allerdings der Peak bei kleinerer Wellenzahl nicht so deutlich zu

erkennen ist, sondern eher wie eine breite Bande aussieht, die sich von  $3400\text{ cm}^{-1}$  bis  $3100\text{ cm}^{-1}$  zieht.

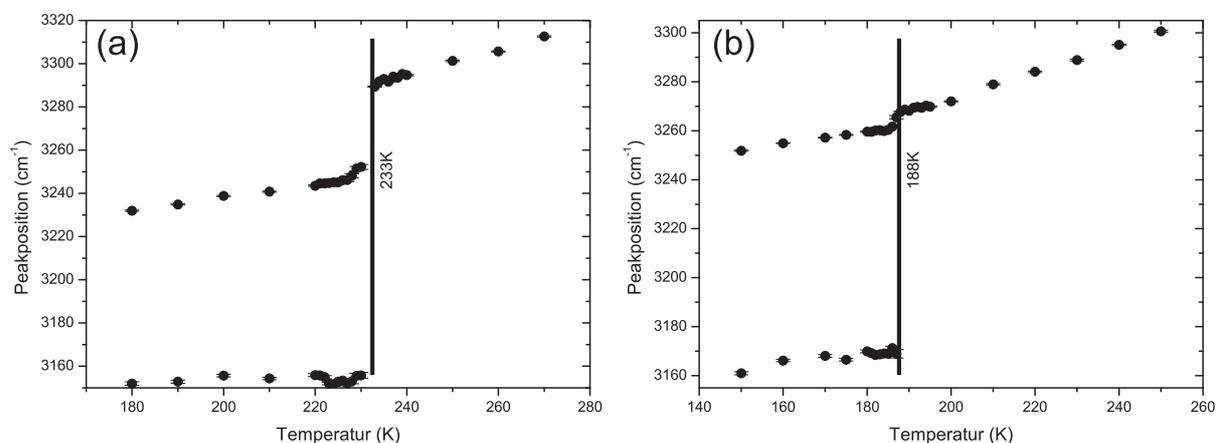


Abbildung 5.26: Peakposition der OH-Streckschwingung von bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Zur Untersuchung der genauen Struktur ziehen wir als nächstes den Bereich zwischen  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $1150\text{ cm}^{-1}$  heran. Abbildung 5.27 zeigt diesen für Heptanol (a) und Pentanol (b) in der flüssigen und festen Phase bei unterschiedlichen Temperaturen. Die Tabellen 5.8 und 5.9 zeigen dann wieder die Peakpositionen, die man aus den Spektren für Heptanol (180 K) und Pentanol (150 K) bestimmt.

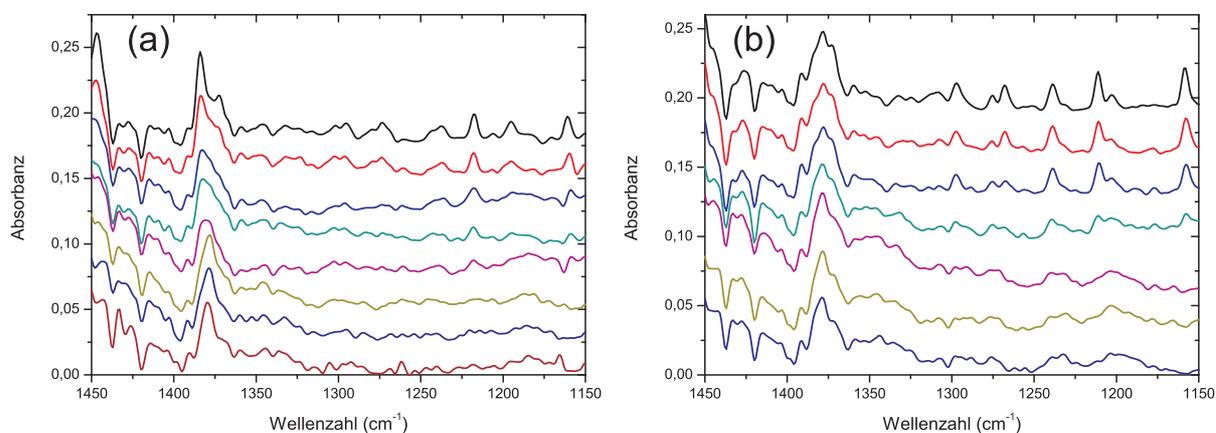


Abbildung 5.27: Bereich der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung für bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Auch für diese beiden Alkohole sind in diesem Wellenzahlenbereich Unterschiede zwischen flüssiger und fester Phase zu erkennen.

bulk-Heptanol 1450-1150 $\text{cm}^{-1}$ (180 K)							
1384	vs	1324	w	1273	m	1206 $\beta$	w
1373	s	1315	w	1260 $\beta$	vw	1195	m
1359	w	1302	m	1243	m	1183 $\beta$	w
1346	w	1295	m	1237 $\beta$	m	1171	vw
1332	w	1280 $\beta$	m	1218	m	1161	m

Tabelle 5.8: Positionen und Intensitäten der erkennbaren Peaks von bulk-Heptanol in dem Wellenzahlenbereich 1450-1150  $\text{cm}^{-1}$  bei 180 K. Die mit  $\beta$  gekennzeichneten Peaks sind typisch für die orthorhombische Struktur. Die Erläuterung der Intensitäten ist in Tabelle 5.2 gegeben.

bulk-Pentanol 1450-1150 $\text{cm}^{-1}$ (150 K)							
1391	m	1332	w	1257	vw	1190	vw
1378	vs	1324	w	1251 $\beta$	vw	1184 $\beta$	vw
1373	w	1308	w	1238	m	1177	vw
1359	w	1297	m	1231 $\beta$	vw	1158	s
1352	w	1275	w	1211	s		
1345	vw	1268 $\beta$	m	1202 $\beta$	w		

Tabelle 5.9: Aufgelistet sind die Peaks, die im Bereich 1450-1150  $\text{cm}^{-1}$  für bulk-Pentanol bei 150 K zu finden sind. Die Intensitäten sind in Tabelle 5.2 erklärt. Die Peaks, die mit  $\beta$  gekennzeichnet sind, sind nur in einer orthorhombischen Struktur zu finden.

Die Indizierung zeigt wieder, dass einige Peaks zu erkennen sind, die nur in der  $\beta$ -Form vorkommen. Diese Peaks sind aber gerade bei Pentanol teilweise sehr schwach (Tabelle 5.9). Zur genaueren Klärung untersuchen wir daher noch den letzten Bereich 1150-850  $\text{cm}^{-1}$ , der in Abbildung 5.28 dargestellt ist.

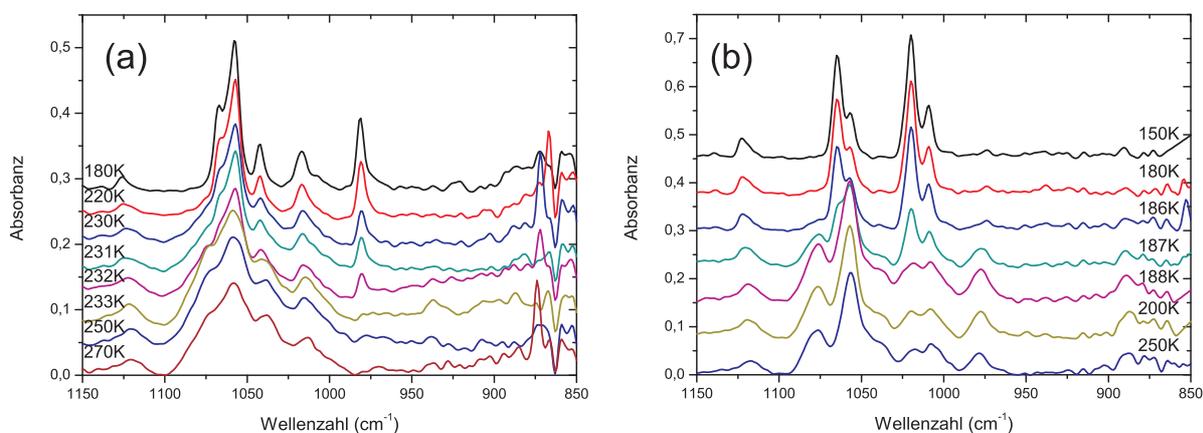


Abbildung 5.28: Bereich der Kopplung von C-C-C-Deformations- und C-C-Streckschwingung und der  $\text{CH}_2$ -Rocking-/Twistingschwingung von bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Hier fällt auf, dass im Vergleich zu den vorherigen Alkoholen nicht mehr so viele Peaks im Spektrum des Festkörpers auftauchen.

bulk-Heptanol 1150-850 cm <sup>-1</sup> (180 K)							
1125	vw	1042	m	1007	w	971	w
1067	s	1026	vw	989	vw	872	m
1058	vs	1017	m	981	β	s	

Tabelle 5.10: *Peakpositionen und Intensitäten der Peaks im Bereich von 1150-850 cm<sup>-1</sup> von bulk-Heptanol bei einer Temperatur von 180 K. Hier können keine Peaks ausgemacht werden, die eindeutig der β-Struktur zugeordnet werden können.*

bulk-Pentanol 1150-850 cm <sup>-1</sup> (150 K)							
1122	w	1057	m	1009	m	974	w
1065	vs	1020	vs	995	vw	890	w

Tabelle 5.11: *Auflistung der Peaks im Bereich 1150-850 K von bulk-Pentanol bei einer Temperatur von 150 K. Auch hier finden sich, genau wie bei bulk-Heptanol, keine Peaks der β-Struktur.*

Hier fällt im direkten Vergleich zu den vorher betrachteten Alkoholen auf, dass der Peak bei 1125 cm<sup>-1</sup> sehr schwach ausgeprägt ist. Zudem sieht man, dass Heptanol unterhalb von 1000 cm<sup>-1</sup> nur noch einen ausgeprägten Peak bei 981 cm<sup>-1</sup> und Pentanol überhaupt keinen mehr aufweist. Für Pentanol würde dies bedeuten, dass es hauptsächlich trans-Moleküle besitzt, weil die Peaks bei 1065 cm<sup>-1</sup>, 1057 cm<sup>-1</sup>, 1020 cm<sup>-1</sup> und 1009 cm<sup>-1</sup> von C-C-Streck- und C-C-C-Deformationsschwingungen von trans-Molekülen herrühren, bei denen die CO-Gruppe einen entscheidenden Beitrag liefert. Dieser Beitrag fehlt bei gauche-Molekülen. Das Fehlen einer ausgeprägten Struktur beider Alkohole unterhalb von 1000 cm<sup>-1</sup> lässt daher vermuten, dass bei beiden nicht sehr viele gauche-Moleküle vorhanden sind. Eine genauere Strukturanalyse lassen die Messdaten allerdings nicht zu. Konformationsfehler konnten für diese beiden Alkohole nicht gefunden werden, weshalb darauf verzichtet werden soll, die Spektren hier zu zeigen.

#### 5.1.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Infrarotmessungen an bulk-Alkoholen

Hier wurden die infrarotspektroskopischen Untersuchungen von Hexadecanol, Undecanol, Nonanol, Heptanol und Pentanol als Volumenmaterial, die während dieser Arbeit durchgeführt worden sind, vorgestellt. Hexadecanol, Undecanol und Nonanol liegen in einer polykristallinen Form bestehend aus Teilbereichen mit β- und γ-Strukturen vor. Dies wurde daraus geschlossen, dass sowohl Peaks gefunden wurden, die nur bei β-Strukturen, als auch solche, die nur bei γ-Strukturen vorkommen. Beiden Arten gemeinsam ist die Aufspaltung der Scherschwingung bei 1468 cm<sup>-1</sup>, aufgrund der Einheitszelle der quasihexagonalen Struktur, die zwei Moleküle beinhaltet und der intermolekularen Wechselwirkung der CH<sub>2</sub>-Molekülen. Diese Aufspaltung fehlt allerdings bei Heptanol und Pentanol.

Der Sachverhalt, dass man in den übrigen Frequenzbereichen Banden findet, die der  $\gamma$ -Form zugeordnet werden können und dass die berechnete Aufspaltung bei Pentanol sehr klein ist, lässt vermuten, dass beide Alkohole trotzdem eine monokline Form ausbilden.

Tabelle 5.12 zeigt die Übergangstemperaturen für Hexadekanol beim Kühlen von der flüssigen Phase in die kristalline Phase. Tabelle 5.13 zeigt die Werte für die restlichen Alkohole beim Kühlen und Heizen. Der Vergleich der gemessenen Schmelztemperaturen und der Literaturwerte zeigt im Rahmen der Messgenauigkeit eine gute Übereinstimmung.

Phasenübergangstemperaturen für bulk-Hexadekanol		
Name	fl. $\rightarrow R_{II}$	$R_{II} \rightarrow$ fest
Hexadekanol	322 K	310 K
Literatur	322 K [71]	310 K

Tabelle 5.12: *Phasenübergangstemperaturen für bulk-Hexadekanol, wie sie aus den Infrarotspektren bestimmt wurden und im Vergleich dazu Literaturwerte.*

Phasenübergangstemperaturen für die restlichen Alkohole			
Name	fl. $\rightarrow$ fest	fest $\rightarrow$ fl.	Literatur
Undekanol	281 K	284 K	287 K [31]
Nonanol	262 K	264 K	268 K [72]
Heptanol	233 K	235 K	239 K [73]
Pentanol	188 K	195 K	195 K [74]

Tabelle 5.13: *Aus den Infrarotspektren bestimmte Übergangstemperaturen und Literaturwerte für die restlichen Alkohole.*

## 5.2 Infrarotmessungen an Alkoholen in porösem, nicht-oxidiertem Silizium

Im Folgenden soll gezeigt werden, wie sich die Spektren der Alkohole, die wir in Abschnitt 5.1 untersucht haben, verändern, wenn diese in poröses Silizium gefüllt werden. Aus den Änderungen der Infrarotspektren versuchen wir dann die Änderungen in der Struktur der Alkohole zu ermitteln. Jeder poröse Wafer wurde vorher eine Stunde geätzt und hat eine Dicke von  $\approx 70 \mu\text{m}$  (vergleiche Abbildung 4.2). Alle Wafer sind nicht oxidiert. Die Alkohole werden in ihrem flüssigen Zustand (notfalls durch Erhitzen) in die poröse Schicht gefüllt. Eine Dicke von  $\approx 70\mu\text{m}$  hat sich für die Siliziumwafer dabei als optimale Dicke erwiesen, da einerseits die Oszillationen, die durch die Mehrfachreflexionen entstehen, gut gedämpft werden und andererseits die meisten Peaks recht gut erkennbar sind. Wir wollen auch hier wieder die Alkohole in einige Gruppen unterteilen.

### 5.2.1 Hexadekanol

Wie bei den bulk-Messungen steht Hexadekanol eine Sonderstellung zu, da dieser Alkohol der einzige ist, der auch im confinement eine Zwischenphase, die sogenannte Rotator-II-Phase, besitzt. Wir wollen wieder die Spektren, in einzelne Abschnitte getrennt, und bei unterschiedlichen Temperaturen betrachten. Beginnen werden wir erneut mit der Scherschwingung im Wellenzahlbereich von  $1500\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ . Die Abbildungen 5.29 bis 5.31 zeigen die Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen von der flüssigen bis hin zur kristallinen Phase, den Verlauf der Peakpositionen und den der Intensitäten in Abhängigkeit von der Temperatur.

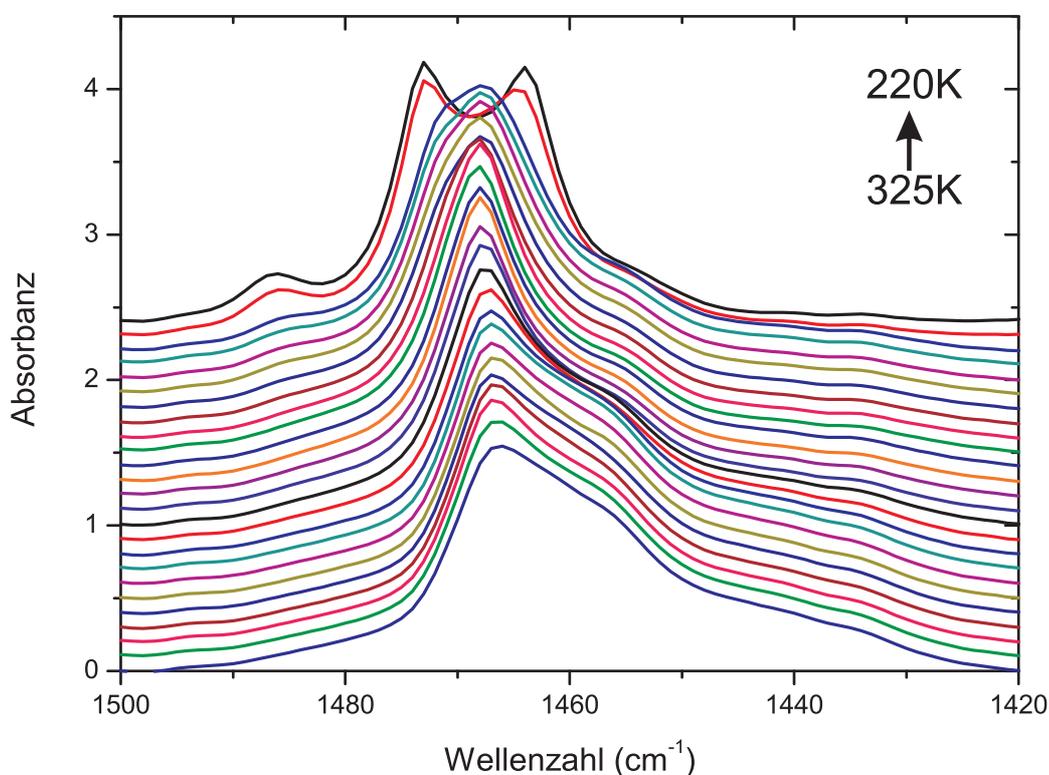


Abbildung 5.29: Gezeigt sind verschiedene Infrarotspektren von Hexadekanol in porösem Silizium im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung. Beim Abkühlen aus der flüssigen Phase (untere Spektren) über die  $R_{II}$ -Phase in den kristallinen Zustand (obere Spektren) treten die vom bulk-Material bekannten Änderungen auf. Beim Übergang flüssig  $\rightarrow R_{II}$  nimmt der Peak bei  $\approx 1468\text{ cm}^{-1}$  an Intensität zu und spaltet beim Kristallisieren in zwei Peaks auf. Im Gegensatz zum bulk-Material sind die Übergänge hier aber verschmiert.

Die Scherschwingung zeigt im confinement keinen Unterschied im Vergleich zur bulk-Messung. Im flüssigen Zustand sowie in der  $R_{II}$ -Phase sind zwei deutliche Peaks zu erkennen, einer bei  $\approx 1459\text{ cm}^{-1}$  und einer bei  $\approx 1468\text{ cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 5.30). Wie bereits weiter oben angesprochen, gehen diese Peaks auf die  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Molekülen mit einer trans- und einer gauche-Bindung ( $1459\text{ cm}^{-1}$ ) und auf Moleküle mit zwei trans-Bindungen ( $1468\text{ cm}^{-1}$ ) zurück. Beim Übergang flüssig  $\rightarrow R_{II}$  (305 K)

nimmt dann der Peak bei  $1468\text{ cm}^{-1}$  deutlich an Intensität zu, während er bei kleinerer Wellenzahl an Intensität verliert (vergleiche Abbildung 5.31). Kühlt man weiter ab, dann gelangt man in die kristalline Phase (295 K). Hier kommt es wieder zur Aufspaltung des Peaks bei höherer Wellenzahl aufgrund der intermolekularen Wechselwirkung. Diese Aufspaltung ( $1464\text{ cm}^{-1}$  und  $1472\text{ cm}^{-1}$ ) ist dabei etwas kleiner als die im bulk-Zustand 5.7. Die Verschiebung des Phasenübergangs zu kleineren Temperaturen ist ein bekannter confinement-Effekt [75].

Es fällt allerdings auch auf, dass die Phasenübergänge nicht mehr so eindeutig wie im bulk-Material sind. Dies liegt wahrscheinlich an der Tatsache, dass keine diskrete, sondern eine breite Porengrößenverteilung vorliegt (siehe Abbildung 4.6). Daher ist die genaue Bestimmung der Übergangstemperatur etwas komplizierter. In dieser Arbeit wurde sie bei der Temperatur festgemacht, bei der deutliche Änderungen im Vergleich zur vorherigen Temperatur festgestellt wurden.

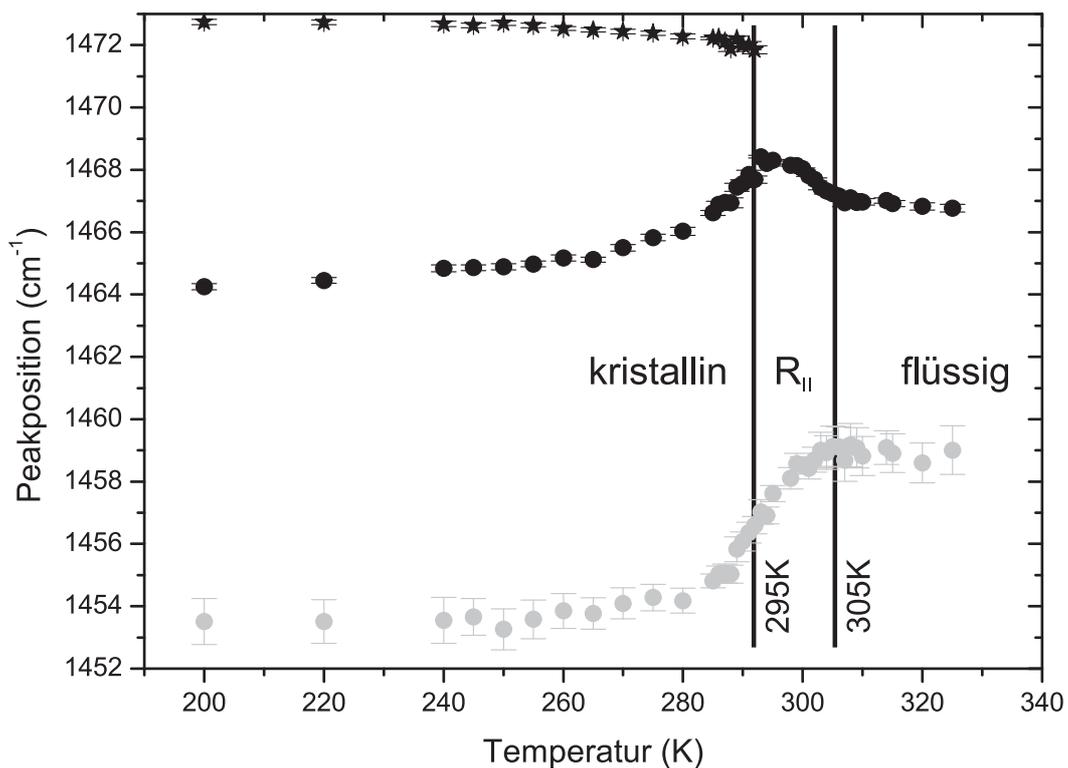


Abbildung 5.30: Peakposition der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Hexadekanol in porösem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur. An den Phasenübergängen finden keine Sprünge statt, sondern die Verschiebung zu anderen Wellenzahlen verläuft kontinuierlich. Dargestellt sind in schwarz die  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung ohne Konformationsfehler (nach dem Aufspalten schwarze Punkte und Sterne) und die  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung mit einer gauche-Bindung (graue Punkte).

Aus Röntgenmessungen wurden für Hexadekanol in porösem Silizium folgende Werte für die Gitterparameter gefunden:

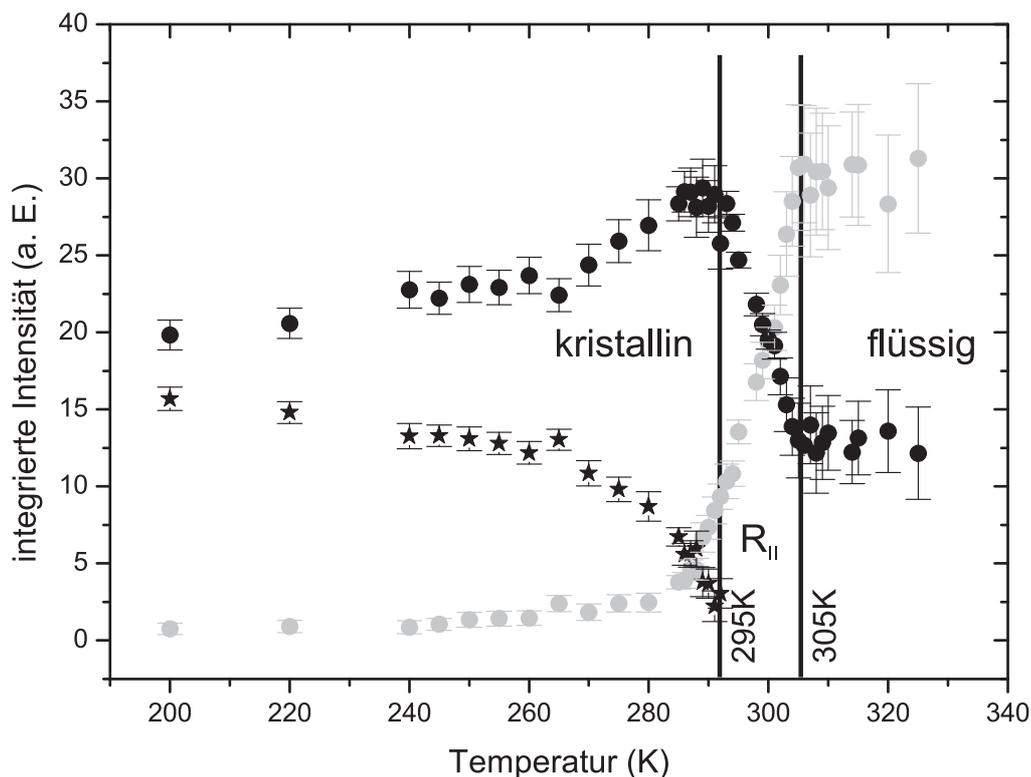


Abbildung 5.31: Intensitäten der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Hexadecanol in porösem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hier sieht man, dass die Intensitäten nicht sprunghaft anwachsen oder nachlassen, sondern dass sie sich kontinuierlich verschieben. Die schwarzen Sterne symbolisieren den Peak der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung ohne Konformationsfehler nach der Aufspaltung bei höherer Wellenzahl, die schwarzen Punkte den Peak bei kleinerer Wellenzahl. Die grauen Punkte stehen für die  $\text{CH}_2$ -Moleküle, die eine gauche-Bindung besitzen. Dieser Peak nimmt in der kristallinen Phase stark an Intensität ab.

	kristalline Phase
a (Å)	7.33
b (Å)	5.04
a/b	1.45
d (Å)	8.90

Tabelle 5.14: Gitterparameter von Hexadecanol in porösem Silizium im kristallinen Zustand bei einer Temperatur von 245 K [29].

Diese Werte unterscheiden sich nur wenig von denen, die Abrahamsson in seiner Arbeit für kristallines bulk-Hexadecanol angibt [20]. Zur Bestimmung des Winkels  $\zeta$  zwischen der C-C-Bindung einer Kette und der a-Achse des hexagonalen Gitters (siehe Abbildung A.1) benötigen wir die Intensitäten der Peaks bei  $\approx 1473 \text{ cm}^{-1}$  ( $I_b=22.23$ ) und  $\approx 1464 \text{ cm}^{-1}$  ( $I_a=13.29$ ) bei 245 K, woraus ein Winkel von  $\zeta=37.7^\circ$  resultiert. Mit diesen Werten ist es möglich, die Position der Wasserstoffatome im Gitter zu berechnen, und mit

diesen Positionen die Kraftkonstanten. Aus Gleichung A.6 erhält man dann eine theoretische Aufspaltung der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Hexadekanol in porösem Silizium von  $\Delta\nu_{\text{theo}}=8.1 \text{ cm}^{-1}$ . Der gemessene Wert liegt bei  $\Delta\nu_{\text{mess}}=7.8 \text{ cm}^{-1}$  und zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert.

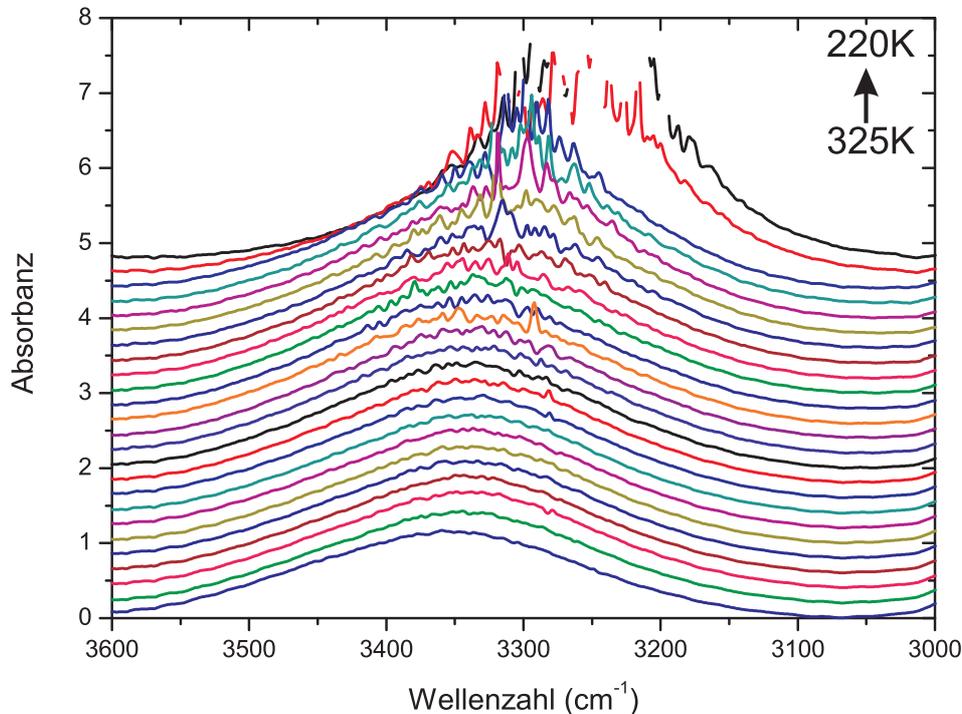


Abbildung 5.32: Infrarotspektren von Hexadekanol in porösem Silizium im Bereich der OH-Streckschwingung. Bei tieferen Temperaturen sind die Spektren nicht mehr genau aufzulösen, da sie hier so intensiv sind, dass der Detektor gesättigt wird.

Als nächstes wollen wir die OH-Streckschwingung im Bereich von  $3600\text{-}3000 \text{ cm}^{-1}$  betrachten (siehe Abbildungen 5.32 und 5.33). Im confinement ist diese Schwingung bei kleinen Temperaturen allerdings teilweise so intensiv, dass sie den Detektor sättigt und eine quantitative Auswertung nur sehr schwer möglich ist. Wir werden aber - auch bei den folgenden Alkoholen - versuchen, zumindest immer eine qualitative Auswertung zu zeigen.

Bei Hexadekanol ist eindeutig zu erkennen, dass bei den Übergängen flüssig  $\rightarrow R_{II}$  und  $R_{II} \rightarrow$  kristallin keine Aufspaltung erfolgt. Das heißt, wir haben hier bereits den ersten Unterschied im Vergleich zum bulk-Material, wo im kristallinen Zustand aufgrund der zumindest teilweisen Ausbildung der  $\gamma$ -Form eine Aufspaltung erfolgte (siehe Abbildung 5.9). Da diese Aufspaltung hier vollkommen fehlt, ist davon auszugehen, dass Hexadekanol im confinement nur in der  $\beta$ -Form vorliegt. Dies bestätigen auch Röntgenmessungen, die von Anke Henschel durchgeführt worden sind [29]. Dieses Verhalten lässt sich mit der unregelmäßigen Form der Poren erklären. Die Alkohole müssen sich dieser Form anpassen und bilden daher die geometrisch einfachere  $\beta$ -Form aus.

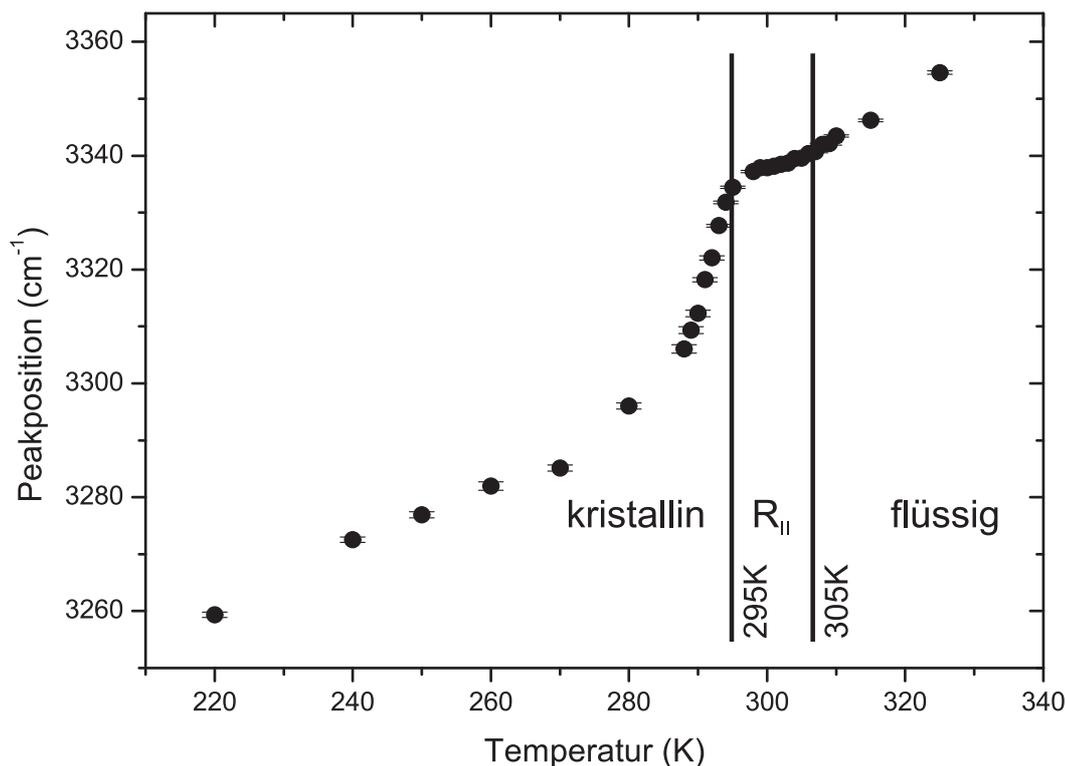


Abbildung 5.33: Temperaturverlauf der Peakposition der OH-Streckschwingung von Hexadekanol in porösem Silizium. Beim Übergang flüssig  $\rightarrow$   $R_{II}$  scheint keine große Veränderung stattzufinden. Beim Eintritt in die kristalline Phase verschiebt sich der Peak zu kleineren Wellenzahlen, ohne dabei aufzuspalten.

Die Abbildungen 5.34 und 5.35 zeigen den Bereich zwischen  $1450\text{ cm}^{-1}$  und  $850\text{ cm}^{-1}$ . Es sind einmal die  $\text{CH}_2$ -Wagging- und Twisting-/Rockingschwingung ( $1450\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ ) und die Kopplung der C-C-Streck- bzw. C-C-C-Deformationsschwingung und die  $\text{CH}_2$ -Rocking-/Twistingschwingung ( $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ ). Die Peaks sind in den Tabellen 5.15 und 5.16 aufgelistet.

Hexadekanol in porösem Silizium $1450\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ (220 K)							
1410	m	1316	m	1258	vw	1187 $\beta$	m
1377	s	1296	w	1251 $\beta$	w		
1359	m	1287 $\beta$	vw	1233	w		
1347	s	1277	w	1229 $\beta$	w		
1332	m	1268 $\beta$	vw	1209 $\beta$	m		

Tabelle 5.15: Positionen der Peaks, die im Bereich  $1450\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  bei Hexadekanol in porösem Silizium bei 220 K zu finden sind. Die mit  $\beta$  markierten Peaks sind charakteristisch für die  $\beta$ -Phase. Die Intensitäten sind in Tabelle 5.2 erklärt.

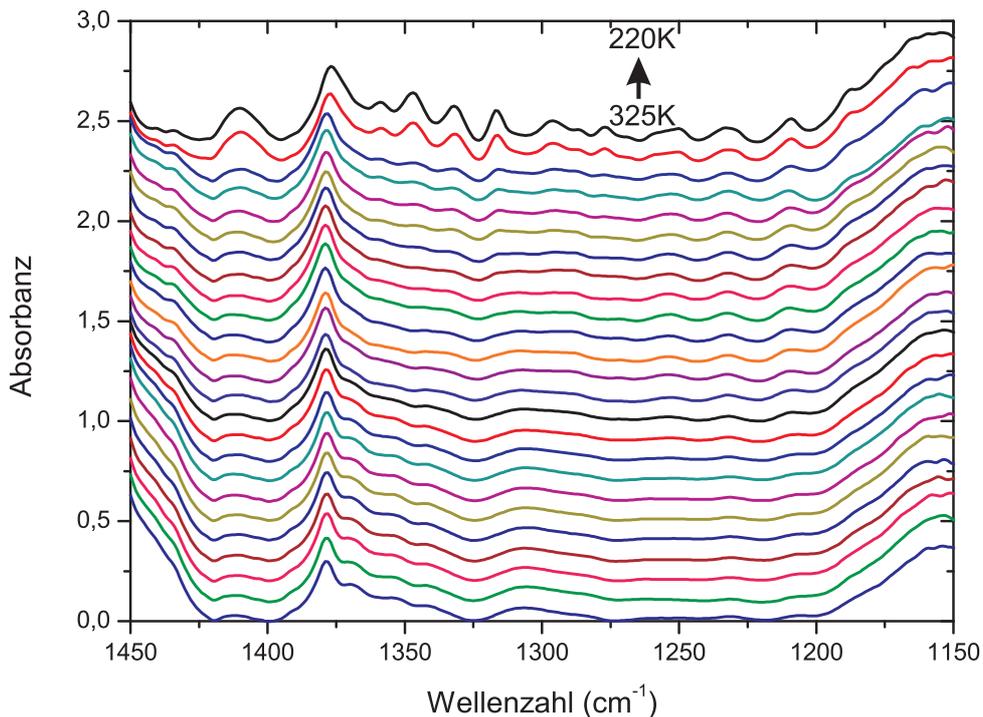


Abbildung 5.34: Infrarotspektren für verschiedene Temperaturen von Hexadecanol in porösem Silizium im Wellenzahlbereich  $1450-1150\text{ cm}^{-1}$ . Im kristallinen Zustand sind hier, wie beim bulk-Material, deutlich mehr Peaks zu erkennen. Diese kommen von der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung.

Hexadecanol in porösem Silizium $1150-850\text{ cm}^{-1}$ (220 K)							
1125	m	1055	s	988	vw	910	m
1106	vw	1041	s	980 $\beta$	w	903	w
1102	vw	1025	s	971	vw	881 $\beta$	m
1086	vw	1016	m	950 $\beta$	m		
1071	s	1003	m	935	vw		
1065	vs	998	w	917 $\beta$	w		

Tabelle 5.16: Positionen und Intensitäten der Peaks im Wellenzahlbereich  $1150-850\text{ cm}^{-1}$  von Hexadecanol in porösem Silizium. Die mit  $\beta$  markierten Peaks kommen nur in der orthorhombischen Struktur vor. Die Erläuterung der Intensitätsangaben ist in Tabelle 5.2 gegeben.

Vergleicht man die beiden Bereiche  $1450-1150\text{ cm}^{-1}$  und  $1150-850\text{ cm}^{-1}$  von bulk-Hexadecanol und dem in porösem Silizium miteinander, so fällt auf, dass die gleichen Peaks auftreten. Höchstens verschieben sie sich um wenige Wellenzahlen oder unterscheiden sich in der angegebenen Intensität. Da Peaks zu finden sind, die laut Tasumi nur in der  $\beta$ -Struktur vorkommen, und auch die Aufspaltung der OH-Streckschwingung fehlt, gehen wir von einer orthorhombischen  $\beta$ -Struktur für Hexadecanol in porösem Silizium aus. Diese Vermutung wird auch durch Röntgenmessungen gestützt [29].

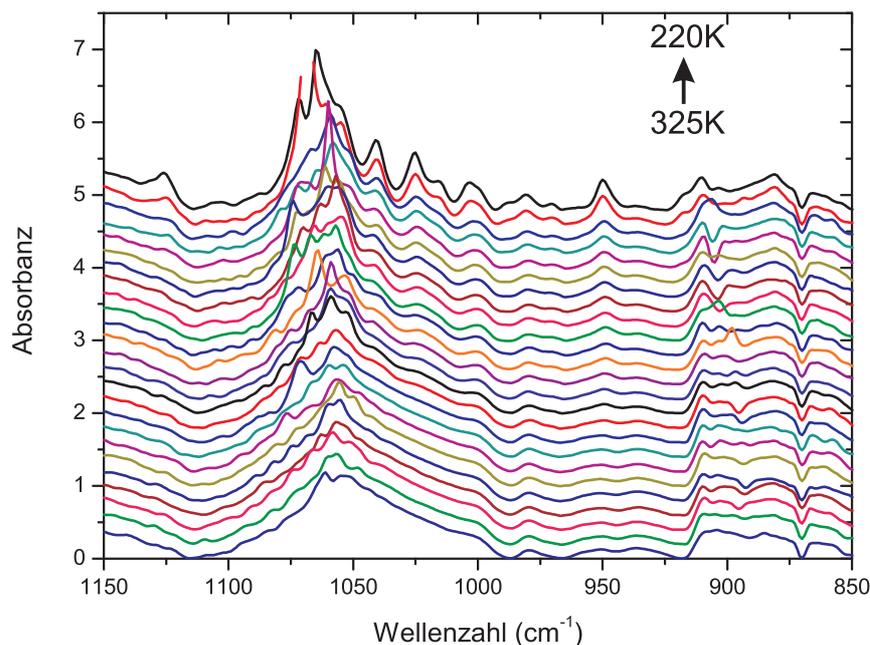


Abbildung 5.35: Infrarotspektren von Hexadekanol in porösem Silizium im Wellenzahlbereich  $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ . Auch hier nimmt die Zahl der Peaks im kristallinen Zustand deutlich zu.

### 5.2.2 Undekanol und Nonanol

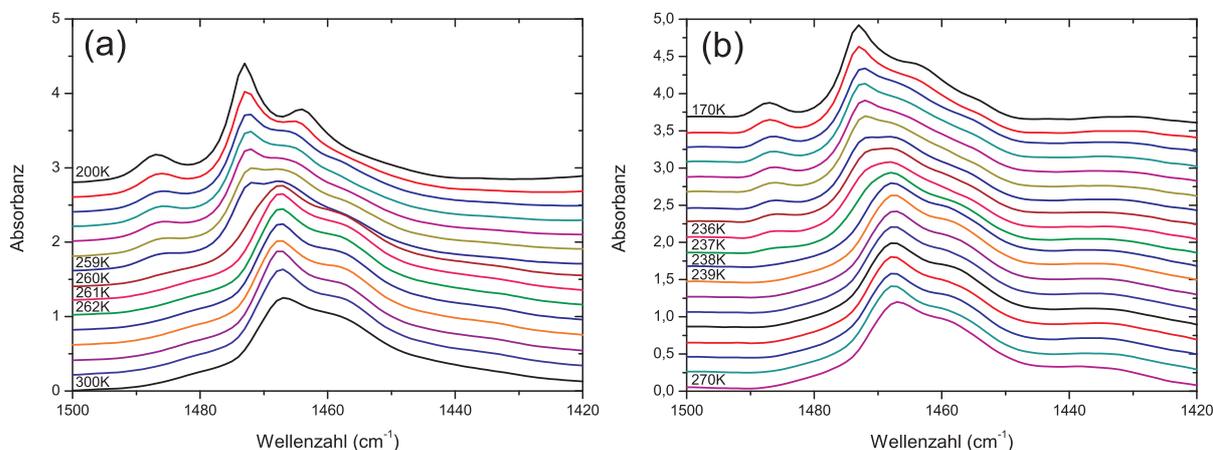


Abbildung 5.36: Infrarotspektren im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium. Der Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase erfolgt bei beiden Alkoholen ohne Zwischenphase.

Wie im bulk-Zustand unterscheiden sich Undekanol und Nonanol nur dadurch von Hexadekanol, dass die  $R_{II}$ -Zwischenphase fehlt. Wie wir in der folgenden Diskussion sehen werden, stimmen die Strukturen der kristallinen Phasen von Hexadekanol, Undekanol und Nonanol insoweit überein, dass alle eine orthorhombische Kristallstruktur ausbilden. Das wird an den Abbildungen 5.36 und 5.39 deutlich. Einmal sehen wir die Aufspaltung der  $\text{CH}_2$  Scherschwingung (5.36(a) Undekanol und (b) Nonanol), das bedeutet, dass

sich zwei Moleküle in der primitiven Zelle befinden und sich die Moleküle benachbarter Ketten so nahe kommen, dass ihre Wechselwirkung groß genug ist, dass der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingspeak aufspaltet. Zum Zweiten fehlt die Aufspaltung des Peaks der OH-Streckschwingung (5.39 (a) Undekanol und (b) Nonanol).

Die Abbildungen 5.36 bis 5.38 zeigen das Temperaturverhalten der  $\text{CH}_2$ -Scherschwungung von Undekanol (a) und Nonanol (b) im confinement. Im Vergleich zum bulk-Zustand erfolgt die Aufspaltung bei niedrigeren Temperaturen. Beim Kühlen geht Undekanol erst bei 261 K, Nonanol bei 238 K in die kristalline Phase über.

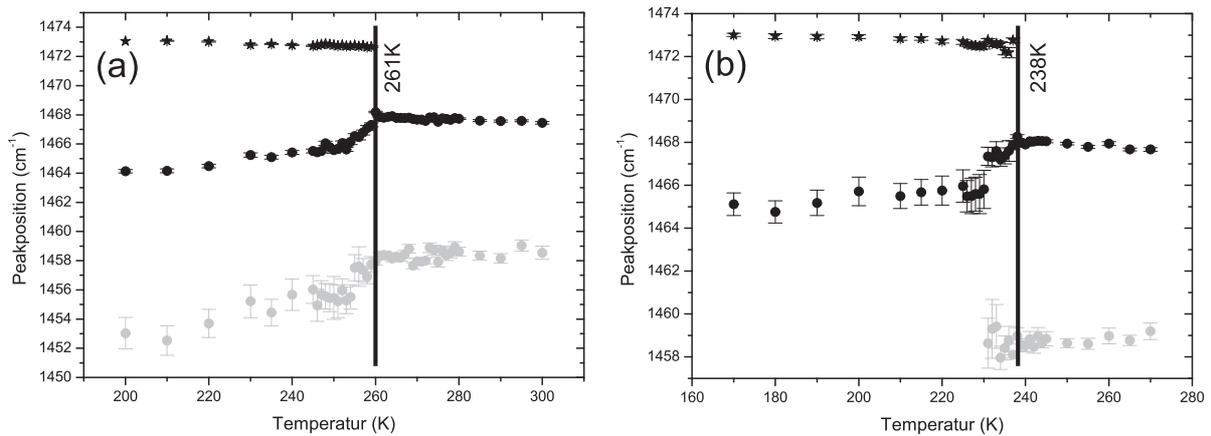


Abbildung 5.37: Peakposition der  $\text{CH}_2$ -Scherschwungung ohne Konformationsfehler (schwarz) und der mit einer gauche-Bindung (grau) von Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium. Es findet bei beiden Alkoholen nur ein Phasenübergang statt.

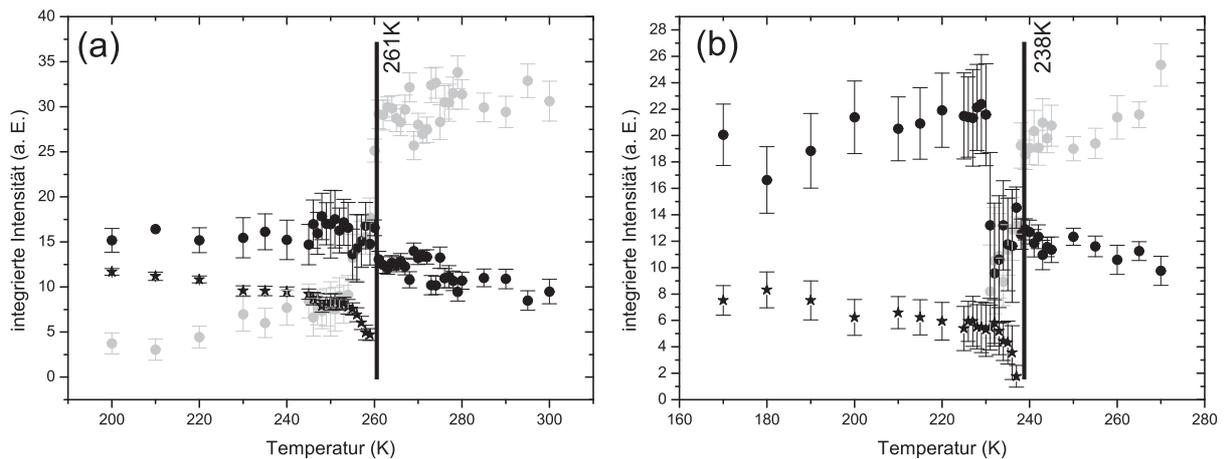


Abbildung 5.38: Intensitäten der Peaks aus Abbildung 5.37 für Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium. Der durch schwarze Sterne gekennzeichnete Peak ist der der  $\text{CH}_2$ -Scherschwungung ohne Konformationsfehler nach der Aufspaltung bei höherer Wellenzahl. Die schwarzen Punkte symbolisieren den Peak bei kleinerer Wellenzahl. Die grauen Punkte stehen für die  $\text{CH}_2$ -Scherschwungung mit einer gauche-Bindung.

Beim Betrachten der OH-Streckschwingung in Abbildung 5.39 muss man feststellen,

dass die Spektren teilweise nicht mehr ganz zu erkennen sind. Trotzdem lässt sich vermuten, dass es sich hierbei nur um einen Peak handelt. Diese Vermutung stützt die Tatsache, dass die beiden Peaks der OH-Streckschwingung im bulk-Zustand  $\approx 100\text{-}120\text{ cm}^{-1}$  voneinander getrennt waren. Man sollte also im Bereich von  $3200\text{-}3150\text{ cm}^{-1}$  einen deutlichen Peak erkennen können. Da dies nicht der Fall ist, sollte die Annahme, dass es sich hierbei um nur einen Peak handelt, gerechtfertigt sein.

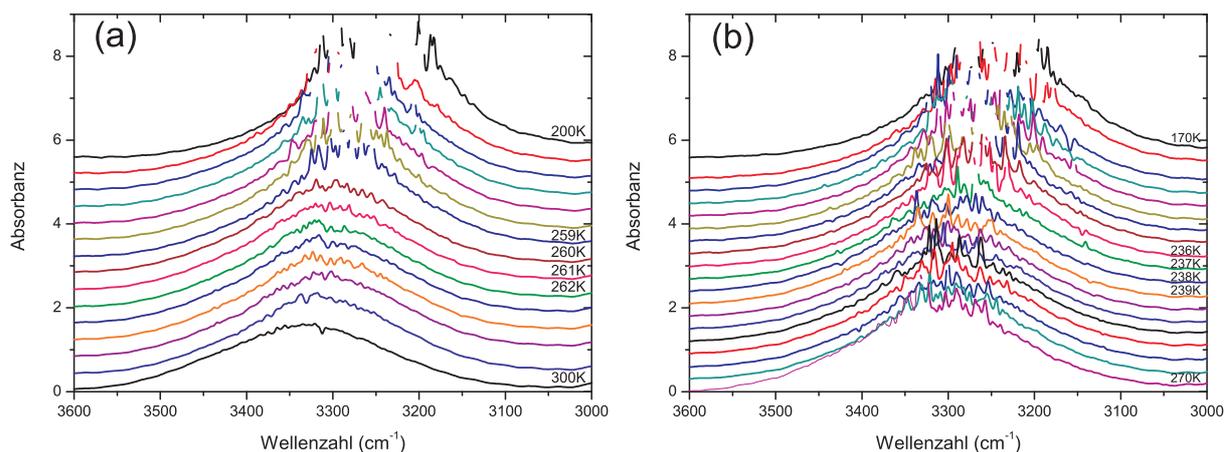


Abbildung 5.39: Infrarotspektren von Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium im Bereich der OH-Streckschwingung. Auch hier fällt wieder auf, dass beim Übergang in die kristalline Phase die Peaks zu intensiv für den Detektor werden. Dennoch ist zu erahnen, dass es sich hierbei nur um einen Peak handelt.

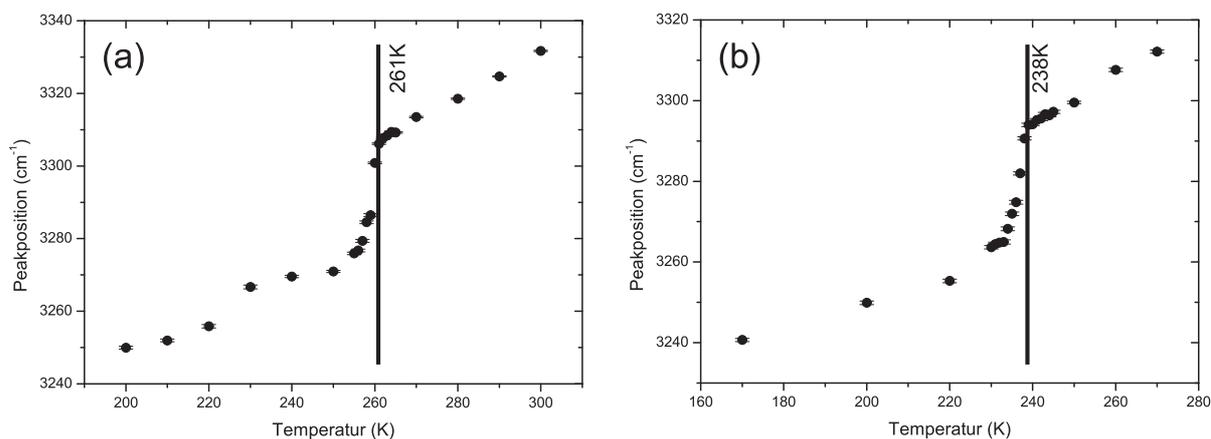


Abbildung 5.40: Peakposition der OH-Streckschwingung von Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium. Wie zu erwarten ist, springt die OH-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen.

Abschließend sollen wieder die Bereiche  $1450\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  und  $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  auf Peaks untersucht werden, die eindeutig der  $\beta$ -Form zugeordnet werden können. Eine Auflistung der Peaks findet sich wieder in den Tabellen 5.17 und 5.19 für Undekanol und in den Tabellen 5.18 und 5.20 für Nonanol.

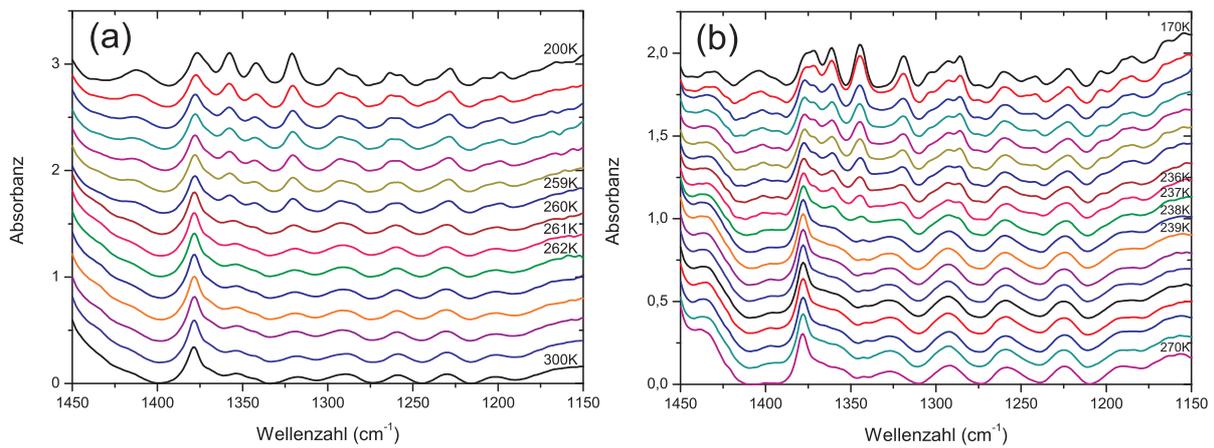


Abbildung 5.41: Infrarotspektren von Undekanol (a) und Nonanol (b) im Bereich der  $CH_2$ -Wagging- und der  $CH_2$ -Twisting-/Rockingschwingung. Im kristallinen Zustand sind wesentlich mehr Peaks als in der Flüssigkeit zu erkennen.

Undekanol in porösem Silizium 1450-1150 $cm^{-1}$ (200 K)								
1412	m	1321	s	1257	m	1198	m	
1377	s	1293	m	1241	$\beta$	w	1180	w
1358	s	1283	$\beta$	m	1228	m	1165	w
1342	s	1263	$\beta$	m	1208	$\beta$	w	

Tabelle 5.17: Positionen und Intensitäten der Peaks von Undekanol in porösem Silizium im Infrarotbereich  $1450-1150\text{ cm}^{-1}$  bei 200 K. Die Intensitäten sind in Tabelle 5.2 erklärt.

Nonanol in porösem Silizium 1450-1150 $cm^{-1}$ (170 K)								
1404	m	1345	s	1274	w	1203	$\beta$	m
1393	w	1319	s	1260	$\beta$	m	1190	m
1375	m	1303	m	1246	w	1185	$\beta$	m
1372	s	1293	m	1242	$\beta$	m	1164	m
1361	s	1286	$\beta$	s	1223	m		

Tabelle 5.18: Positionen und Intensitäten der Peaks von Nonanol in porösem Silizium im Infrarotbereich  $1450-1150\text{ cm}^{-1}$  bei 170 K. Angaben zu den Intensitäten sind in Tabelle 5.2 gemacht.

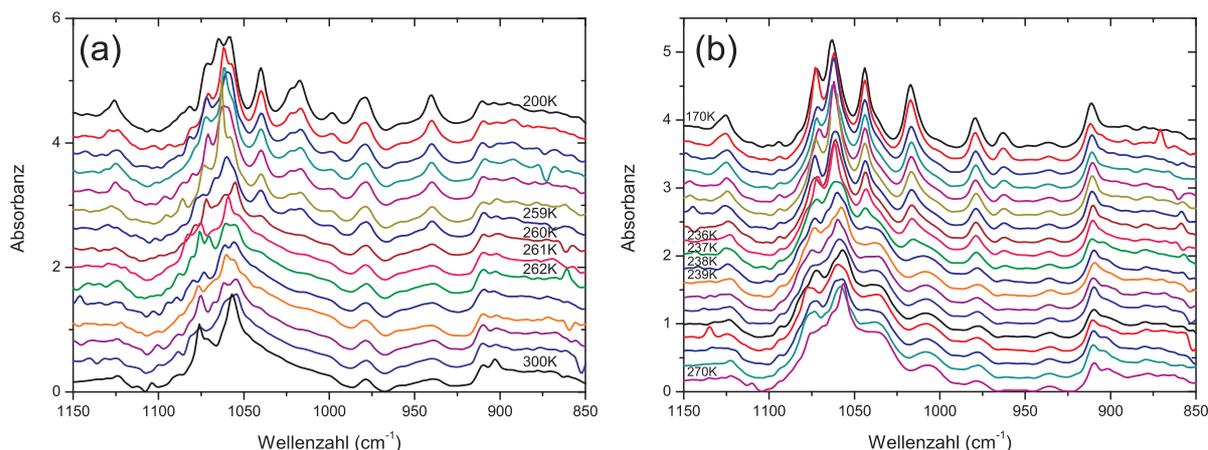


Abbildung 5.42: Infrarotbereich der Kopplung von C-C-C-Deformations- und C-C-Streckschwingung und der CH<sub>2</sub>-Rocking-/Twistingschwingung von Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium. Auch hier tauchen im Kristall deutlich mehr Peaks auf.

Undekanol in porösem Silizium 1150-850 cm <sup>-1</sup> (170 K)							
1126	m	1040	s	958	w	889	w
1082	w	1022	m	940 β	m	875 β	w
1071	m	1017	m	910	w	866	w
1065	s	998 β	m	903	w		
1059	s	980 β	m	895	w		

Tabelle 5.19: Positionen und Intensitäten der Peaks im Bereich von 1150-850 cm<sup>-1</sup> von Undekanol in porösem Silizium bei 200 K. Die Intensitäten werden in Tabelle 5.2 erläutert.

Nonanol in porösem Silizium 1150-850 cm <sup>-1</sup> (170 K)							
1126	m	1063	vs	963 β	m	880	w
1110	vw	1044	s	948	vw	876 β	w
1101	vw	1017	s	936	w	868	w
1095	vw	1000	w	911 β	m	859	w
1072	s	979 β	m	891	w		

Tabelle 5.20: Angaben zu Position und Intensität der Peaks im kristallinen Zustand (170 K) von Nonanol in porösem Silizium (für die Intensitäten siehe Tabelle 5.2).

Wie bei Hexadekanol sind auch bei Undekanol und Nonanol im Bereich 1450-1150 cm<sup>-1</sup> deutlich die Peaks zu erkennen, die der β-Struktur zugeschrieben werden. Zusätzlich zu diesen Peaks weist das Fehlen der Aufspaltung der OH-Streckschwingung auf eine orthorhombische Struktur hin.

### 5.2.3 Heptanol

Heptanol zeigt als erster Alkohol deutlichere Unterschiede im Vergleich zum bulk-Zustand. Im confinement verhält er sich wie die hier bereits angesprochenen Hexadecanol, Undekanol und Nonanol. So spaltet zum Beispiel die Scherschwungung in zwei Peaks auf (Abbildungen 5.43-5.45), während die OH-Streckschwungung beim Abkühlen die im bulk-Zustand gefundene Aufspaltung nicht zeigt (Abbildungen 5.46 und 5.47).

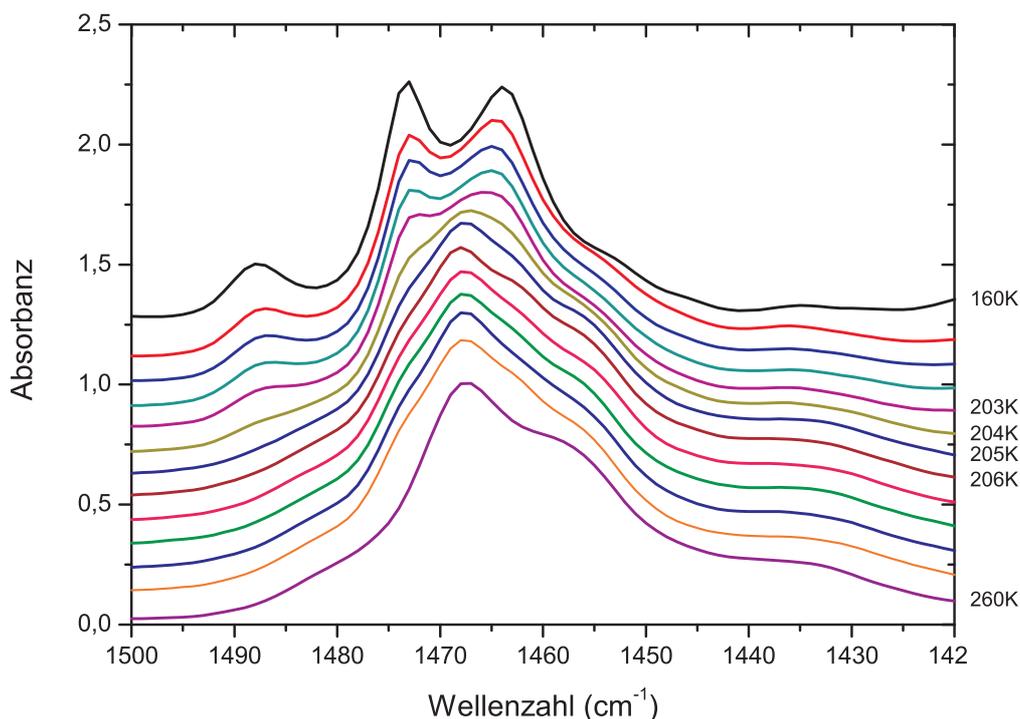


Abbildung 5.43: Infrarotbereich der CH<sub>2</sub>-Scherschwungung von Heptanol in porösem Silizium. Im Gegensatz zum bulk-Material (vergleiche Abbildung 5.23(a)) kommt es hier zur Aufspaltung des Peaks bei 1468 cm<sup>-1</sup>.

Bei der Scherschwungung liegt allerdings der große Unterschied im Vergleich zum bulk-Zustand. Die Aufspaltung, die im confinement zu finden ist und im bulk fehlt, weist daraufhin, dass der Einfluss der Nanoporen auch hier so groß ist, dass der Alkohol in eine Struktur gezwungen wird, die er normalerweise nicht annehmen würde. Im bulk-Material sind wir davon ausgegangen, dass Heptanol, genau wie Pentanol, in einer monoklinen Kristallstruktur vorliegt, bei der allerdings die Abstände zwischen den benachbarten Ketten so groß sind, dass die beiden Peaks der Scherschwungung im kristallinen Zustand nicht als zwei getrennte Peaks dargestellt werden können. Im confinement ist diese Aufspaltung wieder besser zu erkennen. Dies und das Fehlen der OH-Streckschwungung in Abbildung 5.46 weist auf eine orthorhombische  $\beta$ -Struktur hin.

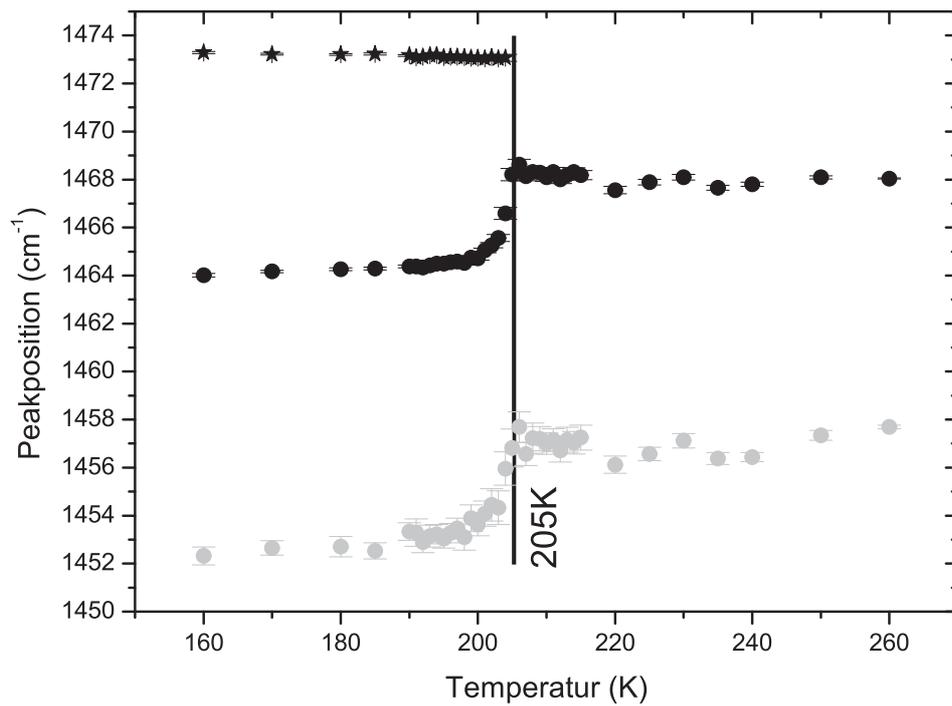


Abbildung 5.44: Peakposition der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Heptanol in porösem Silizium mit Konformationsfehler (grau) und ohne Konformationsfehler (schwarz). Letzterer Peak spaltet im kristallinen Zustand auf (schwarze Sterne und Punkte).

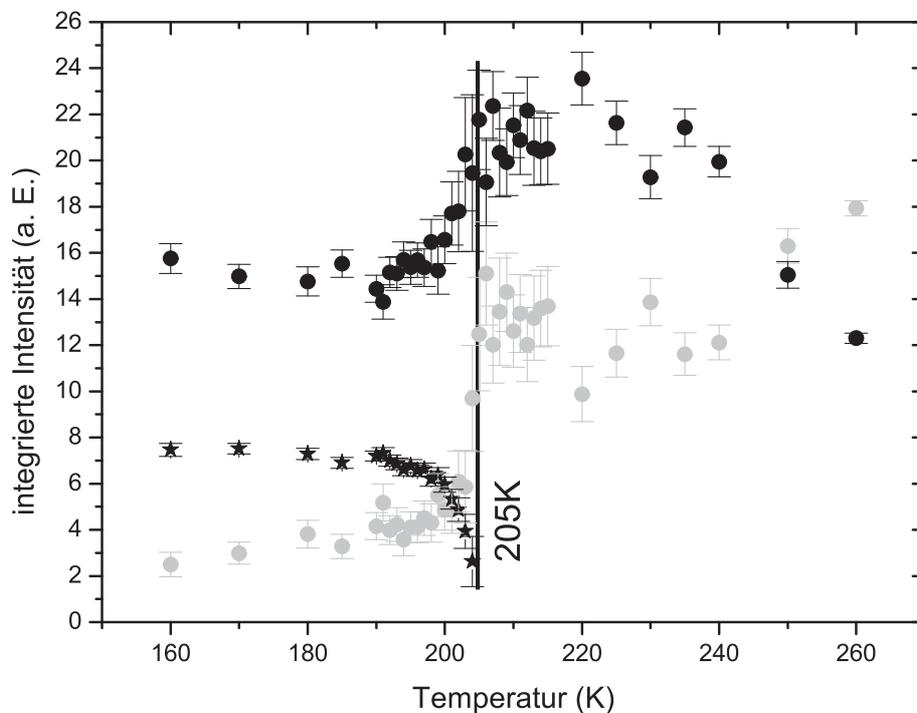


Abbildung 5.45: Intensitäten der Peaks aus Abbildung 5.44 von Heptanol in porösem Silizium. Die grauen Punkte symbolisieren die  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Molekülen mit Konformationsfehlern, die schwarzen Punkte ( $1464 \text{ cm}^{-1}$ ) und Sterne ( $1473 \text{ cm}^{-1}$ ) die Moleküle ohne Konformationsfehler.

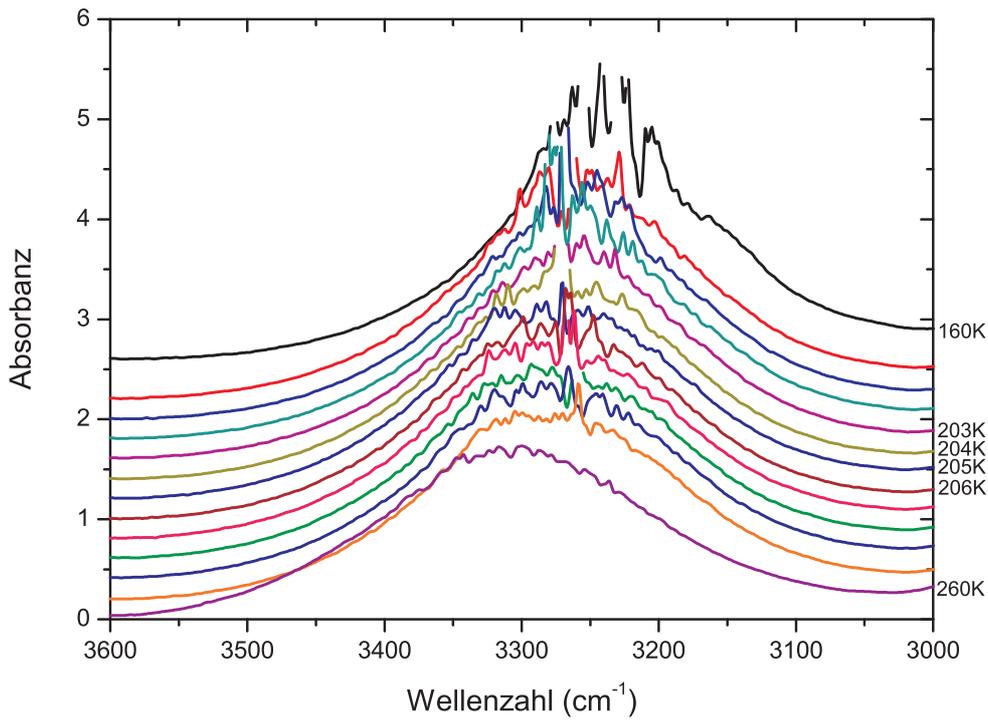


Abbildung 5.46: Infrarotspektren von Heptanol in porösem Silizium im Bereich der OH-Streckschwingung. Wie bei den bisher gezeigten Alkoholen sind auch hier die Banden im kristallinen Zustand nicht mehr genau zu erkennen. Qualitativ lässt sich allerdings sagen, dass keine Aufspaltung stattfindet.

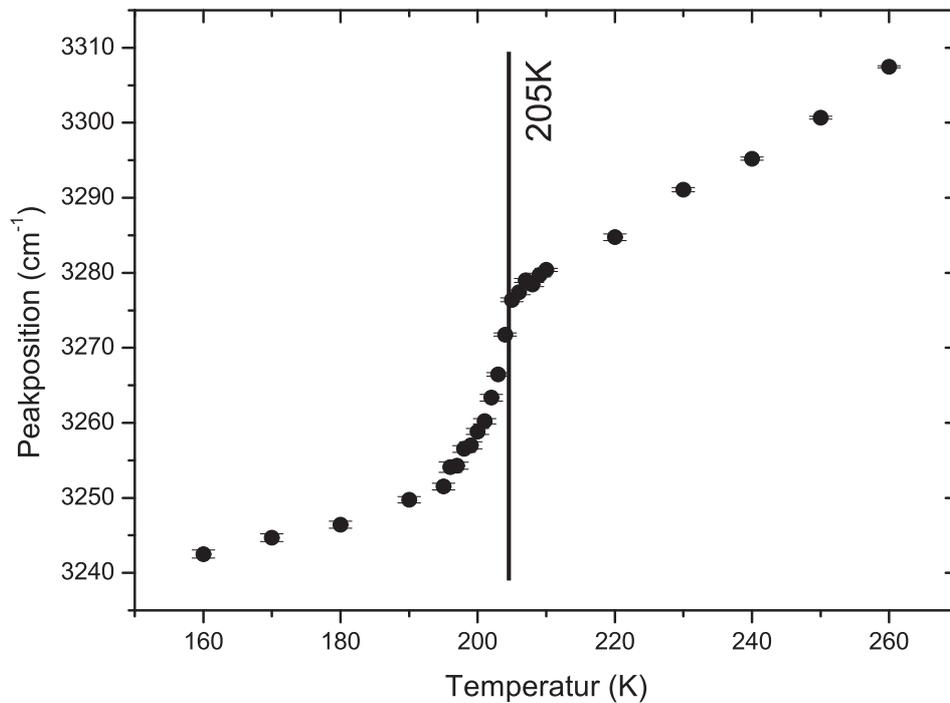


Abbildung 5.47: Peakposition der OH-Streckschwingung von Heptanol in porösem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur. Am Phasenübergang flüssig  $\rightarrow$  kristallin verschiebt sich der Peak langsam um ungefähr  $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ .

Auch hier untersuchen wir wieder die Schwingungen, die im Bereich von  $1450\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  zu erkennen sind, um die Überlegungen, die wir bis hierher gemacht haben, zu bestätigen. Die Peaks sind in den Tabellen 5.21 und 5.22 für das Spektrum bei 160 K aufgelistet.

Heptanol in porösem Silizium $1450\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$ (160 K)							
1409	m	1318	s	1270	vw	1215	m
1375	s	1301	w	1261 $\beta$	w	1191	w
1348	s	1286 $\beta$	w	1241 $\beta$	m	1163	w

Tabelle 5.21: Positionen und Intensitäten der Peaks von Heptanol in porösem Silizium im Bereich  $1450\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  (160 K). Die Intensitätsangaben sind in Tabelle 5.2 zu finden.

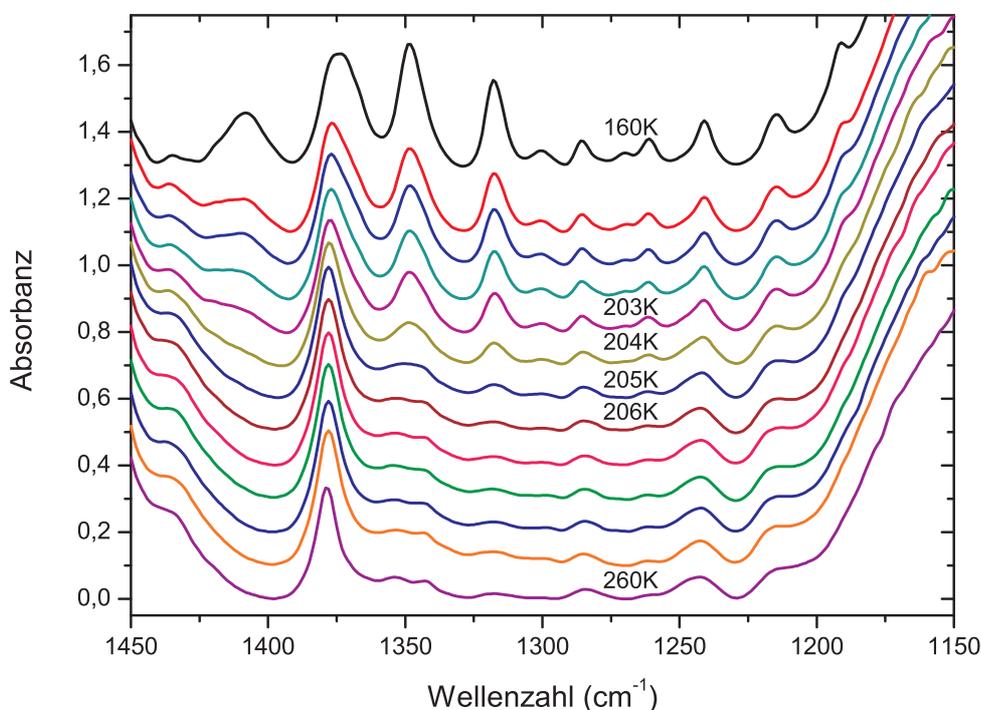


Abbildung 5.48: Infrarotspektren von Heptanol in porösem Silizium im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung. Auch hier sind deutliche Unterschiede zwischen Flüssigkeit und Kristall zu erkennen.

Heptanol in porösem Silizium $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$ (160 K)							
1129	m	1068	s	980 $\beta$	vw	890	m
1124	s	1052	w	948	w	880 $\beta$	w
1099	s	1044	w	938 $\beta$	m		
1086	s	1019	w	910	m		
1071	s	1003	w	901	m		

Tabelle 5.22: Positionen und Intensitäten der Peaks von Heptanol in porösem Silizium im Bereich  $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  bei 160 K. Die Intensitäten sind in Tabelle 5.2 erklärt.

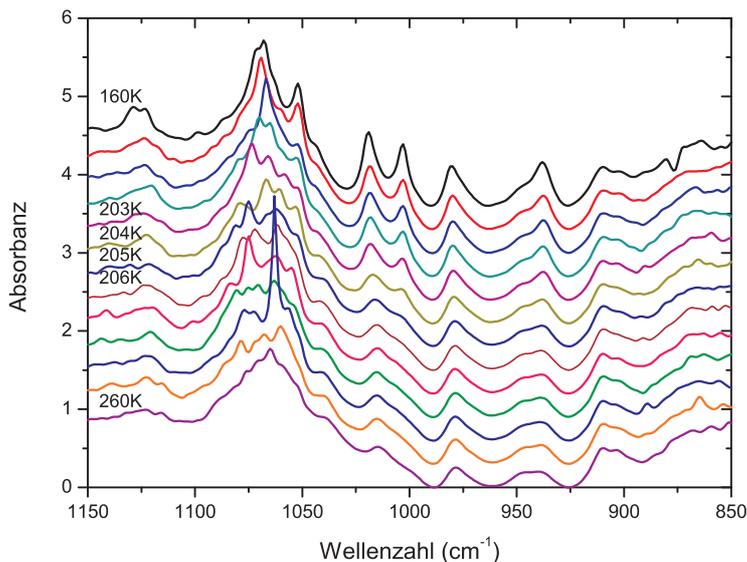


Abbildung 5.49: Infrarotbereich der Kopplung von C-C-C-Deformations- und C-C-Streckschwingung, sowie der CH<sub>2</sub>-Rocking-/Twistingschwingung von Heptanol in porösem Silizium bei 160 K. Erläuterungen zu den Intensitätsangaben stehen in Tabelle 5.2.

Das Fehlen der Aufspaltung der OH-Streckschwingung, die Peaks, die eindeutig der  $\beta$ -Struktur zugeordnet werden können und das Aufspalten der CH<sub>2</sub>-Scherschwingung sprechen für eine orthorhombische Struktur von Heptanol in porösem Silizium.

### 5.2.4 Pentanol

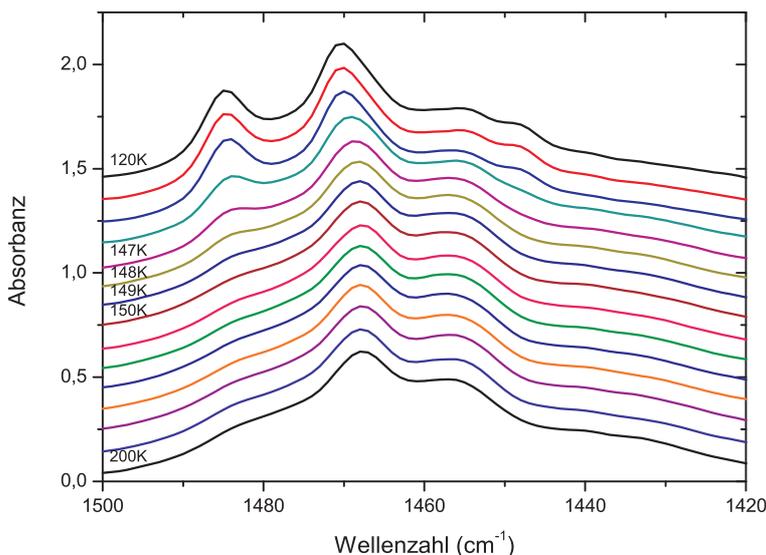


Abbildung 5.50: Infrarotspektren von Pentanol in porösem Silizium im Bereich der CH<sub>2</sub>-Scherschwingung. Der Peak, der durch die Moleküle ohne Konformationsfehler entsteht, spaltet nicht auf, sondern verschiebt sich nur zu höheren Wellenzahlen. Der Peak bei 1485 cm<sup>-1</sup> (asymmetrische CH<sub>3</sub>-Scherschwingung) ist im Vergleich zu den anderen Alkoholen hier am deutlichsten zu erkennen.

Pentanol zeigt wieder ein ähnliches Verhalten wie im bulk-Zustand. Die Aufspaltung der Scherschwingung, die wir bis jetzt bei allen Alkoholen im confinement beobachtet haben, fehlt auch hier wieder (Abbildungen 5.50-5.52).

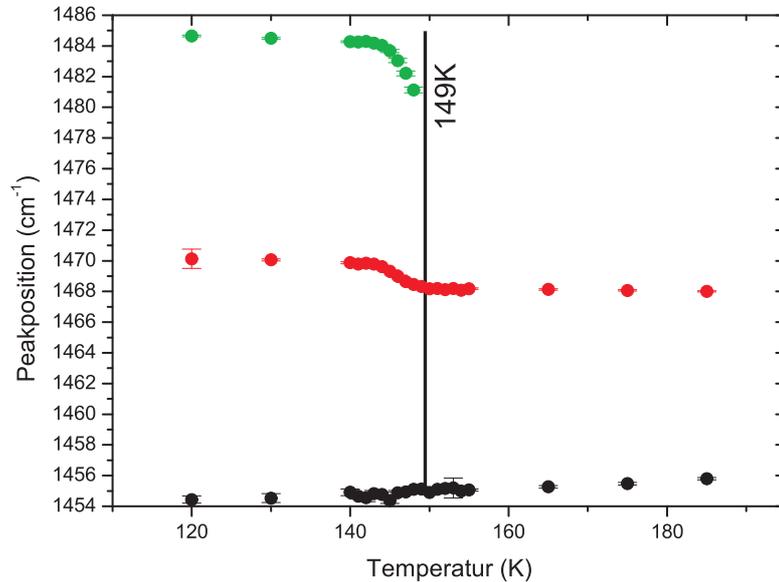


Abbildung 5.51: Position der Peaks im Bereich der Scherschwingung ( $1500-1420\text{ cm}^{-1}$ ) von Pentanol in porösem Silizium. Der Peak der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung ohne Konformationsfehler spaltet beim Phasenübergang nicht auf ( $1470\text{ cm}^{-1}$ ). Dafür ist der Peak der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Scherschwingung sehr deutlich zu erkennen (grün).

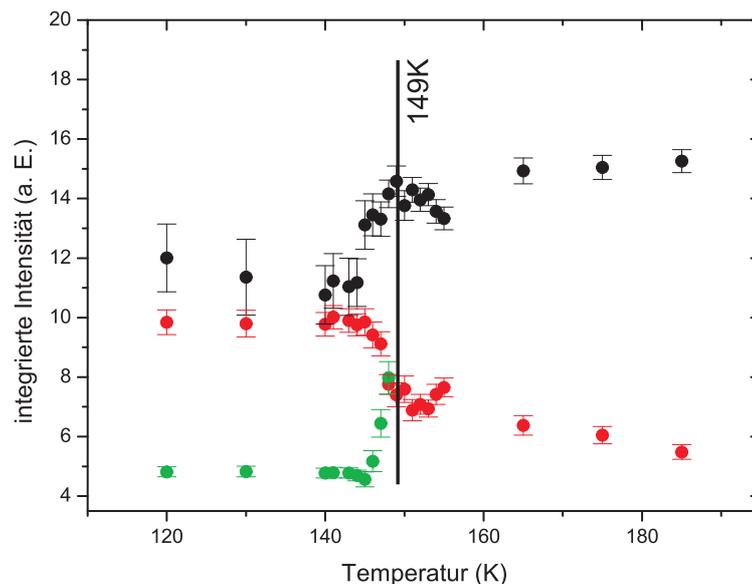


Abbildung 5.52: Intensitäten der Peaks im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung (rot) von Pentanol in porösem Silizium. Zudem sind die Intensitäten der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Scherschwingung (grün) und der fehlerbehafteten  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung (schwarz) eingezeichnet.

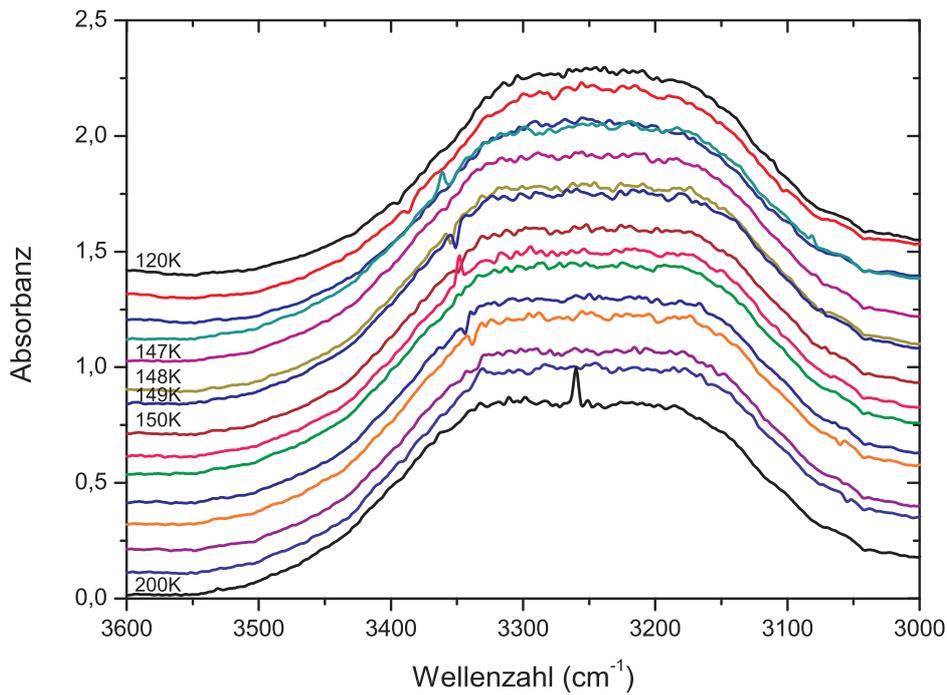


Abbildung 5.53: Infrarotbereich der OH-Streckschwingung von Pentanol in porösem Silizium. Auch hier ist die Schwingung wieder zu intensiv für den Detektor. Anhand der Flanken lässt sich aber erahnen, dass kein großer Unterschied zwischen den einzelnen Spektren besteht.

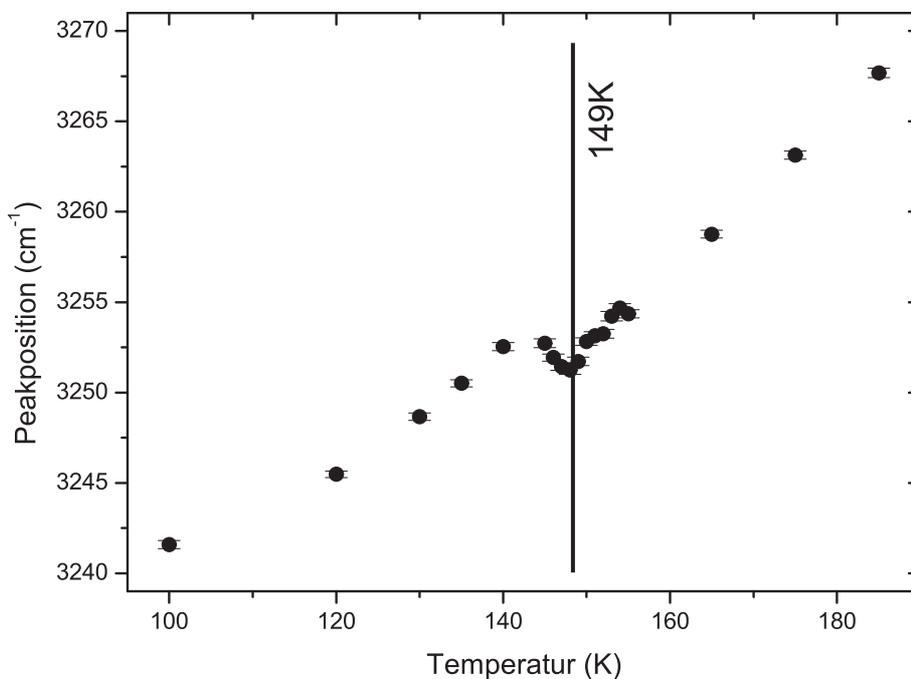


Abbildung 5.54: Peakpositionen der OH-Streckschwingung von Pentanol in porösem Silizium. Auch wenn die Fehlerbalken beim scheinbaren Phasenübergang bei 149 K sehr gering sind, so ist die Bedeutung der Verschiebung des Peaks unsicher. Zu erwarten wäre eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen gewesen. Da die Verschiebung im Bereich von  $\approx 2 \text{ cm}^{-1}$  liegt, ist eher von Fehlern bei der Auswertung auszugehen.

Andererseits wird auch die Aufspaltung der OH-Streckschwingung nicht festgestellt. Das Plateau, das bei allen Temperaturen in Abbildung 5.53 zu erkennen ist, resultiert wieder aus der zu starken Absorbanz in diesem Bereich. Aber auch hier lässt sich vermuten, dass nur ein Peak vorliegt. Das Fehlen eines deutlichen Sprungs in der Peakposition in Abbildung 5.54 kann entweder an der nicht genau bestimmbaren Peakposition liegen, oder an der Tatsache, dass hier keine deutliche Strukturänderung stattfindet, dass Pentanol im confinement also in eine Glasphase übergeht.

Den möglichen Übergang in die Glasphase wollen wir jetzt auch an den Schwingungen im Bereich  $1450\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  untersuchen (Abbildungen 5.55 und 5.56). Dabei sei darauf hingewiesen, dass bei jeder Temperatur zwischen  $\approx 1125\text{ cm}^{-1}$  und  $\approx 1075\text{ cm}^{-1}$  Fehler in den Spektren aufgetreten und diese Bereiche nicht auswertbar sind. Weiterhin fällt auf, dass weder im Bereich von  $1450\text{-}1150\text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 5.55, noch im Bereich von  $1150\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  in Abbildung 5.56 beim Temperaturgang von 200 K nach 120 K große Änderungen stattfinden. Es tauchen so gut wie keine neuen Peaks auf. Es scheint eher so zu sein, dass sich die Peakformen mit der Temperatur leicht ändern. Dies würde für eine Glasphase und gegen eine ausgeprägte, langreichweitige Struktur sprechen. Die Peaks, die in diesen Bereichen bei einer Temperatur von 120 K zu erkennen sind, sind wieder in den Tabellen 5.23 und 5.24 aufgelistet.

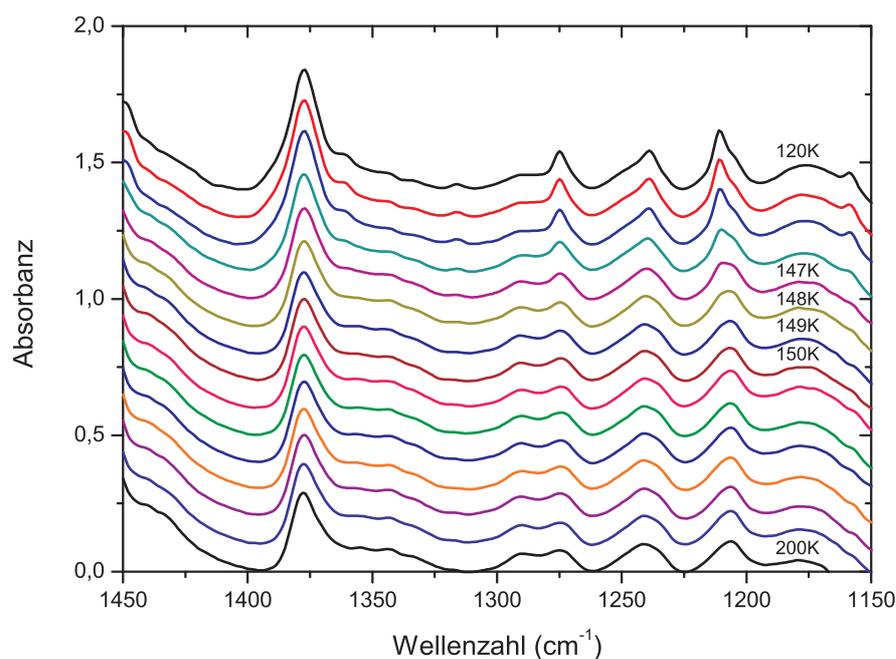


Abbildung 5.55: Infrarotbereich der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung von Pentanol in porösem Silizium. Hier tauchen keine neuen Peaks auf, sondern die Form der in der Flüssigkeit vorhandenen Peaks ändert sich leicht.

Pentanol in porösem Silizium 1450-1150 $\text{cm}^{-1}$ (120 K)							
1377	s	1334	vw	1275	vw	1210	m
1361	w	1316	vw	1249	w	1205	w
1344	vw	1290	w	1239	m		

Tabelle 5.23: Positionen und Intensitäten der Peaks im Bereich 1450-1150  $\text{cm}^{-1}$  von Pentanol in porösem Silizium bei 120 K. Hier findet man keine Peaks, die der  $\beta$ -Struktur zugeordnet werden können. Zur Erläuterung der Intensitätsangaben siehe Tabelle 5.2.

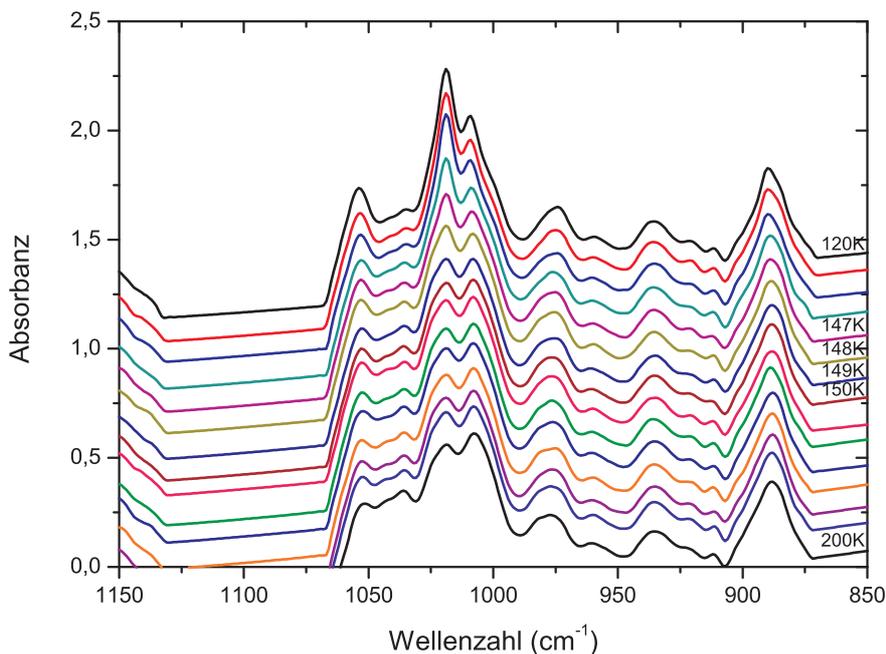


Abbildung 5.56: Infrarotspektren von Pentanol in porösem Silizium im Bereich der Kopplung der C-C-C-Deformations- und C-C-Streckschwingung und der  $\text{CH}_2$ -Rocking-/Twistingschwingung. Hier sind ebenfalls keine neuen Peaks zu erkennen. Der Bereich 1150-1060  $\text{cm}^{-1}$  kann aufgrund von Fehlern bei der Messung nicht aufgelöst werden.

Pentanol in porösem Silizium 1150-850 $\text{cm}^{-1}$ (120 K)							
1053	m	1000	w	959	vw	911	vw
1019	s	979	w	936	m	890	s
1009	s	974	w	921	vw		

Tabelle 5.24: Positionen und Intensitäten der Peaks im Bereich 1150-850  $\text{cm}^{-1}$  von Pentanol in porösem Silizium (120 K). Auch hier findet man keine Peaks der  $\beta$ -Struktur. Die Intensitätsangaben sind in Tabelle 5.2 erklärt.

Pentanol unterscheidet sich von den anderen Alkoholen in seinem Infrarotverhalten in porösem Silizium doch recht deutlich. Bei der Temperatur, an der sich die Scherschwingung ändert, treten im sonstigen Spektrum keine weiteren, wesentlichen Änderungen auf.

Dies lässt vermuten, dass es sich bei der Struktur nicht um eine ausgeprägte Struktur, sondern eher um eine Glasphase handelt.

### 5.2.5 Zusammenfassung der Infrarotmessungen an Alkoholen in porösem Silizium

Wie zu erwarten war, verschieben sich die Übergangstemperaturen der Alkohole in porösem Silizium im Vergleich zum Volumenmaterial zu kleineren Temperaturen. Vom thermodynamischen Gesichtspunkt aus, ist der Schmelzpunkt des Porenkondensates durch den Schnittpunkt der chemischen Potentiale der Festkörpers und der Flüssigkeit in den Poren gegeben. Aufgrund der gekrümmten Menisken in den Poren und der damit unterschiedlichen Grenzflächenenergien fest-Dampf und flüssig-Dampf kommt es zur Schmelzpunktabsenkung im Vergleich zum bulk-Material [75].

In der Literatur hat sich mittlerweile, aufgrund der Tatsache, dass die flüssige Phase die Porenwand benetzt, die Vorstellung durchgesetzt, dass der Schmelzprozess durch heterogene Nukleation der Flüssigkeit an der Porenwand einsetzt, während das Einfrieren, aufgrund der unvorteilhaften Festkörper-Wand-Grenzflächenenergie, mit einer homogenen Nukleation im Porenzentrum beginnt und mit einem Fortschreiten entlang der Porenachse fortgesetzt wird [76].

Eine andere Möglichkeit der Bestimmung und zur Erklärung von Schmelz- und Gefrierpunkten ist die Auftragung des chemischen Potentials gegen die Temperatur bei einem bestimmten Füllgrad (sogenannte Isostere). Die Phasenübergangstemperatur wird an dem Punkt festgemacht, an dem die Isostere einen Steigungswechsel verzeichnet. Die Verschiebung der Schmelztemperatur im Vergleich zur Gefriertemperatur resultiert daher aus dem vergrößerten Abstand der Adsorptions- und der Desorptionsisostere im festen Phasengebiet gegenüber dem flüssigen Zustand. Daher folgerten Huber et al., dass, aufgrund des kontinuierlichen Teilchenaustausches, der Frierprozess mit einem Transport von Teilchen aus der Gasphase außerhalb der Probe in die Poren hinein (Adsorption) und der umgekehrte Prozess (Teilchen aus den Poren in die umgebende Gasphase) beim Heizen mit der Desorption beschrieben werden kann. Die Vergrößerung des Abstands der Isosteren unterhalb des Schmelzpunktes von Adsorption und Desorption wird mit Anpassungsschwierigkeiten des Porenfestkörpers an die Porenwand angegeben [77].

Christenson leitet in seiner Arbeit Gleichungen für die Absenkung der Gefrier- und Schmelztemperaturen ab. Dabei stehen diese Verschiebungen im Verhältniss [75]

$$\frac{\Delta T_{Gefrier}}{\Delta T_{Schmelz}} = \frac{3}{2} \quad (5.2)$$

Die Gleichungen, die er angibt, sind allerdings aufgrund mehrerer Näherungen entstanden und gelten für sehr kleine Poren nur eingeschränkt. Wie die Tabellen 5.25 und 5.26

zeigen, liegen zwischen den Gefrier- und Schmelzpunkten der Alkohole im porösen Silizium deutliche Unterschiede. Der Quotient der Differenzen dieser Übergangstemperaturen mit den jeweiligen bulk-Werten liegt immer recht nahe an dem zu erwartenden Wert von  $3/2$ . Eine Ausnahme bildet hier Pentanol, das im confinement keinen Übergang in eine kristalline Phase macht.

Name	fl. $\rightarrow$ $R_{II}$	$R_{II}$ $\rightarrow$ fest
Hexadecanol (Kühlen)	305 K	295 K
Hexadecanol (Heizen)	312 K	294 K

Tabelle 5.25: *Phasenübergangstemperaturen von Hexadecanol in porösem Silizium, wie sie aus den Infrarotspektren bestimmt wurden.*

Name	fl. $\rightarrow$ fest	fest $\rightarrow$ fl.
Undecanol	261 K	272 K
Nonanol	238 K	250 K
Heptanol	205 K	217 K
Pentanol	149 K	180 K

Tabelle 5.26: *Aus den Infrarotspektren bestimmte Phasenübergangstemperaturen der restlichen Alkohole in porösem Silizium.*

Im Gegensatz zum bulk-Material bilden Hexadecanol, Undecanol, Nonanol und Heptanol im porösen Silizium eine orthorhombische  $\beta$ -Form aus, während sie im bulk eine polykristalline beziehungsweise eine monokline Struktur (Heptanol) besitzen. Dies lässt sich mit der irregulären Form der Nanoporen erklären, in die sich die Alkohole einpassen müssen. Für sie ist es daher günstiger, die einfachere  $\beta$ -Struktur auszubilden. Eine andere Möglichkeit weist Pentanol auf. Bei diesem Alkohol wird die Ausbildung einer definierten Struktur komplett unterdrückt. Stattdessen geht dieser Alkohol scheinbar in eine Glasphase über. Diese Vermutung soll im weiteren Verlauf mittels dielektrischer Spektroskopie untersucht werden, da hier die Mobilität der Kette in Abhängigkeit der Temperatur untersucht werden kann.

# Kapitel 6

## Dielektrische Messungen an Alkoholen

Bei den Infrarotmessungen an Alkoholen in den vorangegangenen Kapiteln konnte teilweise die Ausbildung von bestimmten Strukturen nicht geklärt werden. Zwar ist es mit Hilfe der dielektrischen Spektroskopie nicht möglich, genaue strukturelle Ergebnisse zu erzielen, das heißt, es kann nicht zwischen einer  $\beta$ - und einer  $\gamma$ -Form unterschieden werden, aber es kann untersucht werden, ob im festen Zustand überhaupt noch eine definierte, kristalline Form ausgebildet wird, oder ob der Alkohol in eine Glasphase übergeht. Die dielektrische Spektroskopie hat sich als Untersuchungsmethode für Flüssigkeiten mit kurzreichweitigen Dipol-Dipol-Wechselwirkungen als sehr nützlich erwiesen. So wurden zum Beispiel für Alkohole drei Relaxationen gefunden. Die erste, bei niedrigster Relaxationsfrequenz ist auch gleichzeitig die stärkste und dominante. Sie resultiert aus einem Aufbrechen und der Neubildung einer Wasserstoffbrückenbindung. Dabei kommt es gleichzeitig zu einer Reorientierung eines Monomers. Dieser Prozess ist sehr von der Umgebung abhängig und verschwindet in Lösungen mit nicht polaren Flüssigkeiten. Der zweite Prozess hängt von der molekularen Größe ab und wird mit einer Reorientierung eines gesamten Moleküls beschrieben. Der letzte und gleichzeitig schnellste Prozess hängt mit der Reorientierung einer  $-\text{CH}_2\text{OH}$ - oder nur einer  $-\text{OH}$ -Gruppe zusammen und ist daher nur sehr schwach von der Kettenlänge abhängig [38, 39, 40, 41]. In dieser Arbeit wird nur das Aufbrechen und die Neubildung der Wasserstoffbrückenbindungen, also die erste Relaxation, untersucht. Grund hierfür ist, wie bereits in Abschnitt 3.4 erklärt, dass die beiden Relaxationen bei höheren Frequenzen nicht in dem untersuchten Frequenzbereich liegen. Die hier verwendeten Alkohole sind - wie bei den Infrarotmessungen - Undekanol, Nonanol, Heptanol und Pentanol. Hexadekanol zeigte in dem zugänglichen Frequenz- und Temperaturbereich keinen auswertbaren Prozess. Die Messreihe wurde noch mit Hexanol ( $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{OH}$ ) und Butanol ( $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ ) erweitert.

## 6.1 Dielektrische Messungen an bulk-Alkoholen

Als bulk-Material verhalten sich alle untersuchten Alkohole nahezu gleich. Daher werden im Folgenden nur einige wenige Spektren und die daraus gewonnenen Messdaten gezeigt. Die übrigen Spektren sind in Anhang C und die ausgewerteten Messdaten in Anhang D zu finden. Der einzige Unterschied, der festgestellt werden konnte, ist, dass Undekanol und Nonanol vollständig einzufrieren scheinen, während bei den übrigen Alkoholen (Heptanol, Hexanol, Pentanol und Butanol) im kristallinen Zustand ein Teil der Moleküle ihre Dynamik zu behalten scheint. Dies könnte darauf hinweisen, dass es hier Bereiche gibt, die nur allmählich einfrieren, bzw. in einen amorphen Zustand übergehen.

### 6.1.1 Undekanol und Nonanol

Wie bereits erwähnt, wollen wir in einem ersten Schritt die Ergebnisse der bulk-Messungen von Undekanol und Nonanol zusammenfassen. Da sich beide Alkohole, mit Ausnahme des Gefrierpunktes, identisch verhalten, beschränken wir uns hier auf die Untersuchung von Undekanol. Das Spektrum und die daraus gewonnenen Werte für die Relaxationsfrequenz, -stärke und die Gleichstromleitfähigkeit von Nonanol (Abbildungen C.2, D.3 und D.4) sind in den jeweiligen Anhängen gezeigt.

Abbildung 6.1 zeigt den Realteil (oben) und den Imaginärteil (unten) der dielektrischen Funktion von bulk-Undekanol im flüssigen ( $T \geq 284\text{K}$ ) und im kristallinen Zustand. Die Relaxationsfrequenz wird bei abnehmender Temperatur kleiner. Gleichzeitig wird im flüssigen Zustand die Relaxationsstärke, also die Differenz zwischen der statischen Permittivität  $\epsilon_s$  und der Hochfrequenzpermittivität  $\epsilon_\infty$ ,  $\Delta\epsilon = \epsilon_s - \epsilon_\infty$  größer. Das heißt, dass bei abnehmender Temperatur die Dynamik verlangsamt wird ( $\nu$  nimmt ab), die Orientierung der polaren Gruppen wird aber effektiver ( $\Delta\epsilon$  nimmt zu). Dies ist insoweit verständlich, da mit abnehmender Temperatur immer weniger thermische Energie zur Überwindung der Barriere zwischen den Energieniveaus zur Verfügung steht. Gleichzeitig kann bei tieferer Temperatur das elektrische Feld die Dipole besser ausrichten, was zu einer Zunahme der Relaxationsstärke und damit zur Zunahme der Verlustleistung führt. Beim Übergang in die kristalline Phase verschwindet diese Relaxation dann beinahe spontan und vollständig. Im kristallinen Zustand können die polaren Gruppen im elektrischen Wechselfeld und tragen nicht mehr zur Permittivität bei [5]. Ein genaues Anfitzen ist nur noch wenige Grad unterhalb des Phasenübergangs möglich, anschließend ist diese Relaxation dann nicht mehr erkennbar, und der Alkohol scheint bis auf einen kleinen Leitfähigkeitsanteil isolierend zu wirken.

Die Abbildungen 6.2 und 6.3 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise in Abb. 6.2), die der Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate in Abb. 6.2) und die der Leitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Undekanol. Für Nonanol sind diese Größen im Anhang gezeigt (Abbildungen D.3 und D.4).

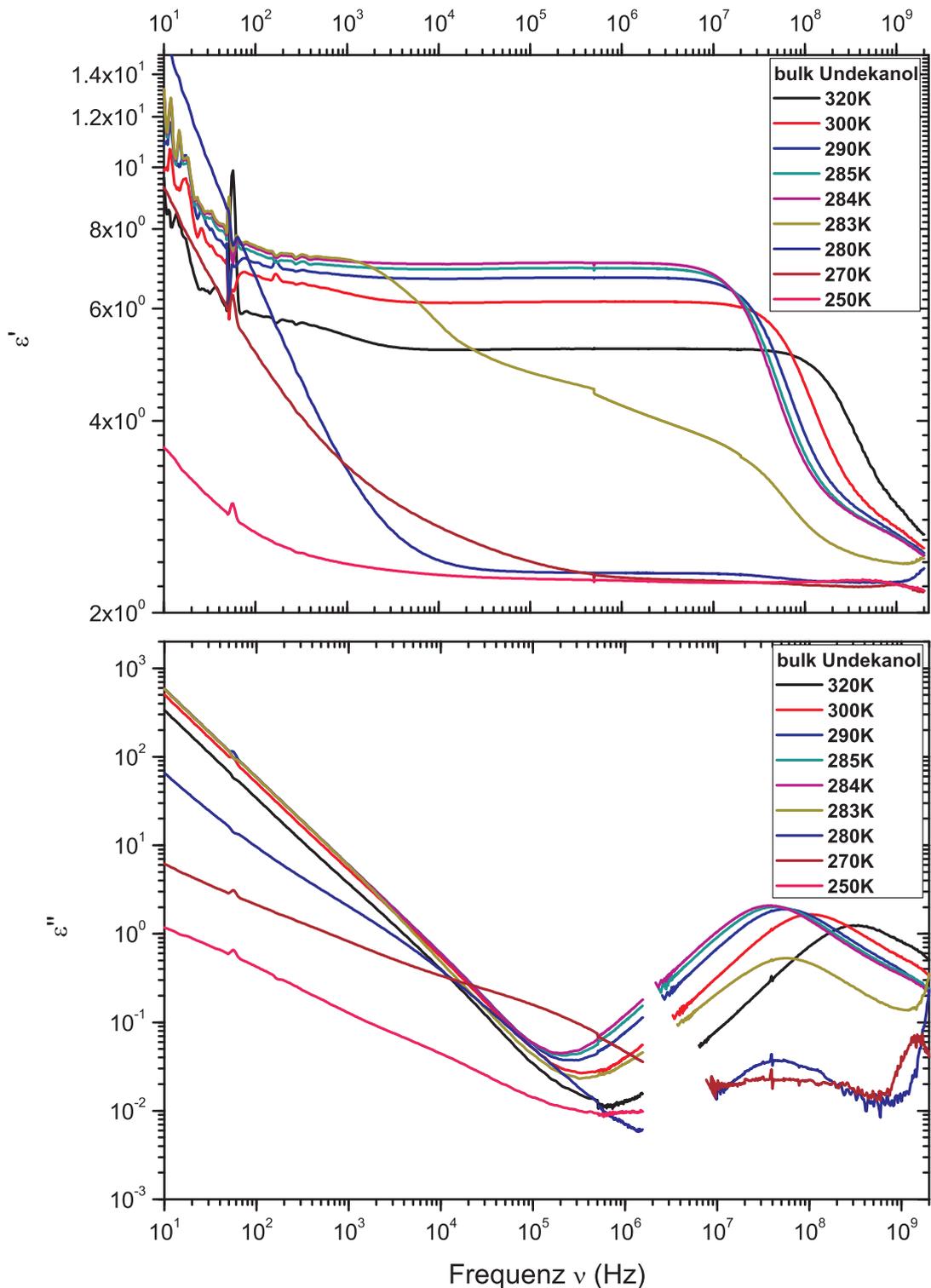


Abbildung 6.1: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) des dielektrischen Spektrums von bulk-Undekanol. Am Phasenübergang flüssig  $\rightarrow$  kristallin (284 K) nimmt die Relaxationsstärke stark ab, was zu einer Reduzierung des statischen Werts der Permittivität  $\epsilon_s$  auf einen Wert führt, der vergleichbar  $\epsilon_\infty$  ist. Dieses Verhalten wird für Undekanol und Nonanol im bulk beobachtet. Der Anstieg in  $\epsilon'$  bei kleinen Frequenzen entsteht durch eine Elektrodenpolarisation, während die Zunahme von  $\epsilon''$  unterhalb von  $10^6$  Hz auf den Leitfähigkeitsbeitrages  $\frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$  - wahrscheinlich durch ionischer Verunreinigung - zurückzuführen ist. (Das Fehlen der Messwerte zwischen  $10^6$  Hz und  $10^7$  Hz ist die Folge eines Fehlers im Auswertungsprogramm)

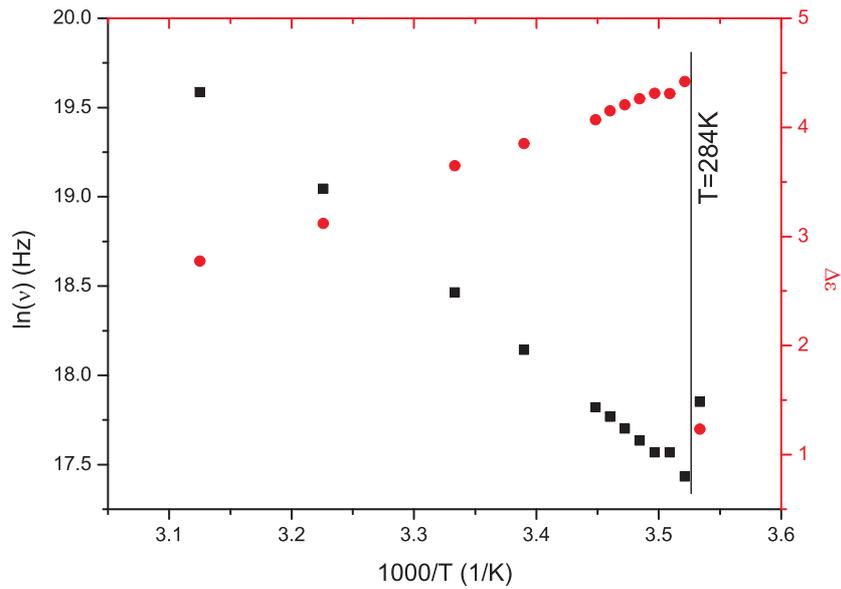


Abbildung 6.2: Gezeigt sind die Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Undekanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Am Gefrierpunkt verschwindet die Relaxation vollständig, was auf ein vollkommenes Einfrieren hindeutet.

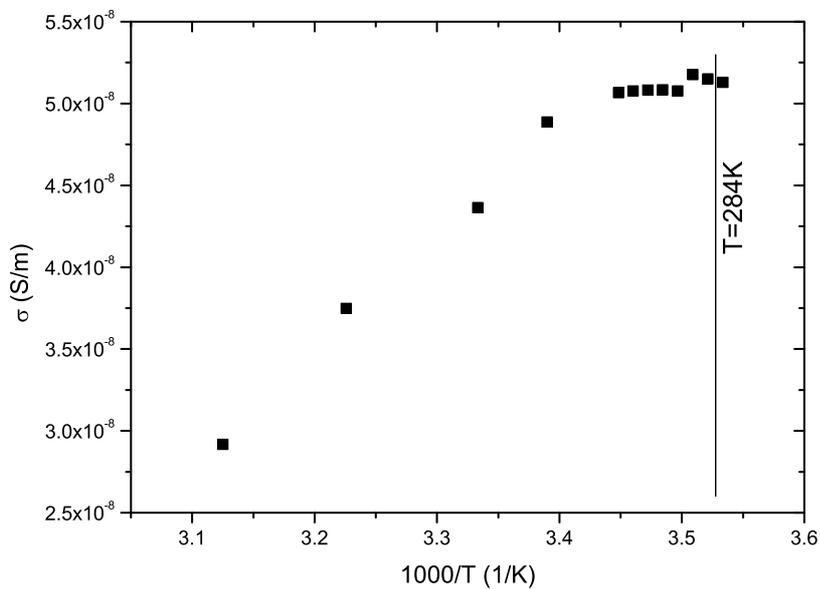


Abbildung 6.3: Die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Undekanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Unterhalb des Gefrierpunktes kann diese nicht mehr eindeutig bestimmt werden.

Bei beiden Alkoholen steigt die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (jeweils schwarze Quadrate) kontinuierlich mit abnehmender Temperatur an, bis sie am Phasenübergang quasi instantan auf 0 abfällt. Im kristallinen Zustand ist die Relaxation dann kaum noch zu bestimmen.

Der lineare Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Relaxationsfrequenz  $\ln(\nu)$  und der inversen Temperatur  $1/T$  spiegelt ein arrheniusartiges Verhalten wider (vgl. 2.3.7). Die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$ , die wir aus der Steigung der Geraden unterhalb von ca.  $10^6$  Hz im Imaginärteil der Permittivität bestimmen können, ist proportional zur Anzahl der Ladungsträger  $n$ , deren Ladung  $Q$  und ihrer Beweglichkeit  $\mu$ . Für die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit gilt [78]:

$$\sigma_t = \sigma_{18}[1 + \beta(t - 18)] \quad (6.1)$$

wobei  $\sigma_{18}$  die Leitfähigkeit bei  $18^\circ\text{C}$  und  $\beta$  ein positiver Temperaturkoeffizient ist. Bei steigender Temperatur erhöhen sich die Ionenbeweglichkeit und damit die Gleichstromleitfähigkeit. Außer der Ionenbeweglichkeit  $\mu$  ändert sich aber auch noch der Dissoziationsgrad  $\alpha$ , also das Verhältnis aus dissoziierten Molekülen und Gesamtzahl der Moleküle. Dieser Dissoziationsgrad nimmt bei einigen Elektrolyten zu. Dies führt - nach Erreichen eines Maximums - bei weiterer Temperaturerhöhung zu einer Abnahme der Leitfähigkeit [78]. In allen Graphen des Realteils der Permittivität finden wir zudem bei sehr kleinen Frequenzen einen steilen Anstieg. Dies lässt sich auf eine Elektrodenpolarisation zurückführen, also einer Ansammlung von Ladungsträgern an den Elektroden [79].

## 6.1.2 Heptanol, Hexanol, Pentanol und Butanol

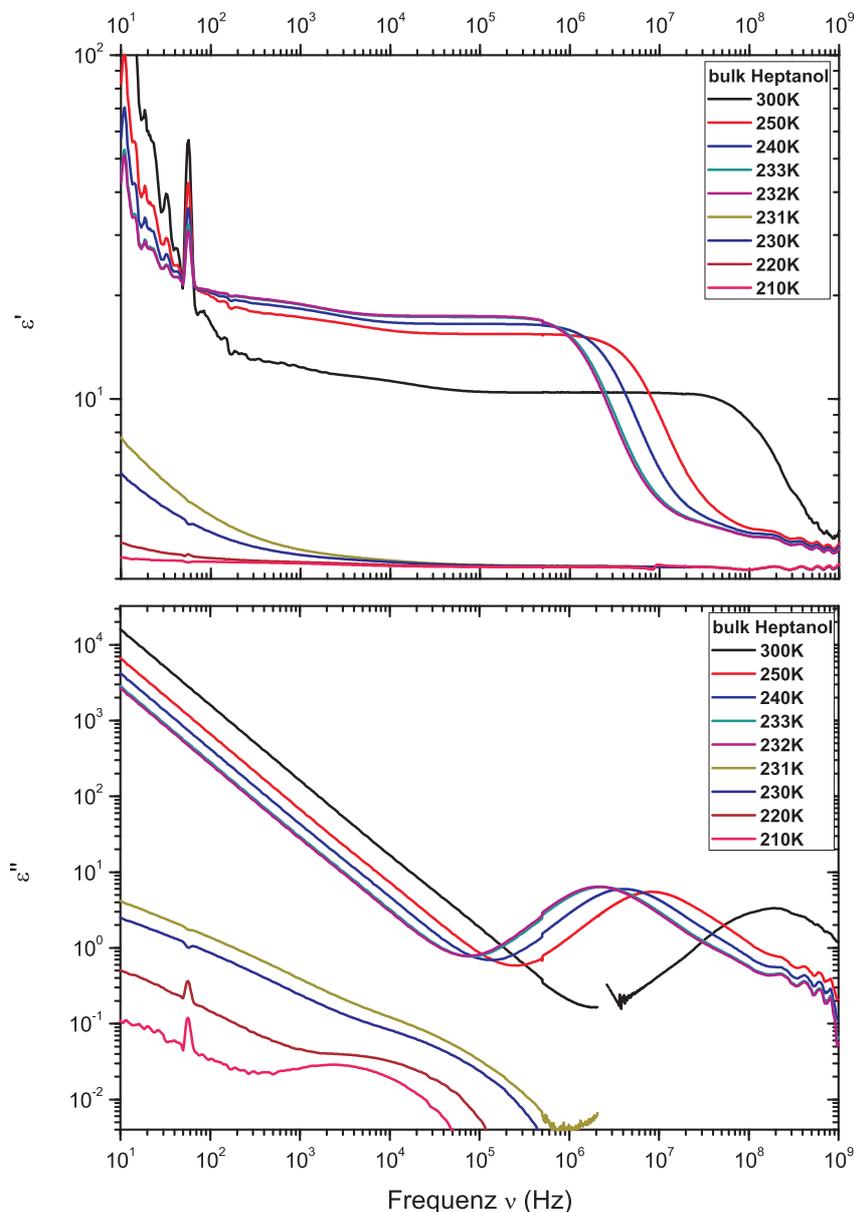


Abbildung 6.4: Real- und Imaginarteil der Permittivität von bulk-Heptanol bei verschiedenen Temperaturen in der flüssigen ( $T \geq 232$  K) und festen Phase. Hier ist im kristallinen Zustand noch eine Relaxation zu erkennen.

Heptanol, Hexanol, Pentanol und Butanol sollen im bulk-Zustand getrennt von den zwei vorher betrachteten Alkoholen untersucht werden, da hier im kristallinen Zustand noch ein Teil der Alkohole einen Relaxationsprozess zeigt. Hier sollen die Daten von Heptanol und Butanol gezeigt werden. Die Spektren und Fit-Parameter der beiden anderen Alkohole sind in den Anhängen C beziehungsweise D zu finden.

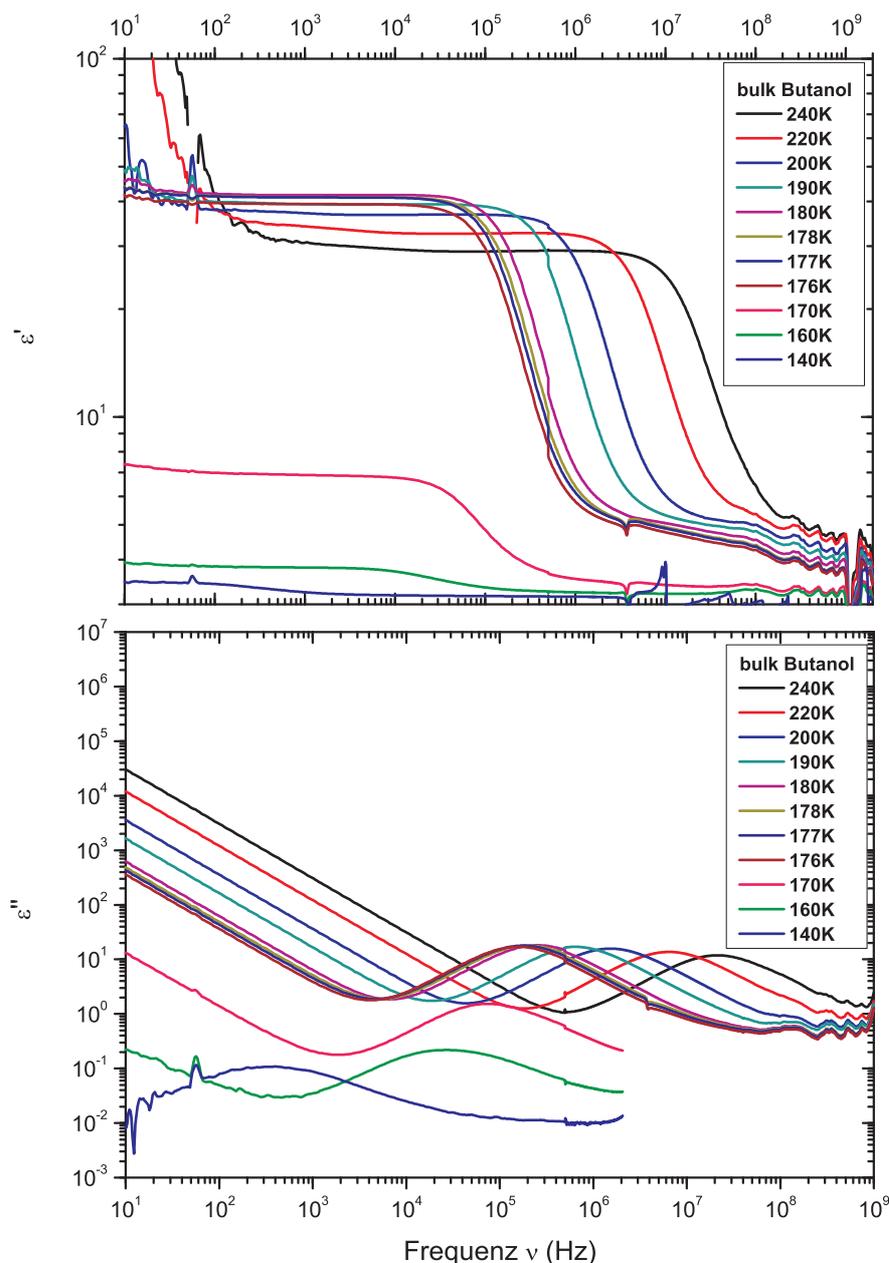


Abbildung 6.5: *Real- und Imaginarteil der Permittivität von bulk-Butanol im flüssigen ( $T \geq 177\text{ K}$ ) und festen Zustand. Auch hier finden wir in der festen Phase noch eine Relaxation.*

Ähnlich wie bei den Spektren von Undekanol und Nonanol verschiebt sich der Relaxationspeak der Reorientierung der Wasserstoffbrückenbindungen bei diesen vier Alkoholen mit abnehmender Temperatur zu kleineren Frequenzen und nimmt dabei im flüssigen Zustand an Stärke zu. Wie die Spektren von Heptanol und Butanol (exemplarisch für Hexanol und Pentanol) aber zeigen (Abbildungen 6.4 und 6.5), ist auch in der festen Phase (unterhalb von 232 K bei Heptanol und unterhalb von 177 K bei Butanol) eine Relaxation zu erkennen. Bei Heptanol springt die Frequenz beim Übergang in die Kristallphase zu kleineren Werten (siehe Abbildungen 6.4 und 6.6). Diese passen, wie wir später sehen werden, zu den Frequenzen der amorphen Wandlagen in den porösen Systemen. Wie wir bei

den bisherigen Untersuchungen festgestellt haben, bilden die hier analysierten Alkohole in der Regel keinen Einkristall aus, sondern zeigen eine polykristalline Struktur. Daher können wir von einem geringen Anteil von amorphen Bereichen ausgehen. Pentanol und Hexanol verhalten sich dagegen ähnlich wie in Abbildung 6.8 am Beispiel von Butanol gezeigt. Beim Übergang in die kristalline Phase nimmt die Stärke der Relaxation deutlich ab, ihr temperaturabhängiger Frequenzverlauf bleibt aber derselbe wie im flüssigen Zustand. Wir schließen daraus, dass auch bei diesen drei Alkoholen am Phasenübergang ein Großteil direkt einfriert, während andere Bereiche erst nach und nach kristallisieren (Temperaturbereich des Einfrieprozesses  $\approx 176 \text{ K} - 168 \text{ K}$ ). Auch bei den Leitfähigkeiten dieser vier Alkohole (siehe Abbildungen 6.7 und 6.9, sowie D.8 und D.10) findet man im untersuchten Temperaturbereich eine Zunahme der Leitfähigkeit mit steigender Temperatur. Dies ist wie im Falle von Undekanol und Nonanol mit Hilfe von Gleichung 6.1 zu erklären. Auch das Maximum der Leitfähigkeit von Heptanol und Hexanol ist mit der gleichzeitigen Zunahme des Dissoziationsgrades zu erklären. Das dieses Maximum bei Pentanol und Butanol nicht gefunden wird, hängt damit zusammen, dass dieses Maximum für Undekanol bis Hexanol im Temperaturbereich von 300 K bis 260 K gefunden wird, bei Pentanol und Butanol die Messungen aber unterhalb von 250 K durchgeführt werden.

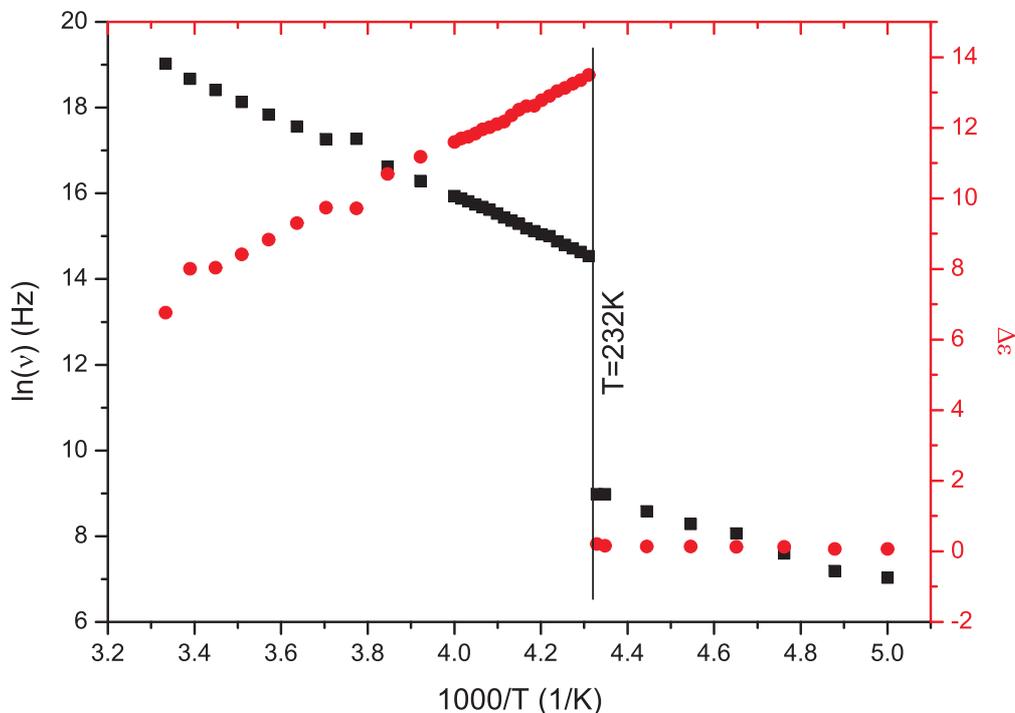


Abbildung 6.6: Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Heptanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Am Phasenübergang (232 K) bricht  $\Delta\epsilon$  ein, während weiterhin eine Relaxation bestimmt werden kann. Aufgrund des deutlichen Sprungs der Frequenz der Relaxation im Festkörper zu kleineren Werten hin gehen wir davon aus, dass es sich hierbei um amorphe Bereiche handelt.

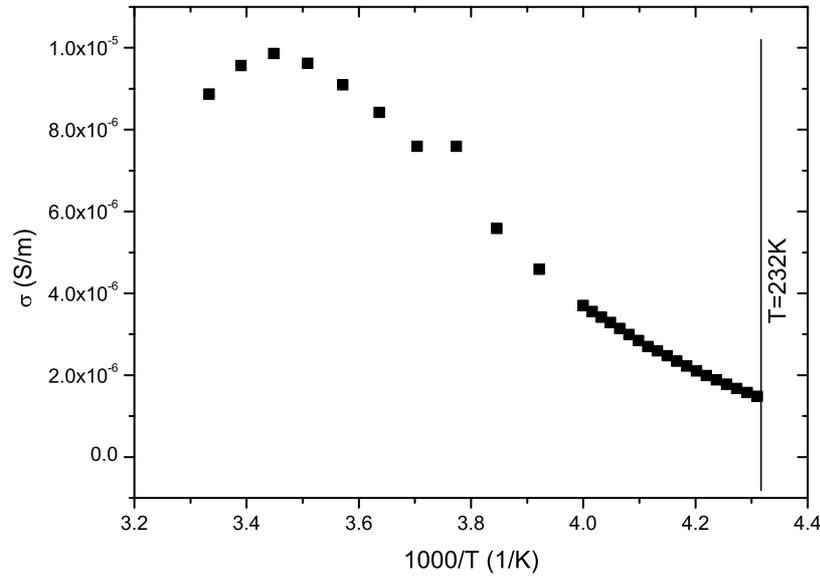


Abbildung 6.7: Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Heptanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Unterhalb des Phasenübergangs (232 K) ist diese nicht mehr zu bestimmen.

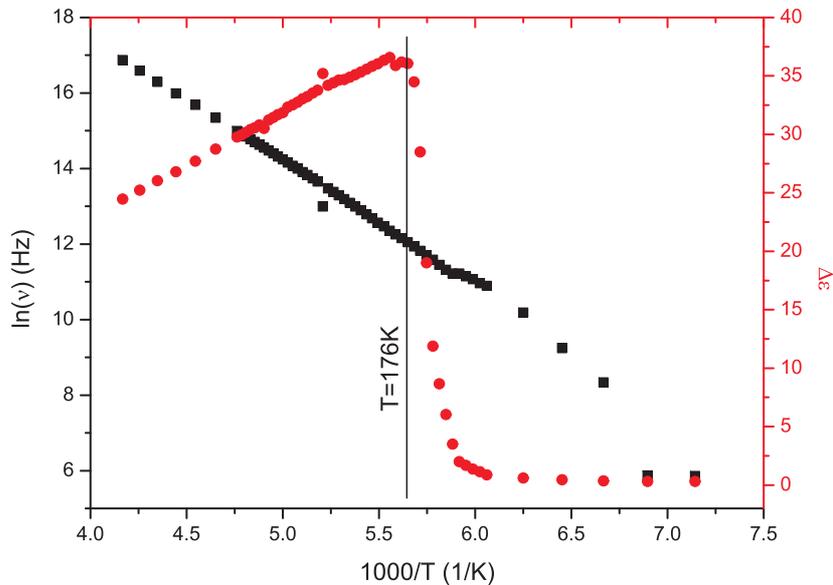


Abbildung 6.8: Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Butanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Am Phasenübergang (177 K) nimmt die Relaxationsstärke langsam ab, während die Relaxationsfrequenz ihr Verhalten fortsetzt. Dies lässt darauf schließen, dass bulk-Butanol nicht sofort komplett und vollständig einfriert, sondern dass dieser Prozess über einen größeren Temperaturbereich ( $T \approx 177$  K - 168 K) stattfindet.

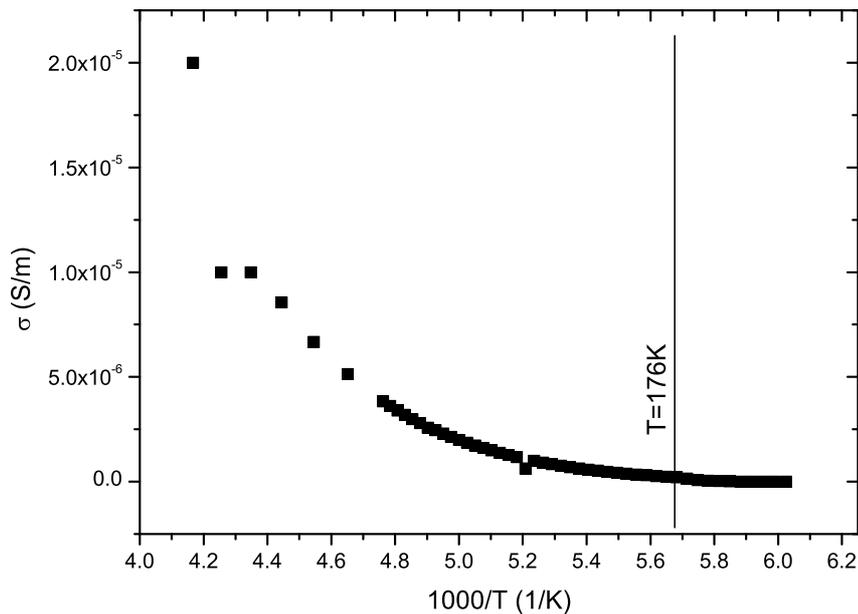


Abbildung 6.9: Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Butanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Aufgrund des schleichenden Einfrierprozesses ist auch unterhalb des Gefrierpunktes eine Leitfähigkeit auszumachen.

Der Sprung zu leicht höheren Frequenzen bei Hexanol und Pentanol (siehe Abbildungen D.7 und D.9) lässt sich entweder darauf zurückführen, dass aufgrund der starken Abnahme der statischen Permittivität die Frequenz nicht mehr so genau zu bestimmen ist, oder dass beim Einfrieren zwischen dem Alkohol und der Elektrode ein Luftspalt entsteht, der die Frequenz nach oben verschiebt (siehe theoretische Erklärung, Anhang B).

Von Ethanol ist bekannt [80], dass es, je nachdem unter welchen Bedingungen es abgekühlt wird, in unterschiedlichen festen Phasen landen kann. Bei langsamer Abkühlung kristallisiert Ethanol in eine monokline kristalline Phase, bei Überschreiten einer bestimmten Kühlrate (6 K/min) bildet es eine Glasphase aus. Zwischen beiden Abkühlungsraten kann es aber auch in einer sogenannten orientierten Glasphase enden. Diese zeichnet sich durch ein kubisch-raumzentriertes Gitter mit ungeordneter Ausrichtung der Ketten aus. Bei weiterem Abkühlen friert dann die Orientierung ein, während das Gitter erhalten bleibt. Von Butanol ist ein ähnliches Verhalten bekannt. M. Hassaine et al. berichten von unterschiedlichen festen Phasen von Butanol, je nach Abkühlrate [81]. Quencht man Butanol mit ungefähr 50 K/min, so erhält man ein Glas unterhalb des Glasübergangs ( $T_g = 111$  K). Beim langsamen Heizen (2 K/min) über die Glastemperatur erhält man eine unterkühlte Flüssigkeit, die bei ungefähr 130 K in eine neue Phase, eine glasartige Phase übergeht. Heizt man weiter, so bildet sich schließlich bei etwa 155 K eine stabile Kristallstruktur aus, die oberhalb von 184 K schmilzt. Bei der neuen, glasartigen Phase handelt

es sich weder um eine weitere amorphe, noch um eine metastabile oder unorientierte kristalline Phase, sondern eher um eine Mischung kristalliner Körner in einer unorientierten, entweder flüssigen oder festen Matrix. Andererseits fanden Hassaine et al., dass es bei genügend langsamem Abkühlen (Kühlrate nicht angegeben) möglich ist, dass Butanol direkt kristallisiert.

Bei unseren Messungen haben wir ca 20 K oberhalb und unterhalb des Literaturgefrierpunktes eine Kühlrate von 0.05 K/min. Diese Kühlrate ist klein genug, dass diese vier Alkohole in eine kristalline Phase übergehen. Dass die Relaxationsfrequenz ihr Verhalten nach dem Einfrieren fortsetzt, beziehungsweise im Falle von Heptanol sich zu kleineren Werten hin verschiebt, also bei Temperaturen unterhalb der Temperatur, bei der  $\Delta\epsilon$  einbricht, erklären wir damit, dass diese vier Alkohole nicht direkt komplett einfrieren, sondern dass bestimmte Bereiche noch in einem flüssigen oder amorphen Zustand verharren. Dies lässt sich auch daran erkennen, dass bei der Temperatur, bei der  $\Delta\epsilon$  einbricht, die Relaxationsstärke nicht direkt auf 0 fällt, sondern in einem größeren Temperaturbereich zurückgeht. Das Einfrieren erfolgt damit nicht so schnell, wie bei Nonanol und Undekanol.

### 6.1.3 Zusammenfassung der dielektrischen Spektroskopieergebnisse an bulk-Alkoholen

Wir haben Alkohole verschiedener Kettenlängen zwischen Undekanol ( $C_{11}H_{23}OH$ ) und Butanol ( $C_4H_9OH$ ) in ihrem bulk-Zustand mittels dielektrischer Spektroskopie in einem Frequenzbereich von  $10^1$  bis  $10^9$  Hz untersucht. Betrachtet wurde dabei der Übergang von der flüssigen in die feste Phase. Diese Alkohole zeigen dabei einen mehr oder weniger eindeutigen Übergang in eine kristalline Phase (wahrscheinlich polykristallin). In diesem Gitter sind, wie bereits vorher beschrieben, die Ketten in einem monoklinen oder orthorhombischen Gitter angeordnet. Das Einfrieren der Freiheitsgrade führt auch zur eingeschränkten beziehungsweise fast vollkommenen Unterdrückung der Bewegungsfreiheit der OH-Gruppen am Ende der Alkoholketten. Das erschwert eine Restrukturierung der Wasserstoffbrückenbindungen recht deutlich, und die in der Flüssigkeit gefundene Relaxation, die dieser Restrukturierung zugeschrieben wird, verschwindet fast vollständig in der kristallinen Phase. Etwas unterschiedlich verhalten sich die vier kürzesten Alkohole. Hier ist die Relaxation nach dem Phasenübergang noch zu erkennen, auch wenn die Relaxationsstärke deutlich nachlässt. Diese Erscheinung erklären wir damit, dass nach dem Einfrieren ein Teil der Moleküle noch in der flüssigen Phase oder einer amorphen Struktur vorliegt. Die Relaxationsfrequenz dieser Moleküle verhält sich dann auch unterhalb des Phasenübergangs so wie in der flüssigen Phase und setzt den arrheniusartigen Verlauf fort. Da es sich aber nur noch um sehr wenige Moleküle handelt, sinkt die Relaxationsstärke deutlich ab. Die in den dielektrischen Messungen gefundenen Übergangstemperaturen sind

in Tabellle 6.1 aufgelistet und werden mit denen mittels Infrarotspektroskopie ermittelten Werten verglichen.

Name	dielektrisch	Infrarot	Literatur
Undekanol	284 K	281 K	287 K [31]
Nonanol	261 K	262 K	268 K [72]
Heptanol	232 K	233 K	239 K [73]
Hexanol	220 K		223 K [72]
Pentanol	187 K	188 K	195 K [74]
Butanol	177 K-168 K		183 K [82]

Tabelle 6.1: Gefrierpunkttemperaturen der bulk-Alkohole, wie man sie aus der dielektrischen Spektroskopie erhält. Bei Butanol zieht sich der Einfrierprozess über einen größeren Temperaturbereich hin. Als Phasenübergangstemperatur nehmen wir aber die Temperatur, bei der der Einfrierprozess startet (177 K). Zum Vergleich sind noch einmal die entsprechenden Gefrierpunkttemperaturen aus den Infrarotmessungen angegeben und die Literaturwerte der Schmelzpunkte.

Die Ergebnisse in Tabelle 6.1 zeigen, dass die gemessenen Übergangstemperaturen für das Kühlen bei den Infrarot- und den dielektrischen Messungen gut übereinstimmen. Die Abweichung von 3 K bis 8 K von den Literaturwerten erklären wir mit den gelösten Elektrolyten, die auch für die Gleichstromleitfähigkeit verantwortlich sind.

Abschließend wollen wir noch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärken der bulk-Alkohole im flüssigen Zustand in Abbildung 6.10 auswerten. Dies ist quantitativ mit der Gleichung von Onsager möglich (siehe Gleichung 6.2). Damit erhalten wir aus den Werten der statischen und der Hochfrequenzpermittivität ( $\epsilon_s$  und  $\epsilon_\infty$ ) bei gegebener Temperatur  $T$  und bekannter Anzahl von Dipolen pro Volumeneinheit  $N$  das Dipolmoment  $\mu$  für sphärische Moleküle [9].

$$\mu^2 = \frac{9k_B T \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + \epsilon_\infty)}{N \epsilon_s (\epsilon_\infty + 2)^2} \quad (6.2)$$

Da in der Regel  $\epsilon_s \gg \epsilon_\infty$  gilt, vereinfacht sich Gleichung 6.2 und wir erhalten für das Quadrat des Dipolmoments

$$\mu^2 = \frac{9k_B T \epsilon_0}{N} \Delta\epsilon \frac{2}{(\epsilon_\infty + 2)^2} \quad (6.3)$$

Gleichung 6.3 benutzen wir, um die Dipolmomente der Alkohole auszurechnen. Die Ergebnisse vergleichen wir in Tabelle 6.2 mit den Literaturwerten für die Gasphase:

Im Grunde gilt Gleichung 6.2 nur für sphärische Moleküle. Für elliptische Moleküle muss die Gleichung erweitert werden und man erhält:

$$\mu^2 = \frac{3k_B T \epsilon_0 (\epsilon_s - \epsilon_\infty)(2\epsilon_s + 1)}{N \epsilon_s (2\epsilon_s + \epsilon_\infty)} \frac{(\epsilon_s + (\epsilon_\infty - \epsilon_s)A_a)^2}{(\epsilon_s + (1 + \epsilon_s)A_a)(1 + (\epsilon_\infty - 1)A_a)^2} \quad (6.4)$$

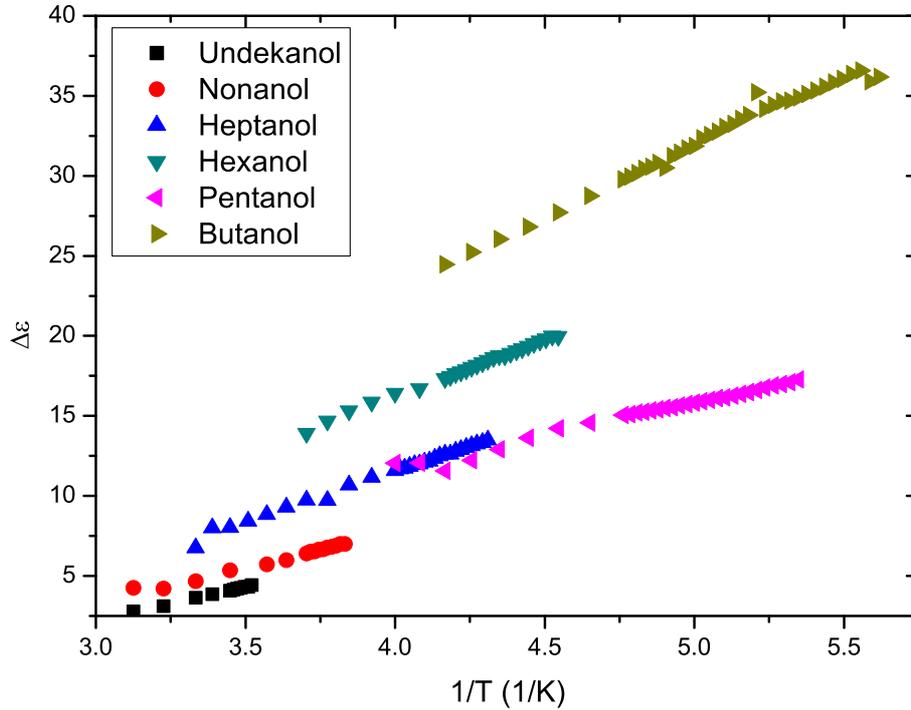


Abbildung 6.10: Vergleich der Relaxationsstärken der bulk-Alkohole. Wie man sieht, wächst die Relaxationsstärke mit kürzer werdender Kette an. Eine Ausnahme stellt hier Pentanol dar. Womöglich war die Zelle bei dieser Messung nicht vollkommen gefüllt.

dabei gilt für den Depolarisationsfaktor  $A_x$ :

$$A_x = \frac{abc}{2} \int_0^\infty \frac{ds}{(s+x^2)\sqrt{(s+a^2)(s+b^2)(s+c^2)}}, \quad (x = a, b, c) \quad (6.5)$$

$a$ ,  $b$ ,  $c$  sind die Längen der dazugehörigen Achsen des Ellipsoids. Für die Berechnung in Gleichung 6.4 benötigen wir die Achse, die mit dem Dipolmoment zusammenfällt. Im Falle der Alkohole ist dies die lange Molekülachse  $a$ . Aus der Zick-zack-Struktur der Alkohole ergeben sich damit für die Längen  $b = c = 307$  pm und für die Achse  $a$  erhalten wir  $a = (n - 1) \cdot 126.69$  pm, wobei  $n$  die Anzahl der C-Atome darstellt. Dies folgt aus der Darstellung, wie sie in Abbildung 3.1 gezeigt ist. Mit den gegebenen Winkeln und Bindungslängen lassen sich die „Dicke“ (Achsen  $b$  und  $c$ ) und die Länge berechnen.

Die errechneten Werte liegen in der Regel über den Literaturwerten für die Gasphase. Streng genommen gilt die Onsager-Formel nur, wenn starke Wechselwirkung zwischen den Molekülen ausgeschlossen werden kann. Genau diese liegt in unserem Fall der Alkohole aber vor. Aufgrund der Tatsache, dass alle Ergebnisse aber in der gleichen Größenordnung liegen (je nach gewählter Formel ist  $\mu$  näherungsweise konstant, das heißt, die Werte schwanken nur um ca. 5%), können wir ausschließen, dass eine Variation des Di-

Name	$\mu$ Onsager 6.2 (D)	$\mu$ Onsager 6.3 (D)	$\mu$ Literatur (D)
Undekanol	2.10	1.91	1.74 [83]
Nonanol	2.09	1.92	1.72 [83]
Heptanol	1.85	1.71	1.70 [84]
Hexanol	2.06	1.95	1.74 [85]
Pentanol	2.24	2.14	1.71 [83]
Butanol	2.75	2.67	1.78 [85]

Tabelle 6.2: Mit den Gleichungen 6.2 und 6.3 berechnete Dipolmomente der bulk-Alkohole (in Debye) und die dazugehörigen Literaturwerte im gasförmigen Zustand. Diese Gleichungen gelten eigentlich nur für kugelförmige Moleküle.

Name	$\mu$ Onsager 6.4 (D)	$\mu$ Literatur (D)
Undekanol	2.97	1.74 [83]
Nonanol	2.94	1.72 [83]
Heptanol	2.66	1.70 [84]
Hexanol	2.66	1.74 [85]
Pentanol	2.73	1.71 [83]
Butanol	3.04	1.78 [85]

Tabelle 6.3: Mit der Onsager-Gleichung 6.4 berechnete Dipolmomente für die Alkohole. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Tabelle 6.2, ist Gleichung 6.4 aufgrund des Depolarisationsfaktors  $A_a$  allgemein gültig.

polmoments für die große Änderung der Relaxationsstärke bei Änderung der Kettenlänge verantwortlich ist. Grund hierfür ist vielmehr die Anzahl der polaren Gruppen  $N$ , die bei gleichem Volumen mit abnehmender Kettenlänge zunimmt. Abbildung 6.10 können wir auch entnehmen, dass die Übereinstimmung mit der Onsager-Relation in der flüssigen Phase  $\Delta\epsilon \propto 1/T$  für alle Alkohole gilt. Eine Abnahme der Temperatur führt zu einer Entropieabnahme, das heißt, aufgrund der geringeren, thermischen Unordnung orientieren sich die polaren Gruppen besser im alternierenden, elektrischen Feld.

Abschließend wollen wir noch den Einfrierprozess der Alkohole normiert betrachten, da wir im Folgenden Systeme mit unterschiedlichen Gefrierpunkten vergleichen wollen (bulk und confinement). Dafür tragen wir  $\epsilon/\epsilon_{max}$  gegen  $T_{fr}/T$  auf. Dabei ist zu beachten, dass sich der Einfrierprozess von Butanol über einen Temperaturbereich von  $T \approx 176$  K - 168 K hinzieht.

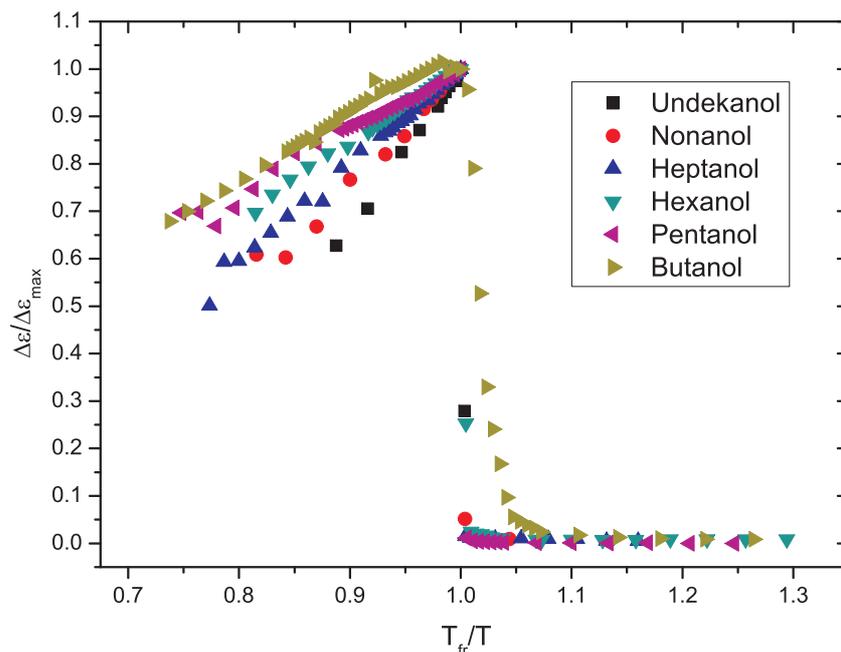


Abbildung 6.11: Vergleich des Einfrierprozesses der bulk-Alkohole. Diese sind auf das Maximum der Stärke und auf den Gefrierpunkt normiert.

## 6.2 Dielektrische Messungen an Alkoholen in oxidiertem, porösem Silizium

Ähnlich wie bei den Infrarotmessungen soll hier die Auswirkung der confinement-Effekte auf die Alkohole untersucht werden. War bei den Infrarotmessungen eine Probendicke von  $\approx 70 \mu\text{m}$  günstig, um die ungewünschten Oszillationen aufgrund der Mehrfachreflektionen weitestgehend zu unterdrücken und gleichzeitig genau die richtige Menge an Material in die Proben füllen zu können, damit die Schwingungen auswertbar bleiben, so werden die nachfolgenden Ergebnisse zeigen, dass es bei der dielektrischen Spektroskopie vorteilhaft ist, möglichst dicke Proben herzustellen, damit sich möglichst viel Material zwischen den Kondensatorplatten befindet. Bei einer Probendicke von  $\approx 70 \mu\text{m}$  fällt die Auswertung der Relaxation teilweise recht schwer, da Luftspalte zwischen der Probe und den Elektroden die Ergebnisse stark verfälschen können. Durch diese Luftspalten kommt es zur Absenkung der Relaxationsstärke und zur Verschiebung der Relaxationsfrequenz zu höheren Werten. Ein weiterer Unterschied zu den Infrarotmessungen ist, dass wir bei den dielektrischen Messungen oxidierte Proben benutzen müssen. Diese sind, wie weiter oben erklärt, nicht leitfähig und verfälschen damit nicht die Messung der Alkohole. Oxidierte Proben zeigen allerdings in ihrem Infrarotspektrum eine starke Absorbanz unterhalb von  $1500 \text{ cm}^{-1}$ , die sich mit zunehmend dickeren Proben auch zu höheren Wellenzahlen verschiebt, was die Auswertung von Infrarotmessungen erschweren würde. Wie wir aber gesehen haben, unterscheiden sich die Porenradien von nicht-oxidierten und oxidierten Proben gleicher

Ätzzeit nicht. Daher soll hier in erster Linie der Einfluss des Porenradius auf den Phasenübergang und die Art der festen Phase untersucht werden. Es wurden Proben eine Stunde, zweieinhalb Stunden und fünf Stunden lang geätzt und anschließend oxidiert. Dies entspricht nach Abbildung 4.18 den Porenradien  $\approx 4$  nm,  $\approx 5.5$  nm und  $\approx 7$  nm. Die Beschriftung der folgenden Diagramme bezieht sich dabei stets auf den Porenradius. Ist zum Beispiel von „conf. Undekanol (5.5 nm)“ die Rede, so ist das System „Undekanol in einer 2.5 h geätzten Probe mit einem Radius von 5.5 nm“ gemeint. Das Messprogramm gibt Werte für die Relaxationsfrequenz und -stärke aus, die zwar auf Probendicke und -fläche normiert sind, die allerdings nicht die Porosität und einen möglichen Füllgrad kleiner eins berücksichtigen. Dies müssen wir im Falle der confinement-Messungen aber tun. In Anhang B ist beschrieben, wie wir die gemessenen Werte für die Relaxationsstärke und die Relaxationsfrequenz der Alkohole im confinement auf die bulk-Werte normieren. Diese Normierung muss allerdings für jede Temperatur einzeln durchgeführt werden und ist somit genau genommen nicht im ganzen Temperaturbereich gültig, sondern nur dort, wo sich der Temperaturbereich von bulk und confinement überschneidet. Um die Messungen trotzdem im ganzen Temperaturbereich vergleichen zu können, nehmen wir folgende vereinfachte Normierungen für die jeweiligen Proben vor (zur Gültigkeit dieser Näherung siehe Anhang B):

- für die Relaxationsstärke

$$\Delta\epsilon_{norm} = a \cdot \Delta\epsilon \quad (6.6)$$

- und für die Relaxationsfrequenz

$$\begin{aligned} \ln \nu_{norm} &= \ln \nu - b \\ \nu_{norm} &= e^{\ln \nu - b} = \frac{\nu}{e^b} = \frac{\nu}{c} \end{aligned} \quad (6.7)$$

Bei einem Füllgrad von 1 entspricht  $\frac{1}{a}$  der Porosität, und wir erwarten, dass die Kurven der Relaxationsfrequenzen von bulk und confinement auch übereinanderliegen, wodurch auch  $c=1$  gelten würde. Die Werte von a und c sind in den jeweiligen Bildunterschriften in diesem Kapitel und im Anhang F mit angegeben.

### 6.2.1 Undekanol, Nonanol und Heptanol

Undekanol, Nonanol und Heptanol verhalten sich auch hier wieder ganz ähnlich zueinander. Wie die folgenden Abbildungen zeigen werden, bilden diese drei Alkohole in allen drei untersuchten Porenradien eine kristalline Phase aus. Wie zu erwarten ist, ähnelt die Probe mit dem größten Radius am meisten dem bulk-Zustand. Das bedeutet unter anderem, dass der Gefrierpunkt mit kleiner werdendem Radius zu kleineren Temperaturen hin

verschoben wird. Abbildung 6.12 zeigt exemplarisch für Undekanol, Nonanol und Heptanol das dielektrische Spektrum von Undekanol in einer 2.5 h geätzten und anschließend 10 h oxidierten Probe mit einem Porenradius von 5.5 nm. Die Spektren der übrigen Messungen sind in Anhang E zu finden. In den Spektren in Abbildung 6.12 fällt direkt auf, dass im kristallinen Zustand ( $T \leq 269$  K) immer noch ein gewisser Anteil der Relaxation zu erkennen und auch gut auszuwerten ist.

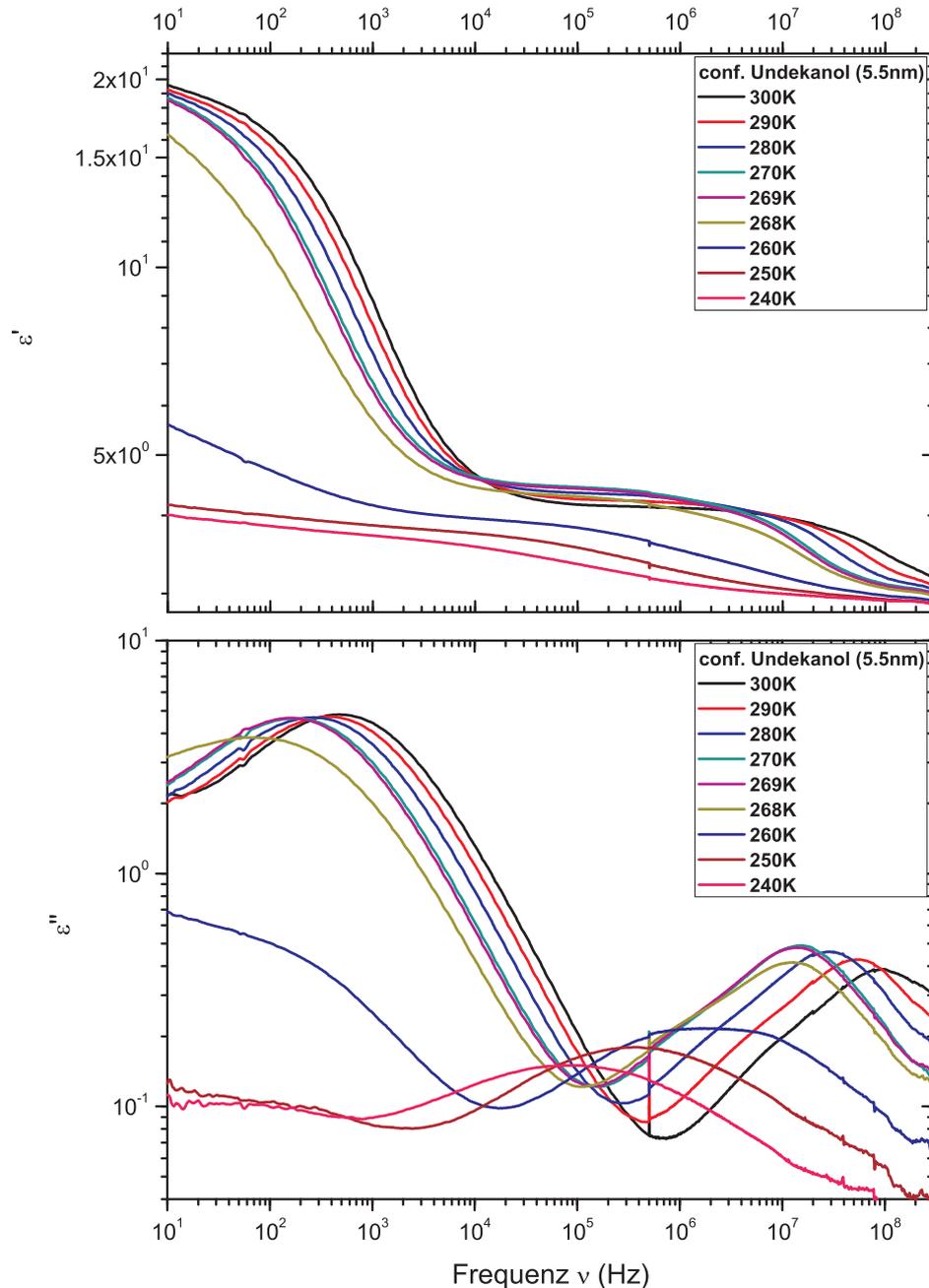


Abbildung 6.12: Gezeigt sind der Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Undekanol in einer Probe mit Porenradius  $r=5.5$  nm, das heißt, einer Probe, die 2.5 h lang geätzt und anschließend 10 h oxidiert wurde. Auch hier können einige Alkoholketten nach dem Phasenübergang der Bewegung des elektrischen Feldes folgen.

Um den genauen, temperaturabhängigen Verlauf der Relaxationsfrequenz und -stärke beurteilen zu können, sind in den Abbildungen 6.13 und 6.14 diese Größen für die confinement-Messungen von Undekanol gezeigt und werden mit der bulk-Messung verglichen (schwarze Quadrate: bulk, rote Kreise: 4 nm, grüne Dreiecke: 5.5 nm und blaue Karos: 7 nm). Wie bereits oben erwähnt, sind dabei die Werte der confinement-Messungen auf die Werte der bulk-Messung normiert. Die jeweils gefüllten Symbole spiegeln die Relaxation des Porenkondensats wider, während die offenen Symbole für die Relaxations stehen, die unterhalb des Gefrierpunktes erhalten bleibt (Wandlagen, siehe unten). Im kristallinen Zustand sind beide Peaks gut voneinander zu trennen. Dabei nimmt die Relaxationsstärke des Porenkondensats mit abnehmender Temperatur deutlich ab, während die der Wandlagen annähernd konstant bleibt. Im flüssigen Zustand überlagern sich beide Peaks, so dass aufgrund der Stärke des Porenkondensats eine Trennung nicht möglich ist. Daher ist hier nur die Frequenz, an der der Imaginärteil sein Maximum hat, und die Gesamtstärke der Relaxation angegeben. Die Addition der Relaxationsstärken im flüssigen Zustand ist auch dadurch gerechtfertigt, dass wir, um die Normierung durchführen zu können, die gesamte Füllung, also Porenkondensat und Wandlagen, benötigen. Im Bereich des Phasenübergangs können dann zwei deutlich voneinander getrennte Prozesse angefitet werden. Die Messwerte für Nonanol und Heptanol sind im Anhang F zu finden und zeigen qualitativ zu den hier gezeigten Ergebnisse keine Unterschiede.

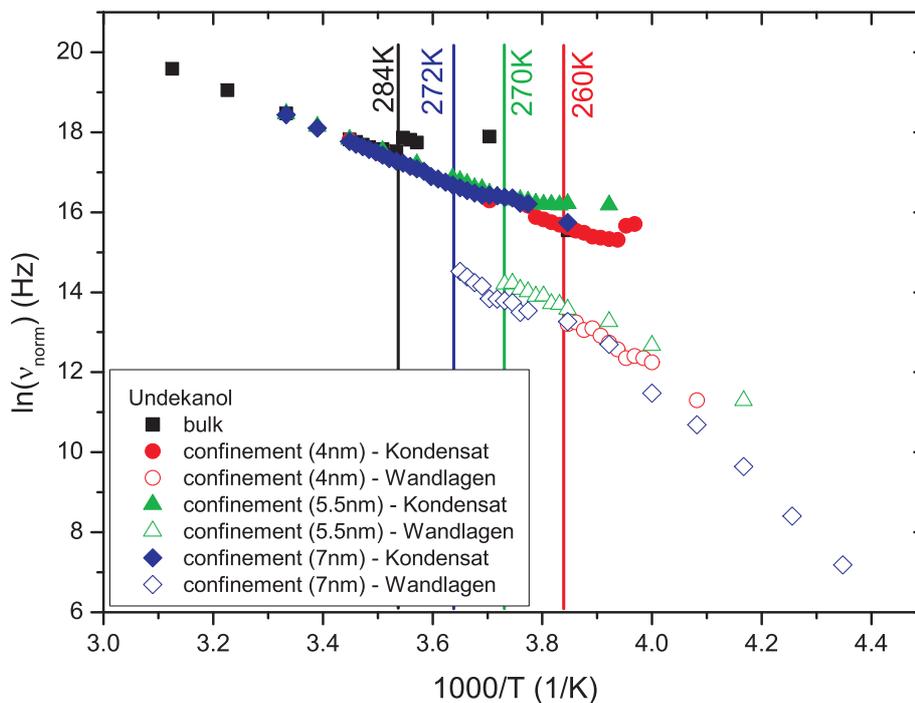


Abbildung 6.13: Auf den bulk-Zustand normierte Relaxationsfrequenzen  $\nu_{norm}$  von Undekanol in den drei porösen Systemen. (Normierungen: 4 nm:  $c=1.35$ , 5.5 nm:  $c=1.11$ , 7 nm:  $c=1.11$ )

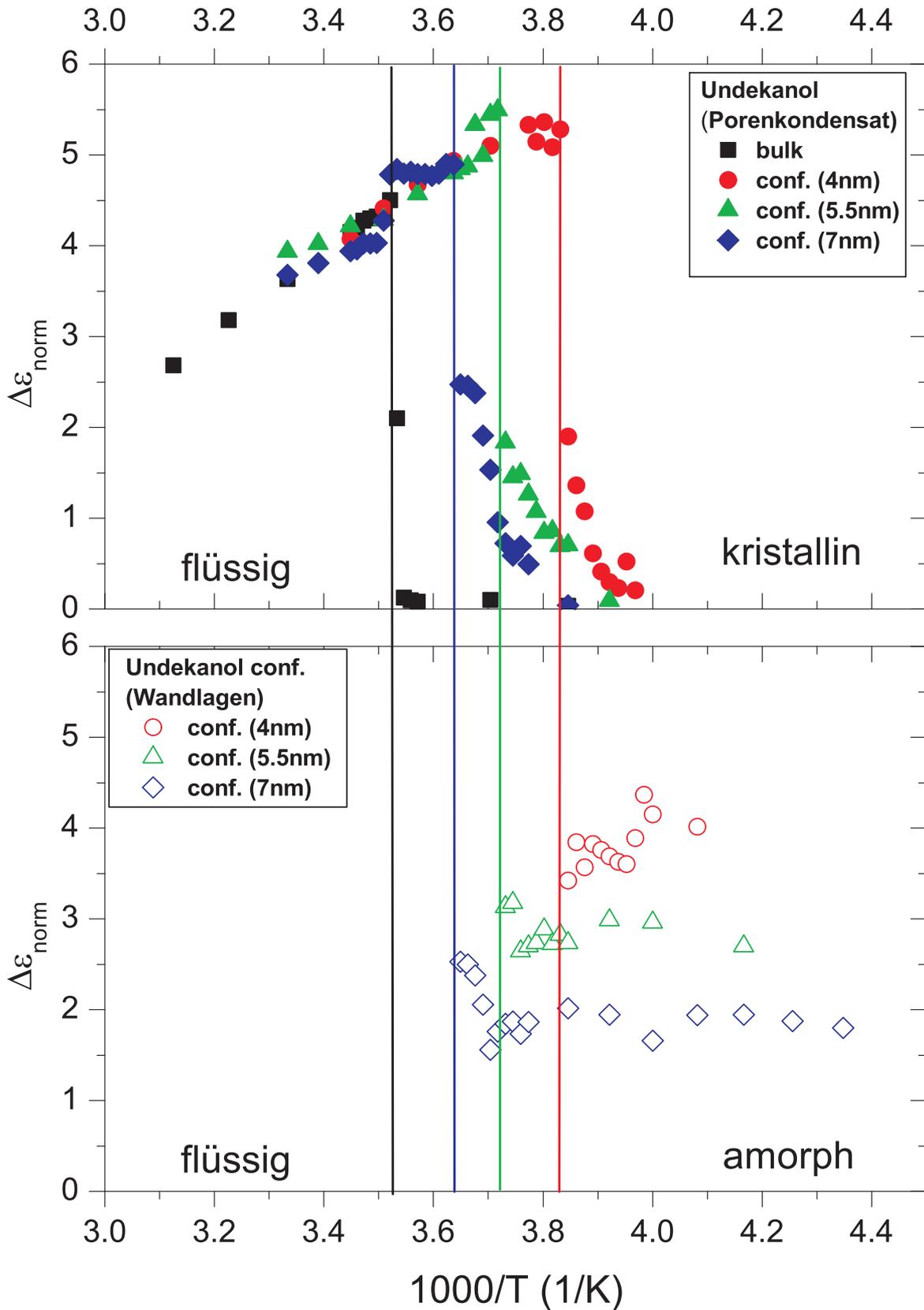


Abbildung 6.14: Auf den bulk-Zustand normierte Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon_{\text{norm}}$  von Undekanol für die drei porösen Systeme. Die Gefrierpunkte verschieben sich mit abnehmendem Porenradius zu kleineren Temperaturen. Im festen Zustand ist noch eine Relaxation auszumachen, die wir den Wandlagen zuschreiben. Im flüssigen Zustand addieren wir die Relaxationsstärken von flüssigen Wandlagen und flüssigem Porenkondensat. (Normierungen: 4 nm:  $a=8$ , 5.5 nm:  $a=3.1$ , 7 nm:  $a=2.6$ )

Wie zu erwarten ist, sinkt die Gefrieretemperatur mit kleinerer Ätzzeit und damit mit kleiner werdenden Porenradien ab. Auffallend ist aber auch, dass die Relaxationsstärke im Festkörper für die Probe mit dem größten Porenradius am kleinsten ist und für die mit dem kleinsten Porenradius am größten. Um dies zu verstehen, betrachten wir in Abbildung 6.15 die Skizze einer Pore, die vollkommen gefüllt ist.

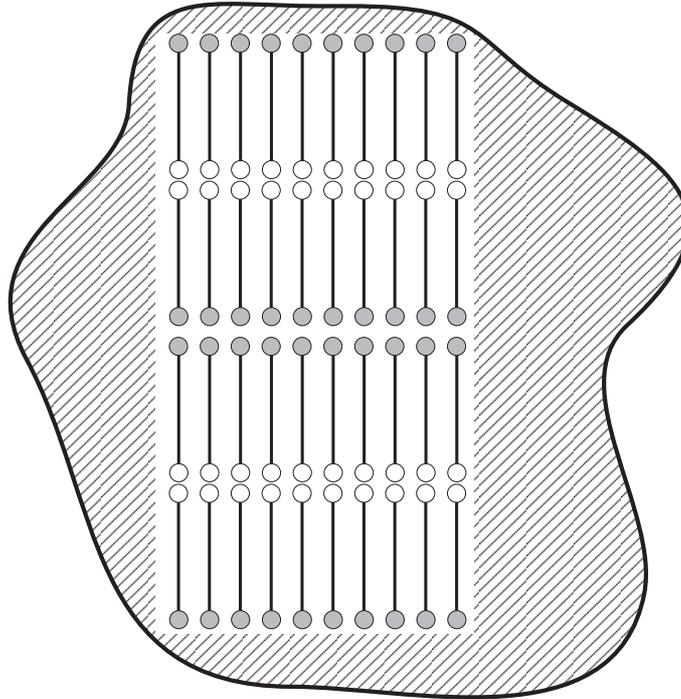


Abbildung 6.15: Dargestellt ist eine Skizze einer gefüllten Pore. In der Mitte ist ein Bereich, in dem der Alkohol eine Kristallstruktur ausbilden kann. In dem schraffierten Bereich ist dies nicht mehr möglich. Hier kristallisieren die Alkohole möglicherweise nicht, was zu einem Beitrag zur Permittivität unterhalb des Gefrierpunktes führt.

Wie wir in Abbildung 6.15 sehen, ist die Pore nicht vollkommen mit Alkoholketten gefüllt, die in einer ausgeprägten Struktur angeordnet sind. Wie wir von den Infrarotmessungen und von Röntgenmessungen an Hexadecanol [29] her wissen, ordnen sich die Ketten im Silizium in einer monoklinen Struktur an. Wie in der Abbildung angedeutet ist, bleiben dabei allerdings Gebiete übrig (schraffierter Bereich), in denen sich die Ketten nicht orientiert anordnen können. Von Gewichtsmessungen her wissen wir aber, dass annähernd die ganze Pore und damit diese Bereiche auch mit den Alkoholen gefüllt sein müssen. Es liegt daher nahe zu vermuten, dass die Alkohole in diesen Bereichen unstrukturiert vorliegen und somit entweder in der flüssigen Form weiter existieren, oder einen Übergang in die Glasphase machen, die ähnliche Eigenschaften wie die flüssige Phase aufweist. Diese Vermutung wird durch die offenen Symbole in den Abbildungen 6.13 und 6.14 verstärkt. Gehen wir davon aus, dass der Prozess, der zu diesen Symbolen gehört, von den Wandlagen herrührt, und der höherfrequente Prozess (geschlossene Symbole) der des Porenkondensates ist, so würde das den Sachverhalt erklären, warum die Relaxationsstärke

abnimmt, aber nicht - wie im bulk-Zustand - auf null zurückgeht. Beim Übergang in die kristalline Phase friert das Porenkondensat ein und liefert keinen Beitrag mehr zur Relaxationsstärke. Folglich geht dessen Anteil auf null zurück. Die Wandlagen hingegen liegen weiterhin unstrukturiert vor, wodurch sie einen gewissen Beitrag zur Relaxationsstärke besitzen. Aus Abbildung 6.14 ist ebenfalls zu erkennen, dass mit abnehmendem Porenradius die auf den bulk-Zustand normierte Relaxationsstärke der Wandlagen zunimmt. Dies lässt sich damit erklären, dass sich in Poren mit größerem Radius mehr Alkoholketten in der Kristallphase anordnen können als in Poren mit kleinerem Radius. Da wir davon ausgehen, dass die Wandlagen in eine amorphe Phase übergehen, ist es möglich, mit der VFT-Gleichung 2.64 eine Glas temperatur für die Wandlagen zu bestimmen (siehe dazu die Krümmung der  $\ln(\nu)$ -Kurven unterhalb des Gefrierpunktes in Abbildung 6.13). Diese ist in Tabelle 6.6 in der Zusammenfassung am Ende dieses Abschnittes angegeben.

### 6.2.2 Hexanol, Pentanol und Butanol

Bei Undekanol bis Heptanol haben wir gesehen, dass das Porenkondensat dieser drei Alkohole in den drei unterschiedlichen Porenradien kristallisiert. Übrig bleibt nur noch ein amorpher Anteil, den wir den Wandlagen zuschreiben. Bei Hexanol bis Butanol werden wir feststellen, dass die Struktur des Festkörpers sehr vom Porenradius abhängt. Dabei verhält sich nur noch Hexanol in der 7 nm- und in der 5.5 nm-Probe wie die drei längeren Alkohole, d.h. diese Systeme machen einen Übergang in eine kristalline Phase. Hexanol in der 4 nm-Probe und Pentanol in der 7 nm-Probe zeigen ein Verhalten, dass auf eine Mischstruktur hinweist, während Pentanol in der 5.5 nm- und 4 nm-Probe, sowie Butanol in allen confinement-Konfigurationen zum eindeutigen Glasbildner werden.

Die Spektren der Systeme der Kristallbildner sehen wie im Falle von Undekanol bis Heptanol aus. Daher soll hier auf diese nicht weiter eingegangen werden. Sie sind ebenfalls im Anhang E und die dazugehörigen Auswertungen im Anhang F zu finden. Wir wollen uns hier auf die Alkohole konzentrieren, die keine eindeutige Kristallisation mehr zeigen (Butanol, Pentanol und Hexanol in der 4 nm-Probe). Dabei unterscheiden wir zwei Arten:

- eine eindeutige Glasbildung
- eine Mischstruktur aus Kristallisation und Glasbildung, die wohl aufgrund der Porengrößenverteilung entsteht

Beginnen wollen wir mit den Glasbildnern am Beispiel von Butanol in der 5.5 nm-Probe. Die dielektrischen Spektren bei unterschiedlichen Temperaturen und die dazugehörigen Messwerte für die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  und die Relaxationsfrequenz  $\nu$  sind in den Abbildungen 6.16 und 6.18 beziehungsweise 6.17 gezeigt.

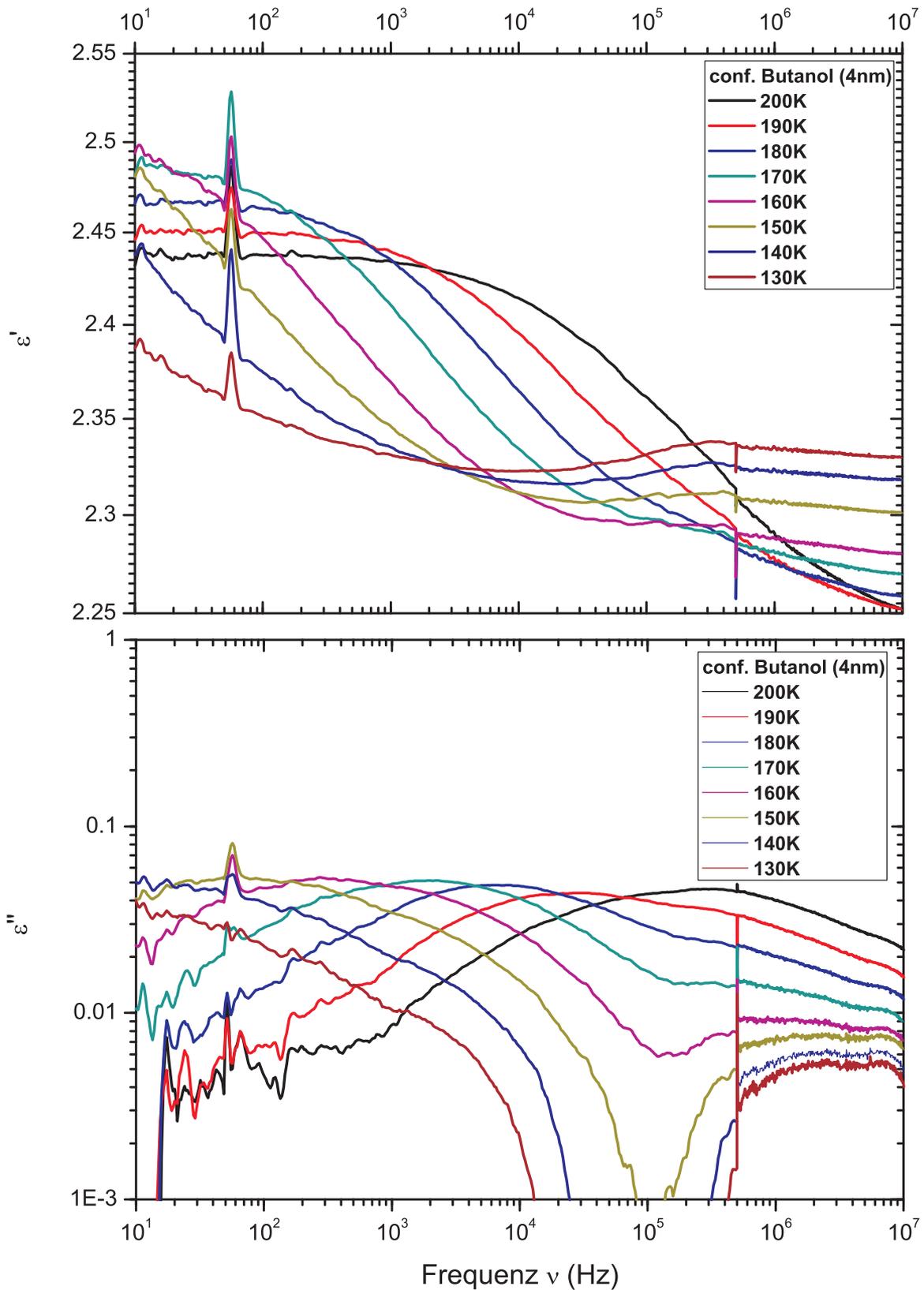


Abbildung 6.16: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) von Butanol in einer Probe mit Porenradius  $r=4$  nm. Hier findet man im gesamten Temperaturbereich nur noch eine einzige, breite Relaxation. Das lässt darauf schließen, dass sich das Kondensat genau wie die Wandlagen verhält.

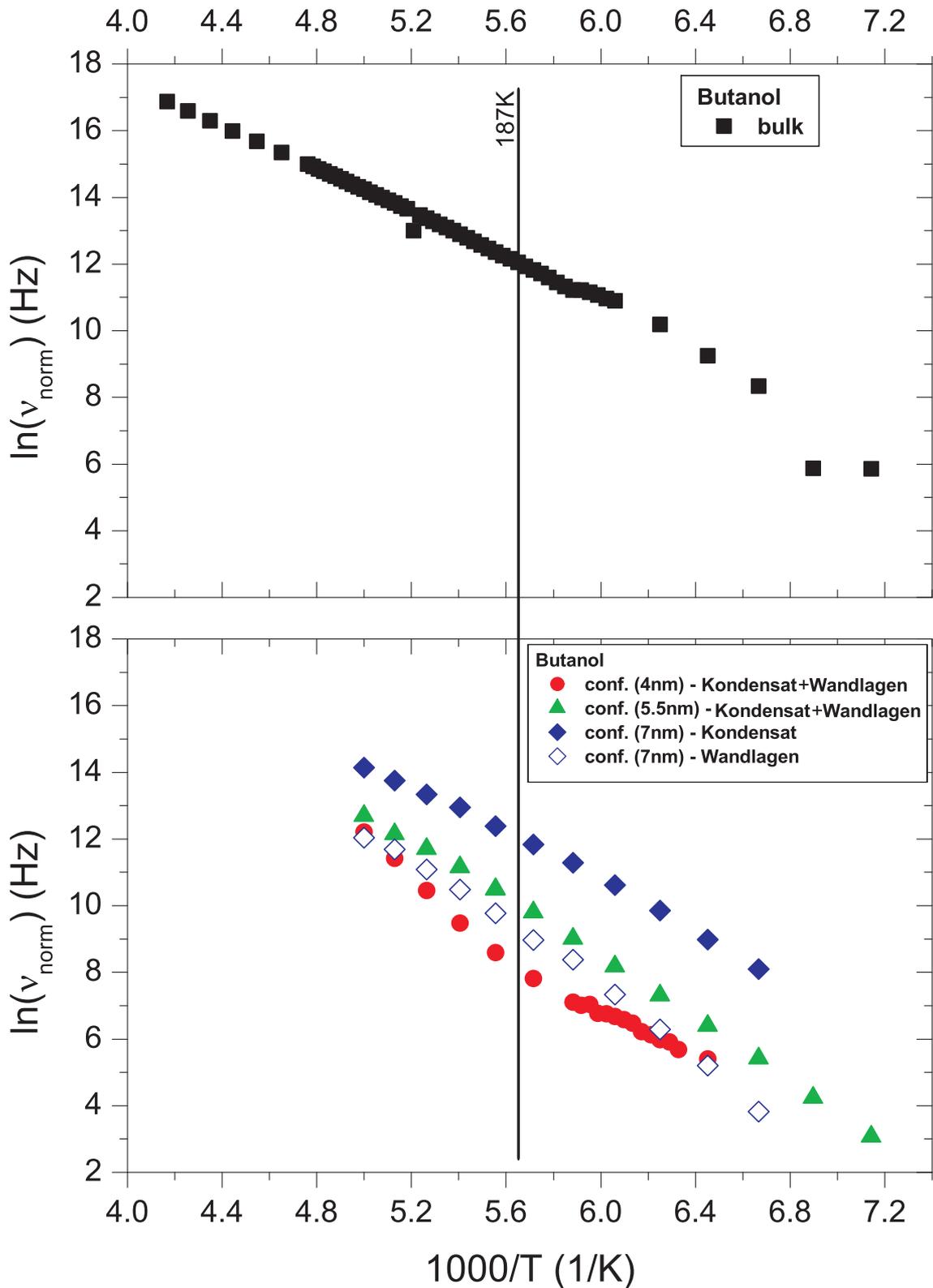


Abbildung 6.17: Normierte Relaxationsfrequenzen von Pentanol in den confinement-Systemen und im bulk-Zustand (Normierungen: 7 nm:  $c=1.82$ ). Im Falle der 4 nm- und der 5.5 nm-Probe kann keine Normierung mehr durchgeführt werden, da die Frequenzen hier genau auf denen der Wandlagen der 7 nm-Probe liegen und keine Entsprechung im bulk-Zustand vorhanden ist.

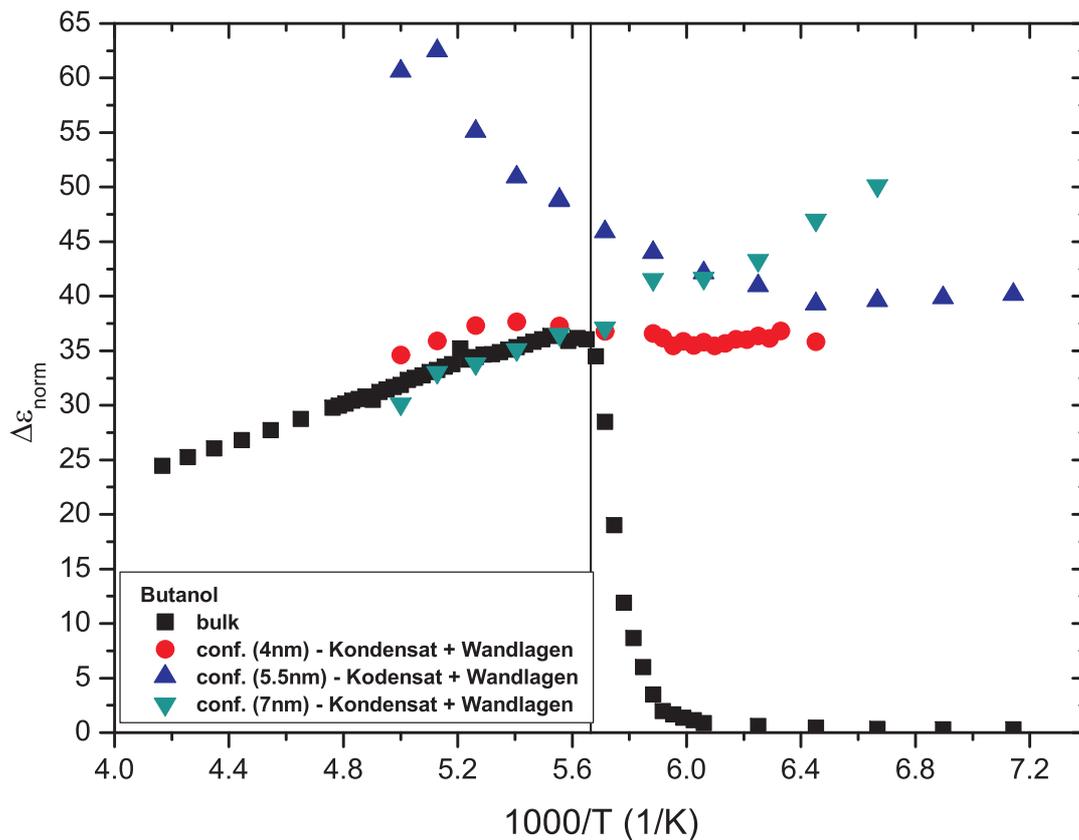


Abbildung 6.18: Normierte Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon$  von Butanol in den confinement-Systemen und im bulk-Zustand (Normierungen: 4 nm:  $a=160$ , 5.5 nm:  $a=60$ , 7 nm:  $a=13$ ). Die starke Abnahme der Relaxationsfrequenz von Butanol in der 5.5 nm-Probe bei hohen Temperaturen tritt in keiner anderen Messung auf und ist wohl einem Fehler während der Messung zuzuschreiben. Dieses Verhalten soll daher nicht weiter interpretiert werden.

Bei Butanol in der 5.5 nm- und in der 4 nm-Probe ist im untersuchten Temperaturbereich nur ein breiter Peak zu erkennen (siehe Abbildungen 6.16 und E.17), dessen Frequenz bis auf Mess- und Auswertefehler identisch mit der Frequenz der Wandlagen ist (vergleiche Abbildung 6.17). Wie wir bereits herausgefunden haben, zeigen die Wandlagen einen Übergang in die Glasphase. Wir können hier also vermuten, dass sich nun die gesamte Probenfüllung, also Porenkondensat und Wandlagen, wie ein Glasbildner verhalten. Hierfür sprechen das Fehlen eines Einbruchs in der Relaxationsstärke in Abbildung 6.18 und der gekrümmte Verlauf der Relaxationsfrequenz in Abbildung 6.17. Porenkondensat und Wandlagen besitzen hierbei die gleiche Relaxationsfrequenz und können nicht mehr getrennt voneinander untersucht werden.

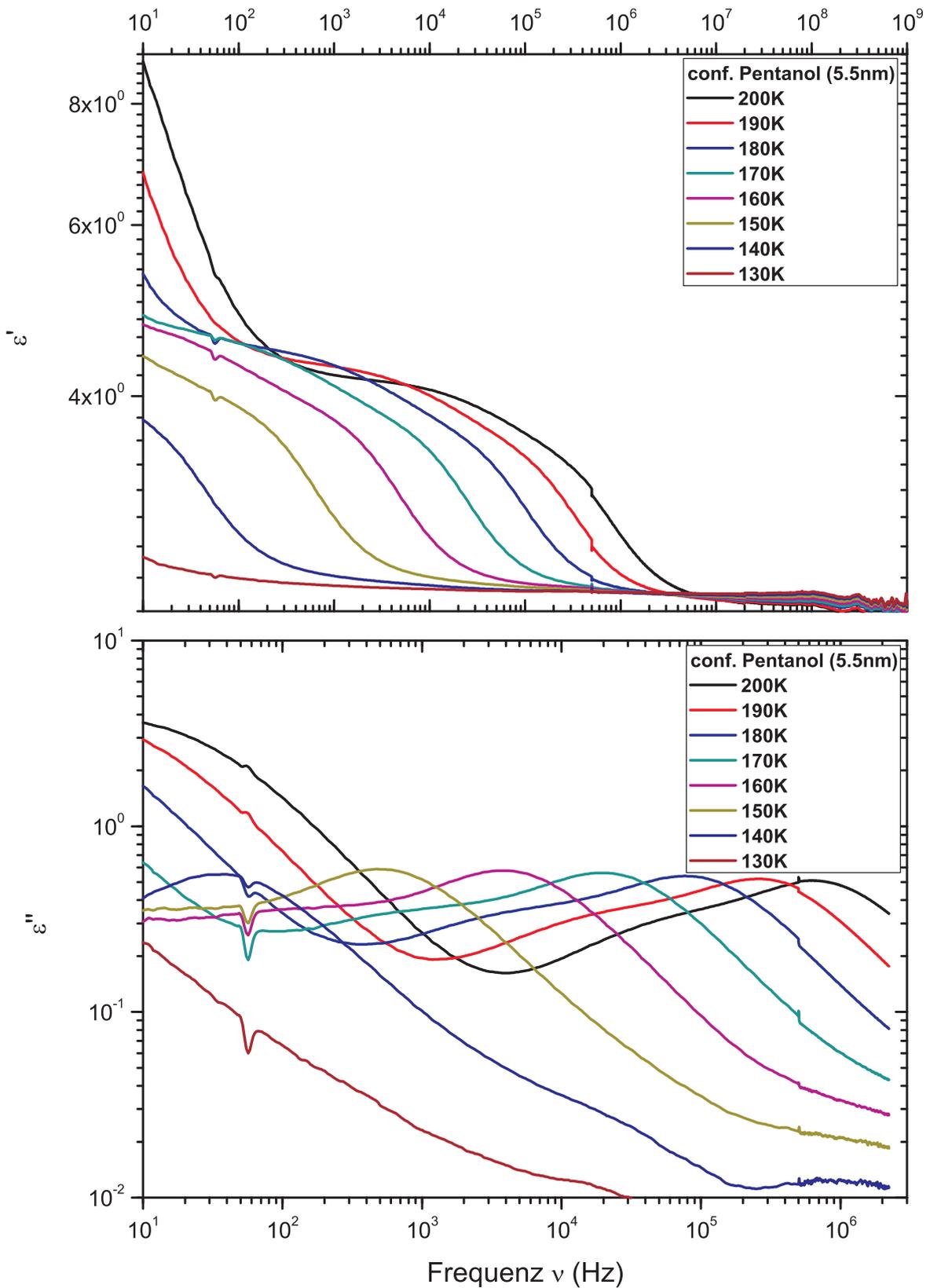


Abbildung 6.19: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) von Pentanol in einer Probe mit Porenradius  $r=5.5$  nm. Hier sind die Relaxationen der Wandlagen (z.B. für 200 K:  $5 \cdot 10^4$  Hz) und des Porenkondensats (z.B. für 200 K:  $7 \cdot 10^5$  Hz) getrennt voneinander zu bestimmen. Zudem sieht man, dass die Relaxationsstärke, also  $\Delta\epsilon$  des Porenkondensats im gesamten Temperaturbereich nicht zurückgeht.

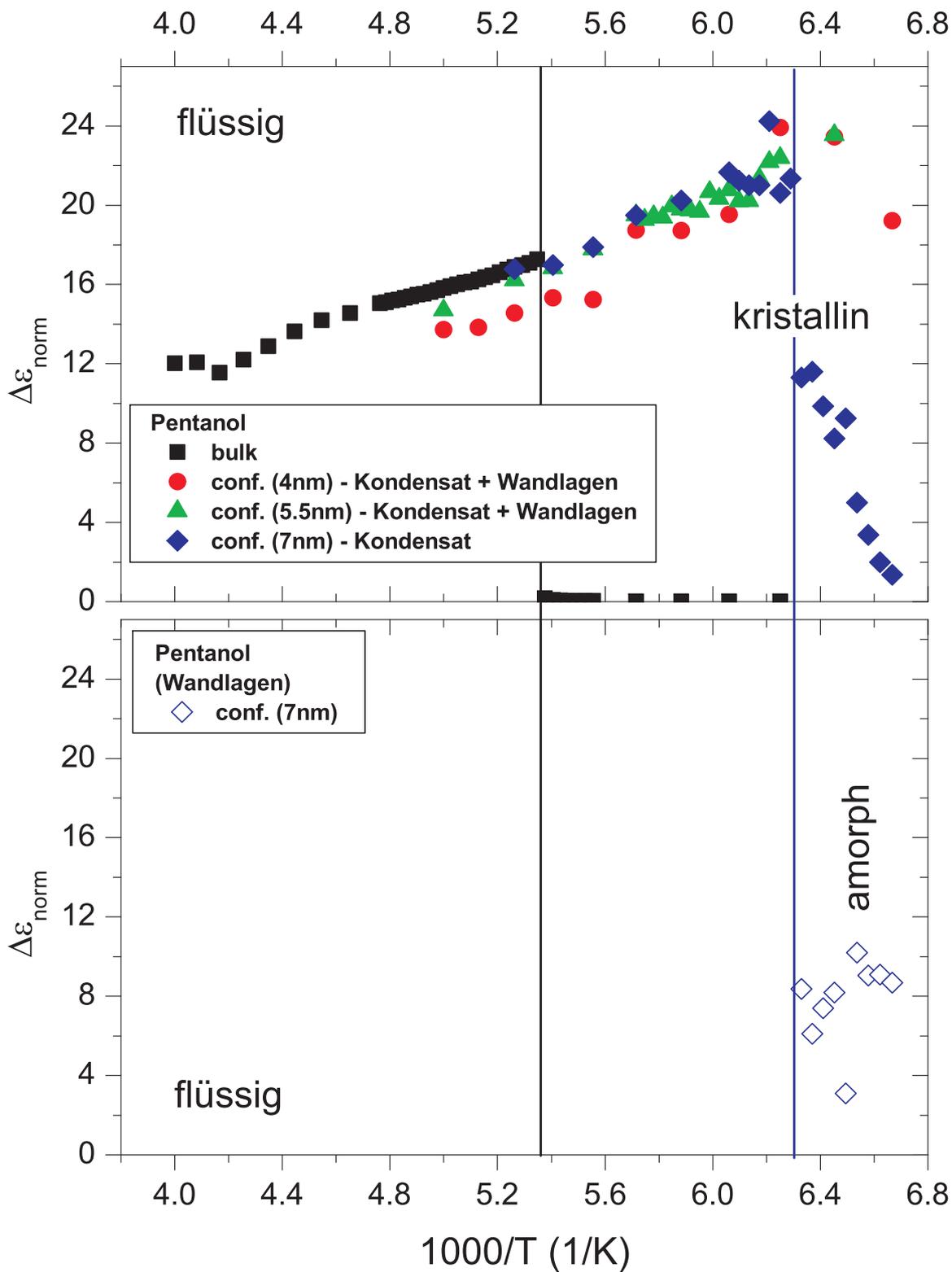


Abbildung 6.20: Normierte Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon$  von Pentanol in den confinement-Systemen und im bulk-Zustand (Normierungen: 4 nm:  $a=13$ , 5.5 nm:  $a=8$ , 7 nm:  $a=4$ ).

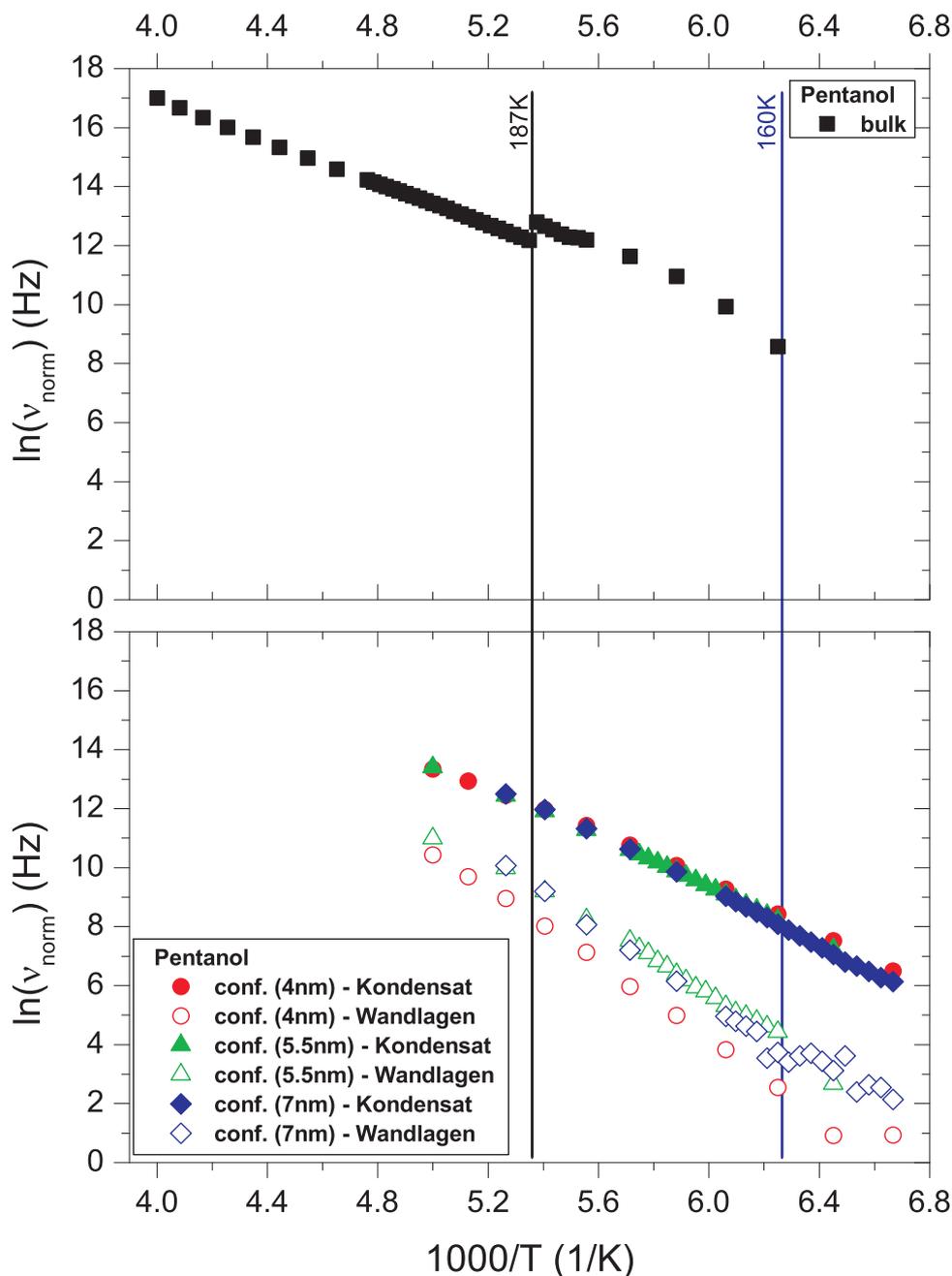


Abbildung 6.21: Normierte Relaxationsfrequenzen von Butanol in den confinement-Systemen und im bulk-Zustand (Normierungen: 4 nm:  $c=1.49$ , 5.5 nm:  $c=1.22$ , 7 nm:  $c=1.11$ ).

Etwas anders verhalten sich Butanol in der 7 nm-Probe und Pentanol in der 4 nm und der 5.5 nm-Probe, wie am Beispiel von Pentanol in der 5.5 nm-Probe gezeigt (siehe Abbildung 6.19). Hier erkennen wir wieder die Relaxationen des Porenkondensats und der Wandlagen. Diese können nun im gesamten Temperaturbereich getrennt voneinander untersucht und die Frequenzen beider Peaks bestimmt werden. Um eine Normierung auf den bulk-Zustand vornehmen zu können, addieren wir wieder die Relaxationsstärken. Dabei fällt auf, dass auch hier der Einbruch der Relaxationsstärke, wie wir ihn bei einem Kristallbildner gefunden haben, fehlt (siehe Abbildung 6.20). Dieser Sachverhalt

und der gekrümmte Verlauf der Relaxationsfrequenz in Abbildung 6.21 sind Merkmale der Glasbildung. Obwohl auch hier das Porenkondensat zum Glasbildner wird, verhält es sich dennoch etwas anders wie die Wandlagen, da die Relaxationsfrequenzen des Porenkondensats größer als die der Wandlagen sind. Wie bereits erwähnt und wie in den Abbildungen 6.20 und 6.21 für Pentanol in der 7 nm-Probe zu erkennen ist (beziehungsweise für conf. Hexanol (4 nm) die Abbildungen F.7 und F.8), ist es auch möglich, dass die Relaxationsfrequenz einem Vogel-Fulcher-Tammann-Verhalten folgt, während die Relaxationsstärke bei einer gewissen Temperatur einbricht (165 K bei Hexanol in der 4 nm-Probe und 160 K bei Pentanol in der 7 nm-Probe). Wie wir aus Kapitel 4 wissen, besitzt ein poröser Wafer eine gewisse Porengrößenverteilung. Daher ist es denkbar, dass sich die Alkoholketten, die sich in Poren mit kleinerem Radius befinden, wie Glasbildner verhalten, was zu einer Krümmung der temperaturabhängigen Relaxationsfrequenz führt, während die Ketten, die sich in Poren mit größerem Radius befinden, kristallisieren, was somit zu einem Absinken der Relaxationsstärke führt.

### 6.2.3 Zusammenfassung der dielektrischen Messungen an Alkoholen in oxidiertem, porösem Silizium

Wie wir in den vorherigen Abschnitten gesehen haben, unterscheidet sich das dielektrische Verhalten der untersuchten Alkohole, eingefüllt in poröses Silizium, teilweise stark vom Verhalten als Volumenmaterial. Dabei ist nicht nur die Temperatur, bei der ein Übergang passiert, von der Porengröße abhängig, sondern dieser Porenradius spielt auch eine sehr große Rolle bei der ausgebildeten Struktur der Alkohole in ihrer Tieftemperaturphase. So bilden zum Beispiel Undekanol bis Heptanol in den drei untersuchten Probendicken und damit in den drei unterschiedlichen Porenradien jeweils eine kristalline Struktur aus. Hexanol in der 4 nm-Probe und Pentanol in der 7 nm-Probe scheinen eine Mischstruktur aus Glasbildung und Kristallisation zu zeigen. Alle anderen Systeme, also Pentanol in der 5.5 nm- und 4 nm-Probe und Butanol in allen drei untersuchten Proben, zeigen keine Kristallisation mehr. Vielmehr erfolgt hier ein Übergang in die Glasphase. Trägt man diesen Sachverhalt in ein Diagramm ein, ergibt sich Abbildung 6.22. Dieses Diagramm soll so verstanden werden, dass der schwarze Bereich die Kristallisation darstellt und rot den Bereich, in dem es zur Glasbildung kommt. Dabei wurden nur die Ergebnisse der gemessenen Alkohole benutzt. Für die nicht gemessenen Alkohole Oktanol ( $C_8H_{17}OH$ ) und Dekanol ( $C_{10}H_{21}OH$ ) wurde angenommen, dass sie dieses Diagramm ergänzen. Um sicher zu sein, dass dies auch so ist, müssten diese beiden Alkohole noch gesondert gemessen werden. Dieses Diagramm ist allerdings aufgrund der Porengrößenverteilung fehlerbehaftet. So ist es zum Beispiel bei Hexanol in der 4 nm-Probe und Pentanol in der 7 nm-Probe möglich (rot-schwarz schraffierter Bereich), sowohl einen Gefrierpunkt, als auch eine Glasatemperatur zu bestimmen.

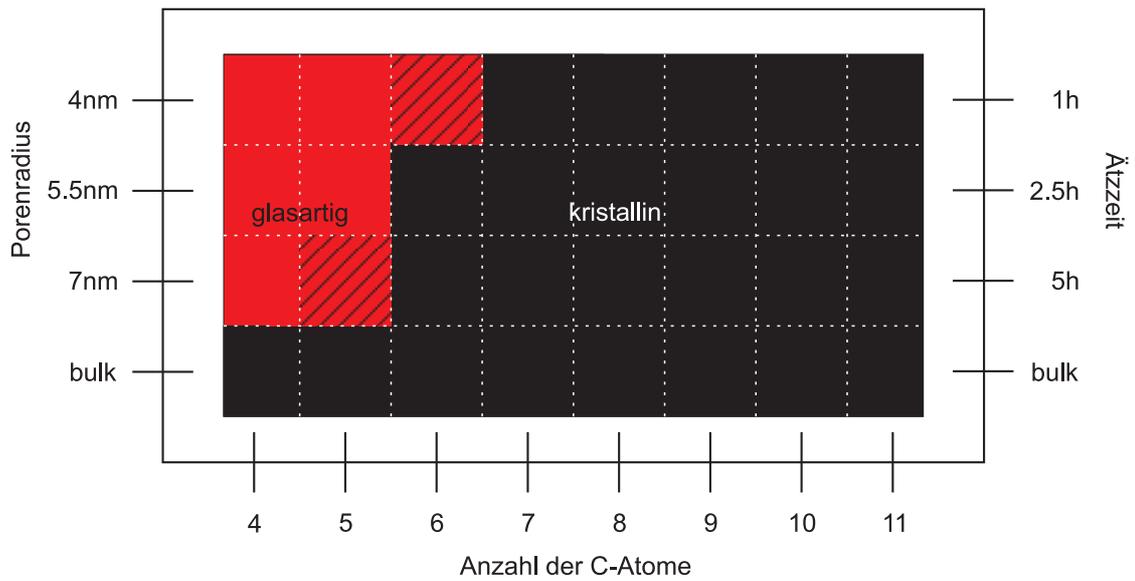


Abbildung 6.22: Gezeigt sind die Phasen in Abhängigkeit von der Kettenlänge und dem Porenradius (beziehungsweise der Ätzeit), wie sie in der dielektrischen Spektroskopie bestimmt wurden. In schwarz sind die Systeme dargestellt, die eine kristalline Phase ausbilden, in rot sind die Glasbildner dargestellt. Die rot-schwarz schraffierten Bereiche stellen die Systeme dar, bei denen sowohl ein Gefrierpunkt, als auch eine Glasübergangstemperatur bestimmt werden kann. Dieses Diagramm wurde aus den Messungen an  $C_4H_9OH$ ,  $C_5H_{11}OH$ ,  $C_6H_{13}OH$ ,  $C_7H_{15}OH$ ,  $C_9H_{19}OH$  und  $C_{11}H_{23}OH$  erstellt.

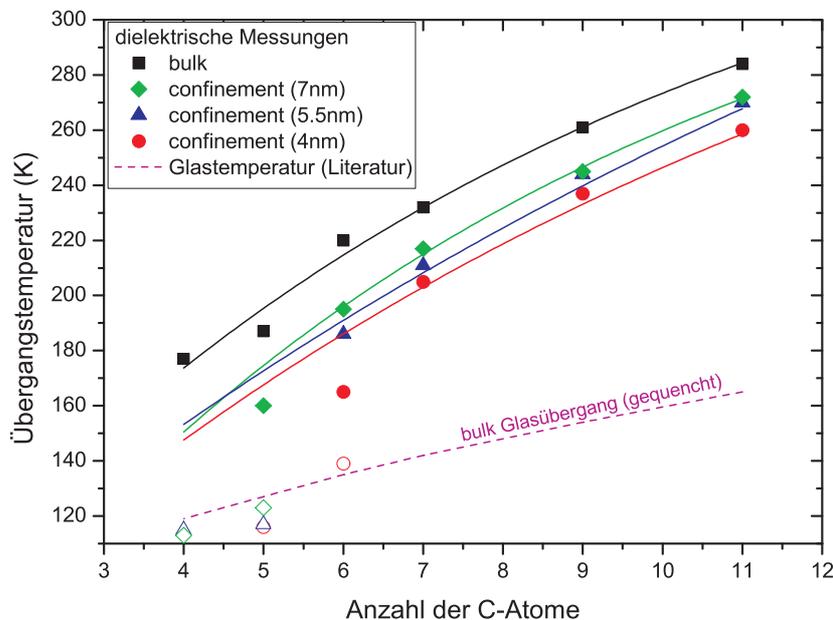


Abbildung 6.23: Gefrierpunkte und Glasübergangstemperaturen der Alkohole in Abhängigkeit von dem Porenradius. Mit abnehmender Dicke verengen sich auch die Poren, was zu einer Abnahme des Gefrierpunktes führt. Bei Pentanol in der 5.5 nm- und der 4 nm- Probe, sowie bei Butanol in allen drei untersuchten confinement-Systemen kommt es nicht mehr zur Kristallisation sondern zur Glasbildung. Die ermittelten Glasübergangstemperaturen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für gequenchte Alkohole.

Name	7 nm	5.5 nm	4 nm
Undekanol	272 K-260 K	270 K-255 K	260 K-252 K
Nonanol	245 K-240 K	244 K-230 K	237 K-230 K
Heptanol	217 K-205 K	211 K-200 K	205 K
Hexanol	195 K-184 K	186 K-166 K	165 K-160 K
Pentanol	160 K-150 K 123 K	117 K	139 K 116 K
Butanol	113 K	115 K	

Tabelle 6.4: Übergangstemperaturen der Alkohole in den porösen Systemen, wie man sie bei der dielektrischen Spektroskopie erhält. Die Farben entsprechen den in Abbildung 6.22 gezeigten Phasen. Bei Hexanol in der 4 nm-Probe und Pentanol in der 7 nm-Probe kann aufgrund des gekrümmten Verlaufs der Relaxationsfrequenz eine Glastemperatur berechnet und gleichzeitig aus dem Einbrechen der Relaxationsstärke eine Temperatur für eine Kristallisation bestimmt werden.

Alkohol	$D$	$T_0$ (K)
Hexanol (4 nm)	$6.07 \pm 0.30$	$114.52 \pm 1.25$
Pentanol (7 nm)	$12.67 \pm 0.51$	$85.97 \pm 0.76$
Pentanol (5.5 nm)	$24.16 \pm 0.20$	$66.82 \pm 0.19$
Pentanol (4 nm)	$19.75 \pm 2.35$	$71.11 \pm 1.04$
Butanol (7 nm)	$13.34 \pm 1.00$	$77.56 \pm 1.94$
Butanol (5.5 nm)	$46.26 \pm 12.01$	$48.66 \pm 7.00$

Tabelle 6.5: Fitparametern  $D$  und  $T_0$  für die Berechnung der Glastemperaturen aus Tabelle 6.4. Diese Werte erhält man durch Anfitten der Relaxationsfrequenzen mit der VFT-Gleichung 2.64.

Tabelle 6.4 zeigt die Übergangstemperaturen für die gemessenen Alkohole. Dabei sind in schwarz die Temperaturen für eine Kristallisation und in rot die Glastemperaturen angegeben. Bei den Kristallbildnern ist ebenfalls noch der Temperaturbereich eingetragen, in dem die Relaxation des Porenkondensats angefitet werden konnte. Dabei ist aber zu beachten, dass die jeweils letzte Temperaturen in Tabelle 6.4 nicht eindeutig sind und, wenn vom Gefrierpunkt die Rede ist, immer die jeweils erste Temperatur gemeint ist. Die Glasübergangstemperaturen erhält man aus dem Anfitten der entsprechenden Kurven für die Relaxationsfrequenz mit Hilfe der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung 2.64 und dem Sachverhalt, dass die Temperatur, an der die Relaxationsfrequenz einen Wert von  $1.59 \cdot 10^{-3}$  Hz besitzt (das bedeutet, dass die Relaxationszeit genau 100 s beträgt), als Glastemperatur genommen wird. Die Fitparameter für die Glastemperaturen sind in Tabelle 6.5 angegeben. Zu den Gefrierpunkten muss hinzugefügt werden, dass nicht immer die gesamte Flüssigkeit einfriert. Teilweise gefriert auch nur ein Teil direkt, während der andere Teil erst nach und nach kristallisiert. In diesen Fällen ist die Temperatur angegeben, bei der die Kristallisation einsetzt. Die Gefrierpunkte und Glastemperaturen werden ebenfalls in Abbildung 6.23 miteinander verglichen. Dabei sieht man eindeutig, dass die

Verschiebung der Übergangstemperatur umso größer ist, je kleiner die Poren sind. Zudem fällt auf, dass die Glastemperaturen (offene Symbole) im Bereich der Glastemperaturen der gequenchten bulk-Alkoholen liegen. Das ist ein weiteres, eindeutiges Indiz für die Glasbildung.

Bei den Wandlagen gehen wir davon aus, dass diese eine amorphe Struktur ausbilden. Daher ist es uns möglich, aus dem gekrümmten Verlauf eine Glastemperatur mit Hilfe der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung 2.64 zu bestimmen. Dabei vermuten wir, dass die Dynamik der Wandlagen nur vom Alkohol an sich abhängt und nicht vom Porenradius. Dass diese Annahme gerechtfertigt ist, zeigt die Tatsache, dass die Frequenzen der Relaxation der Wandlagen eines Alkohols in den drei untersuchten, porösen Systemen sehr gute Übereinstimmungen zeigen. In Tabelle 6.6 sind die Werte für  $D$ ,  $T_0$  und  $T_g$  für die verschiedenen Alkohole zusammengefasst.

Alkohol	$D$	$T_0$ (K)	$T_g$ (K)
Undekanol	$3.16 \pm 0.61$	$188.51 \pm 5.34$	$209.72 \pm 2.83$
Nonanol	$1294.09 \pm /$	$6.35 \pm /$	$157.66 \pm 7.86$
Heptanol	$4292.69 \pm /$	$1.63 \pm /$	$144.13 \pm 45.63$
Hexanol	$5681.57 \pm /$	$0.99 \pm /$	$128.30 \pm 6.85$
Pentanol	$164.13 \pm /$	$24.71 \pm /$	$125.00 \pm 4.96$
Butanol	$16.85 \pm 2.92$	$80.87 \pm 4.91$	$126.31 \pm 1.18$

Tabelle 6.6: Berechnete Glasübergangstemperaturen  $T_g$  der Wandlagen mit den dazugehörigen Fitparametern  $D$  und  $T_0$ . Diese Werte erhält man durch Anfitzen der Frequenzen der Wandlagen mit der VFT-Gleichung 2.64. Wie die Abbildungen der Relaxationsfrequenzen in Anhang F zeigen, liegen die normierten Frequenzen der Wandlagen in den jeweiligen confinement-Systemen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut übereinander.

Bei Undekanol und Butanol sind die Kurven der Wandlagen am besten gekrümmt. Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz der anderen Alkohole zeigt zumeist einen fast linearen Zusammenhang. Dies liegt wohl an der teilweise sehr schwachen Relaxationsstärke und dem gleichzeitig sehr breiten Peak. Bis einige Grad unterhalb des Phasenübergangs überlagert auch noch die Relaxation des Porenkondensats den Peak der Wandlagen, was eine genaue Bestimmung der Frequenz in vielen Fällen erschwert. Qualitativ lässt sich aber feststellen, dass diese errechneten Glastemperaturen bei den Alkoholen, die eine Kristallphase ausbilden, weit unterhalb der bestimmten Gefrierpunkte liegen. Gleichzeitig liegen die Glastemperaturen der Wandlagen von Nonanol, Hexanol, Pentanol und Butanol sehr nahe an den Werten der für die Glastemperaturen von gequenchten Alkoholen. Dies ist ein eindeutiges Indiz dafür, dass die Wandlagen, nicht wie das Porenkondensat einfriert, sondern seine amorphe Struktur aufrecht erhält. In Abbildung 6.24 sind noch einmal die Übergangstemperaturen, wie sie aus den dielektrischen Messungen bestimmt wurden, gezeigt. Zusätzlich eingetragen sind die Glasübergangstemperaturen der Wandlagen. Diese zeigen, bis auf Undekanol, eine sehr gute Übereinstimmung mit

den Literaturwerten für gequenchte Alkohole.

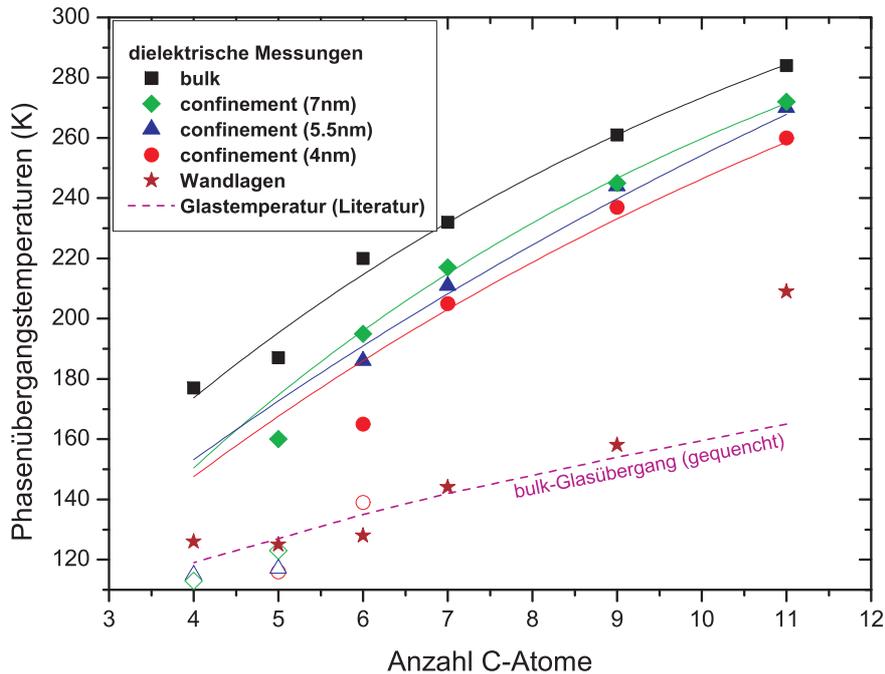


Abbildung 6.24: Gefrierpunkte und Glasübergangstemperaturen der Alkohole in Abhängigkeit von dem Porenradius. Zusätzlich eingetragen sind auch die Glastemperaturen für die Wandlagen (braune Sterne). Diese zeigen, bis auf Undekanol, eine recht gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für die Glastemperaturen gequenchter Alkohole.

Ebenfalls kann man in den Fällen, in denen es zur Kristallisation kommt, aus dem Verhältnis der Relaxationsstärke der Wandlagen zur maximalen Relaxationsstärke (Porenkondensat + Wandlagen) im flüssigen Zustand abschätzen, wie das Volumenverhältnis von amorphen Wandlagen zur Gesamtfüllung ist (sofern die Relaxationsstärken der Wandlagen bekannt sind). Die Ergebnisse sind in Tabelle 6.7 angegeben.

Alkohol	7 nm	5.5 nm	4 nm
Undekanol	0.39%	0.52%	0.74%
Nonanol	0.39%	0.44%	0.76%
Heptanol	0.50%	0.55%	
Hexanol	0.45%	0.54%	
Pentanol	0.38%		

Tabelle 6.7: Prozentuales Verhältnis aus Relaxationsstärke der Wandlagen zur maximalen Relaxationsstärke im flüssigen Zustand (Wandlagen + Porenkondensat). Wie zu erwarten ist, nimmt dieses Verhältnis mit abnehmendem Porenradius zu.

Wie wir in Tabelle 6.7 sehen, nimmt das Verhältnis aus Relaxationsstärke der Wandlage zur maximalen Relaxationsstärke von Wandlage und Porenkondensat im flüssigen Zustand mit abnehmendem Porenradius für jeden Alkohol zu. Daraus lässt sich folgern,

dass der relative, kristalline Anteil mit abnehmendem Porenradius zurückgeht und gleichzeitig der amorphe Anteil anwächst.

Betrachten wir in Abbildung 6.25 eine Pore mit Radius  $r$ , die einen kristallinen Anteil in der Mitte mit Radius  $r - d$  besitzt. An der Porenwand befinden sich Wandlagen der Dicke  $d$ .

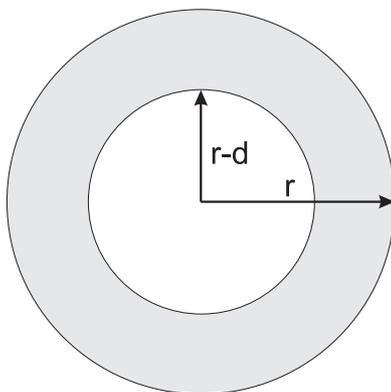


Abbildung 6.25: Schematische Darstellung einer Pore mit Radius  $r$ , die in der Mitte einen kristallinen Anteil mit Radius  $r - d$  und Wandlagen mit Dicke  $d$  besitzt.

Gilt jetzt für das Volumenverhältnis aus amorphem Anteil und der Gesamtfüllung der Pore  $x = \frac{V_{krist}}{V}$ , so erhalten wir direkt ohne größere Rechnung für die Dicke der Wandlagen

$$d = r(1 - \sqrt{1 - x}) \quad (6.8)$$

Mit diesen Werten und Gleichung 6.8 können wir die Dicke der Wandlagen berechnen. Diese sind in Tabelle 6.8 angegeben und werden mit der Länge eines Bilayers des jeweiligen Alkohols verglichen. Wie bereits weiter oben erwähnt, ergibt sich die Länge einer Alkoholkette ungefähr als  $l = (n - 1) * 126.69$  pm, zuzüglich der OH-Gruppe ( $\approx 151$  pm) und des Anteils der Bindungslänge der C-H-Bindung in der  $\text{CH}_3$ -Gruppe ( $\approx 63$  pm). Dies ergibt sich aus den Werten für die Bindungslängen und -winkel von Abbildung 3.1.

Alkohol	7 nm	5.5 nm	4 nm	Bilayer (nm)
Undekanol	1.53 nm	1.69 nm	1.96 nm	2.96 nm
Nonanol	1.53 nm	1.38 nm	2.04 nm	2.46 nm
Heptanol	2.05 nm	1.81 nm		1.95 nm
Hexanol	1.81 nm	1.77 nm		1.69 nm
Pentanol	1.49 nm			1.44 nm

Tabelle 6.8: Dicken der Wandlagen in den porösen Systemen. Im Vergleich dazu sind die ungefähren Dicken der Bilayer der Alkohole angegeben. In der Regel ist die Dicke der Wandlage kleiner als die Länge des Bilayers.

Die Werte in Tabelle 6.8 zeigen, dass die Dicke der Wandlage in der Regel kleiner ist als die Länge eines Bilayers des entsprechenden Alkohols. Dabei muss berücksichtigt

werden, dass sowohl für die Bestimmung der Wandlagendicke, als auch für die Länge des Bilayers stark vereinfachte Modelle angenommen wurde. Es kann durchaus sein, dass der Bilayer etwas länger ist und die Wandlage etwas dünner. Berücksichtigt man jetzt noch, dass es auch Schwankungen im Porenradius geben kann und dass die Relaxationsstärken fehlerbehaftet sind, so sind diese Ergebnisse akzeptabel.

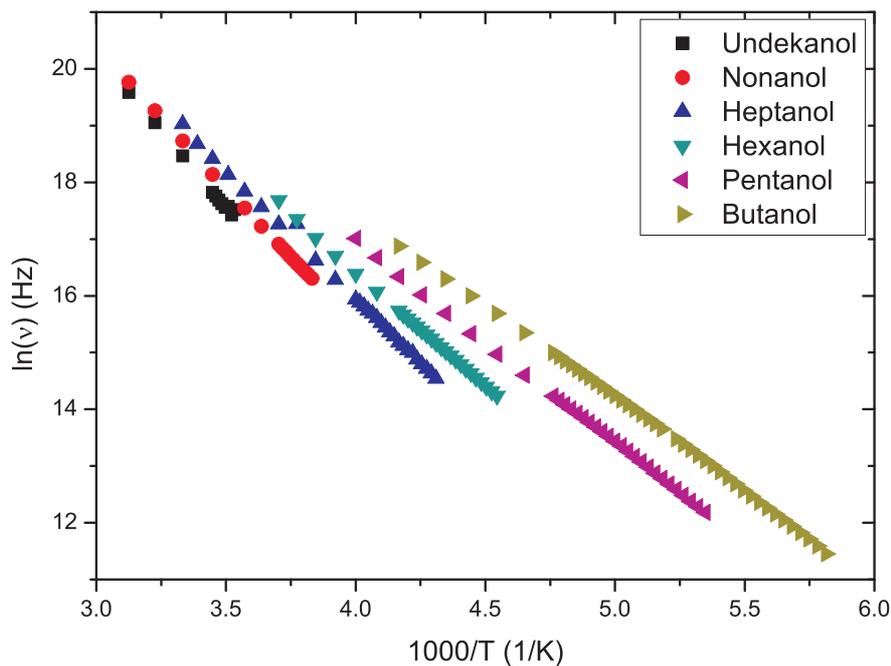


Abbildung 6.26: *Relaxationsfrequenzen der bulk-Alkohole in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Man erkennt, dass die Relaxationsfrequenz bei einer gegebenen Temperatur mit abnehmender Kettenlänge zu größeren Werten verschoben wird.*

Bei den Alkoholen, die eine Kristallisation zeigen, kann mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung (Gl 2.63) die Aktivierungsenergie  $E_A$  und die Versuchsfrequenz  $\nu_0$ , mit der ein Molekül den Potentialwall zu überwinden versucht, bestimmt werden. Daher wollen wir in Abbildung 6.26 die Relaxationsfrequenzen der Alkohole in der flüssigen Phase in Abhängigkeit von der inversen Temperatur vergleichen. Nach der Normierung der confinement-Messungen auf den bulk-Zustand liegen die Werte für  $\ln \nu$  für bulk und confinement von einem Alkohol sehr gut übereinander, so dass wir alle Werte im flüssigen Zustand nehmen und daraus einen Mittelwert für  $E_A$  und  $\nu_0$  bestimmen (siehe Tabelle 6.9).

Alkohol	$E_A$ (eV)	$\nu_0$ ( $10^{13}$ Hz)
Undekanol	$32.75 \pm 0.83$	$510.60 \pm 236.65$
Nonanol	$30.36 \pm 0.45$	$177.48 \pm 47.06$
Heptanol	$27.78 \pm 0.21$	$56.04 \pm 7.59$
Hexanol	$25.24 \pm 0.35$	$17.02 \pm 4.20$
Pentanol	$21.72 \pm 0.07$	$2.92 \pm 0.17$
Butanol	$20.33 \pm 0.19$	$2.08 \pm 0.34$

Tabelle 6.9: Aktivierungsenergien  $E_A$  und die Versuchsfrequenz für einen Potentialwechsel  $\nu_0$  der Alkohole.

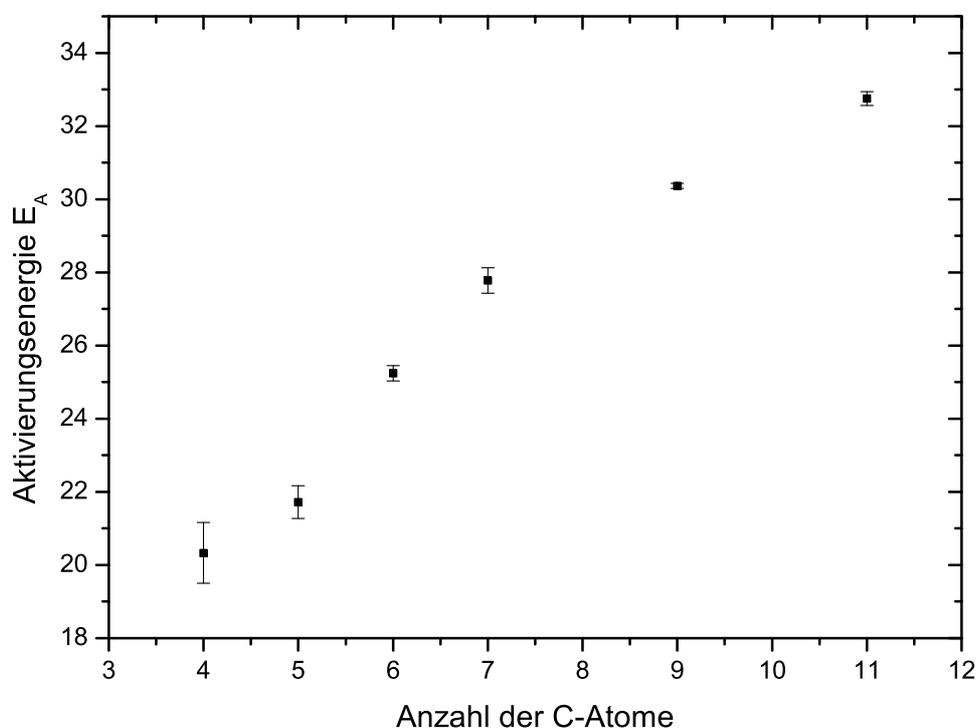


Abbildung 6.27: Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Der Anstieg der Energie mit längerer Kettenlänge führt zur Verlangsamung der Relaxation bei einer gegebenen Temperatur.

Es fällt auf, dass die Aktivierungsenergie mit der Anzahl der Kohlenstoffatome zunimmt,  $\nu_0$  aber mit länger werdender Kette ansteigt. Wie wir in Abbildung 6.26 aber sehen, ist bei einer gegebenen Temperatur die Relaxation umso schneller, je kürzer die Kette ist. Grund hierfür ist der Anstieg der Aktivierungsenergie  $E_A$ , also des Wertes, um den die zwei Energieniveaus in Abbildung 2.14 von einander getrennt sind. In Abbildung 6.27 ist noch einmal die Aktivierungsenergie  $E_A$  gegen die Kettenlänge aufgetragen.

In der flüssigen Phase ( $T > T_{fr}$  bzw.  $T \gg T_g$ ) ist die Dynamik im confinement im Vergleich zum bulk-Material unverändert. Unter Umständen gibt es Wandlagen, die sich dielektrisch aber nicht von der Resonanz der restlichen Porenfüllung unterscheiden lassen.

Was den Transport freier Ladungsträger angeht, besteht aber ein Unterschied zwischen den confinement- und den bulk-Messungen. Während bei den flüssigen bulk-Alkoholen im Imaginärteil der Permittivität bei niedrigen Frequenzen in doppelt-logarithmischer Auftragung ein linearer Verlauf aufgrund des Leitfähigkeitsbeitrags  $\frac{\sigma}{\epsilon_0 \omega}$  zu finden ist, fehlt dieser im confinement. Stattdessen ist hier ein weiterer Peak (Bereich  $10^2$ - $10^3$  Hz) zu finden (siehe zum Beispiel Abbildung 6.12). Dabei ist zu beachten, dass die Flüssigkeitszelle eine Dicke von 2 mm besitzt, während die porösen Schichten Dicken zwischen  $70 \mu\text{m}$  und  $300 \mu\text{m}$  aufweisen. Um zu untersuchen, ob es sich hierbei um einen Polarisationsseffekt an den Kondensatorelektroden handelt, also um eine Ansammlung von Ionen, wird in mehreren Schritten der Abstand bei den bulk-Messungen bis auf  $50 \mu\text{m}$  reduziert. Wie Abbildung 6.28 am Beispiel von Undekanol zeigt, ändert sich dabei das Verhalten der Leitfähigkeit nicht wesentlich. Im Gegensatz zu der Leitfähigkeit der confinement-Messungen (Abbildung 6.29) ist die Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen konstant.

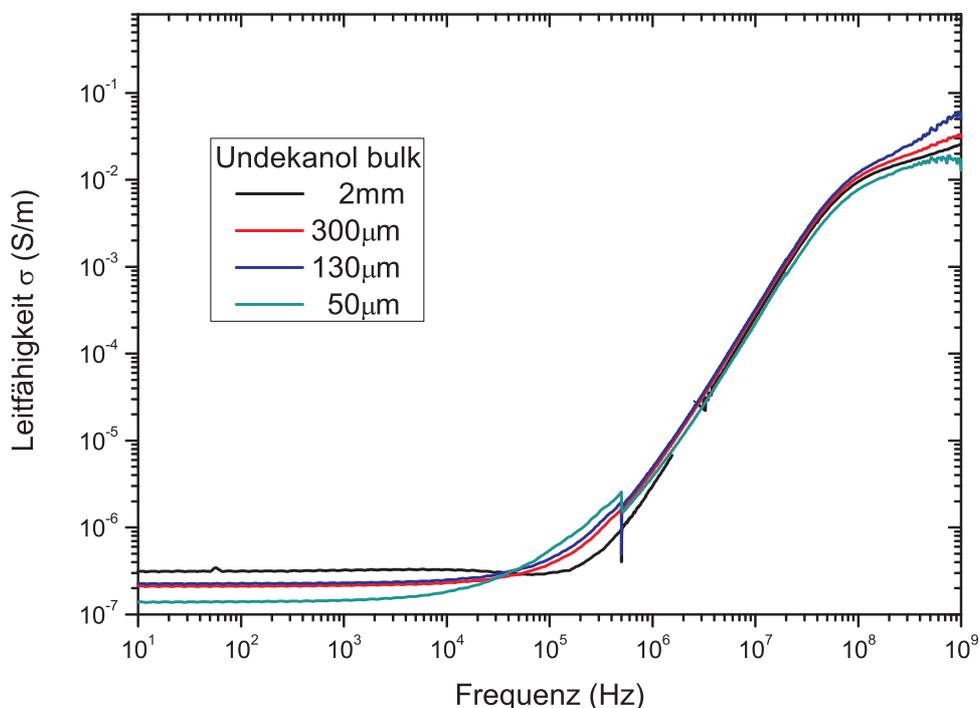


Abbildung 6.28: Leitfähigkeiten für bulk-Undekanol bei 295 K. Die Abstände der Elektroden werden dabei von 2 mm auf  $50 \mu\text{m}$  reduziert, um einen besseren Vergleich zu den porösen Schichten herstellen zu können. Das Verhalten ändert sich mit abnehmender Dicke nicht, und die Leitfähigkeit  $\sigma$  ist im Bereich unter  $10^5$  Hz konstant.

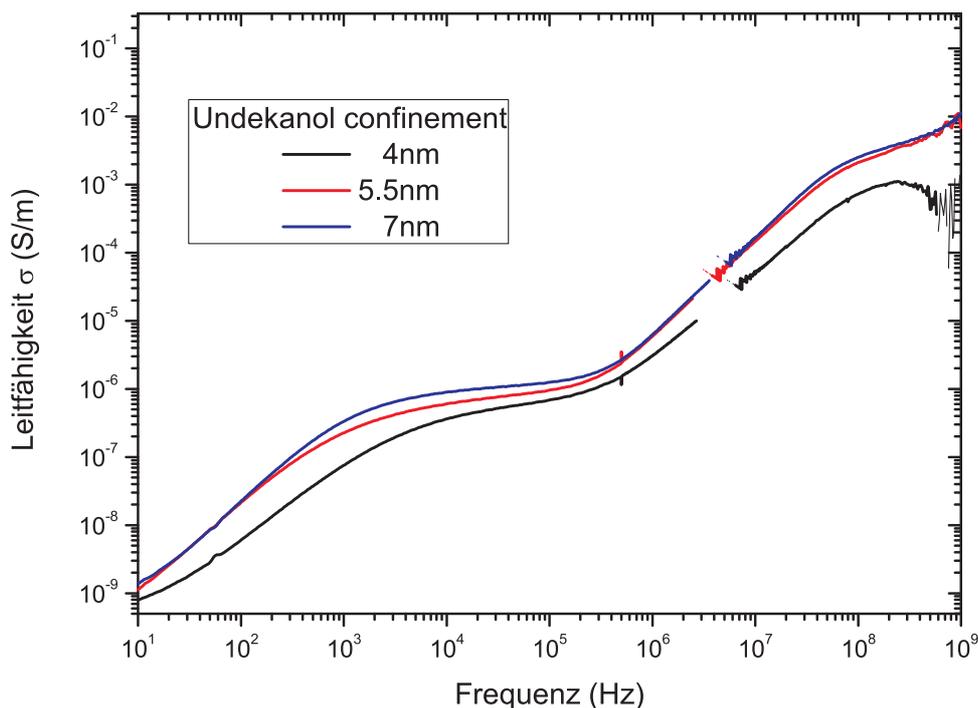


Abbildung 6.29: Leitfähigkeiten für Undekanol in einer 4 nm, 5.5 nm und 7 nm Probe bei 290 K. Bei allen Proben ist die Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen nicht wie beim bulk konstant, sondern nimmt weiter ab.

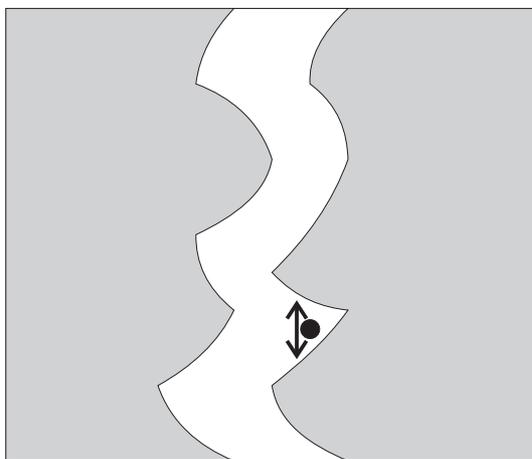


Abbildung 6.30: Schematische Darstellung einer Pore. Hier gehen wir nicht mehr von vollkommen zylindrischen Poren aus, so dass die beweglichen Ladungsträger aufgrund der unsymmetrischen Form der Poren in Spalten hängen bleiben können. So kann es zur Ladungsansammlung und damit zur Polarisation kommen.

Einen Polarisierungseffekt der Elektroden kann man also ausschließen, da ansonsten der Peak bei niedrigen Frequenzen auch im bulk bei kleinen Elektrodenabständen auftreten würde. Gehen wir nicht mehr, wie bisher, davon aus, dass die Poren ideale zylindrische Gebilde sind, sondern dass sie an den Rändern „ausgefranst“ sind, dann ist eine andere, mögliche Erklärung, dass die Ionen, die für den Ladungstransport bei den Alkoholen

verantwortlich sind, teilweise durch die Geometrie der Poren blockiert werden und somit eine lokale Polarisierung hervorrufen (siehe Abbildung 6.30). Hierfür spricht auch, dass bei einer Beimischung von Salzen dieser Peak beeinflusst werden kann (nicht gezeigt).

# Kapitel 7

## Zusammenfassung und Ausblick

### 7.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden n-Alkohole unterschiedlicher Kettenlänge im bulk-Zustand und eingeschlossen in poröses Silizium bzw. Siliziumoxid untersucht. Die Messverfahren, die dabei eingesetzt wurden, waren die Stickstoffsorptionsisothermen, Infrarotspektroskopie und die dielektrische Spektroskopie. Die porösen Systeme wurden mittels elektrochemischem Ätzen hergestellt und zum Teil bei 900°C thermisch behandelt. Dieses Heizen hat zur Folge, dass die Proben isolierend werden und bei der dielektrischen Spektroskopie im gesamten Frequenzbereich nur noch einen konstanten Beitrag liefern. Somit lässt sich die eigentliche Information, die von den Alkoholen stammt, besser extrahieren.

Poröse Schichten werden in unterschiedlicher Dicke hergestellt. Um dies zu erreichen wird die Ätzzeit zwischen 30 min und 300 min variiert. Das resultiert einerseits in einer Zunahme der Dicke bei längerer Ätzzeit, gleichzeitig aber auch in einer Vergrößerung des Porenradius und einer größeren Porosität. Bei der thermischen Behandlung, also der Oxidation der Probe, werden Sauerstoffatome in das Silizium-Grundgerüst eingebaut. Dadurch kommt es zur Volumenzunahme. Erstaunlicherweise bleiben davon die Poren selbst aber nahezu unbeeinflusst. Aufgrund dessen nimmt die Porosität stark ab, was sich mit einem relativ simplen Modell beschreiben lässt. Das bedeutet, je nachdem, wie die Präparationsbedingungen gewählt werden, sind Poren mit einem Radius von 4 nm bis 7 nm und Porositäten von ungefähr 30% bis 60% für nicht oxidierte und Porositäten von 20% bis 45% für oxidierte Proben möglich.

An den Alkoholen  $C_5H_{11}OH$ ,  $C_7H_{15}OH$ ,  $C_9H_{19}OH$ ,  $C_{11}H_{23}OH$  und  $C_{16}H_{33}OH$  wurden Infrarotmessungen im bulk und im confinement durchgeführt. Bis auf die zwei kürzesten Vertreter zeigten alle im bulk eine polykristalline Struktur aus orthorhombischer  $\beta$ - und monokliner  $\gamma$ -Struktur. Im confinement hingegen kommt es zur Ausbildung einer reinen orthorhombischen  $\beta$ -Struktur. Pentanol und Heptanol bilden im bulk-Zustand eher eine monokline Struktur aus. Im confinement bildet Heptanol wieder eine orthorhombische Struktur aus, während Pentanol zum Glasbildner wird. Des Weiteren wurden Messungen

an Nonanol in porösem Silizium unterschiedlicher Ätzzeit durchgeführt. Trägt man dabei die Übergangstemperatur gegen den reziproken Radius auf, so erhält man im Rahmen der Messgenauigkeit einen linearen Zusammenhang, wie Abbildung 7.1 zeigt [86].

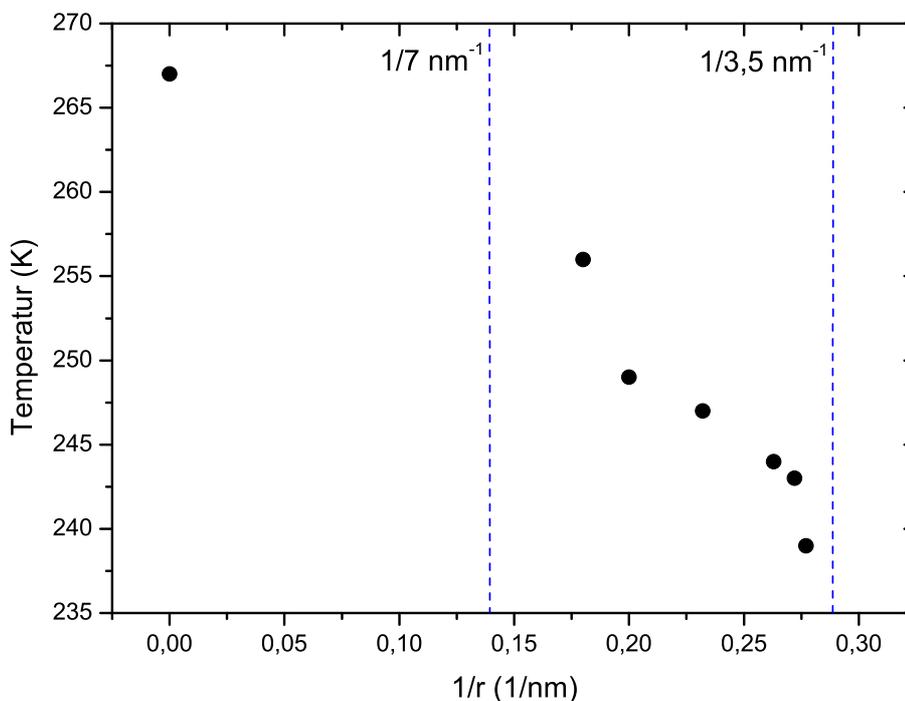


Abbildung 7.1: Vergleich der Gefrierpunkte von Nonanol in Abhängigkeit vom reziproken Porenradius. Es besteht ein guter linearer Zusammenhang [86].

Dielektrische Messungen wurden an  $C_4H_9OH$ ,  $C_5H_{11}OH$ ,  $C_6H_{13}OH$ ,  $C_7H_{15}OH$ ,  $C_9H_{19}OH$  und  $C_{11}H_{23}OH$  durchgeführt. Auch hier werden wieder bulk- und confinement-Messungen miteinander verglichen. Es lassen sich zwei mögliche Festkörperstrukturen unterscheiden (siehe Abbildung 3.6):

- kristalline Phase: im bulk-Zustand zeigen alle Alkohole eine mehr oder weniger spontane Kristallisation, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  auf nahezu null zurückgeht. Bei den kürzeren Alkoholen kommt es dabei teilweise zum verzögerten Einfrieren, beziehungsweise bleiben bei Heptanol wenige Teile amorph. Im confinement friert das Porenkondensat ein, während die amorphen Wandlagen ihren Beitrag zur Permittivität behalten (glasartiger Zustand). Allen Kristallbildnern gemein ist, dass ihre Relaxationsfrequenz im flüssigen Zustand einen arrheniusartigen Verlauf aufweist.
- Glasphase: Hier lässt sich das Verhalten der Relaxationsfrequenz mit der Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung beschreiben. Aufgrund der amorphen Struktur der

Glasphase kommt es weiterhin zur Reorientierung der polaren Gruppe. Daher ist auch bei tiefen Temperaturen der Relaxationspeak deutlich zu erkennen und ein Einbrechen von  $\Delta\epsilon$ , wie wir es bei den Kristallbildnern erhalten, fehlt.

Bei den untersuchten confinement-Systemen fiel auf, dass das poröse Silizium, trotz sehr langsamem Abkühlen von 0.05 K/min, bei den kurzen Alkoholen eine Kristallisation verhinderte. Aufgrund der geometrischen Begrenzung wirkt das poröse System wie ein Quenchen, also ein Abschrecken des Materials. Um zum Beispiel bulk-Butanol in die Glasphase zu bringen, sind Abkühlraten von 50 K/min notwendig [81].

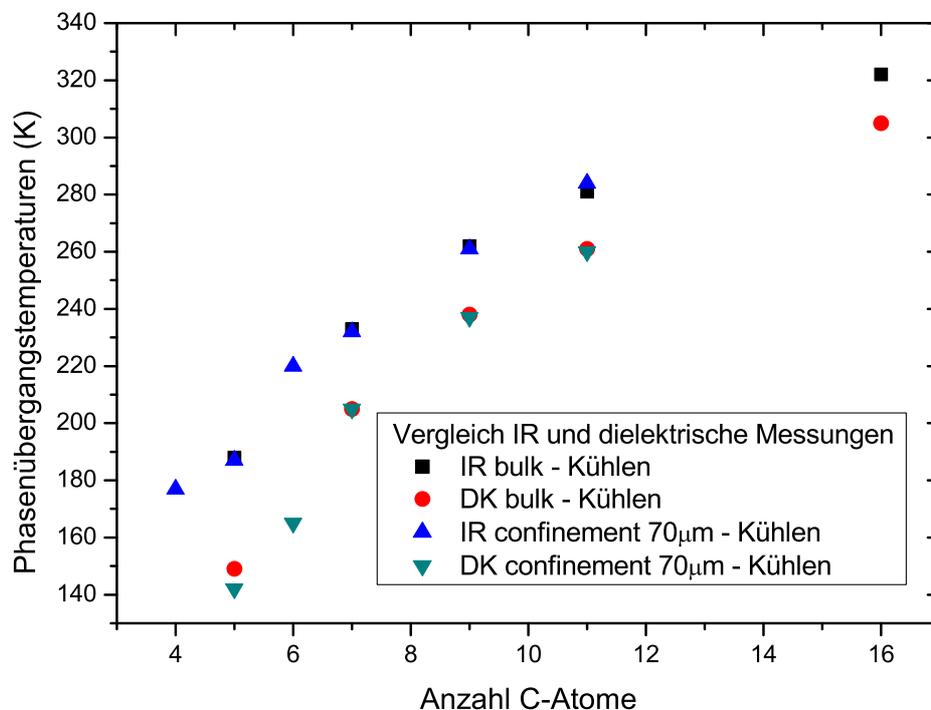


Abbildung 7.2: Vergleich der Gefrierpunkte der verschiedenen Alkohole, wie sie aus den Infrarotmessungen und den dielektrischen Messungen bestimmt worden sind. Gezeigt sind jeweils die Resultate für die bulk-Alkohole und die confinement-Messungen an den 70  $\mu$ m Proben (1 h geätzt, nicht oxidiert für IR und 10 h oxidiert für Dk, Porenradius  $\approx$  4 nm).

Vergleicht man die Infrarot- und die dielektrischen Messungen, so sieht man in den Fällen der bulk-Messungen und in denen der porösen Proben, die jeweils eine Stunde geätzt wurden und einen Porenradius von 4 nm besitzen, dass eine große Übereinstimmung bezüglich der Übergangstemperaturen zu finden ist (vergleiche Abbildung 7.2). Dies lässt entweder vermuten, dass die Oberflächenbeschaffenheit (also Si-H<sub>x</sub> oder Si-OH) keinen so großen Einfluss auf das Kondensat hat, oder dass der nicht oxidierte Wafer, wie in Abbildung 7.3 dargestellt, eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche besitzt.

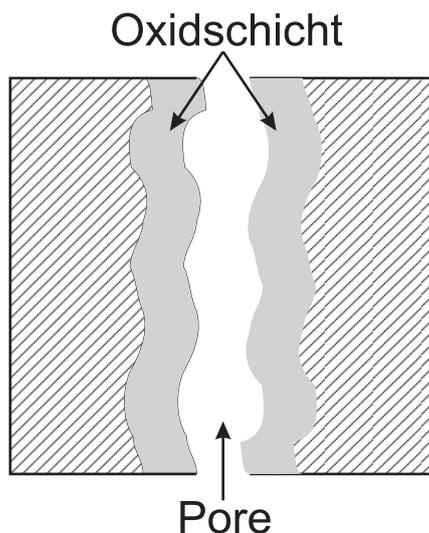


Abbildung 7.3: Schematische Darstellung einer nicht oxidierten Probe. Nimmt man eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche der Porenwand an, kann man die gleichen Gefrierpunkte in oxidierten und nicht-oxidierten Probe erklären.

Gegen die Vermutung der Oxidschicht des nicht oxidierten Wafers spricht allerdings, dass im Infrarotspektrum beim nicht-oxidierten Wafer dann der Si-OH-Peak zu finden sein müsste. Berücksichtigen wir die amorphen Wandlagen, die wir sowohl in den oxidierten, als auch nicht oxidierten Proben vermuten, so spürt das Porenkondensat jeweils das eigene amorphe Material als Umgebung. Dementsprechend ist es nicht verwunderlich, dass die Übergangstemperaturen in den nicht oxidierten, wie auch in den oxidierten Proben gleich sind.

Abbildung 7.4 zeigt die Gefrierpunkte beziehungsweise die Glasübergangstemperaturen der Alkohole in den unterschiedlichen Proben, wie sie aus den dielektrischen Messungen resultieren. Hier wird, genau wie bei den Messungen von Nonanol in unterschiedlich dicken Proben (siehe Abbildung 7.1), ersichtlich, dass sich der Phasenübergang mit dünner werdenden Proben zu kleineren Temperaturen verschiebt. Auch dieser Sachverhalt ist ein direktes Indiz dafür, dass sich der Porenradius mit längerer Ätzzzeit vergrößert. Gleichzeitig sieht man, dass die aus den Graphen bestimmten Glastemperaturen sehr nahe bei denen der entsprechenden bulk-Glastemperaturen von gequenchten Alkoholen liegen (gestrichelte Linie). Diese wurden mit der an experimentelle Daten angepasste Gleichung  $T_g = BM^n$  von Gorskii [87] berechnet. Dabei ist  $M$  das molekulare Gewicht des Alkohols und  $B=22.21$  sowie  $n=0.390$  Konstanten [88]. Hierbei gilt es aber zu beachten, dass diese Temperaturen aus den jeweiligen Fits bestimmt wurden und der Messbereich 4 Zehnerpotenzen oberhalb des Frequenzbereichs der Glastemperatur liegt. Die hier ermittelten, extrapolierten Werte sind daher mit Fehlern behaftet. Auffällig ist auch, dass die Glastemperaturen der Wandlagen, mit Ausnahme von Undekanol, eine sehr gute Übereinstimmung mit den Glastemperaturen von gequenchten Alkoholen zeigen. Es ist also

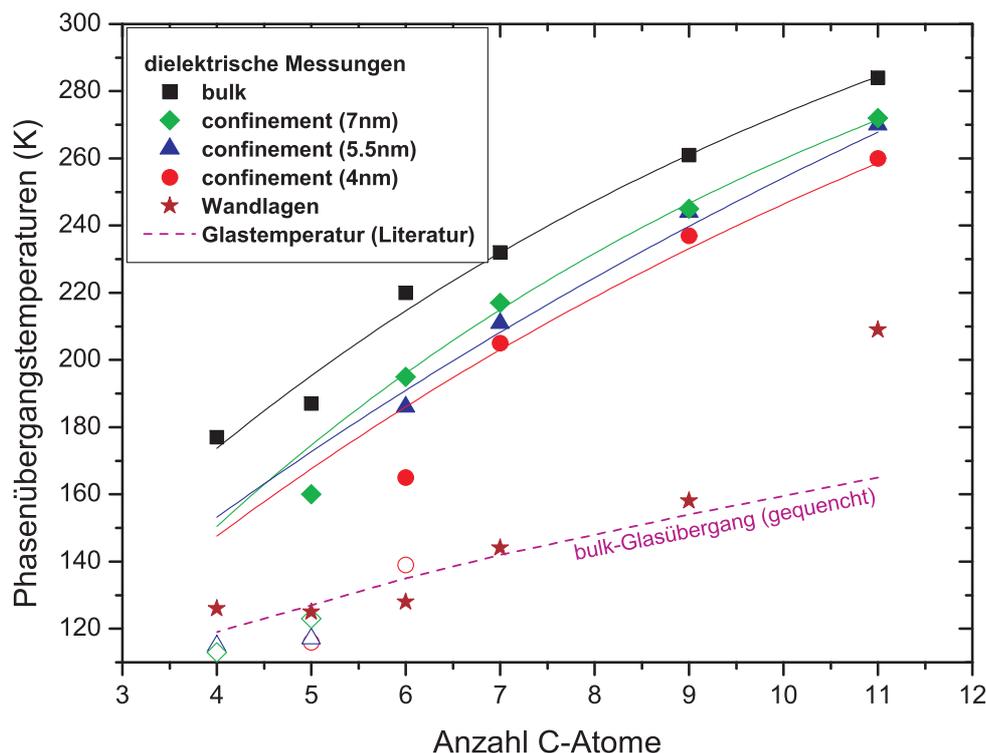


Abbildung 7.4: Gefrierpunkte der Alkohole in Abhängigkeit von dem Porenradius. Mit abnehmender Dicke verengen sich auch die Poren, was zu einer Abnahme des Gefrierpunktes führt. Zusätzlich führt dieser Sachverhalt bei Butanol und Pentanol zu einer Glasbildung. Ebenfalls abgebildet sind die Glastemperaturen der Wandlagen (braune Sterne). Diese stimmen bis auf Undekanol sehr gut mit den Glastemperaturen für gequenchte Alkohole überein.

davon auszugehen, dass die Wandlagen keine Kristallisation, sondern einen Übergang in die amorphe Glasphase zeigen.

## 7.2 Ausblick

Es konnte gezeigt werden, dass das poröse Silizium nicht nur Auswirkungen auf Gefrier- und Schmelzpunkte der Alkohole hat, sondern dass sich auch Struktur des Festkörpers ändert. Dabei wurde festgestellt, dass je nach Porenradius die kürzeren Alkohole eine Kristallstruktur oder eine Glasphase ausbilden. Da auch andere Phasen (zum Beispiel von Ethanol oder Butanol) bekannt sind, wäre eine Möglichkeit, die Kühlrate zu variieren um zu sehen, ob auch andere Strukturen im Festkörper möglich sind. Diese könnten dann mittels Röntgenmessungen analysiert werden. Dabei wäre es auch interessant herauszufinden, ob bei größerer Kühlrate auch die längeren Alkohole einen Übergang in die Glasphase zeigen.

Um die Glasübergangstemperaturen im confinement genau bestimmen zu können, müssten Messungen in einem Frequenzbereich unterhalb des hier zugänglichen Bereichs durchgeführt werden (Frequenz der Glastemperatur:  $1.59 \cdot 10^{-3}$  Hz).

Um die Abhängigkeit der Struktur vom porösen System besser beurteilen zu können, sollten die Untersuchungen an den porösen Schichten weiter vorangetrieben werden und das Ätz- beziehungsweise Oxidationsverhalten genauer untersucht werden. Dafür müssten zu jeder Ätzzeit mehrere Proben angefertigt und analysiert werden.

Von Alkoholen ist ebenfalls bekannt, dass sie Wasser binden. Es wäre also ebenfalls denkbar zu untersuchen, ob der Wassergehalt einen Einfluss auf die Struktur besitzt. Hierzu wäre es notwendig, die Alkohole zu trocknen und den Wasseranteil schrittweise zu ändern.

# Anhang A

## Berechnung der Aufspaltung der Scherschwingung im Infrarotspektrum

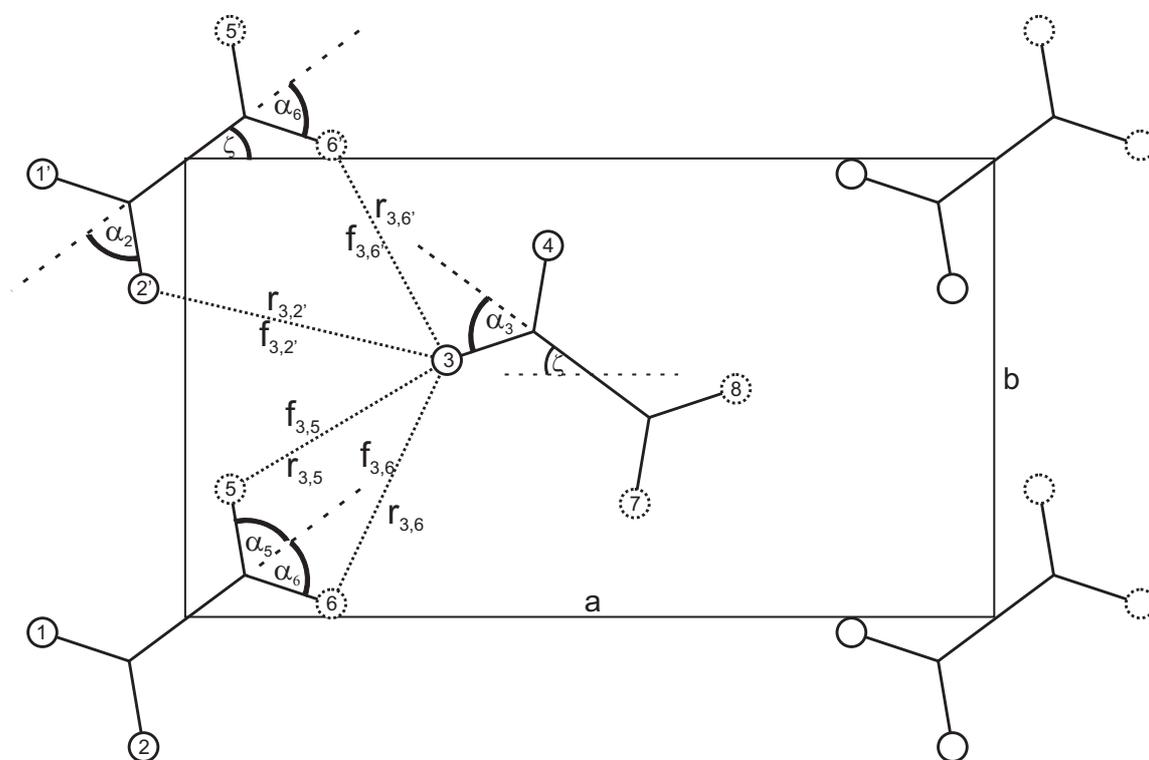


Abbildung A.1: Schematische Darstellung einer hexagonalen Einheitszelle. Die langen Molekülachsen der Alkohole zeigen in die Bildebene hinein. Die Kreise stellen die Wasserstoffatome dar. Dabei liegen alle Wasserstoffatome, die durch geschlossene Kreise dargestellt werden, in einer Ebene, und die Atome, die durch gestrichelte Kreise dargestellt werden, eine Ebene darüber oder darunter. Die Ketten schließen mit der  $a$ -Achse einen Winkel  $\zeta$  ein.

Im Folgenden soll anhand der Formulierung von Snyder [64] gezeigt werden, wie die Wechselwirkung der CH<sub>2</sub>-Gruppen im hexagonalen Gitter zu einer Aufspaltung der Scherschwingung führt. Diese Formulierung betrachtet die Wechselwirkung der Wasserstoffatome 2', 5, 6 und 6' mit dem Wasserstoffatom 3, das zu der Kette in der Mitte der Ebenen gehört. Abbildung A.1 zeigt ein quasihexagonales Gitter eines kristallinen Alkohols [29]. Die geschlossenen Kreise sind Wasserstoffatome, die alle in derselben a-b-Ebene  $i$  liegen. Die gestrichelten Kreise sind Wasserstoffatome, die eine Ebene oberhalb  $i+1$  beziehungsweise unterhalb  $i-1$  liegen. Abbildung A.2 zeigt die Seitenansicht einer Kette mit den Werten der dazugehörigen Winkel und Abstände. Mit einer C-C-Bindungslänge von 1.545 Å und einem Bindungswinkel zwischen zwei C-C-Bindungen von  $\alpha_{CCC} = 110.4^\circ$  [20] erhält man für die Projektionen der Abstände zweier Kohlenstoffatome innerhalb einer Ebene  $d = 0.882$  Å und senkrecht zur Ebene  $x = 1.269$  Å. Der Winkel zwischen zwei C-H-Bindungen beträgt  $\alpha_{HCH} = 109.47^\circ$  und die C-H-Bindungslänge ist  $l_{CH} = 1.09$  Å.

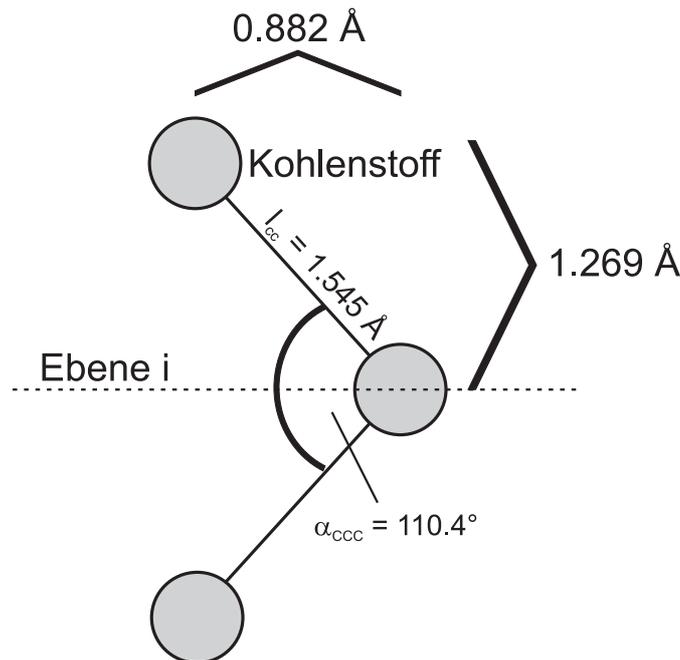


Abbildung A.2: Skizze einer Alkoholkette, die senkrecht auf der Ebene  $i$  steht. Dabei liegt ein Kohlenstoffatome genau in der Ebene  $i$ , die beiden anderen in den Ebenen  $i+1$  beziehungsweise  $i-i$ . Aufgrund der bekannten Bindungslängen und -winkel kann man den Abstand benachbarter Ebenen berechnen.

Setzen wir die linke untere Ecke der a-b-Ebene als  $\mathbf{0}$  Punkt an, dann ist es mit den oben angegebenen Größen möglich, den einzelnen Wasserstoffatomen genaue Koordinaten zuzuordnen:

$$\begin{aligned}
H_3 &= \begin{pmatrix} \frac{a}{2} - \frac{d}{2} \cos(\zeta) - l \cos(\alpha_3 - \zeta) \\ \frac{b}{2} + d \sin(\zeta) - l \sin(\alpha_3 - \zeta) \\ 0 \end{pmatrix} \\
H_{2'} &= \begin{pmatrix} -\frac{d}{2} \cos(\zeta) + l \sin(\alpha_{2'} - \frac{\pi}{2} + \zeta) \\ b - \frac{d}{2} \sin(\zeta) - l \cos(\alpha_{2'} - \frac{\pi}{2} + \zeta) \\ 0 \end{pmatrix} \\
H_5 &= \begin{pmatrix} \frac{d}{2} \cos(\zeta) - l \sin(\alpha_5 - \frac{\pi}{2} + \zeta) \\ \frac{d}{2} \sin(\zeta) + l \cos(\alpha_5 - \frac{\pi}{2} + \zeta) \\ 1.269 \end{pmatrix} \\
H_6 &= \begin{pmatrix} \frac{d}{2} \cos(\zeta) + l \cos(\alpha_6 - \zeta) \\ \frac{d}{2} \sin(\zeta) - l \sin(\alpha_6 - \zeta) \\ 1.269 \end{pmatrix} \\
H_{6'} &= \begin{pmatrix} \frac{d}{2} \cos(\zeta) + l \cos(\alpha_{6'} - \zeta) \\ b + \frac{d}{2} \sin(\zeta) - l \cos(\alpha_{6'} - \zeta) \\ 1.269 \end{pmatrix}
\end{aligned}$$

Hierbei ist  $\zeta$ , wie in Abbildung A.1 zu erkennen, der Winkel zwischen der Projektion der C-C-Bindungen einer Kette und der a-Achse, und die Winkel  $\alpha_i$  sind die halben Winkel zwischen zwei C-H-Bindungen  $\alpha_{HCH}$ . Den Abstand des 3-ten zu dem i-ten (2', 5, 6 oder 6') Wasserstoffatom ergibt sich durch die Gleichung

$$r_{3i} = |H_3 - H_i| \quad (\text{A.0})$$

Wie bereits weiter oben erwähnt, erhält man den Winkel  $\zeta$  aus dem Verhältnis der beiden Peaks der Scherschwingung mit

$$\frac{I_a}{I_b} = \tan^2(\zeta) \quad (\text{A.1})$$

wobei  $I_a$  die Intensität des Peaks bei höherer Wellenzahl und  $I_b$  die Intensität des Peaks bei kleinerer Wellenzahl ist. Die intermolekularen Kraftkonstanten  $f_{3i}$  errechnen sich aus dem Wasserstoffabstoungspotential  $V_{HH} = 1.2 \cdot 10^{-10} \exp(-3.52r)$ , das von Dows eingeführt worden ist [65]:

$$f_{3i} = \frac{\partial^2 V_{HH}}{\partial \alpha_3 \partial \alpha_i} = \left( \frac{\partial^2 V_{HH}}{\partial r^2} \right)_{r_{3i}} \left( \frac{\partial r}{\partial \alpha_3} \right) \left( \frac{\partial r}{\partial \alpha_i} \right) \quad (\text{A.2})$$

Die Werte für  $(\partial^2 V_{HH} / \partial r^2)_{r_{3i}}$  ergeben sich aus

$$\beta = \frac{\partial^2 V_{HH}}{\partial r^2} = 1.486848 \cdot 10^{-9} \exp(-3.52r) \quad (\text{A.3})$$

Mit diesen Gleichungen kennt man die Kraftkonsten und kann so mit der Gleichung

$$\nu_1^2 - \nu_2^2 = \left( \frac{1}{2\pi c} \right)^2 G_a^B (2f_{3,2'} - 2(f_{3,6} + f_{3,6'}) - 4f_{3,5}) \quad (\text{A.4})$$

die Aufspaltung berechnen. Dabei ist

$$G_a^B = \frac{4}{3} Q_R^2 \mu_C + Q_r^2 \mu_H \quad (\text{A.5})$$

wobei  $1/\mu_C = 12u$  und  $1/\mu_H = 1u$  ( $1u = 1.6606 \cdot 10^{-27}$  kg) die Massen von Kohlenstoff und Sauerstoff sind und  $1/Q_R = 1.545 \text{ \AA}$  und  $1/Q_r = 1.09 \text{ \AA}$  die C-C- und C-H-Bindungslängen. Setzt man das in Gleichung A.4 ein, so erhält man für die Aufspaltung

$$\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2 = \left( \frac{1}{2\pi c} \right)^2 \frac{G_a^B (2f_{3,2'} - 2(f_{3,6} + f_{3,6'}) - 4f_{3,5})}{\nu_1 + \nu_2} \quad (\text{A.6})$$

# Anhang B

## Normierung der Relaxationsstärke und -frequenz der confinement- und bulk-Werte

Im Kapitel 6.2 haben wir darauf hingewiesen, dass bei den dielektrischen confinement-Messungen zwar Probenfläche und Probendicke berücksichtigt werden, dass wir aber zusätzlich, um eine Normierung auf das bulk-Material vornehmen zu können, die Porosität und den Füllgrad mit einbeziehen müssen. In Abschnitt 6.2 haben wir dies getan, indem wir einfach  $\Delta\epsilon_{norm} = a\Delta\epsilon$  und  $\nu_{norm} = \frac{\nu}{c}$  berechnet haben. Genau genommen dürfen wir dies nur tun, wenn der Füllgrad  $f = 1$  ist. Dann ist  $c = 1$  und  $a$  ist die inverse Porosität  $1/p$ . Im Folgenden wollen wir nun zeigen, wie wir die Porosität  $p$  und den Füllgrad  $f$  anhand der dielektrischen bulk- und confinement-Spektren im flüssigen Zustand bestimmen können.

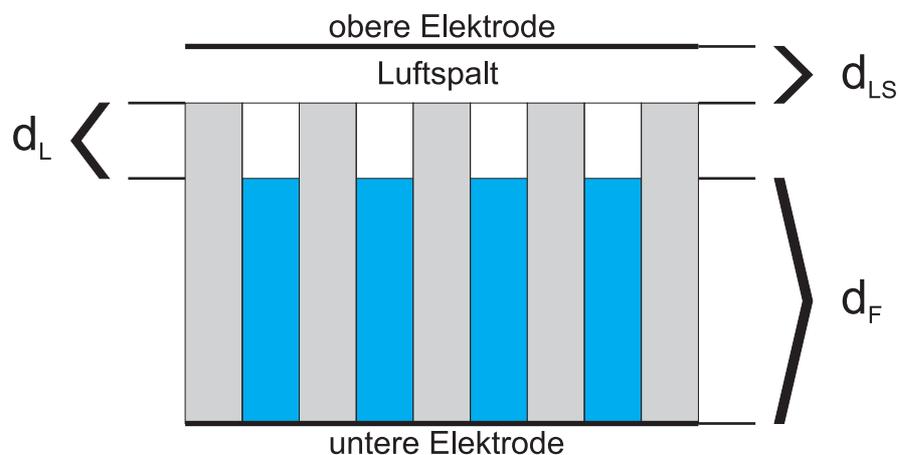


Abbildung B.1: Skizze einer Probe, die zum Teil mit Material gefüllt ist (Füllhöhe:  $d_F$ ) und zum Teil leer ist (Höhe der leeren Probe:  $d_L$ ). Zudem befindet sich zwischen der Probe und der oberen Elektrode ein Luftspalt der Dicke  $d_{LS}$ . In Wirklichkeit ist die Probenoberfläche in einem solchen Fall gewellt, sodass sie Kontakt zur Elektrode hat.

Abbildung B.1 zeigt eine nur zum Teil gefüllte Pore. Dabei seien  $d_F$  die Höhe der gefüllten Pore und  $d_L$  die Höhe der leeren Probe. Zwischen der Probe und der oberen Elektrode befindet sich zudem ein Luftspalt der Dicke  $d_{LS}$ . Das gesamte System hat somit eine Dicke von  $d = d_F + d_L + d_{LS}$ . Diese schematische Darstellung ist nur eine sehr vereinfachte Betrachtungsweise. Der Luftspalt zum Beispiel entsteht durch eine gewellte Oberfläche, wie sie beim Oxidieren entstehen kann. Das System in Abbildung B.1 können wir als Serienschaltung einer gefüllten Probe, einer leeren Probe und eines Luftspaltes betrachten, so dass wir für die Permittivität erhalten:

$$\frac{1}{\epsilon_{ges}} = \frac{d_F}{\epsilon_F} + \frac{d_L}{\epsilon_L} + \frac{d_{LS}}{\epsilon_{LS}} \quad (\text{B.1})$$

Dabei ergibt sich die Permittivität der gefüllten Probe als  $\epsilon_F = p\epsilon_K + (1-p)\epsilon_{SiOH}$ , ihre Relaxationsstärke als  $\Delta\epsilon_F = p\Delta\epsilon_K$  und die Permittivität der leeren Probe als  $\epsilon_L = p + (1-p)\epsilon_{SiOH}$ , wobei jeweils  $p$  die Porosität,  $\epsilon_K$  die Permittivität des eingefüllten Alkohols und  $\epsilon_{SiOH}=3.9$  die Permittivität des porösen Siliziumoxid-Wafers ist. Die Permittivität von Luft  $\epsilon_{LS}$  ist 1. Da uns nur die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  und die Relaxationsfrequenz  $\nu$  als auswertbare Parameter zur Verfügung stehen, wir in der Gleichung B.1 aber drei Unbekannte haben (die drei Dicken), wollen wir hier zwei Fälle unterscheiden.

Typ 1:  $d_L=0$ :

Hier gehen wir davon aus, dass die Probe voll gefüllt ist, sich aber ein Luftspalt zwischen der Probenoberfläche und der Elektrode befindet. Das bedeutet, wir setzen  $d_L=0$  und erhalten somit für die neue Dicke  $d = d_F + d_{LS}$ . Damit können wir Gleichung B.1 schreiben als (mit  $f = \frac{d_F}{d}$ ):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\epsilon_{ges}} &= \frac{f}{\epsilon_F} + \frac{1-f}{\epsilon_{LS}} \\ &= \frac{f}{p\epsilon_K + (1-p)\epsilon_{SiOH}} + 1-f \\ &= \frac{f + (1-f)[p\epsilon_K + (1-p)\epsilon_{SiOH}]}{p\epsilon_K + (1-p)\epsilon_{SiOH}} \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Damit erhalten wir für die Permittivität des Systems aus Abbildung B.1 unter Vernachlässigung des Teils der nicht-gefüllten Poren:

$$\epsilon_{ges} = \frac{p\epsilon_K + (1-p)\epsilon_{SiOH}}{f + (1-f)[p\epsilon_K + (1-p)\epsilon_{SiOH}]} \quad (\text{B.3})$$

Um die Relaxationsstärke bestimmen zu können, schreiben wir Gleichung B etwas um:

$$\begin{aligned} \Delta\epsilon_{ges} &= \frac{p(\epsilon_{K,\infty} + \Delta\epsilon_K) + (1-p)\epsilon_{SiOH}}{f + (1-f)[p(\epsilon_{K,\infty} + \Delta\epsilon_K) + (1-p)\epsilon_{SiOH}]} \\ &\quad - \frac{p\epsilon_{K,\infty} + (1-p)\epsilon_{SiOH}}{f + (1-f)[p\epsilon_{K,\infty} + (1-p)\epsilon_{SiOH}]} \end{aligned} \quad (\text{B.4})$$

Da es an der Grenzfläche zwischen dem Luftspalt und der Probe zu einer Phasenverschiebung des elektrischen Wechselfeldes kommt, verschiebt sich die Relaxationsfrequenz der Probe ( $\nu_F = \nu_K$ ) am gemessenen effektiven Spektrum zu höheren Werten ( $\nu_{ges}$ ). Um die Frequenzverschiebung zu berechnen, benutzen wir folgende Gleichung [12]:

$$\frac{\nu_{ges}}{\nu_K} = \left( 1 + \Delta\epsilon_F \frac{1-f}{\epsilon_x + (1-f)(\epsilon_{F,\infty} - \epsilon_x)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (\text{B.5})$$

Dabei ist  $\nu_{ges}$  die Relaxationsfrequenz des Systems aus Probe und Luftspalt,  $\nu_K = \nu_F$  die Relaxationsfrequenz des bulk-Alkohols und  $\alpha$  der aus der Havriliak-Negami-Gleichung 2.58 bestimmte Wert  $\alpha$ .  $\Delta\epsilon_F = p\Delta\epsilon_K$  und  $\Delta\epsilon_{F,\infty} = p\epsilon_{K,\infty} + (1-p)\epsilon_{SiOH}$  haben die selbe Bedeutung wie bisher.  $\epsilon_x$  ist jetzt davon abhängig, welches System wir betrachten. In diesem Fall, also Probe und Luftspalt, gilt  $\epsilon_x = \epsilon_{LS}=1$ . Damit können wir Gleichung B.5 schreiben als:

$$\frac{\nu_{ges}}{\nu_K} = \left( 1 + \Delta\epsilon_K \frac{p(1-f)}{1 + (1-f)((1-p)\epsilon_{SiOH} + p\epsilon_{K,\infty} - 1)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (\text{B.6})$$

Typ 2:  $d_{LS}=0$ :

In diesem Fall gehen wir davon aus, dass die Oberfläche der Probe vollkommen eben ist und sich kein Luftspalt zwischen Probe und Elektrode befindet. Hier schließen wir aber die Möglichkeit mit ein, dass die Poren nur bis zu einer gewissen Höhe mit Alkohol gefüllt sind und sich im Rest Luft befindet. Wir gehen genau wie im ersten Fall vor und schreiben die Dicke des Systems (gefüllte Probe + leere Probe) als  $d = d_F + d_L$  mit  $f = \frac{d_F}{d}$ . Damit ergibt sich aus Gleichung B.1:

$$\frac{1}{\epsilon_{ges}} = \frac{f}{p\epsilon_K + (1-p)\epsilon_{SiOH}} + \frac{1-f}{p + (1-p)\epsilon_{SiOH}} \quad (\text{B.7})$$

Wir bringen den rechten Teil in Gleichung B auf einen Nenner und bilden den Kehrwert. Somit erhalten wir für  $\epsilon_{ges}$ :

$$\epsilon_{ges} = \frac{[p\epsilon_K + (1-p)\epsilon_{SiOH}][p + (1-p)\epsilon_{SiOH}]}{f[p + (1-p)\epsilon_{SiOH}] + (1-f)[p\epsilon_K + (1-p)\epsilon_{SiOH}]} \quad (\text{B.8})$$

Damit erhalten wir für die Relaxationsstärke des Systems aus gefüllter und leerer Probe:

$$\Delta\epsilon_{ges} = \frac{[p(\epsilon_{K,\infty} + \Delta\epsilon_K) + (1-p)\epsilon_{SiOH}][p + (1-p)\epsilon_{SiOH}]}{f[p + (1-p)\epsilon_{SiOH}] + (1-f)[p(\epsilon_{K,\infty} + \Delta\epsilon_K) + (1-p)\epsilon_{SiOH}]} - \frac{[p\epsilon_{K,\infty} + (1-p)\epsilon_{SiOH}][p + (1-p)\epsilon_{SiOH}]}{f[p + (1-p)\epsilon_{SiOH}] + (1-f)[p\epsilon_{K,\infty} + (1-p)\epsilon_{SiOH}]} \quad (\text{B.9})$$

Um die Frequenzverschiebung zu berechnen, benötigen wir wieder Gleichung B.5. Dieses

Mal gilt aber für  $\epsilon_x = p + (1 - p)\epsilon_{SiOH}$ . Damit ergibt sich:

$$\frac{\nu_{ges}}{\nu_K} = \left( 1 + \Delta\epsilon_K \frac{p(1-f)}{(1-p)\epsilon_{SiOH} + p + (1-f)p(\epsilon_{K,\infty} - 1)} \right)^{\frac{1}{\alpha}} \quad (\text{B.10})$$

Jetzt haben wir für die Fälle Typ 1 und Typ 2 jeweils zwei Gleichungen, mit denen wir  $f$  und  $p$  bestimmen können (Gleichungen B.4 und B.6 für den Fall eines Luftspaltes über einer vollständig gefüllten Probe und die Gleichungen B.9 und B.10 für den Fall einer teilgefüllten Probe). Die Bestimmung von  $p$  und  $f$  erfolgt für die flüssige Phase (da in der festen Phase  $\Delta\epsilon_{bulk} = 0$  ist) und ihre Werte werden als temperaturunabhängig angesehen. Bei der Berechnung ist zu beachten, dass die  $\nu$ -Werte der confinement-Messung solange bearbeitet werden, bis sie über den der bulk-Messungen liegen. Bei der Analyse der  $\Delta\epsilon$ -Werte wird mithilfe der bulk-Werte ein theoretisches  $\Delta\epsilon_{ges}$  berechnet.  $p$  und  $f$  werden dann solange geändert, bis die theoretischen Werte mit den tatsächlich gemessenen confinement-Ergebnisse übereinstimmen. Um  $p$  und  $f$  genau bestimmen zu können, werden beide Prozesse simultan durchgeführt. Am Beispiel von Heptanol wollen wir die Funktionsweise dieser beiden Normierungen zeigen. Dabei wählen wir als confinement-Messung die 4 nm-Probe. Bei der Normierung der Relaxationsstärke können wir alle bulk-Werte benutzen, da in diese Rechnung auch nur die bulk-Werte eingehen. Wollen wir die confinement-Frequenzen auf die bulk-Frequenzen normieren, müssen wir beachten, dass dies nur möglich ist, wenn bei einer bestimmten Temperatur sowohl bulk, als auch confinement-Wert existiert.

In Abbildung B.2 sind die Werte von  $\ln \nu$  für bulk- und confinement-Heptanol (4 nm) gezeigt. Wäre die Probe komplett gefüllt gewesen, beziehungsweise hätte kein Luftspalt existiert, so würden die bulk- und confinement-Werte übereinander liegen. Wenden wir hier die Normierungen aus Gleichung B.6 für den Fall eines Luftspaltes beziehungsweise Gleichung B.10 für den Fall einer nicht komplett gefüllte Probe an, so erhalten wir Werte, wie sie in Abbildung B.3 dargestellt sind.

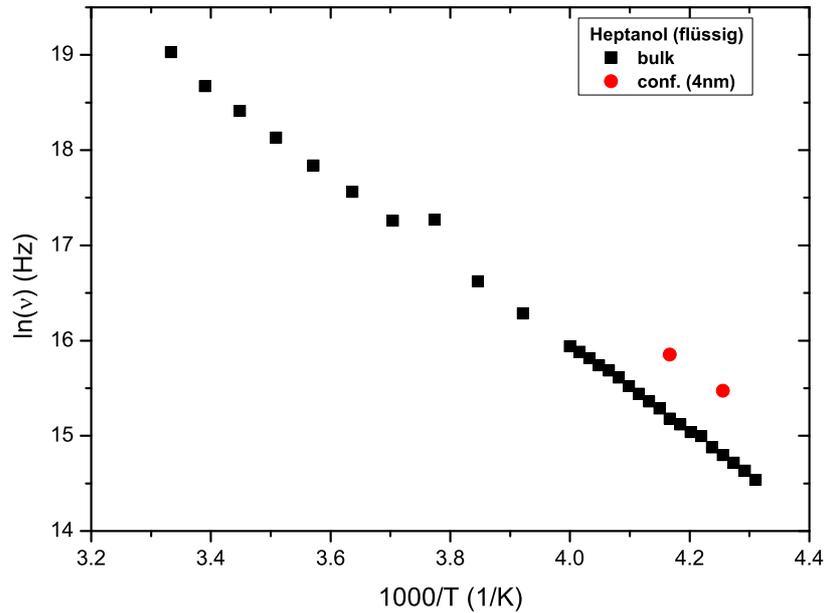


Abbildung B.2: Nicht-normierte Relaxationsfrequenzen  $\ln(\nu)$  von bulk- und confinement-Heptanol (4nm). Die Frequenzen des confinement-Alkohols liegen über den bulk-Werten. (Gezeigt sind nur die confinement-Werte, bei deren Temperatur auch ein bulk-Wert existiert.)

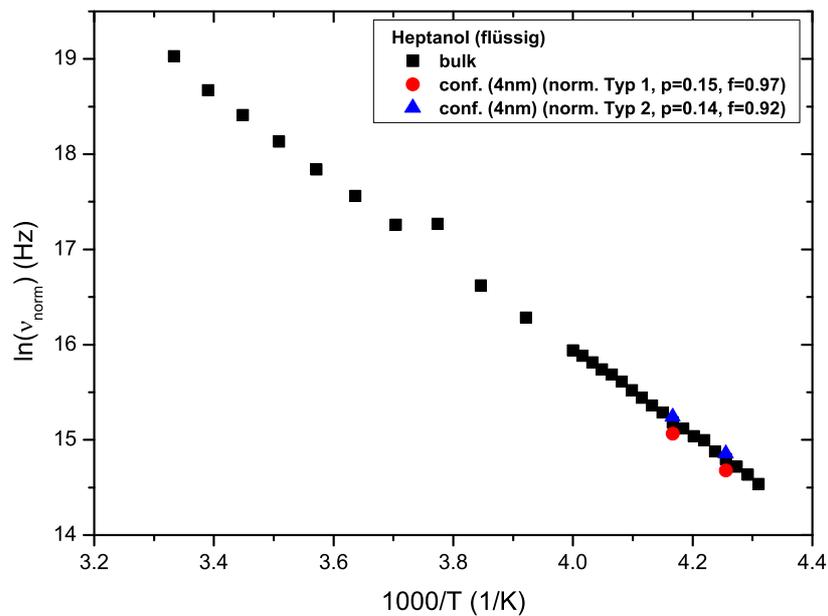


Abbildung B.3: Normierte Relaxationsfrequenzen  $\ln(\nu_{norm})$  von bulk- und confinement-Heptanol (4 nm). Die normierten Werte der confinement-Messung liegen jetzt auf den Werten der bulk-Messung.

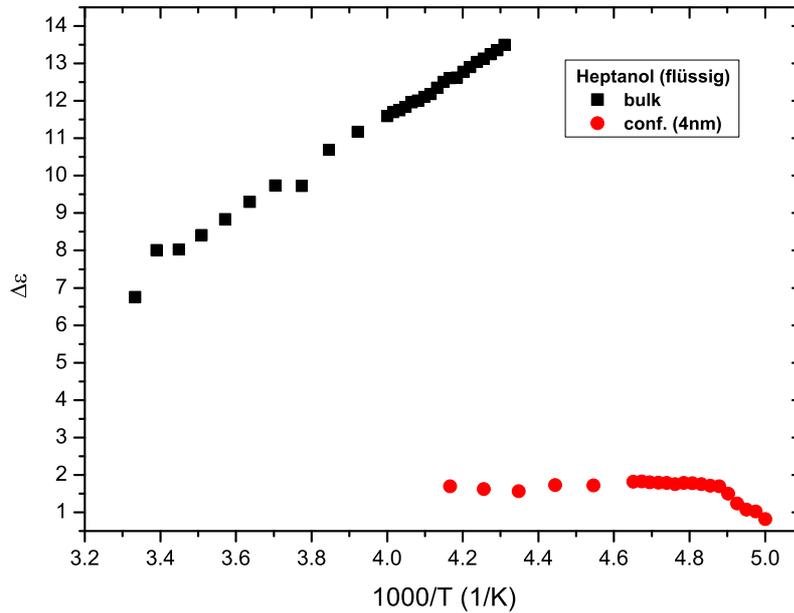


Abbildung B.4: Absolute Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon$  von bulk- und confinement-Heptanol (4 nm). Aufgrund der nicht berücksichtigten Porosität unterscheiden sich die bulk- und confinement-Werte.

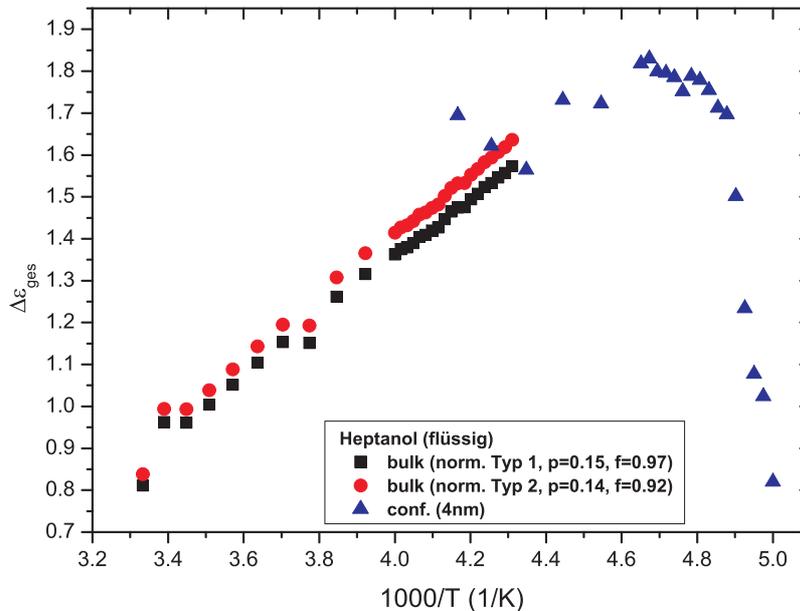


Abbildung B.5: Theoretische Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon_{norm}$  bei Anwendung des Typs 1 und 2, wie man sie mit den bulk-Werten für ein poröses System errechnen würde. Unter Berücksichtigung der Porosität und eines möglichen Luftspaltes beziehungsweise unter Berücksichtigung von nur teilweise gefüllten Poren liegen die bulk- und confinement-Werte im flüssigen Zustand jetzt gut übereinander.

Mit den Werten für  $p$  und  $f$  aus Abbildung B.3 sollte es nun möglich sein, mit den bulk-Werten eine theoretisch zu erwartende Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon_{ges}$  zu errechnen. In Abbildung B.4 zeigen wir zuerst die Absolutwerte von bulk- und confinement-Messungen. Wenden wir auf die bulk-Werte die Gleichungen B.4 für den Fall eines Luftspaltes beziehungsweise B.9 für den Fall einer nur zum Teil gefüllten Pore an, so erhalten wir Werte, wie sie in Abbildung B.5 gezeigt sind.

Genauso kann man auch bei den Messungen der anderen Alkohole vorgehen. Wir unterscheiden in den Tabellen B.1 und B.2 die ermittelten Werte für  $p$  und  $f$ , wie wir sie aus den Normierungen 1 (Luftspalt) und 2 (teilgefüllte Poren) erhalten haben.

Alkohol	4 nm (20%)		5.5 nm (22.5%)		7 nm (45%)	
	$p$	$f$	$p$	$f$	$p$	$f$
Undekanol	0.125	1	0.33	1	0.385	1
Nonanol	0.09	0.80	0.23	0.99	0.28	1
Heptanol	0.15	0.97	0.13	0.98	0.16	0.97
Hexanol	0.046	0.7	0.19	0.975	0.20	1
Pentanol	0.11	0.985	0.15	0.99	0.25	1
Butanol					0.1	0.98

Tabelle B.1: Angaben der Porosität  $p$  und des Verhältnisses aus Probendicke zu Gesamtdicke (Probe + Luftspalt)  $f$ , wie sie mit den Gleichungen B.4 und B.6 aus den dielektrischen Spektren ermittelt worden sind. Hier gehen wir von einem Luftspalt zwischen Probe und Elektrode aus. In den Klammern hinter dem jeweiligen Porenradius stehen die aus den Isothermen bestimmten Porositäten.

Alkohol	4 nm (20%)		5.5 nm (22.5%)		7 nm (45%)	
	$p$	$f$	$p$	$f$	$p$	$f$
Undekanol	0.125	1	0.33	1	0.385	1
Nonanol	0.07	0.40	0.21	0.99	0.27	1
Heptanol	0.14	0.92	0.12	0.91	0.15	0.90
Hexanol	0.035	0.27	0.18	0.92	0.20	1
Pentanol	0.09	0.95	0.14	0.98	0.25	1
Butanol					0.1	0.94

Tabelle B.2: Angaben der Porosität  $p$  und des Füllgrades (Verhältnis Höhe der gefüllten Probe durch Probendicke)  $f$ , wie sie mit den Gleichungen B.9 und B.10 aus den dielektrischen Spektren ermittelt worden sind. Hier gehen wir davon aus, dass kein Luftspalt zwischen Probe und Elektrode existiert, dass die Poren aber nur zum Teil gefüllt sind. Die Werte in den Klammern hinter den Porenradien beziehen sich auf die aus den Isothermen ermittelten Porositäten.

Bei Butanol in der 4 nm- und der 5.5 nm-Probe war eine Normierung nicht möglich, da die Relaxationsfrequenzen mit denen der Wandlagen übereinstimmen. Da diese keine Entsprechung im bulk-Zustand besitzen, ist eine genaue Bestimmung von  $p$  und  $f$  nicht möglich, weswegen darauf verzichtet werden soll. Die Tabellen B.1 und B.2 zeigen in

den meisten Fällen eine sehr gute Übereinstimmung. Ausnahmen sind Nonanol (conf. 4 nm) und Hexanol (conf. 4 nm). Da beiden Messungen das gleiche Kalibrierfile zugrunde liegt, gehen wir deswegen eher von einem Messfehler aus. Die beiden Tabellen zeigen auch einen deutlichen Anstieg der Porosität von der 4 nm-Probe zur 7 nm-Probe. Die Tatsache, dass in den meisten Fällen die hier angegebenen Porositäten deutlich unter denen in Abbildung 4.19 liegen (10-20% absolut), kann mehrere Gründe haben:

- wir benutzen hier eine sehr vereinfachte Betrachtungsweise. Die Trennung in Typ 1 und Typ 2 ist in den meisten Fällen nicht ohne weiteres durchführbar. Es ist eher wahrscheinlich, dass eine teilgefüllte Probe mit zusätzlichem Luftspalt vorliegt.
- die Porositäten, wie wir sie aus den Isothermen bestimmt haben, ergeben sich aufgrund einer einzigen Messung. Die statistische Verteilung dieser Werte muss erst noch genauer untersucht werden.
- die Probendicke einer einzelnen Probe schwankt mitunter bis zu 10% oder mehr. Dies erschwert einerseits die genaue Bestimmung der Porosität mittels Isothermen, andererseits ist ihre Bestimmung durch die hier angegebenen Modelle (Typ 1 und Typ 2) zu ungenau, um eine fehlerfreie Aussage treffen zu können.

Zudem muss man berücksichtigen, dass in den meisten Fällen, in denen eine Normierung notwendig ist, nicht einer der oben betrachteten Fälle alleine vorliegt, sondern in der Regel eine gewellte Oberfläche auftritt, was zu einem gewissen Luftspalt, zusammen mit nicht komplett gefüllten Poren, führt. Wie bereits erwähnt, haben wir in diesem Falle drei Unbekannte (nämlich die drei Dicken  $d_F$ ,  $d_L$  und  $d_{LS}$ ), aber nur zwei Gleichungen für die Lösung. Daher ist keine eindeutige Lösung möglich. Unter den gegebenen Voraussetzungen liegen die Ergebnisse für  $p$  und  $f$  aus den Tabellen B.1 und B.2 in der richtigen Größenordnung. Aufgrund der Ungenauigkeiten, die bei diesen beiden Arten der Normierung auftreten, werden die gezeigten Auswertungen im Kapitel 6.2 und in Anhang F vereinfacht mit den Gleichungen 6.6 und 6.7 normiert. Das dies zum gleichen Ergebnis führt, zeigen die Abbildungen B.6 und B.7.

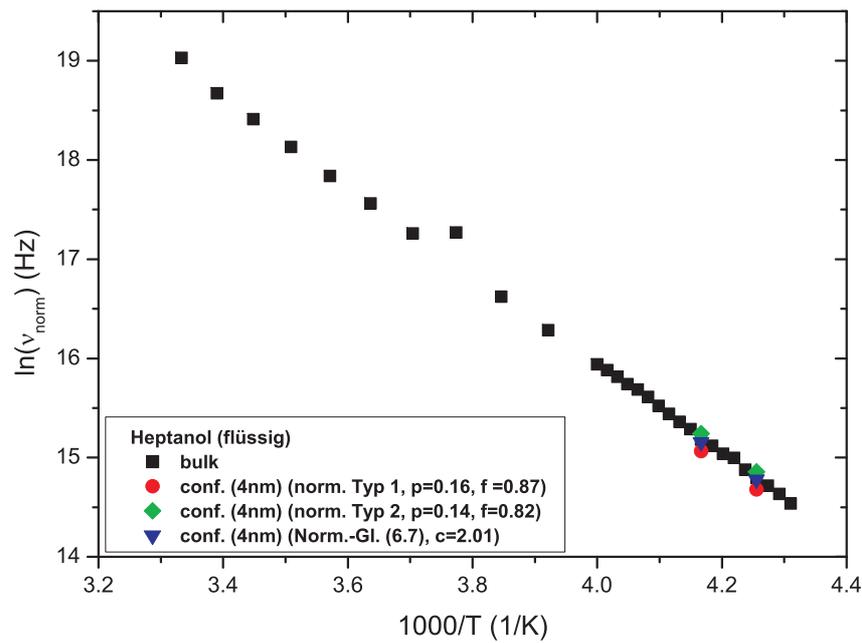


Abbildung B.6: Normierten Relaxationsfrequenzen  $\nu$  der confinement-Messung auf den bulk-Zustand. Alle drei Normierungsarten zeigen eine gute Übereinstimmung.

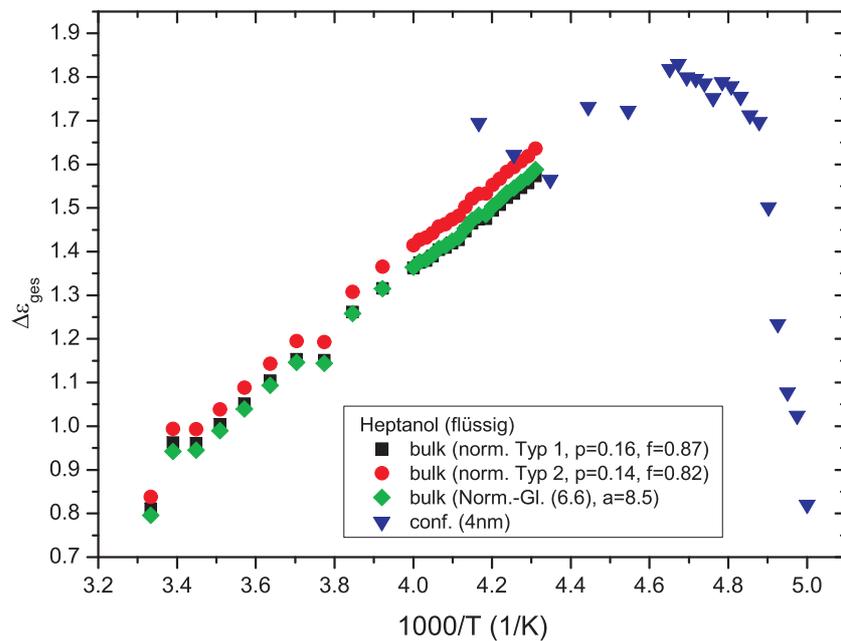


Abbildung B.7: Theoretische Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon_{norm}$  von bei Anwendung des Typs 1 und 2, wie man sie mit den bulk-Werten für ein poröses System errechnen würde, sowie bei Anwendung der vereinfachten Gleichung 6.6. Alle drei Normierungen zeigen eine gute Übereinstimmung.



# Anhang C

## Dielektrische Spektren der bulk-Alkohole

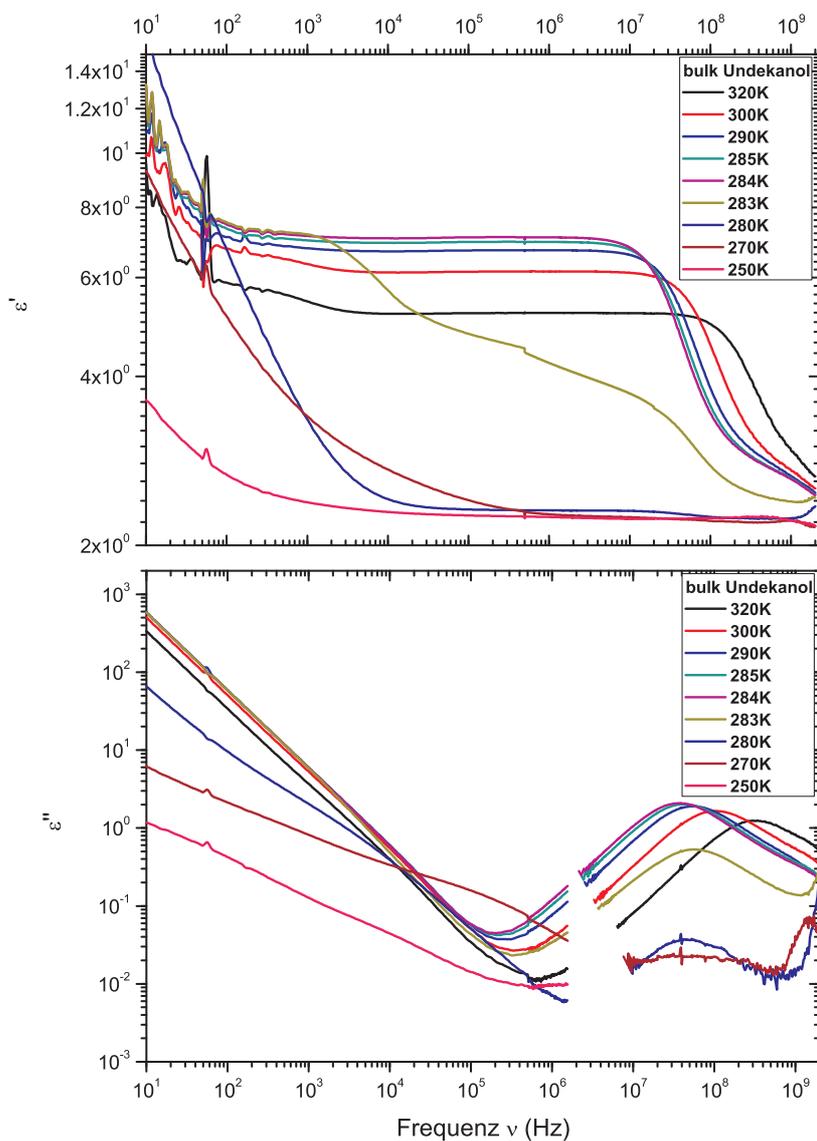


Abbildung C.1: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Undecanol im flüssigen ( $T \geq 284$  K) und kristallinen Zustand.

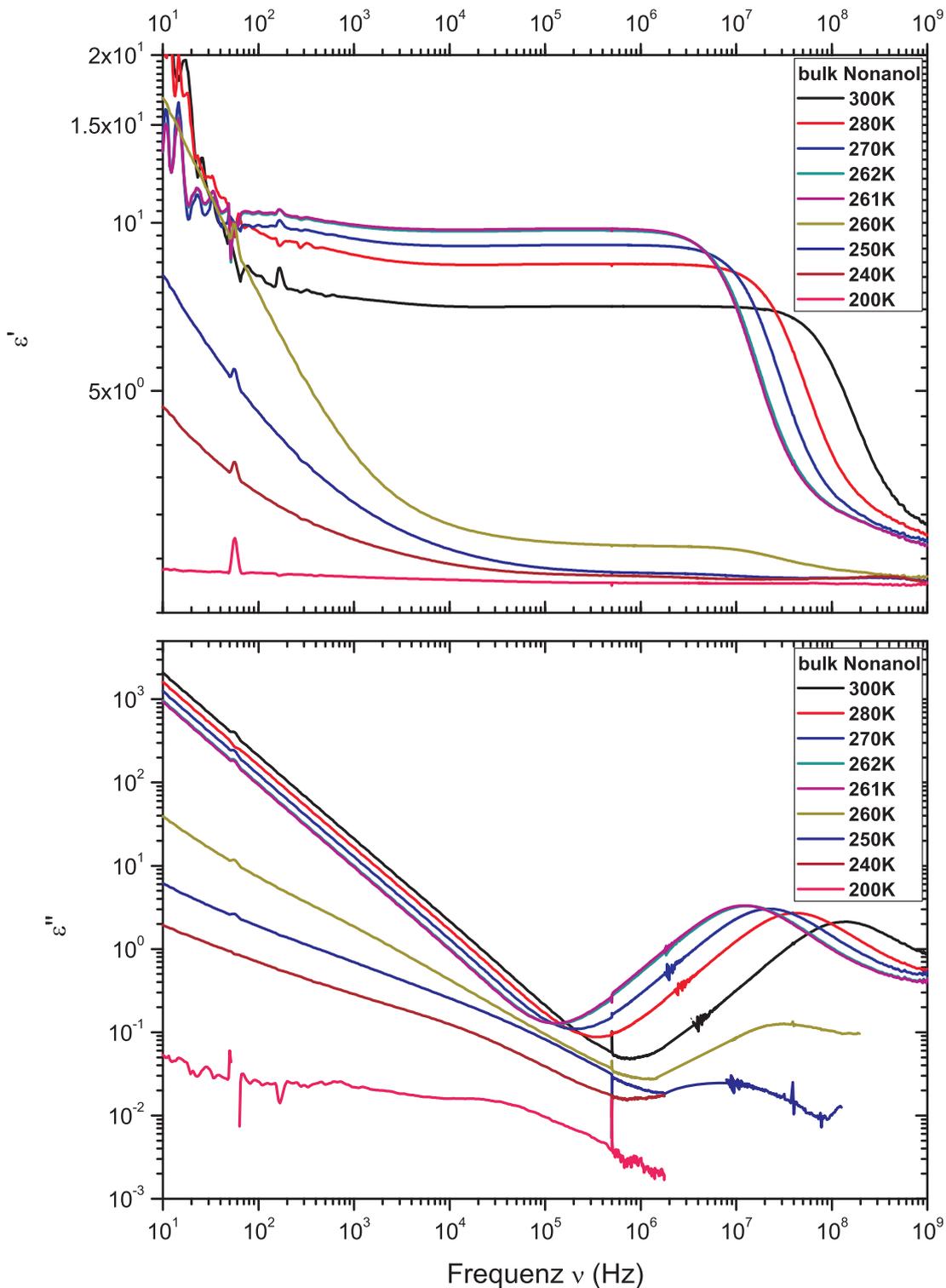


Abbildung C.2: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Nonanol im flüssigen ( $T \geq 261$  K) und kristallinen Zustand.

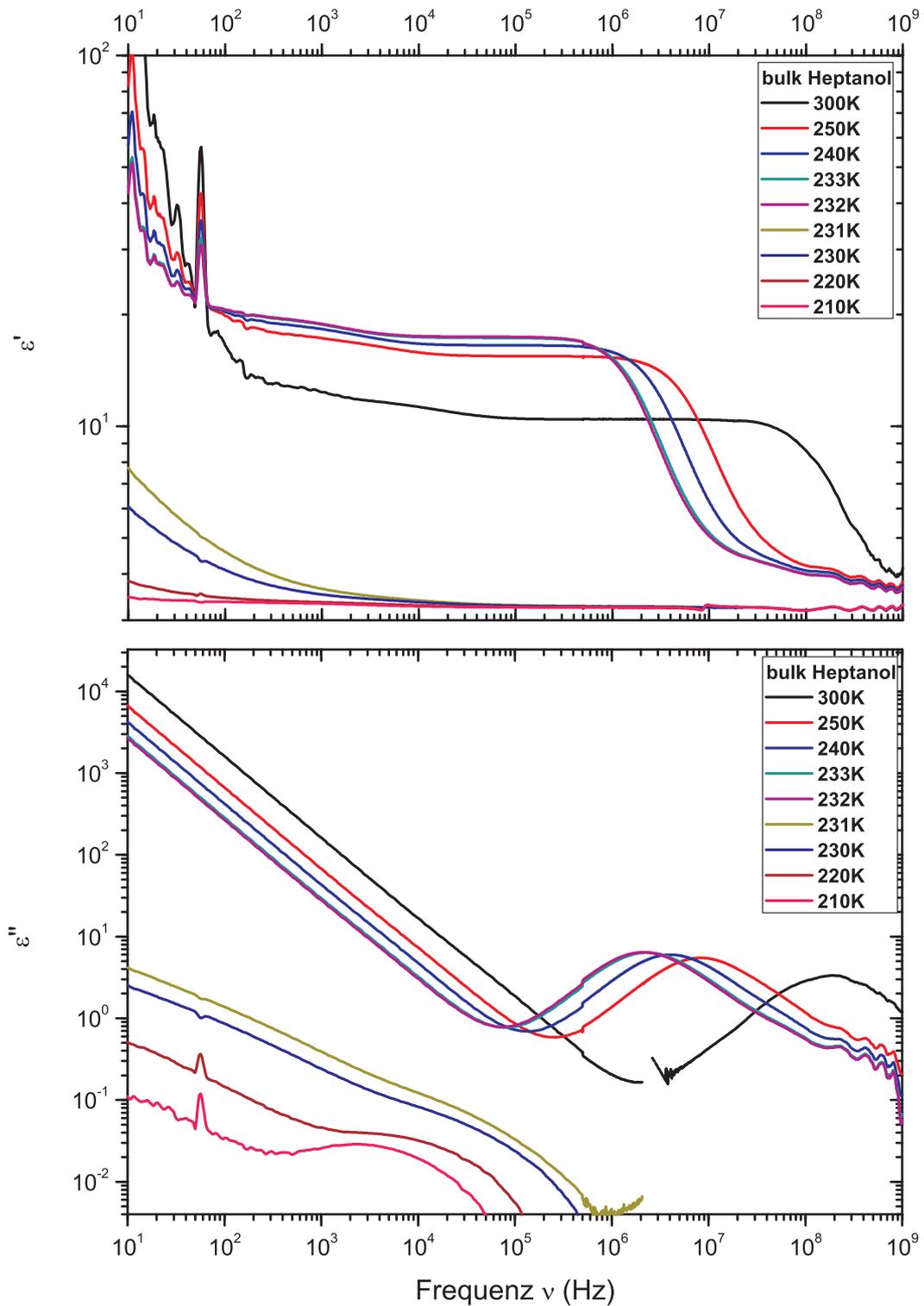


Abbildung C.3: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Heptanol im flüssigen ( $T \geq 232$  K) und kristallinen Zustand. Im kristallinen Zustand bleibt noch eine Relaxation übrig. Die Frequenz dieser Relaxation passt zu der Frequenz der Wandlagen im confinement, so dass wir hier von einem gewissen, wenn auch sehr geringen amorphen Anteil ausgehen können.

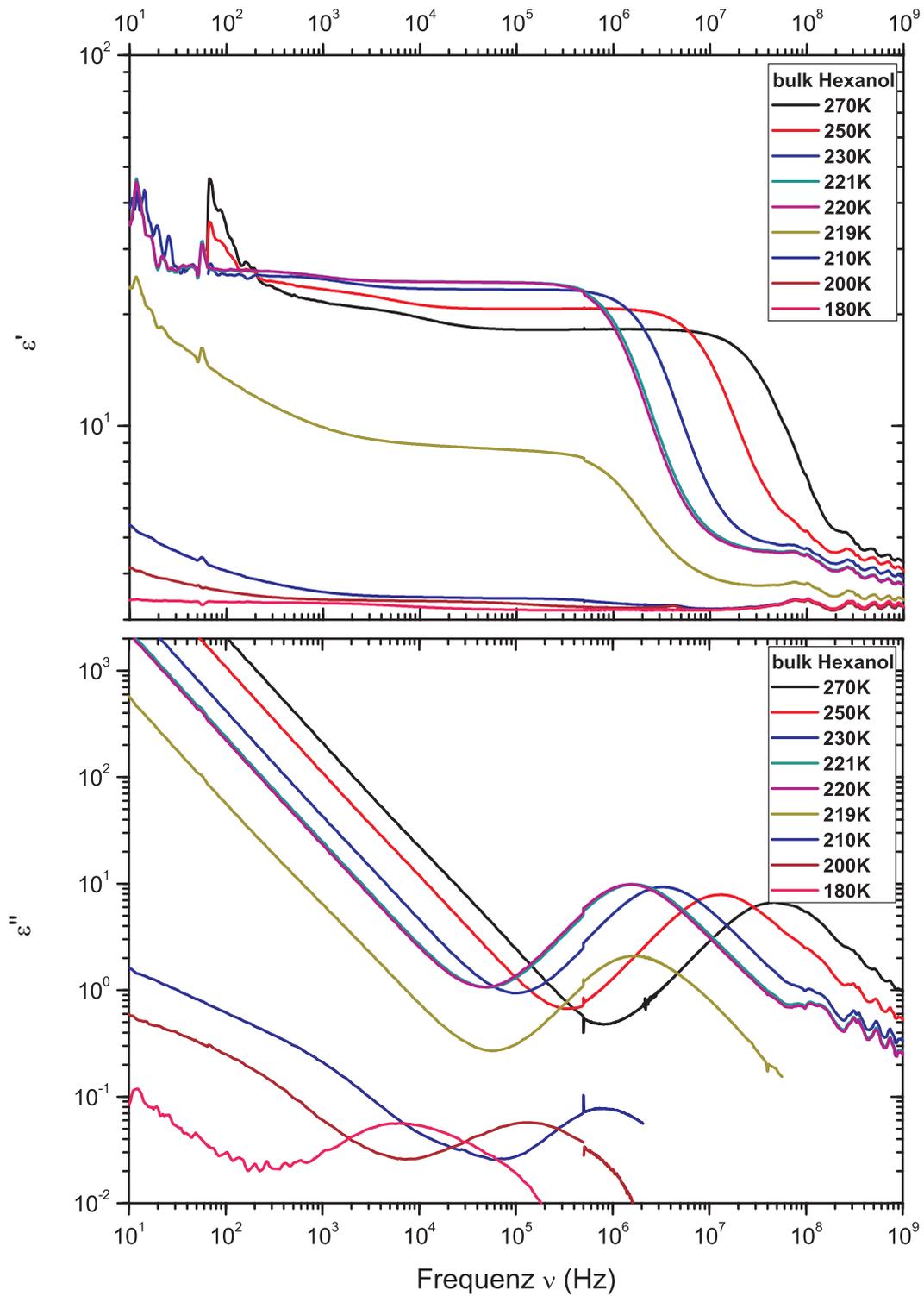


Abbildung C.4: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Hexanol im flüssigen ( $T \geq 220$  K) und kristallinen Zustand. Auch hier findet man mehrere Grad unterhalb des Gefrierpunktes noch eine Relaxation. Diese weist auf ein verzögertes Einfrieren hin.

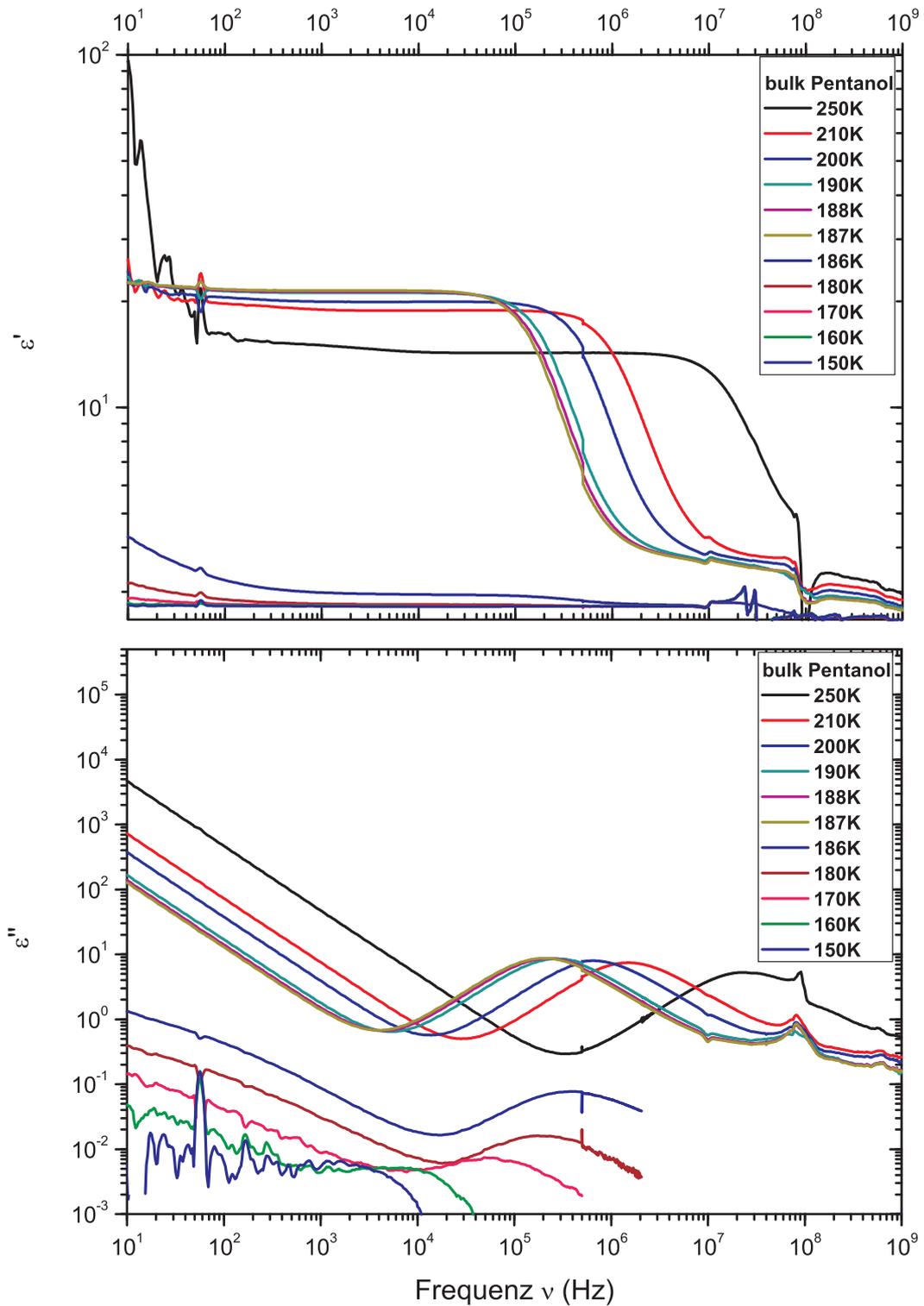


Abbildung C.5: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Pentanol im flüssigen ( $T \geq 187$  K) und kristallinen Zustand. Auch hier findet ein verzögertes Einfrieren statt.

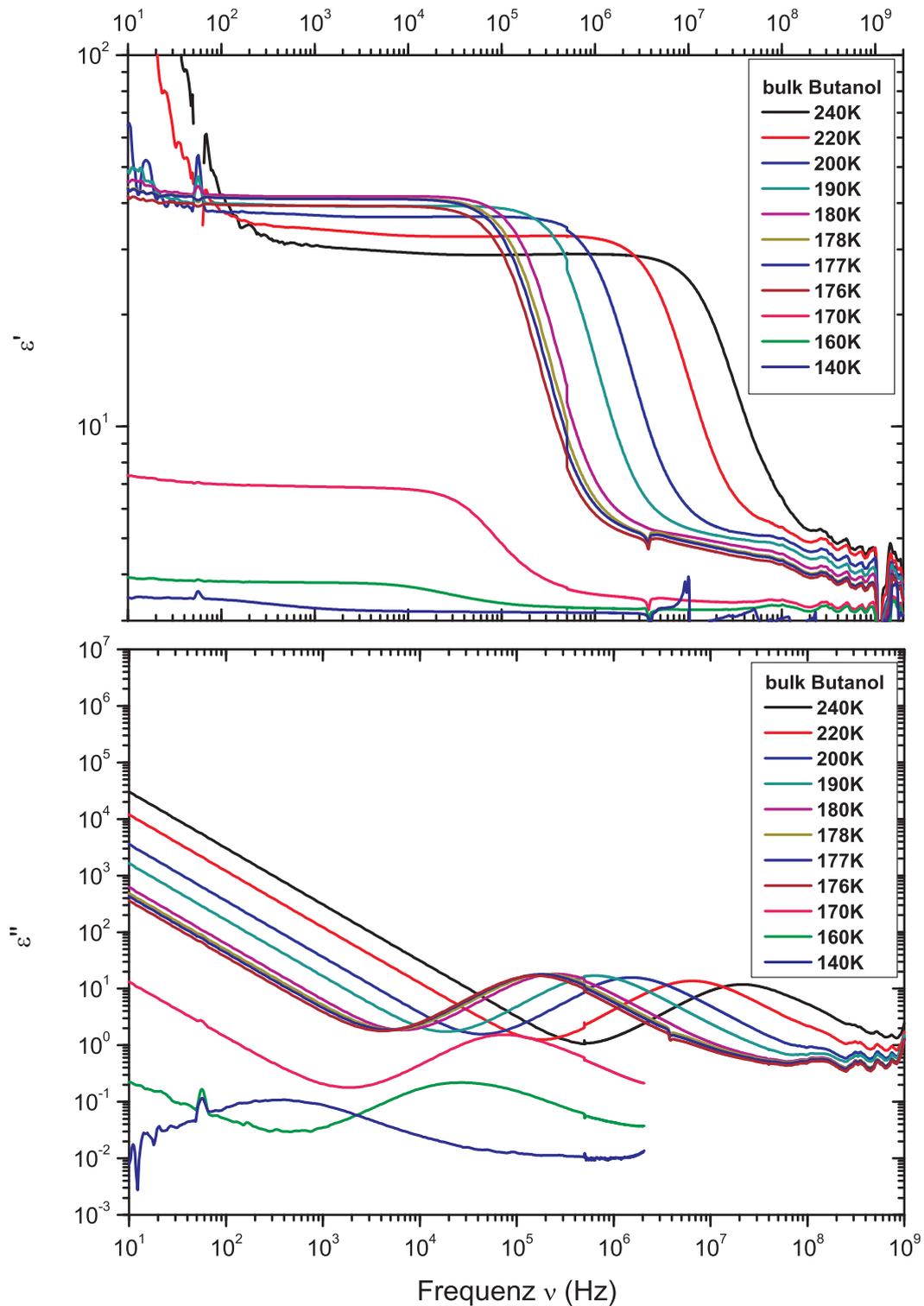


Abbildung C.6: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Butanol im flüssigen ( $T \geq 187\text{ K}$ ) und kristallinen Zustand. Genau wie bei Heptanol bis Pentanol friert Butanol nicht schlagartig komplett ein (wie zum Beispiel Undekanol und Nonanol), sondern ein kleiner Teil bleibt auch unterhalb des Gefrierpunktes flüssig und friert erst einige Grad unterhalb des eigentlichen Gefrierpunktes ein.



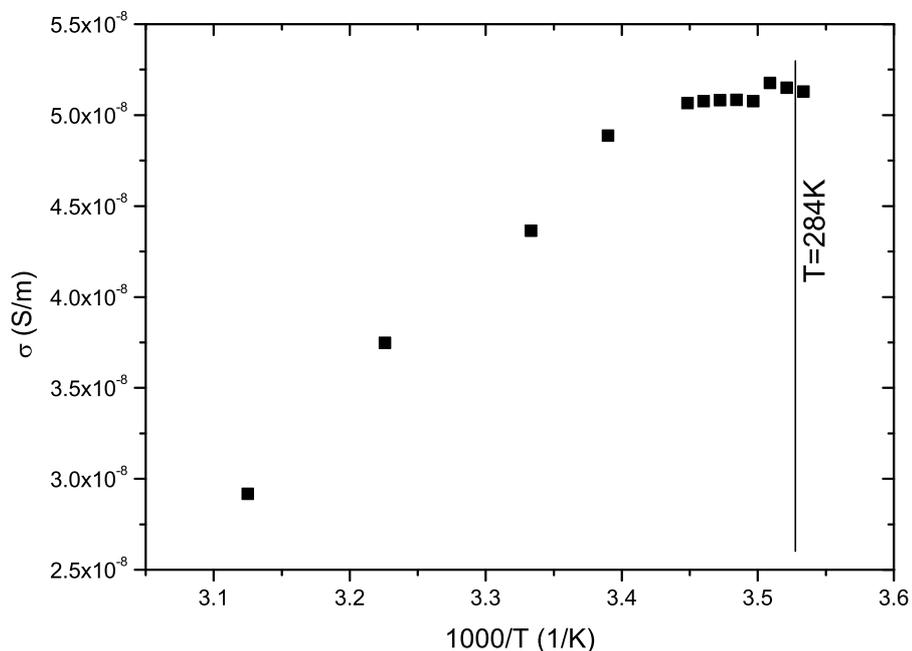


Abbildung D.2: Gleichstromleitfähigkeit von bulk-Undekanol im flüssigen Zustand. Unterhalb des Gefrierpunktes (284 K) verschwindet diese.

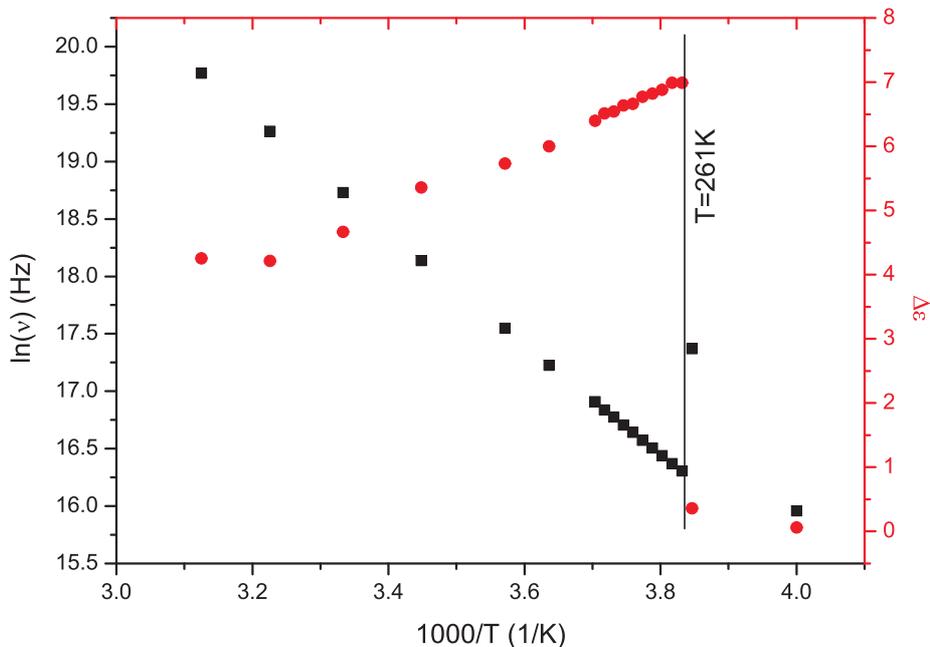


Abbildung D.3: Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Nonanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Das Verhalten oberhalb und unterhalb des Gefrierpunktes bei 261 K ist hier genau das gleiche wie bei bulk-Undekanol.

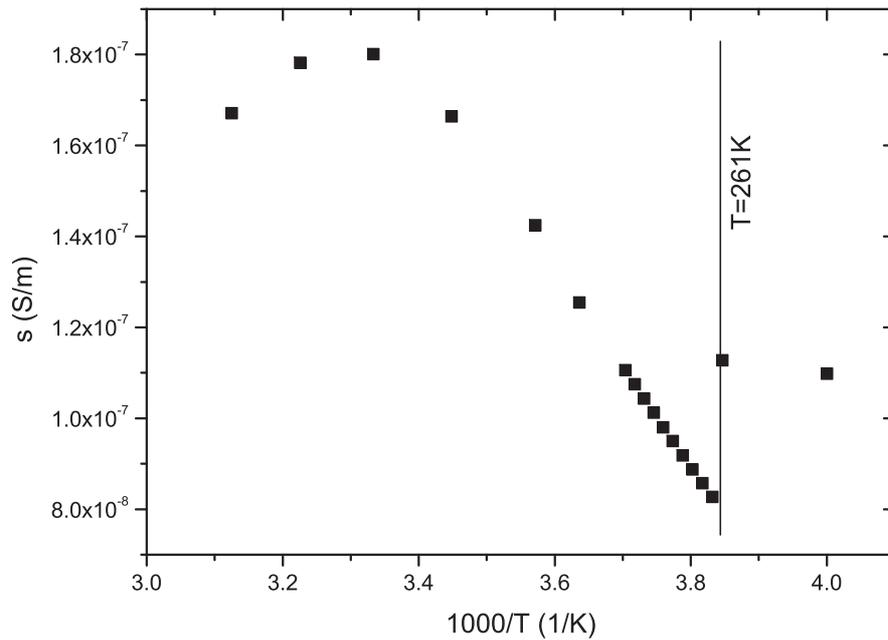


Abbildung D.4: Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Nonanol in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hier ist die Leitfähigkeit nur noch wenige Grad unterhalb des Gefrierpunktes (261 K) zu bestimmen.

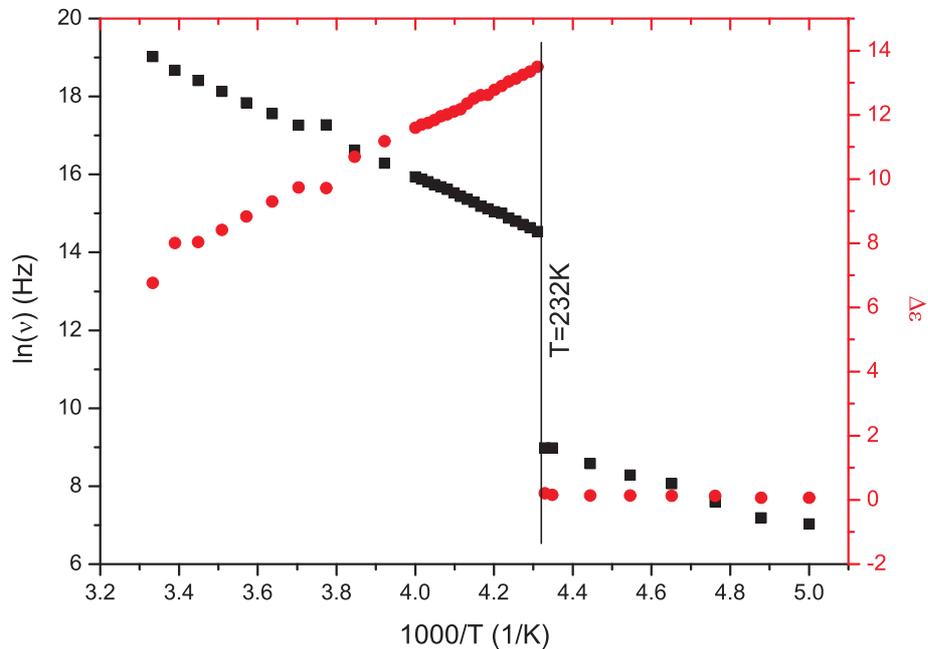


Abbildung D.5: Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Heptanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Im flüssigen Zustand ( $T \geq 232$  K) finden wir eine lineare Abhängigkeit sowohl von  $\ln(\nu)$  als auch von  $\Delta\epsilon$  von der inversen Temperatur, was ein Indiz für einen Kristallbildner ist. In diesem kristallinen Zustand finden wir dann aber eine schwache Relaxation, deren Frequenz gut mit der der Wandlagen im confinement übereinstimmt. Hier können wir also annehmen, dass bulk-Heptanol in dieser Messung einige wenige amorphe Bereiche ausbildet.

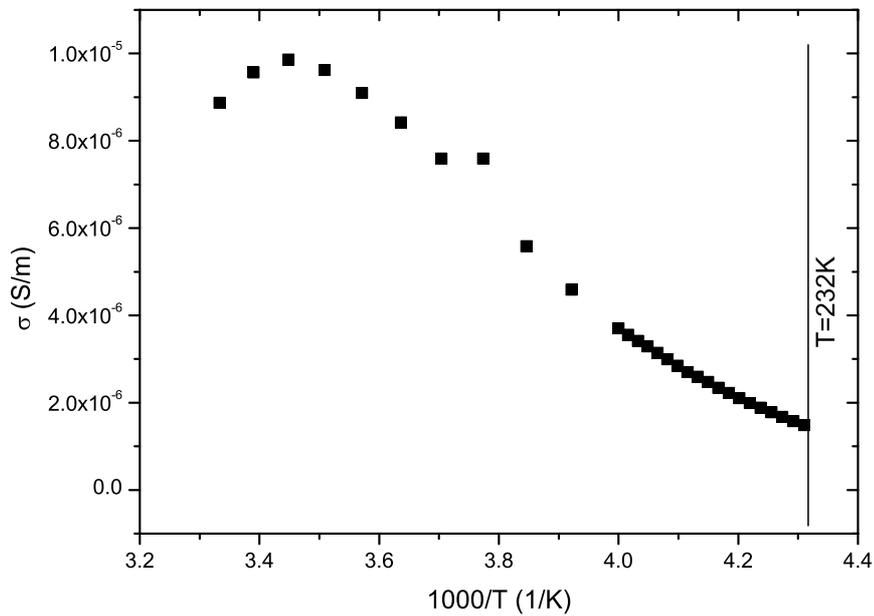


Abbildung D.6: Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Heptanol. Unterhalb des Gefrierpunktes (232 K) kann diese nicht mehr bestimmt werden.

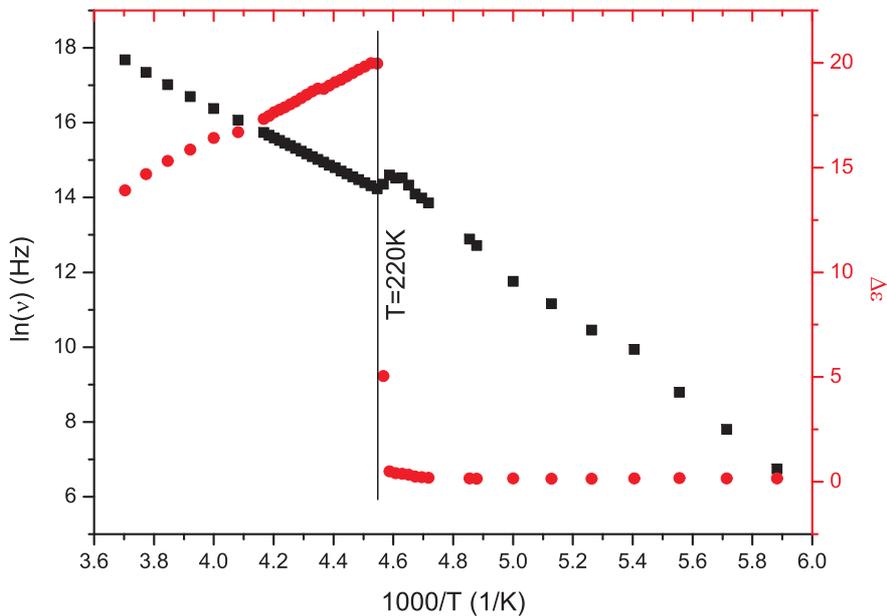


Abbildung D.7: Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Hexanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Am Gefrierpunkt (220 K) springt die Frequenz zu leicht größeren Werten. Dies kann damit zusammenhängen, dass sich ein kleiner Luftspalt zwischen dem Alkohol und der Elektrode bildet. Dass die Frequenz weiterhin bestimmbar ist, hängt damit zusammen, dass Hexanol, genau wie Pentanol und Butanol nicht schlagartig einfrieren, wie das zum Beispiel bei Undekanol und Nonanol der Fall ist, sondern sich dieser Prozess über einen weiten Temperaturbereich hinzieht.

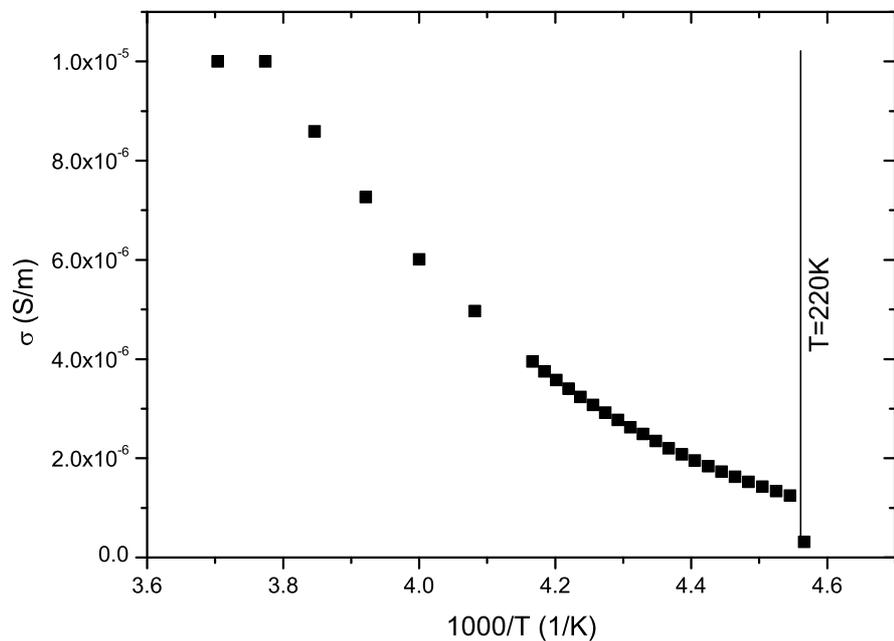


Abbildung D.8: Gleichstromleitfähigkeit von bulk-Hexanol. Unterhalb des Gefrierpunktes (220 K) ist diese nicht mehr zu bestimmen, auch wenn Teile des Alkohols noch in flüssiger Form vorliegen.

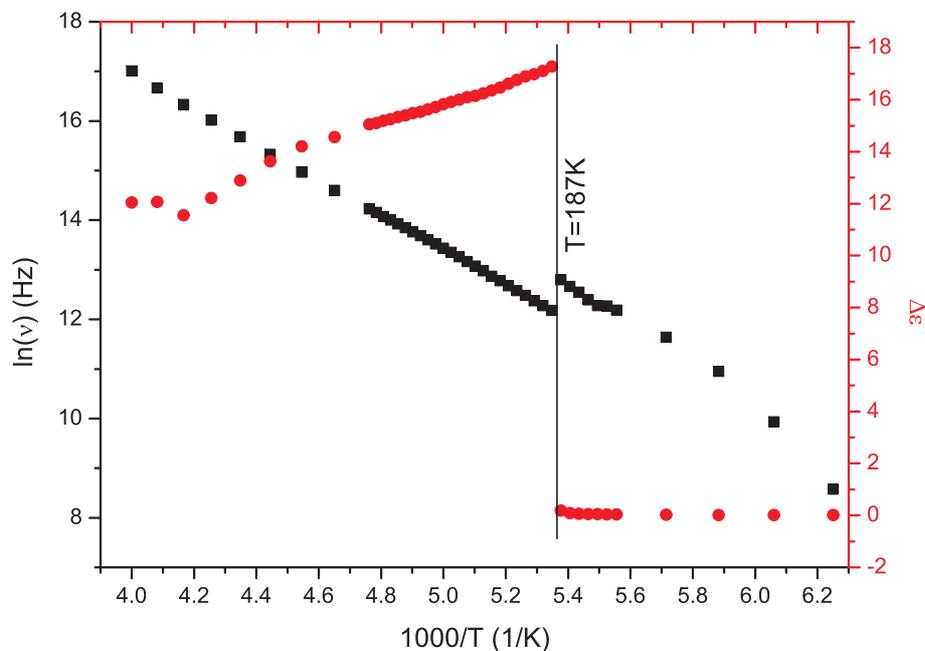


Abbildung D.9: Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Pentanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Ähnlich wie Hexanol liegen unterhalb des Gefrierpunktes (187 K) Teile des Materials noch in flüssiger Form vor und gefrieren erst nach und nach.

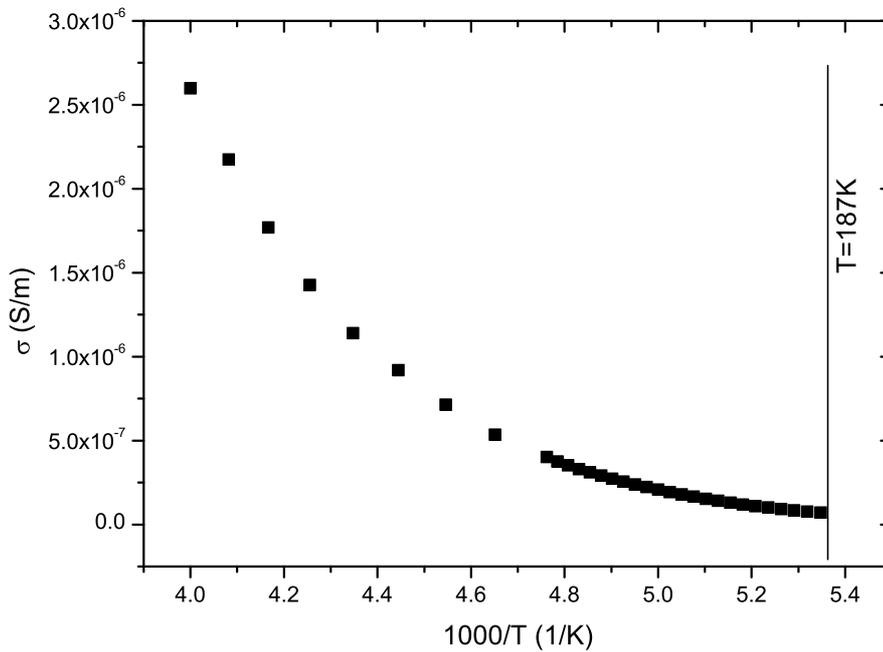


Abbildung D.10: Gleichstromleitfähigkeit von bulk-Pentanol. Unterhalb des Gefrierpunktes (187 K) ist diese nicht mehr zu bestimmen, auch wenn Teile des Alkohols noch in flüssiger Form vorliegen.

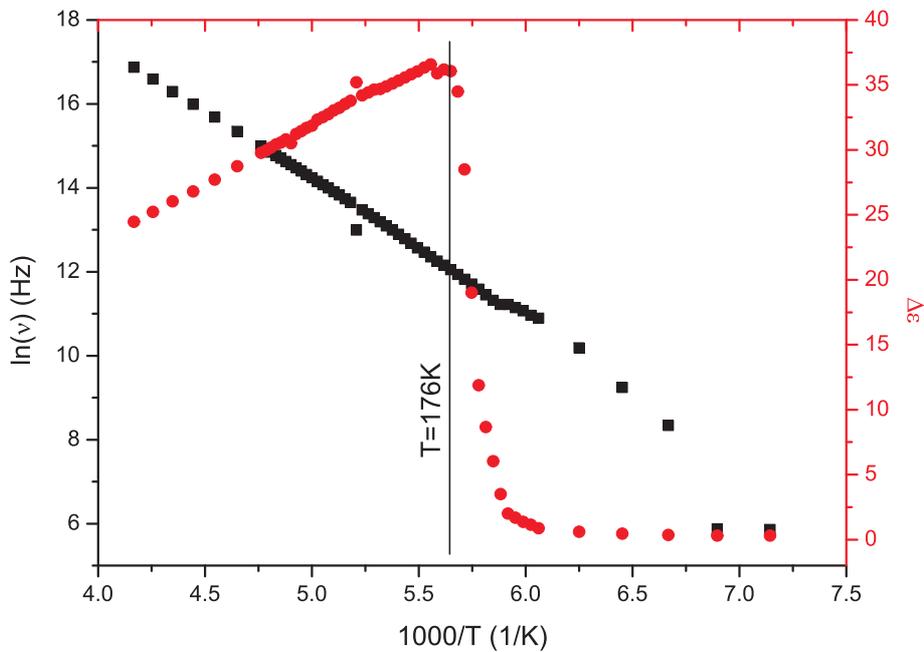


Abbildung D.11: Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Butanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Auch hier friert ein Großteil des Alkohols bei 176 K ein. Ein geringer Anteil bleibt allerdings flüssig und friert erst langsam ein.

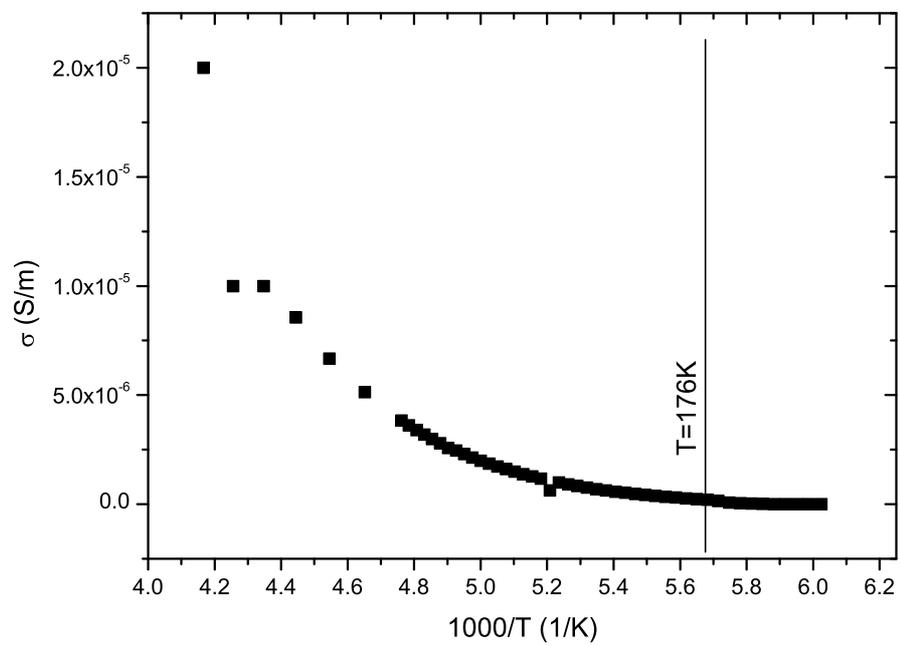


Abbildung D.12: Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Butanol. Unterhalb des Gefrierpunktes kann diese zwar noch bestimmt werden, ihr Wert liegt aber schon sehr nahe bei null.



---

## Anhang E

# Dielektrische Spektren der Alkohole in porösem Silizium

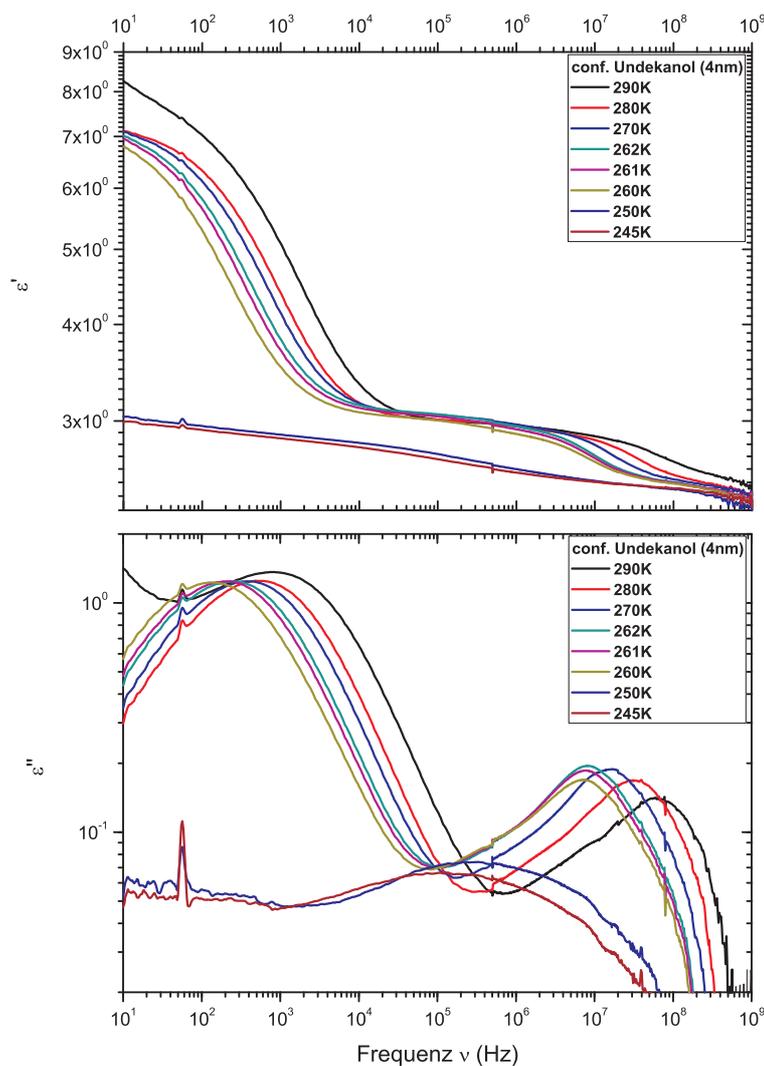


Abbildung E.1: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Undekanol in einer 4 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 261$  K) und kristallinen Zustand. Hier ist im kristallinen Zustand noch eine Relaxation zu erkennen, die wir den Wandlagen zuschreiben.

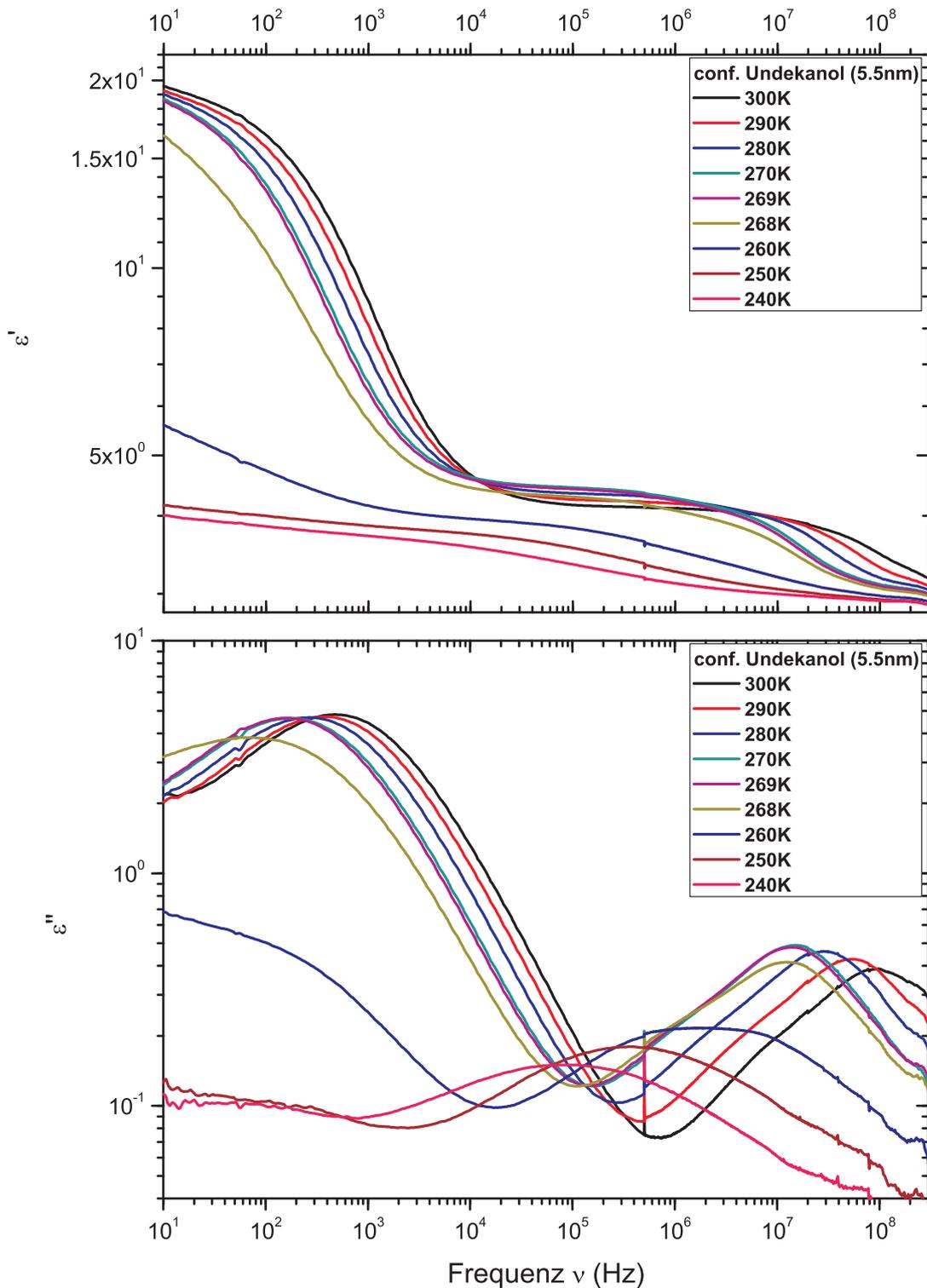


Abbildung E.2: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Undekanol in einer 5.5 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 269$  K) und kristallinen Zustand. Auch hier sind die Wandlagen im kristallinen Zustand zu erkennen.

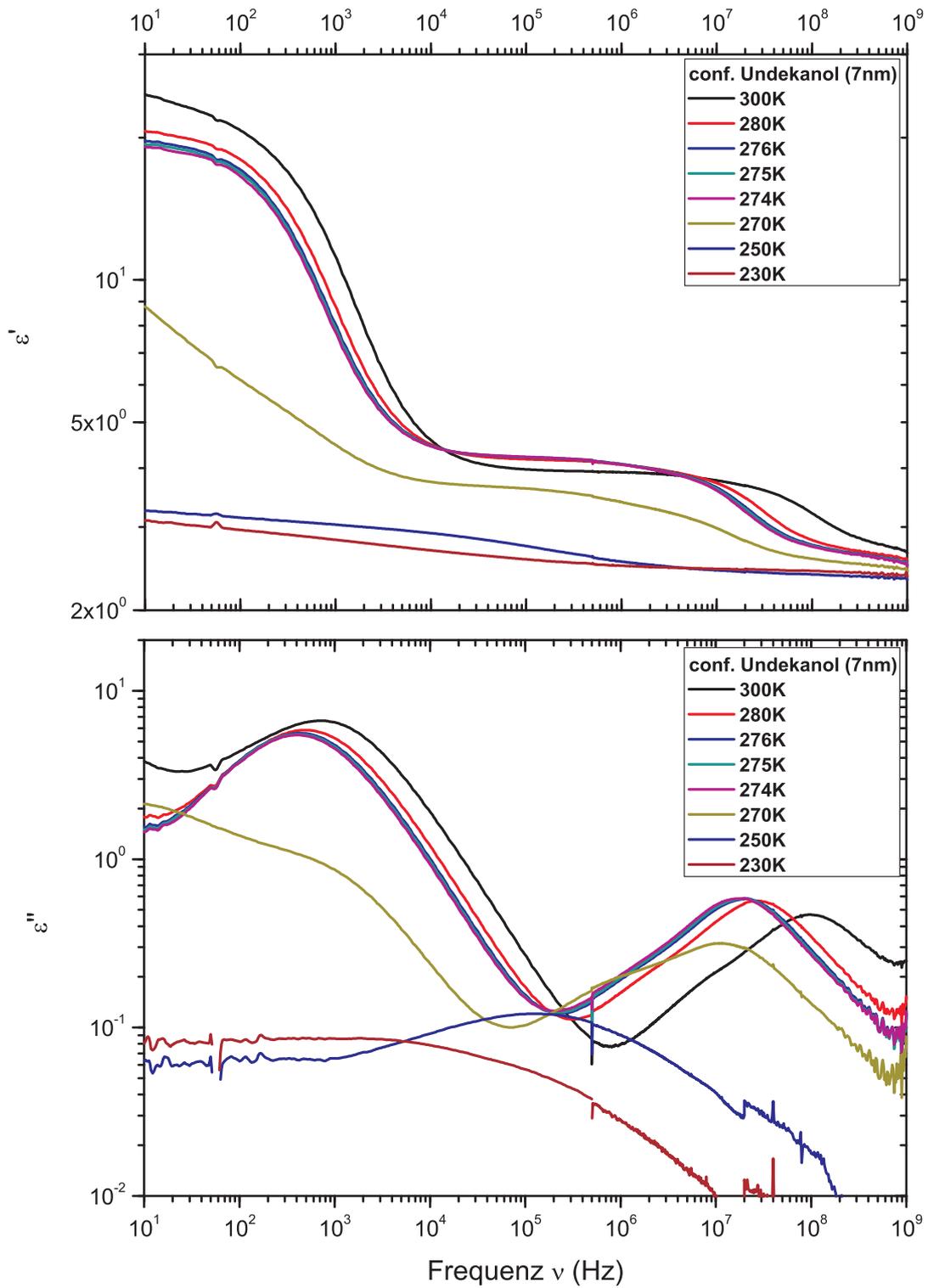


Abbildung E.3: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Undekanol in einer 7 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 275$  K) und kristallinen Zustand. Im kristallinen Zustand finden wir die Wandlagen.

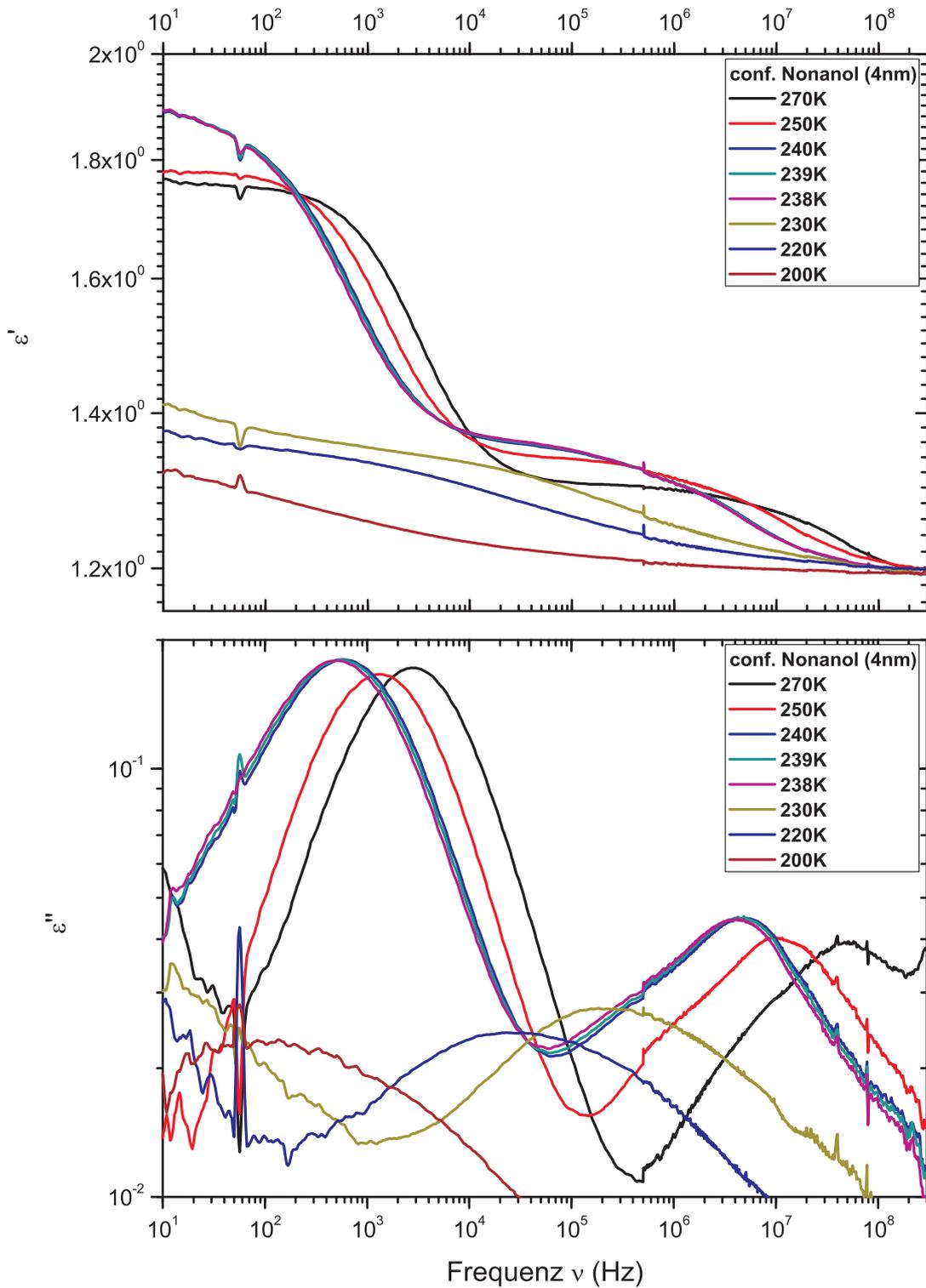


Abbildung E.4: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Nonanol in einer 4 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 239$  K) und kristallinen Zustand. Genau wie bei Undekanol finden wir hier im kristallinen Zustand die Relaxation der Wandlagen.

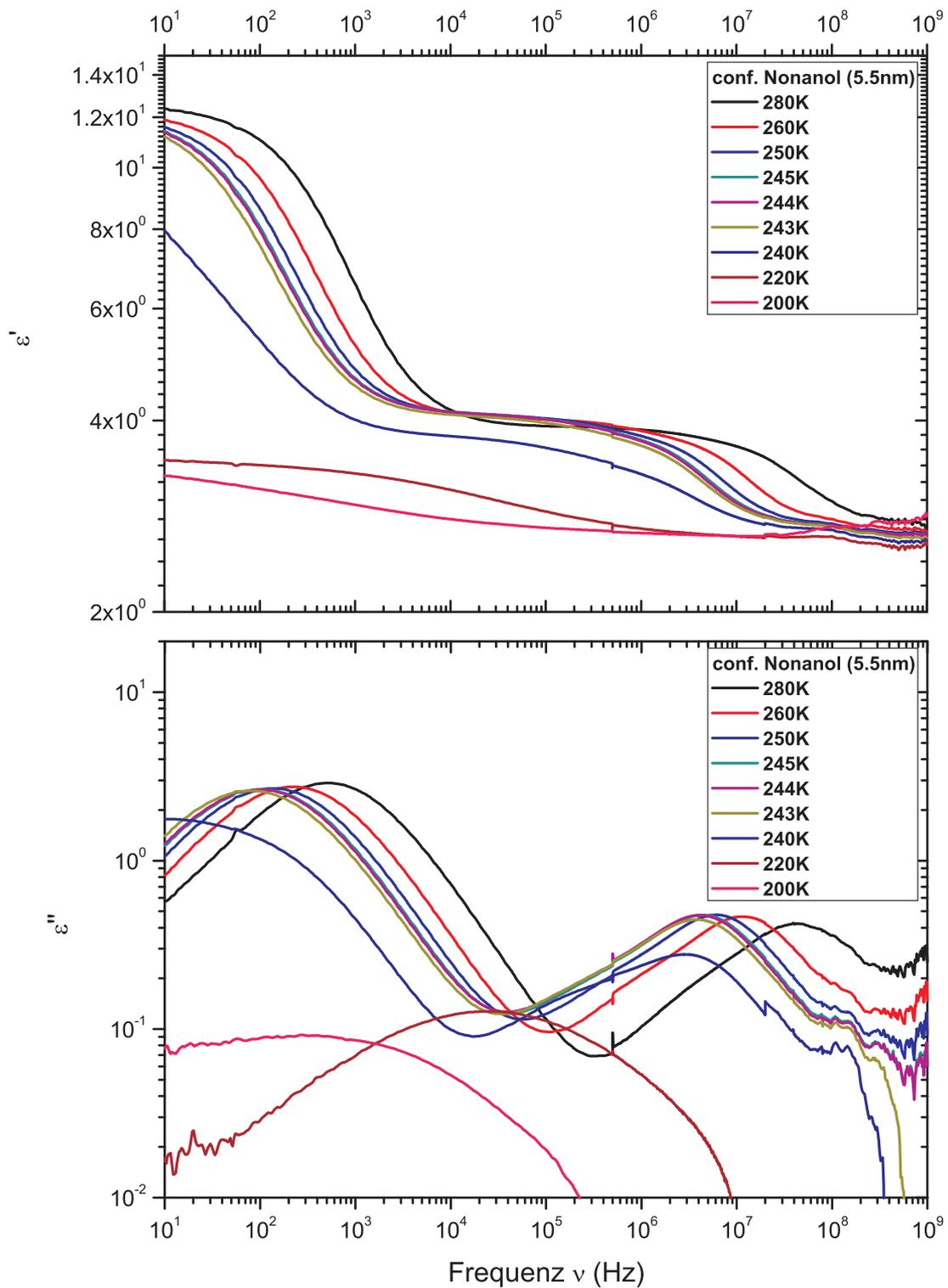


Abbildung E.5: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Nonanol in einer 5.5 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 244$  K) und kristallinen Zustand. Auch hier finden wir wieder die Relaxation der Wandlagen.

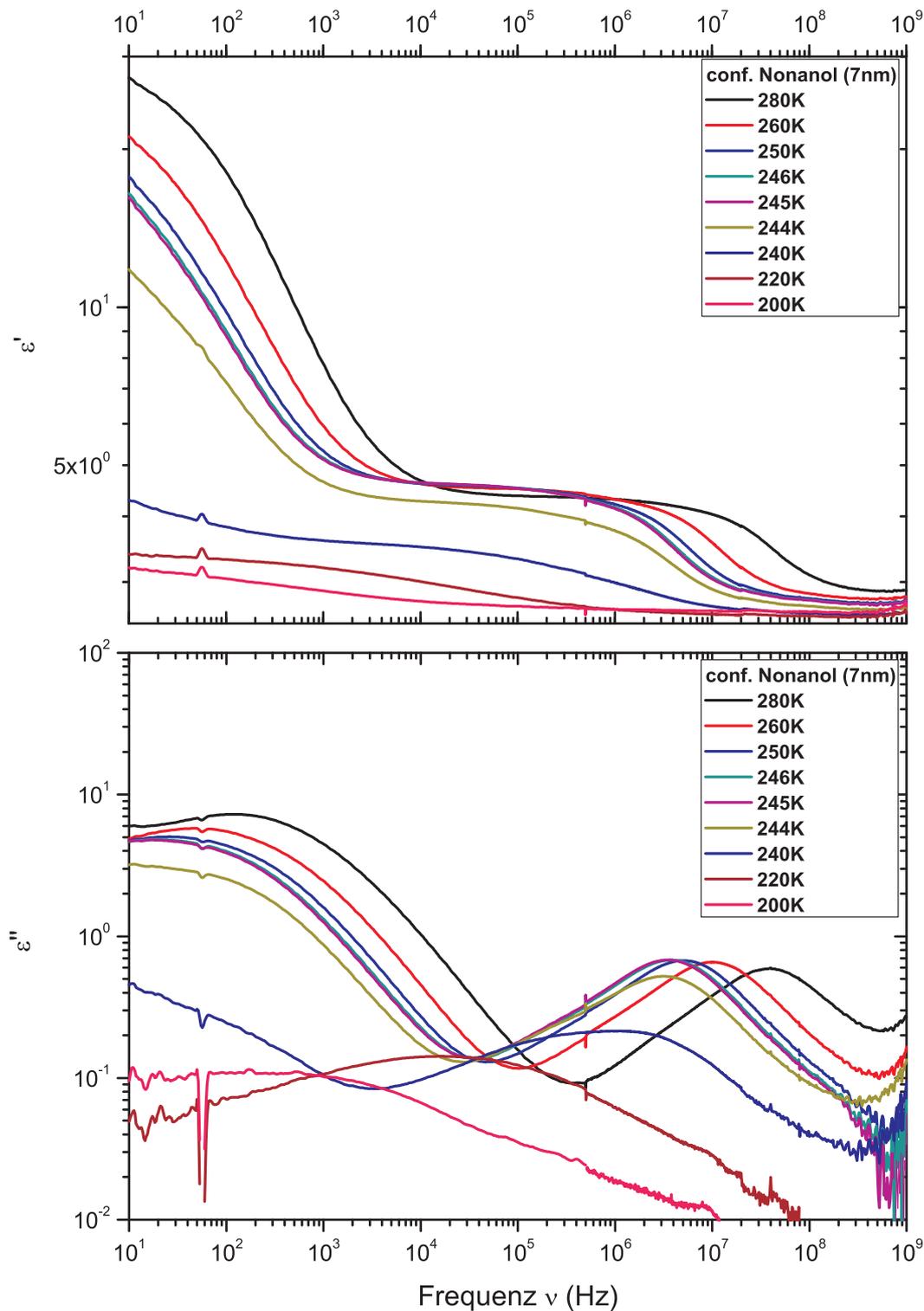


Abbildung E.6: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Nonanol in einer 7 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 245$  K) und kristallinen Zustand. Unterhalb des Gefrierpunktes bleibt die Relaxation der Wandlagen übrig.

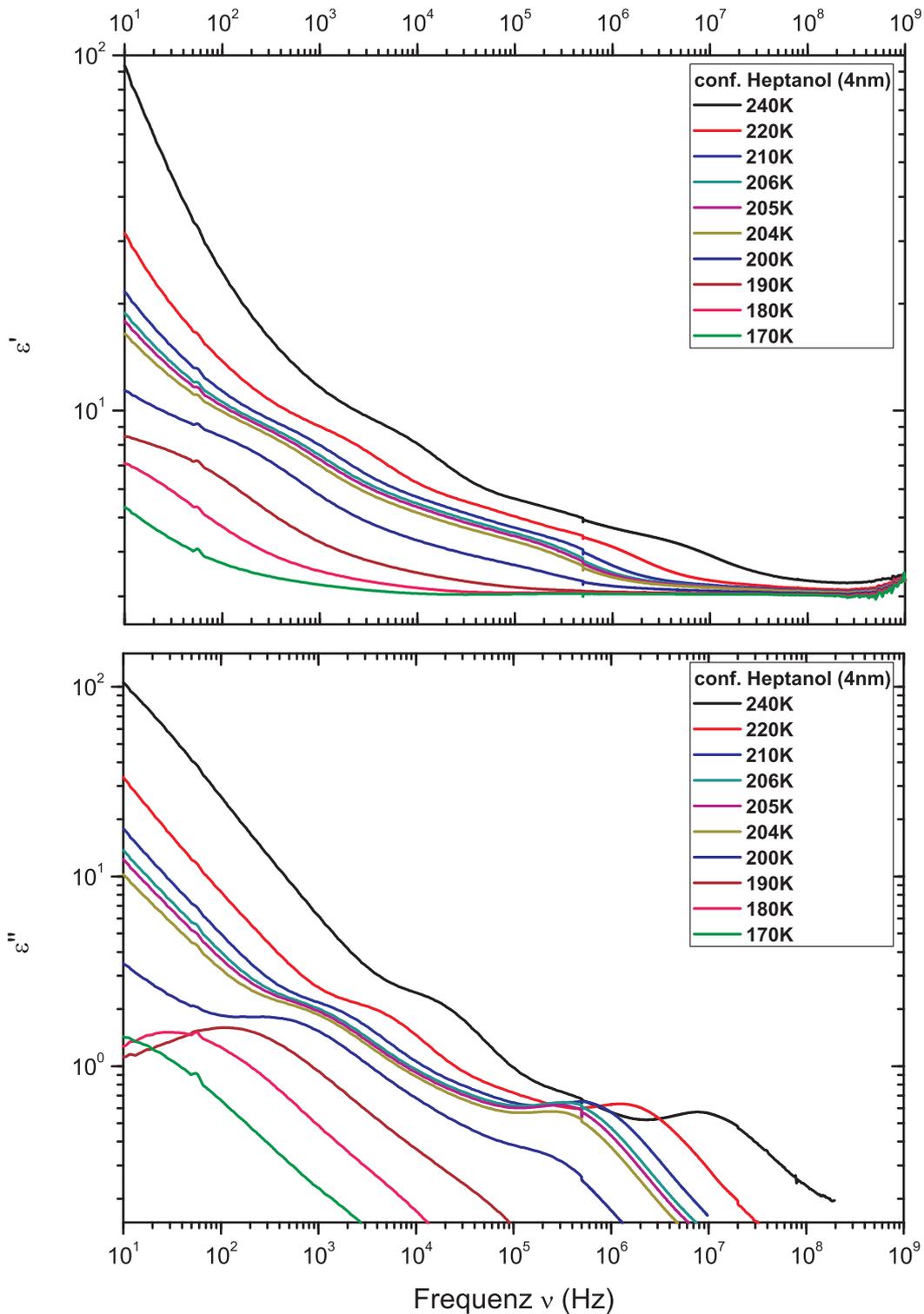


Abbildung E.7: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Heptanol in einer 4 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 205$  K) und kristallinen Zustand. Hier ist im kristallinen Zustand die Relaxation der Wandlagen nicht zu erkennen, da das Spektrum von einem störenden Beitrag ( $10^1$ - $10^5$ ) überlagert wird. Dies ist keine Relaxation, die einem Alkohol zugeordnet werden kann. Daher gehen wir von einer Verschmutzung aus.

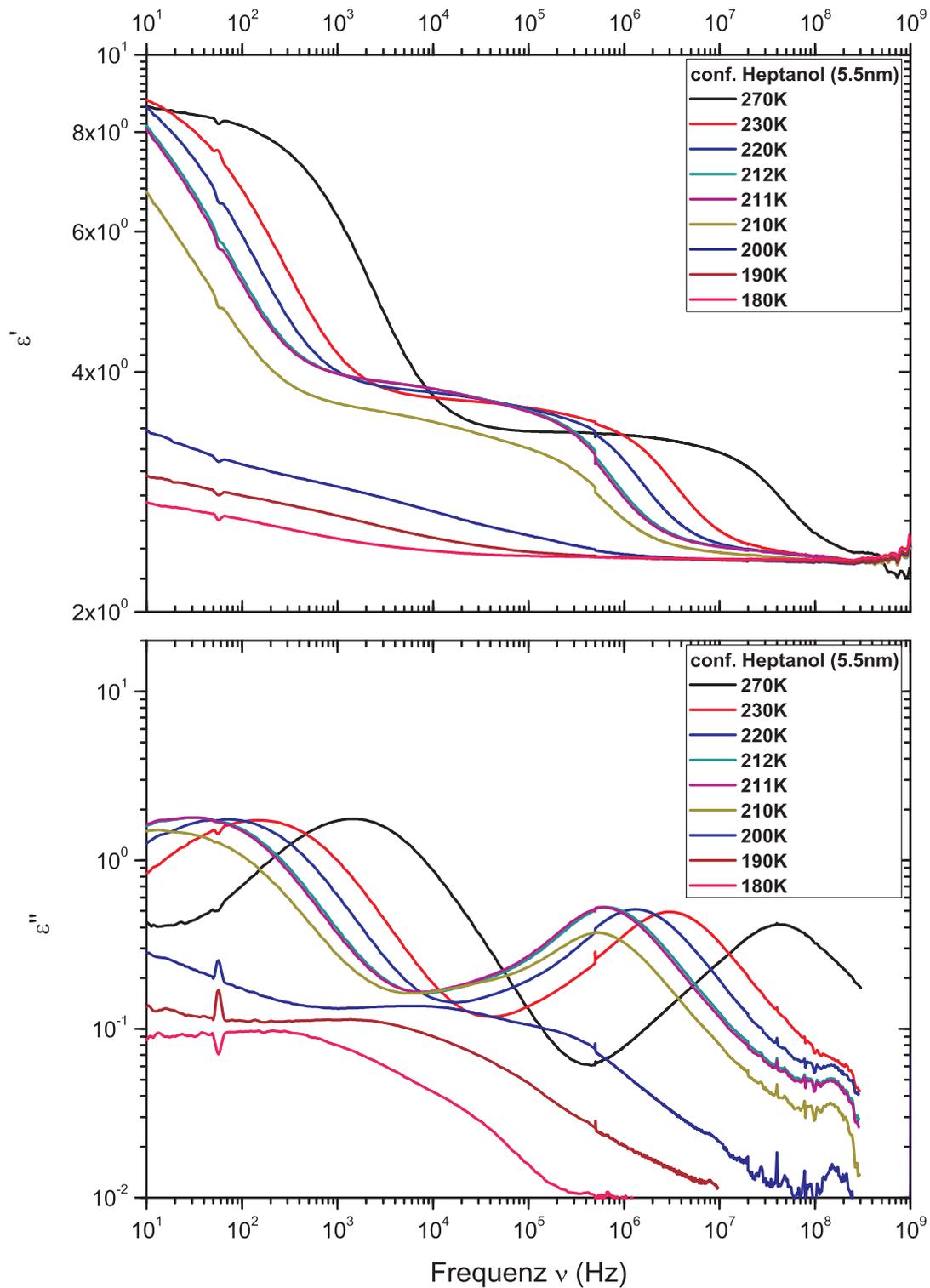


Abbildung E.8: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Heptanol in einer 5.5 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 211$  K) und kristallinen Zustand. Hier ist im festen Zustand die Relaxation der Wandlagen wieder zu erkennen.

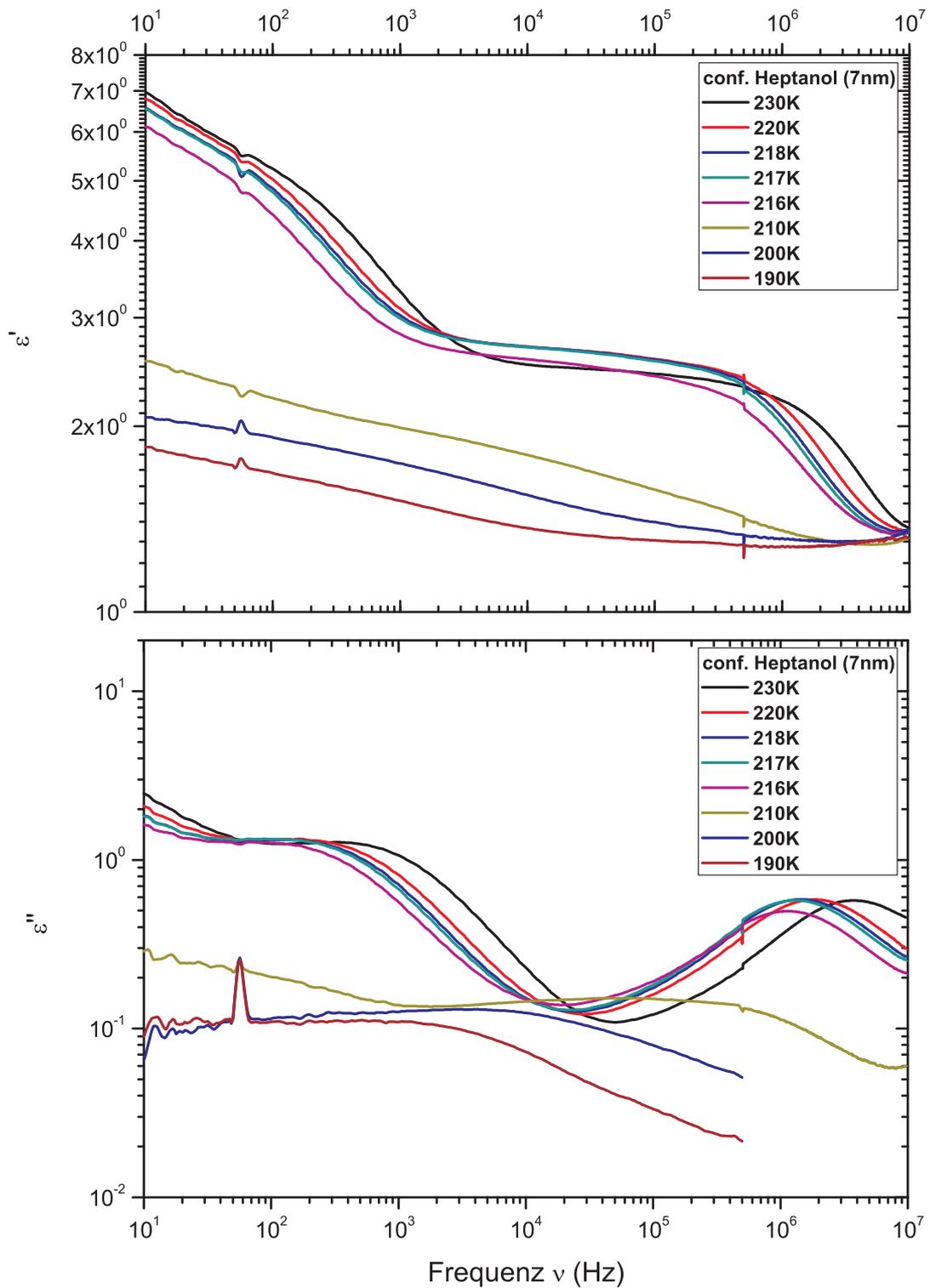


Abbildung E.9: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Heptanol in einer 7 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 217$  K) und kristallinen Zustand. Auch hier findet man wieder den breiten Peak der Relaxation der Wandlagen.

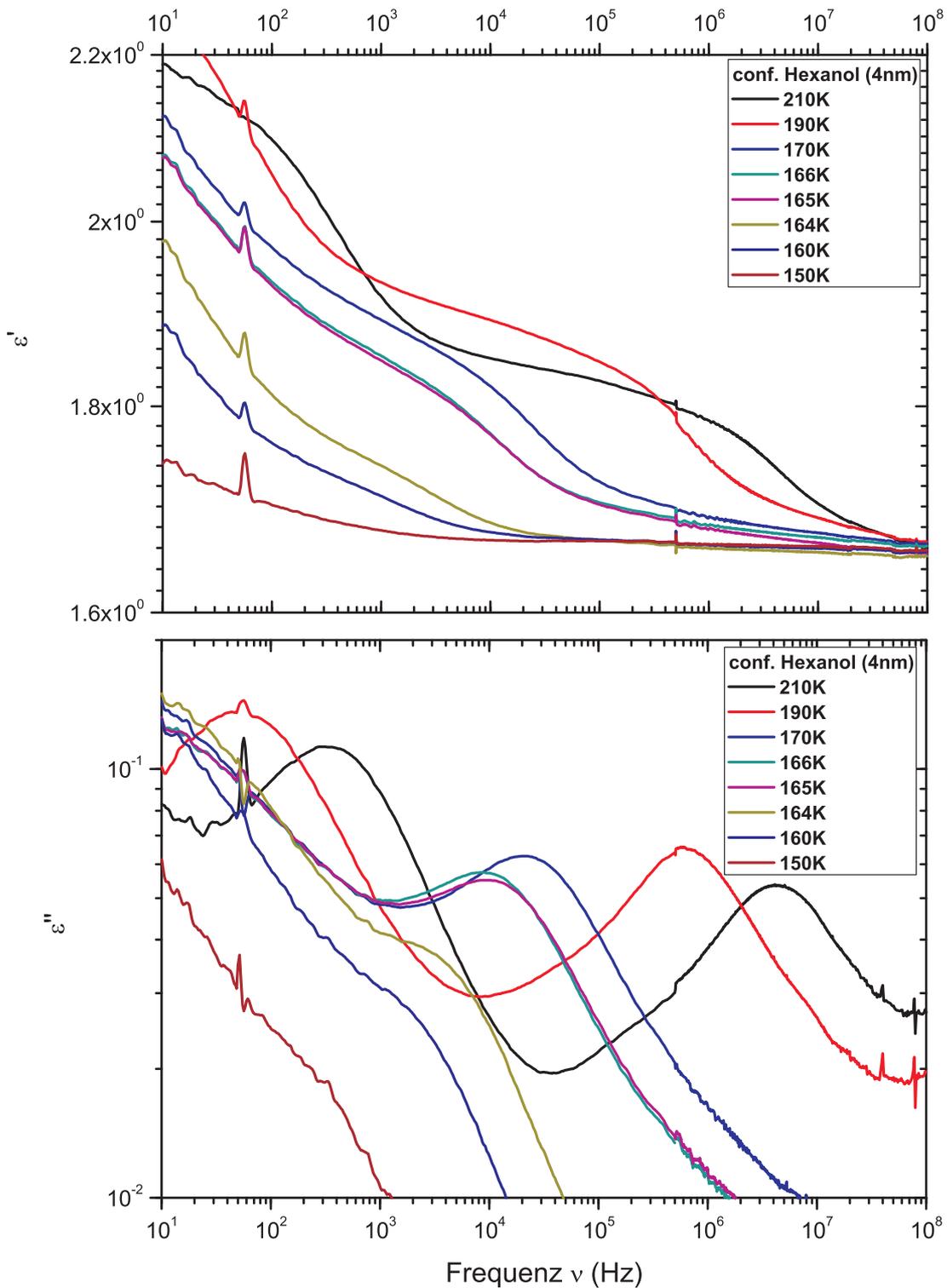


Abbildung E.10: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Hexanol in einer 4 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 165$  K) und kristallinen Zustand. Auch hier ist die Bestimmung der Relaxation der Wandlagen im kristallinen Zustand aufgrund der starken Überlagerung des Leitfähigkeitsanteils nicht möglich. Wie wir an der Auswertung sehen, ist die Abhängigkeit von  $\ln(\nu)$  von der inversen Temperatur gekrümmt, während  $\Delta\epsilon$  bei 165 K einbricht. Wir vermuten daher, dass aufgrund der Porengrößenverteilung in einigen Poren eine Glasbildung stattfindet, während in anderen Poren die Alkohole kristallisieren.

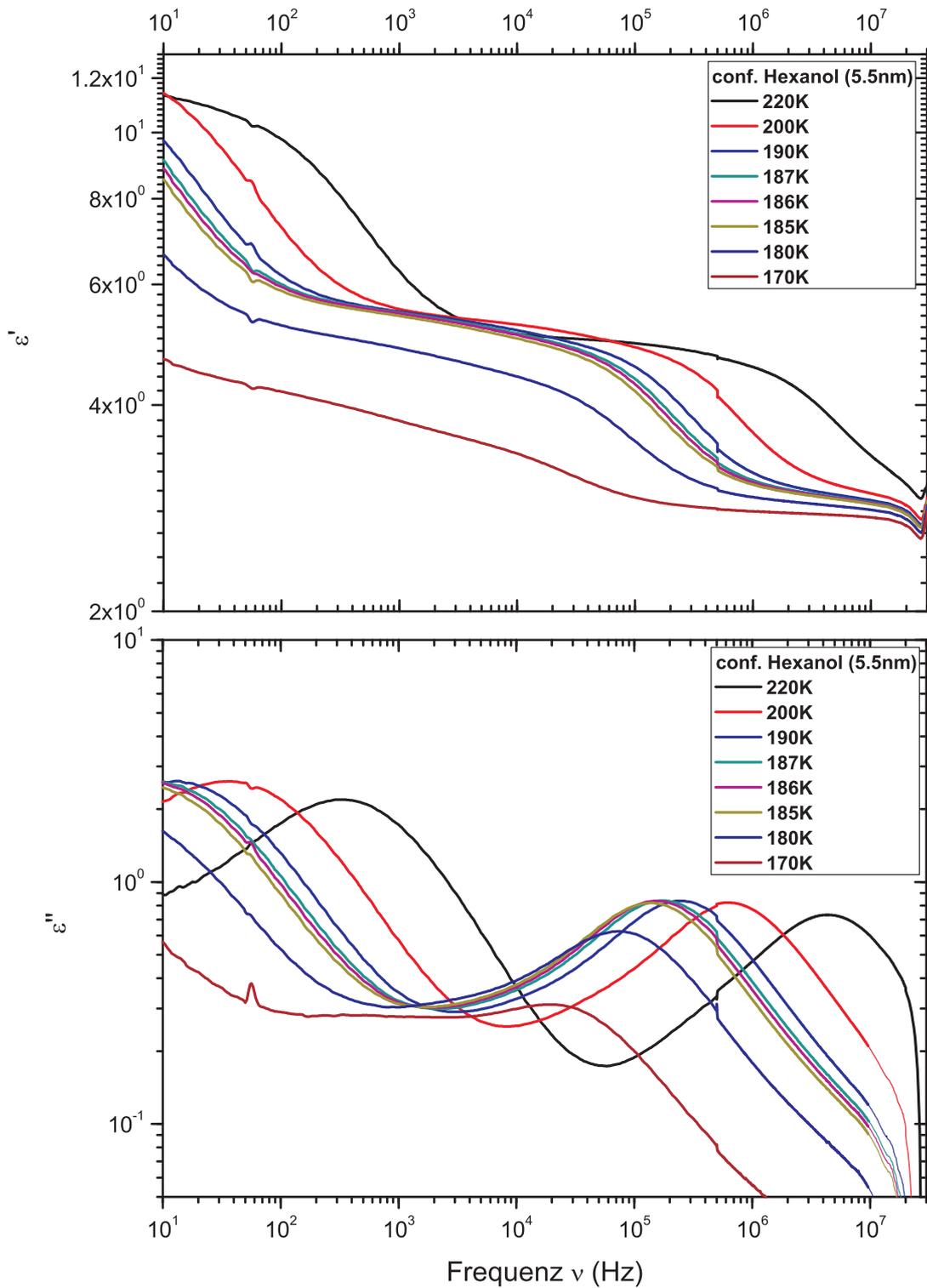


Abbildung E.11: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Hexanol in einer 5.5 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 186$  K) und kristallinen Zustand. Zu erkennen ist unterhalb des Gefrierpunktes wieder die Relaxation der Wandlagen.

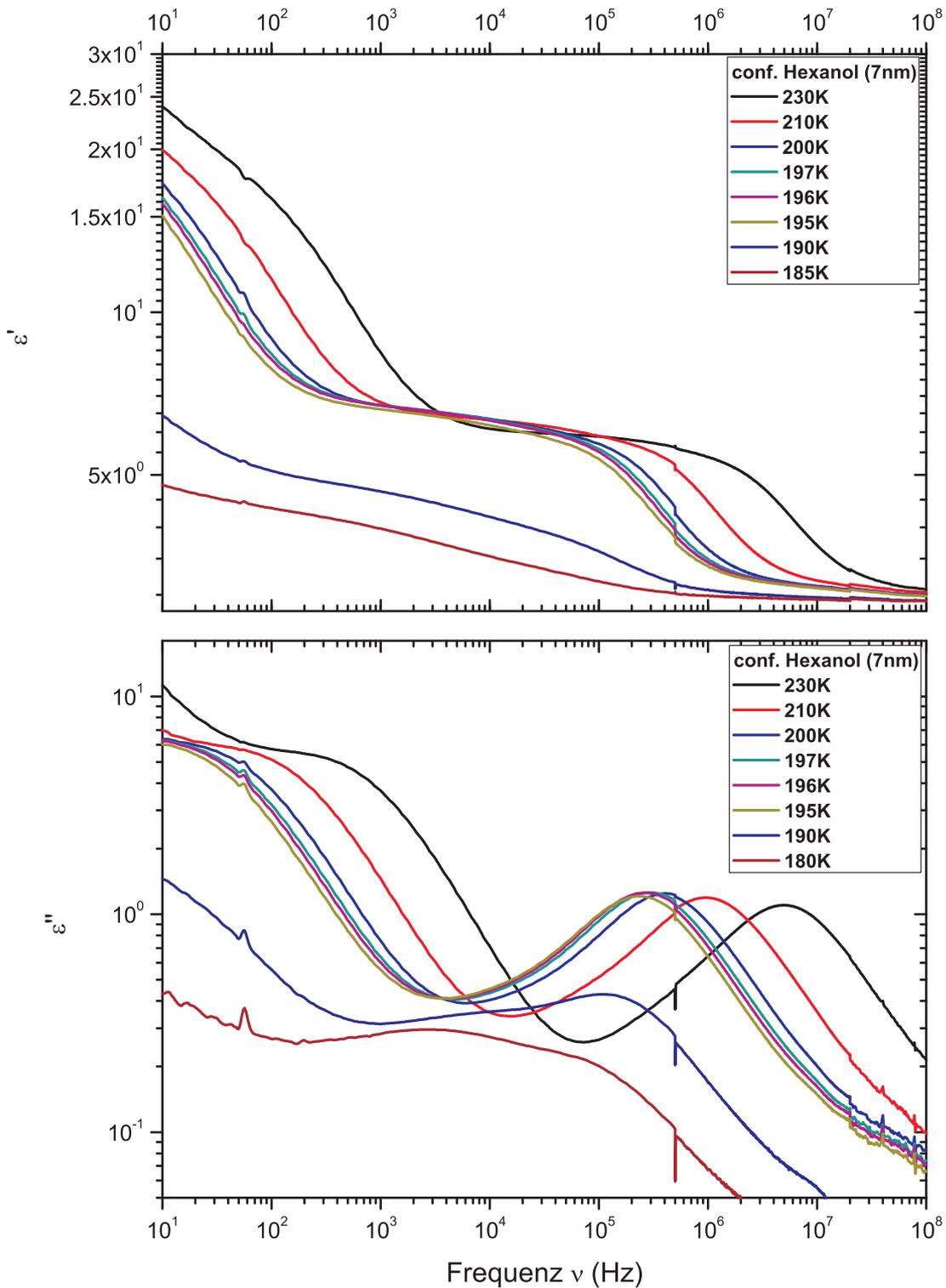


Abbildung E.12: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Hexanol im flüssigen ( $T \geq 196 \text{ K}$ ) und kristallinen Zustand. Im kristallinen Zustand nimmt die Relaxationsstärke des Porenkondensats deutlich ab und übrig bleibt nur noch das Porenkondensat.

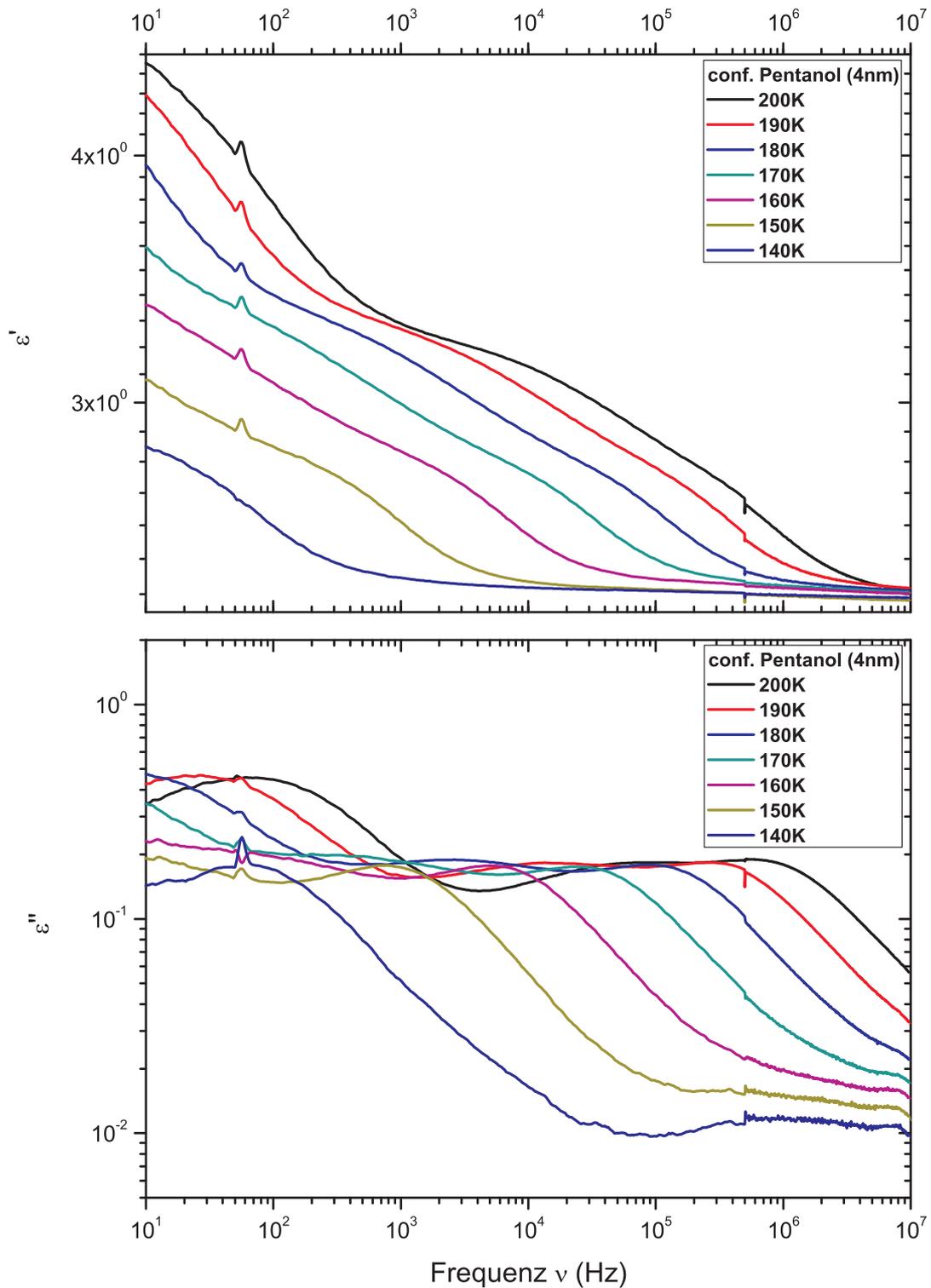


Abbildung E.13: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Pentanol in einer 4 nm-Probe. Im gesamten Temperaturbereich ist die Relaxation der Wandlagen und die des Porenkondensats deutlich voneinander zu trennen. Hier fällt allerdings auf, dass die Relaxationsstärke des Porenkondensats nicht abnimmt. Es handelt sich bei diesem System um einen Glasbildner.

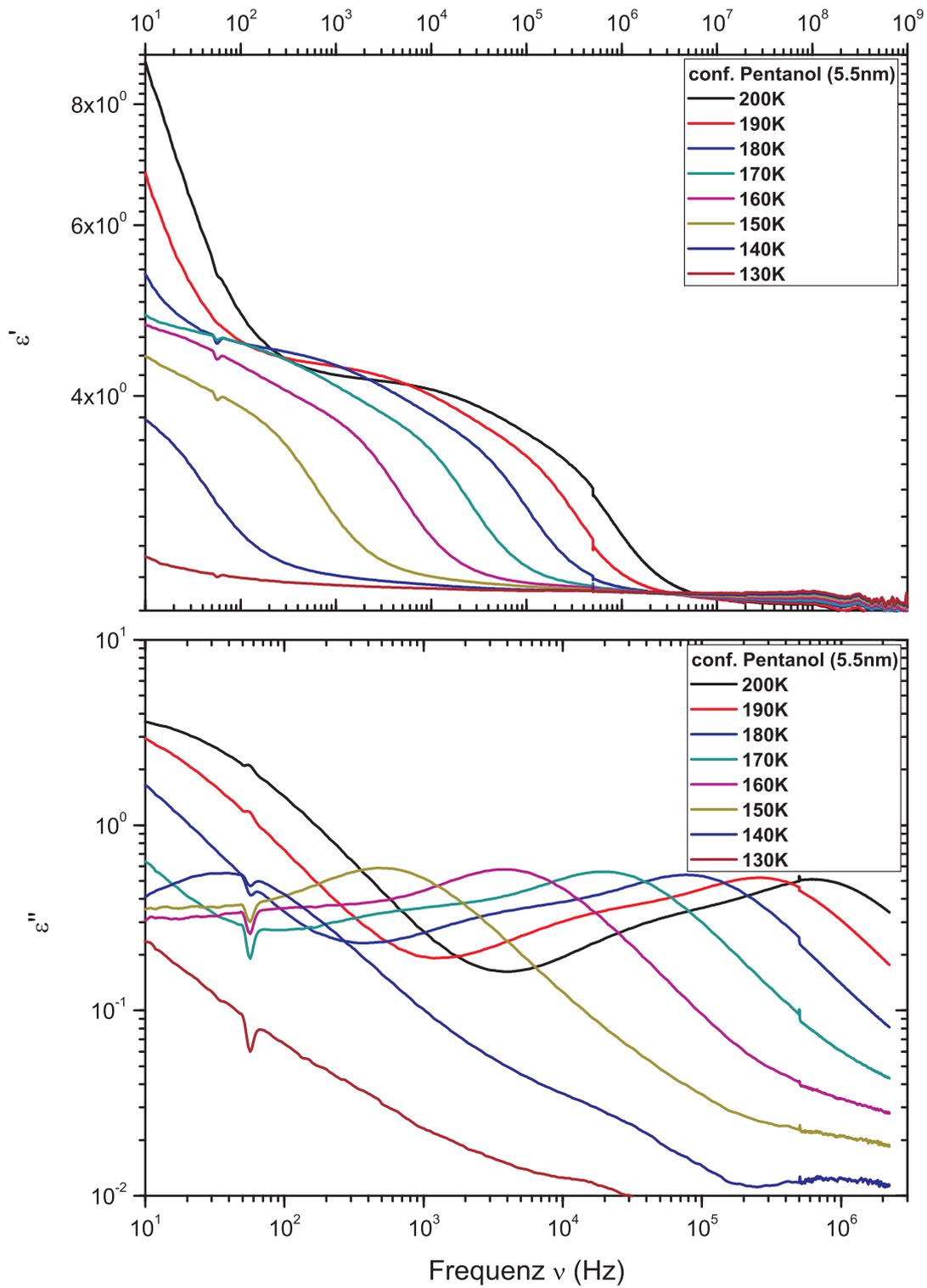


Abbildung E.14: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Pentanol in einer 5.5 nm-Probe. Auch hier kann das Porenkondensat von den Wandlagen separiert werden und im gesamten Temperaturbereich kommt es nicht zum Einbruch der Relaxationsstärke, was auf eine Glasbildung hindeutet.

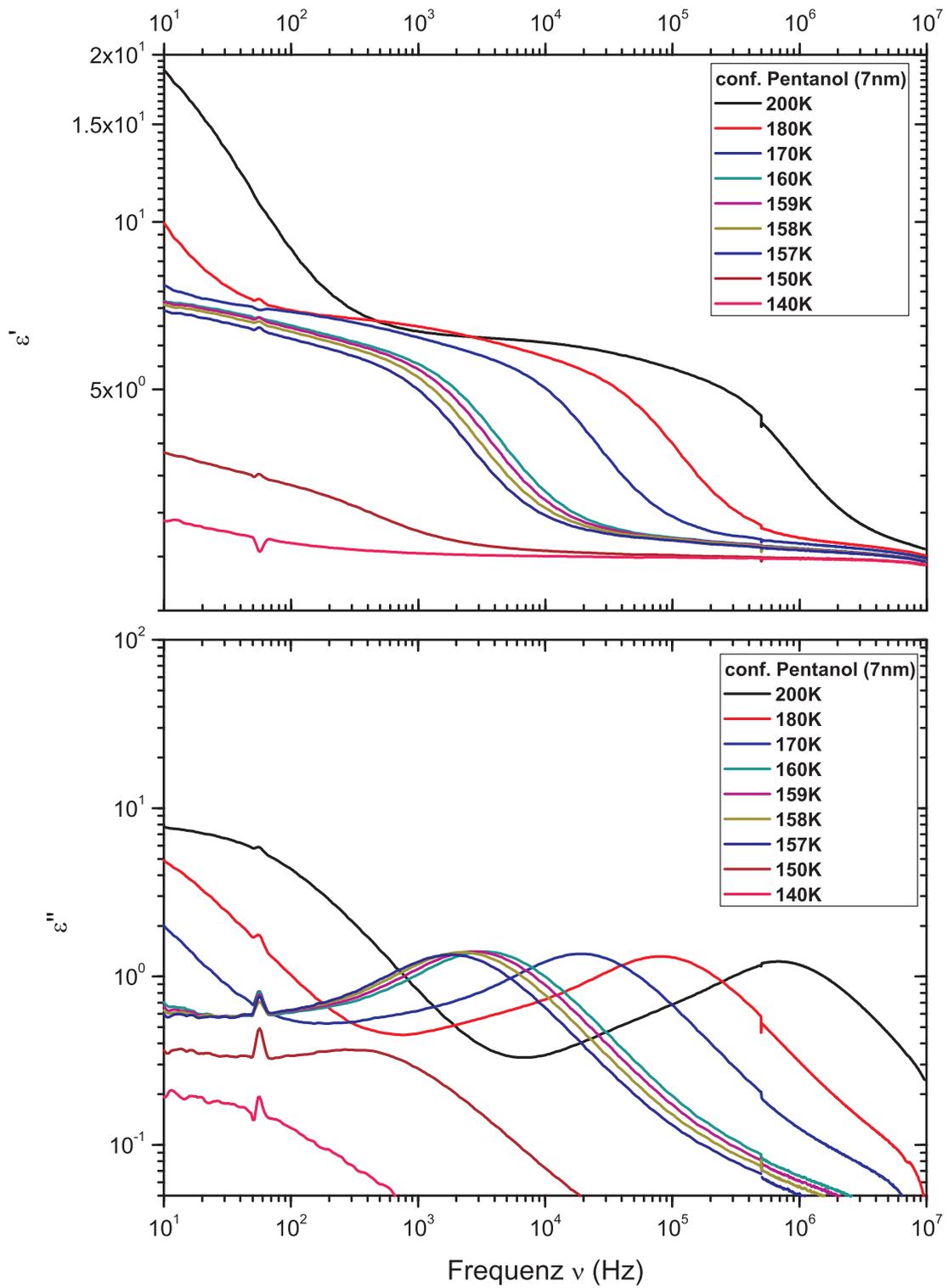


Abbildung E.15: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Pentanol in einer 7 nm-Probe. Ähnlich wie Hexanol in der 4 nm-Probe können wir hier eine Glasbildung und eine Kristallisation ausmachen.

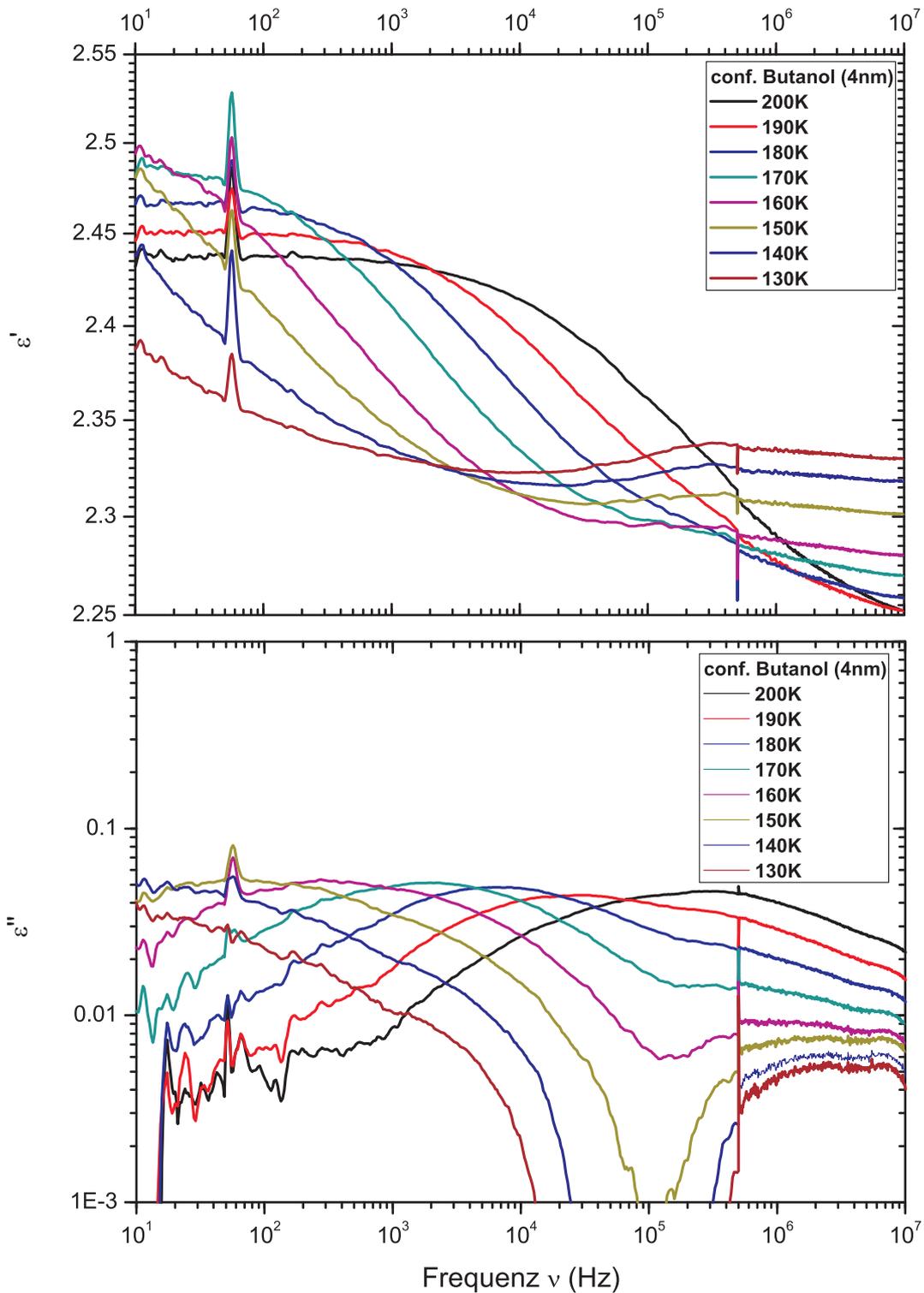


Abbildung E.16: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Butanol in einer 4 nm-Probe. Butanol ist im confinement in allen untersuchten Proben ein Glasbildner. Bei der 4 nm-Probe findet man zudem nur noch eine Relaxation, die die Frequenz der Wandlagen hat. Daher gehen wir davon aus, dass die gesamte Probenfüllung mit einer, im Vergleich zu den übrigen Alkoholen, verlangsamten Frequenz relaxiert. Bei tiefen Temperaturen kommt es im Bereich hoher Frequenzen zu Störungen.

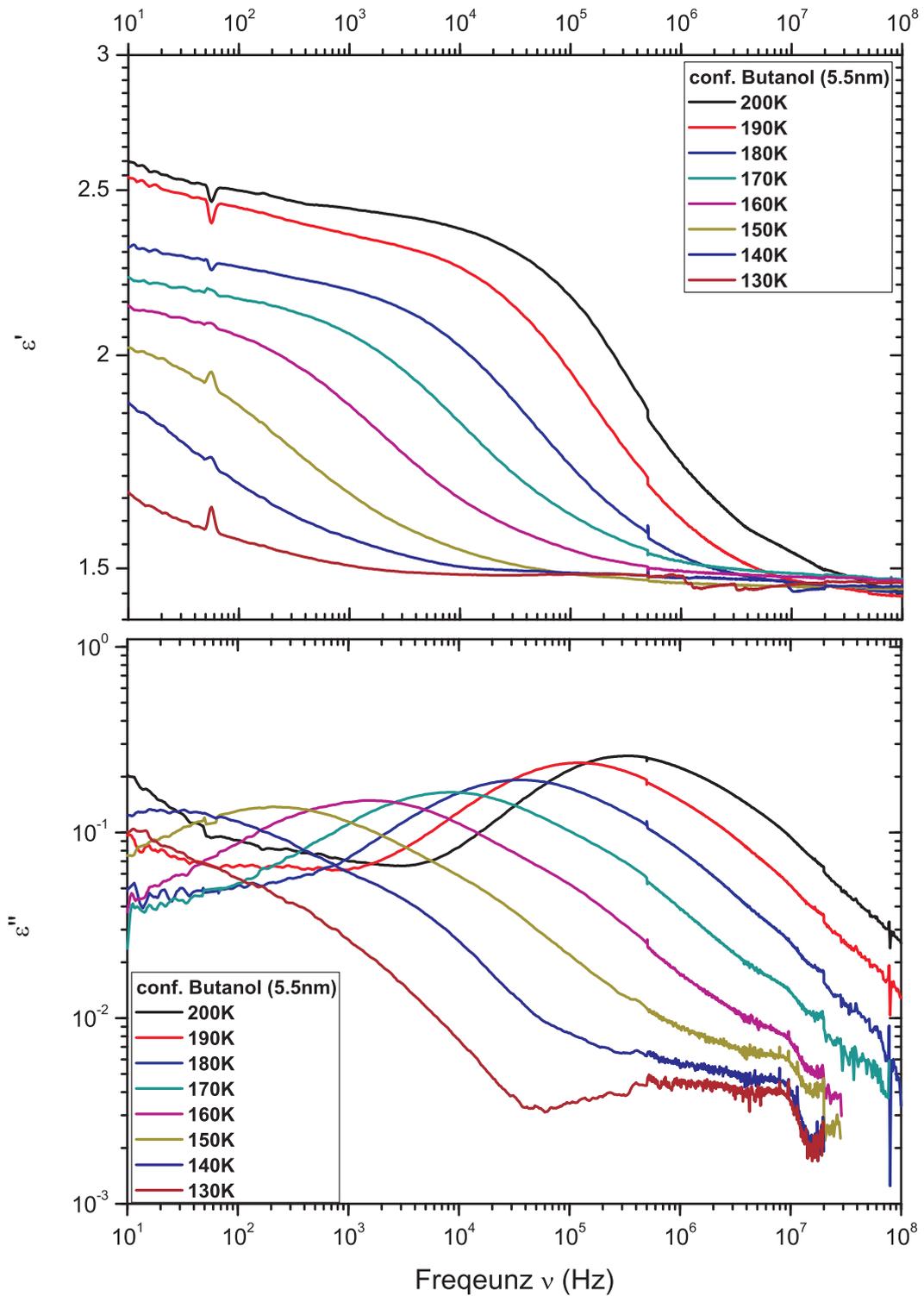


Abbildung E.17: Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Butanol in einer 5.5 nm-Probe. Auch hier finden wir nur eine Frequenz für Porenkondensat und Wandlagen, die wieder der Frequenz der bei anderen Alkoholen bestimmten Wandlagen entspricht.

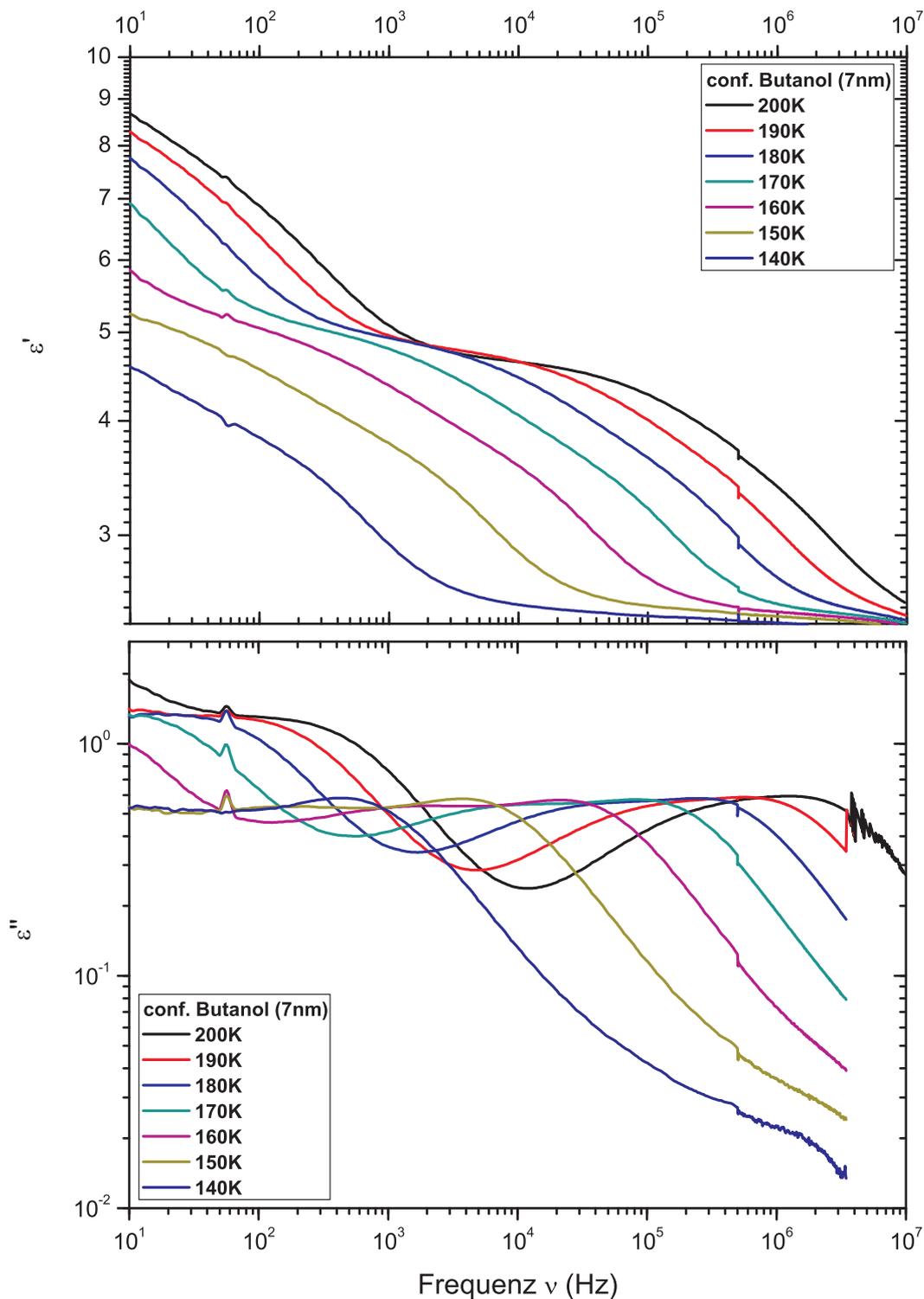


Abbildung E.18: *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Butanol in einer 7 nm-Probe. Im Gegensatz zu den beiden anderen Butanol-Systemen finden wir hier je eine Frequenz für Wandlagen und Porenkondensat, das aber auch hier ein Glasbildner ist.*

# Anhang F

## Dielektrische Messdaten der Alkohole in porösem Silizium

Im Folgenden sollen die Auswertungen der dielektrischen Messdaten gezeigt werden. Dabei werden die jeweiligen Alkohole in den unterschiedlichen Systemen (bulk und confinement) in je einem Diagramm zusammengefasst. Dargestellt sind jeweils der Logarithmus der Relaxationsfrequenz ( $\ln \nu$ ) und die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Die Relaxationsfrequenz und die Relaxationsstärke sind dabei jeweils, wie in Abschnitt 6.2 beschrieben, auf die bulk-Werte normiert.

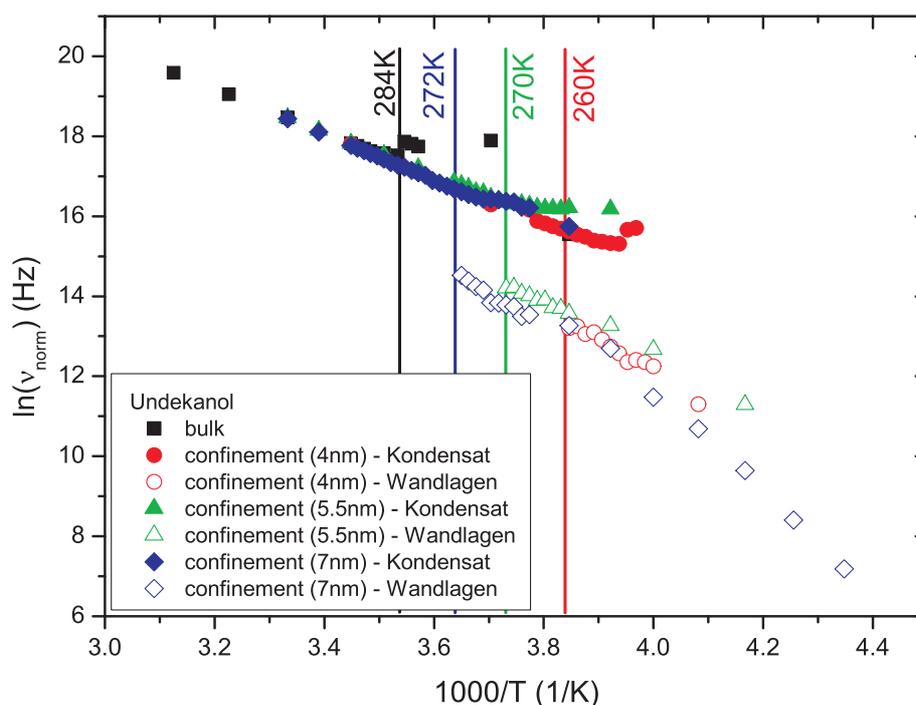


Abbildung F.1: Relaxationsfrequenzen von Undekanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $c=1.35$ , 5.5 nm:  $c=1.11$ , 7 nm:  $c=1.11$ )

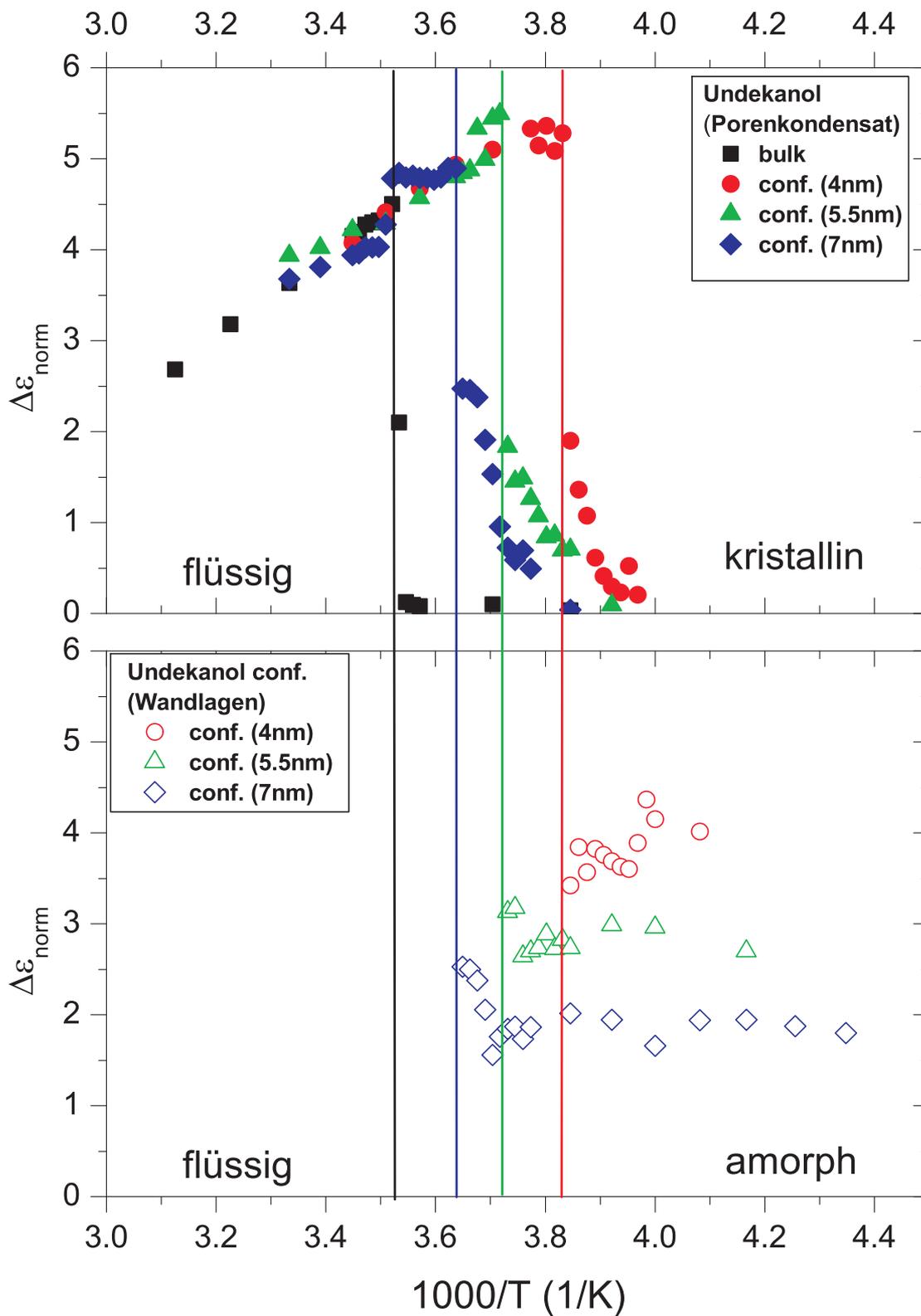


Abbildung F.2: Relaxationsstärken von Undekanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $a=8$ , 5.5 nm:  $a=3.1$ , 7 nm:  $a=2.6$ )

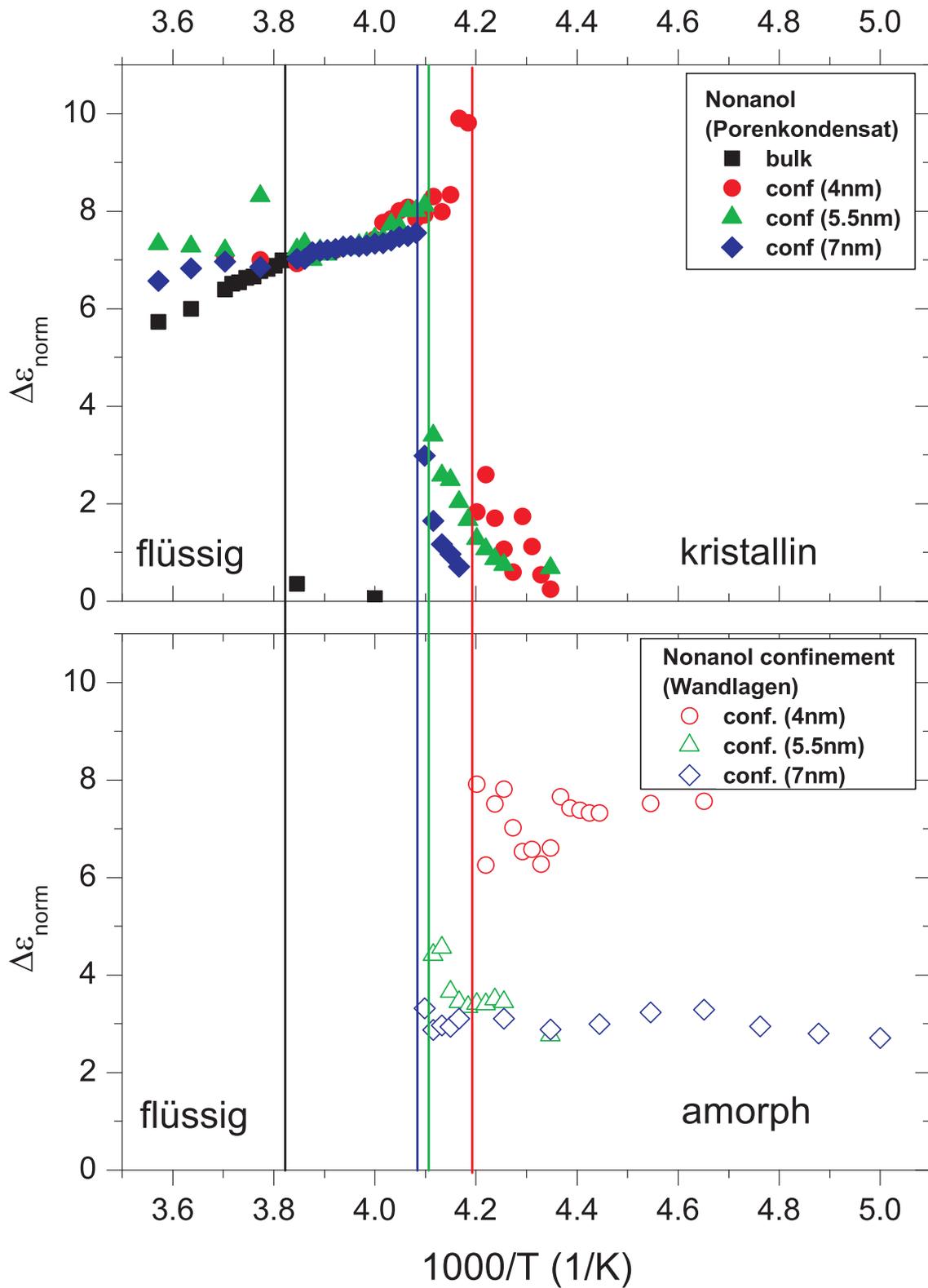


Abbildung F.3: Relaxationsstärken von Nonanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $a=45$ , 5.5 nm:  $a=5.2$ , 7 nm:  $a=3.7$ )

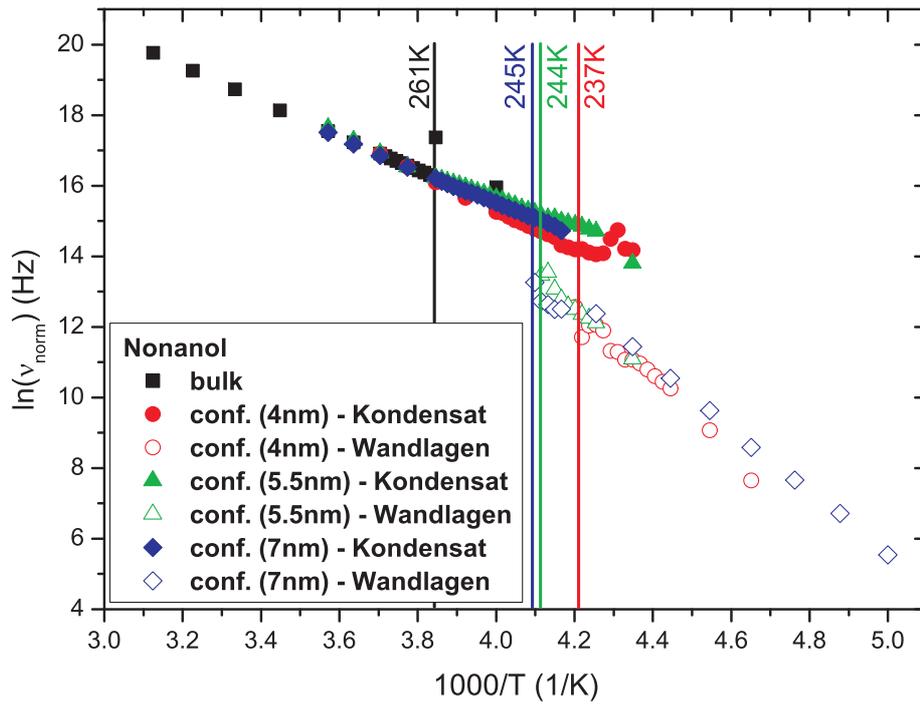


Abbildung F.4: Relaxationsfrequenzen von Nonanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $c=3.32$ , 5.5 nm:  $c=1.11$ , 7 nm:  $c=1$ )

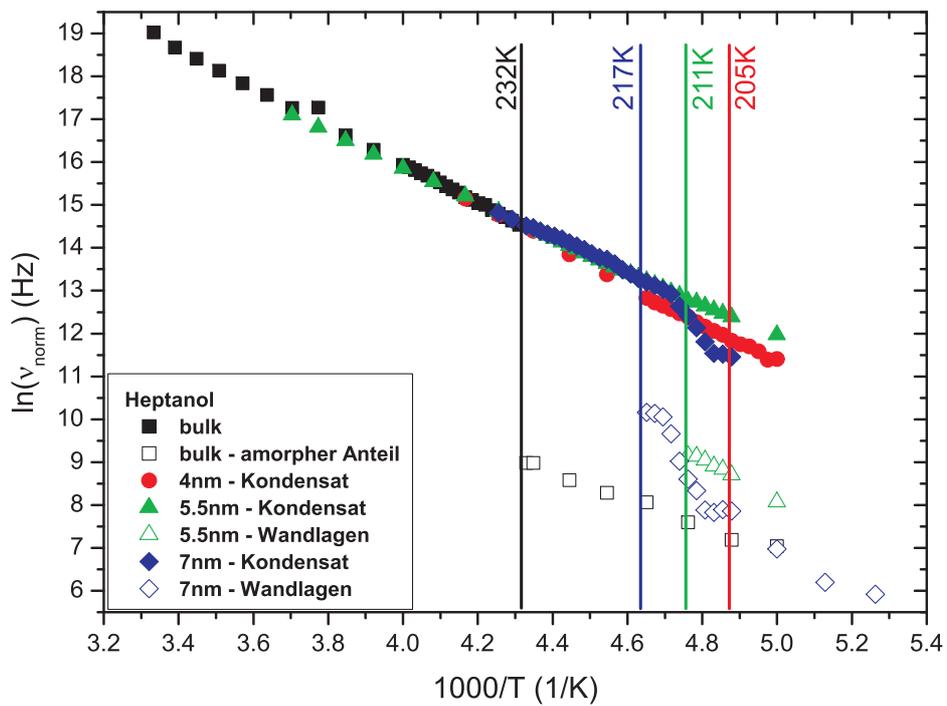


Abbildung F.5: Relaxationsfrequenzen von Heptanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $c=2.01$ , 5.5 nm:  $c=1.65$ , 7 nm:  $c=2.01$ )

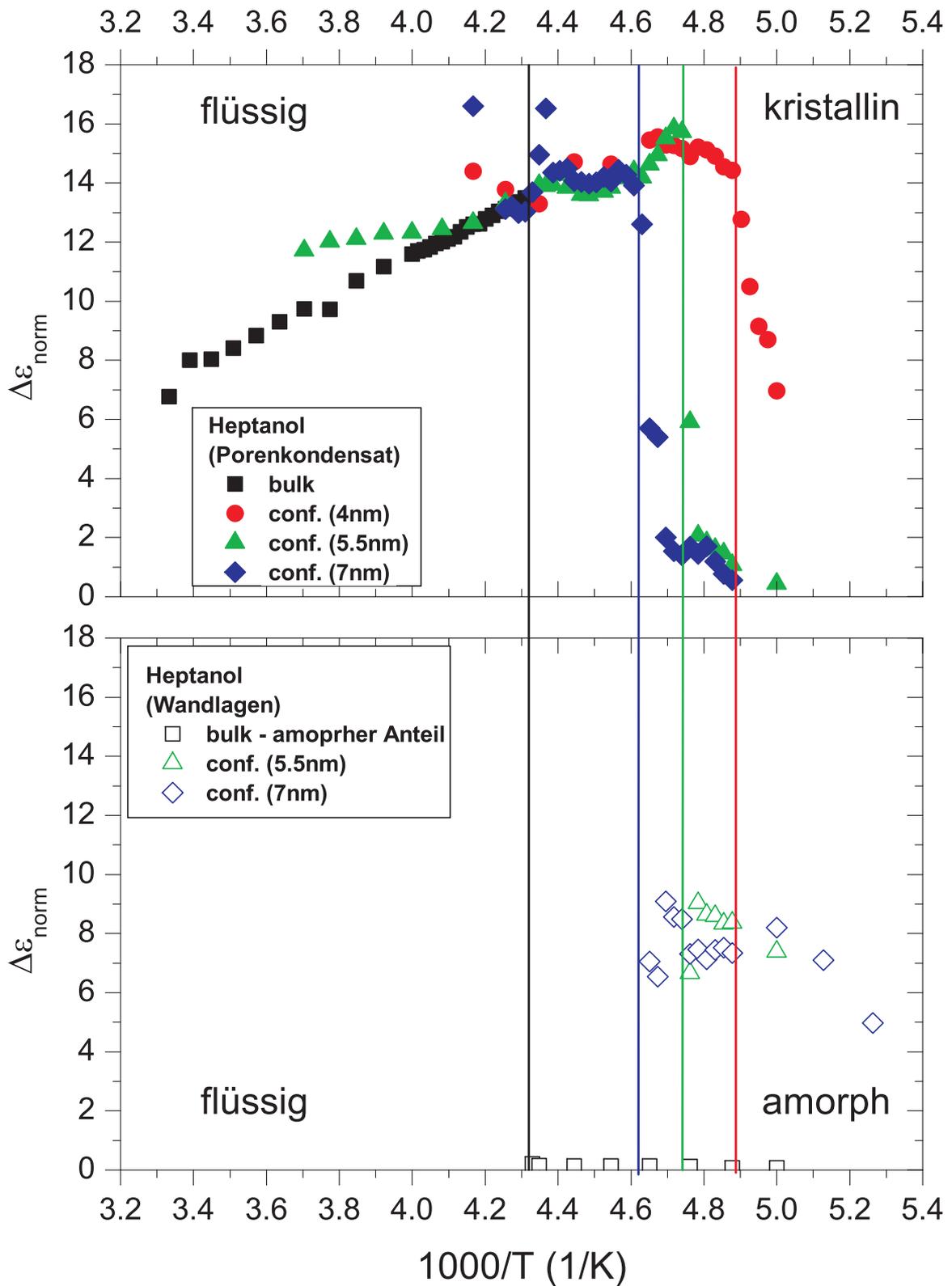


Abbildung F.6: Relaxationsstärke von Heptanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $a=8.5$ , 5.5 nm:  $a=9.5$ , 7 nm:  $a=9$ )

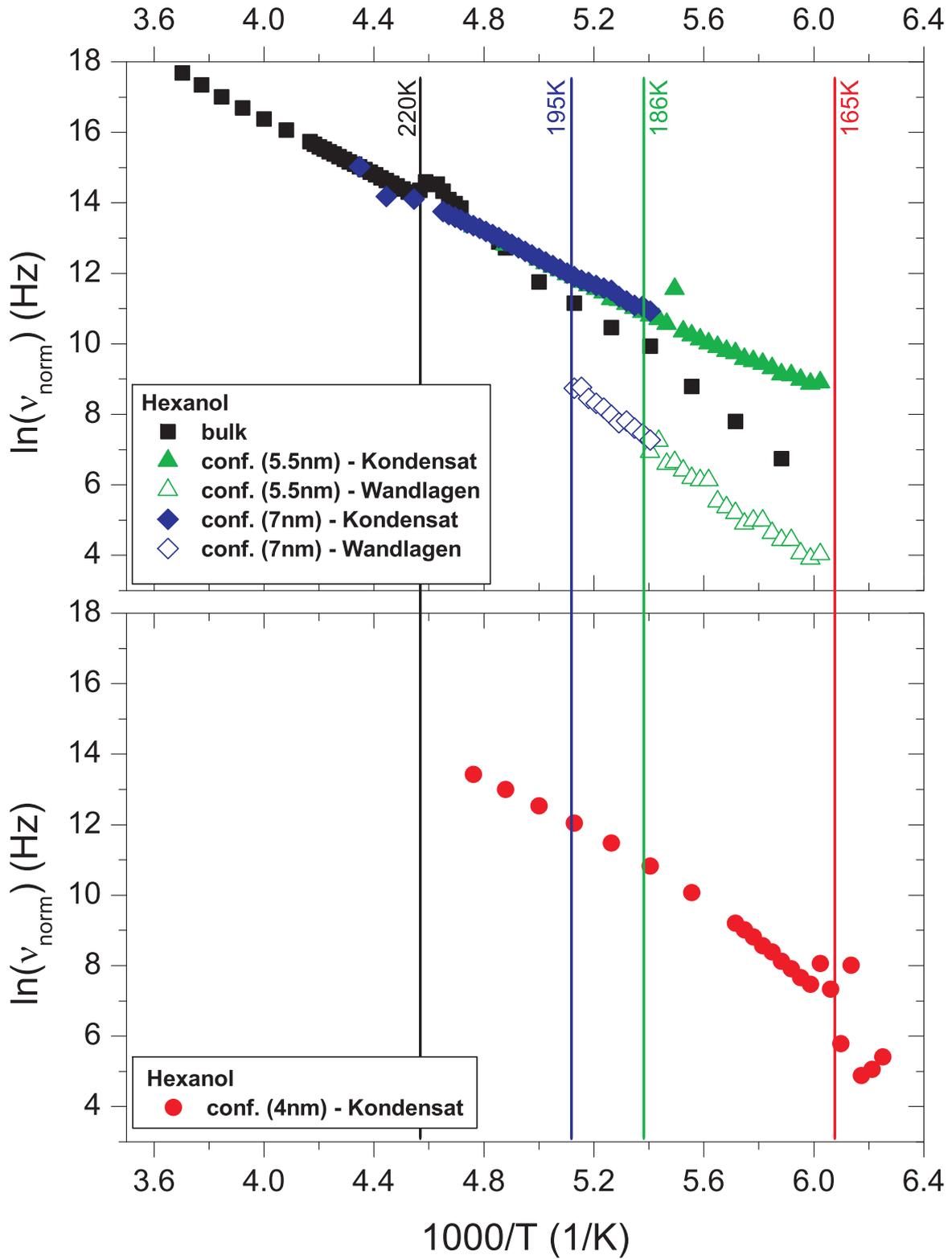


Abbildung F.7: Relaxationsfrequenzen von Hexanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $c=6.05$ , 5.5 nm:  $c=3.00$ , 7 nm:  $c=1.65$ )

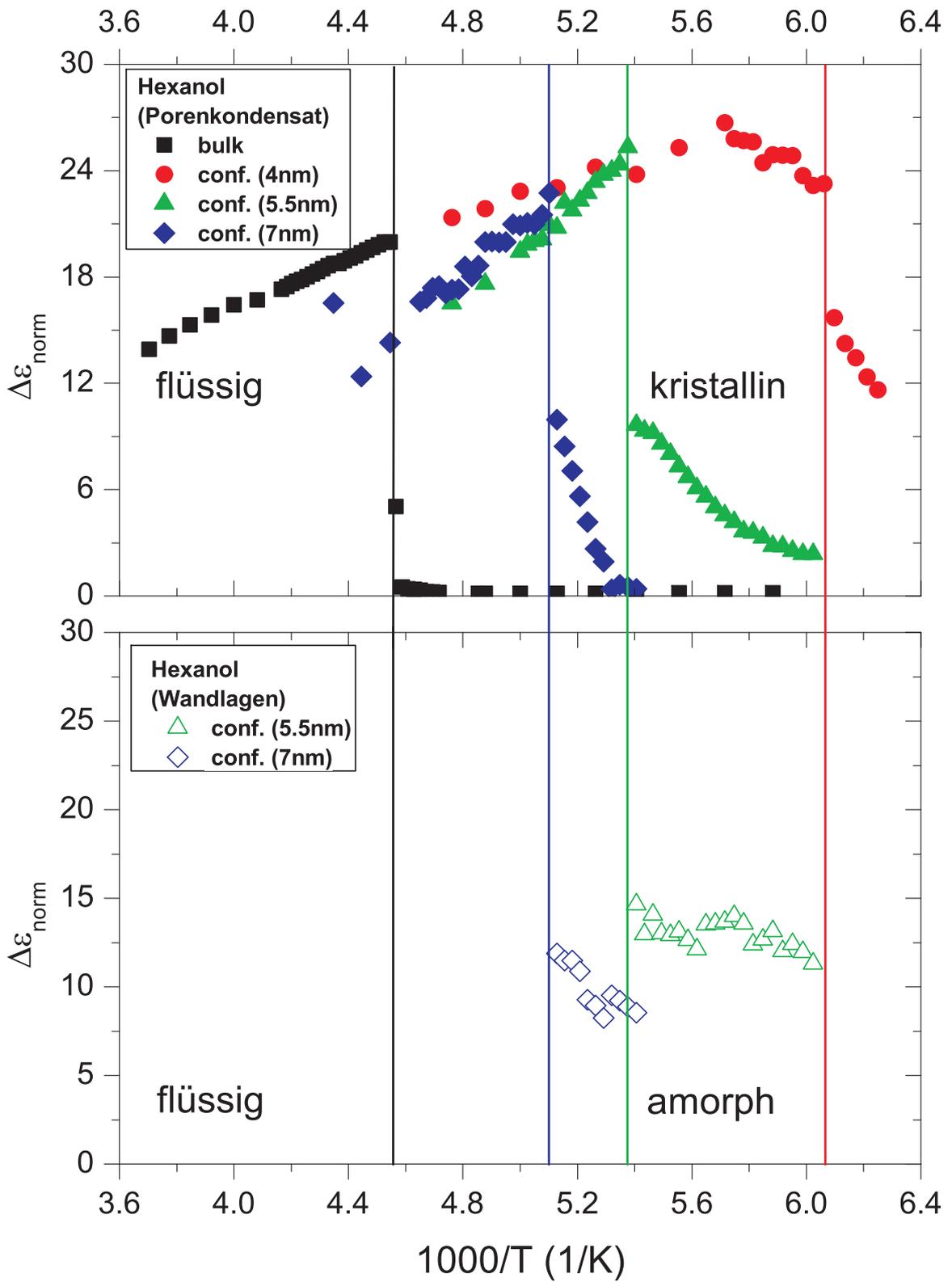


Abbildung F.8: Relaxationsstärken von Hexanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $a=130$ , 5.5 nm:  $a=7$ , 7 nm:  $a=5$ )

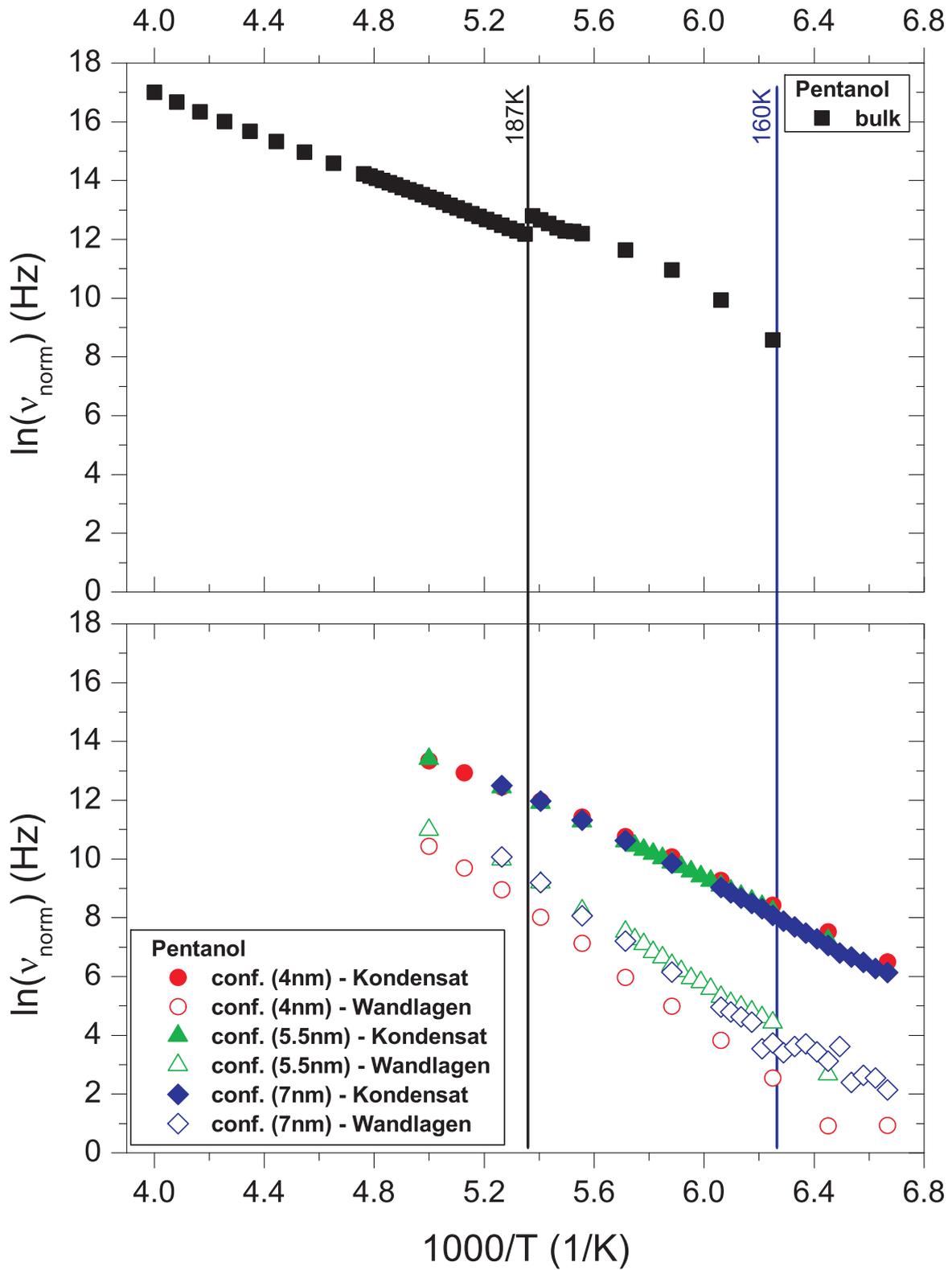


Abbildung F.9: Relaxationsfrequenzen von Pentanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $c=1.49$ , 5.5 nm:  $c=1.22$ , 7 nm:  $c=1.11$ )

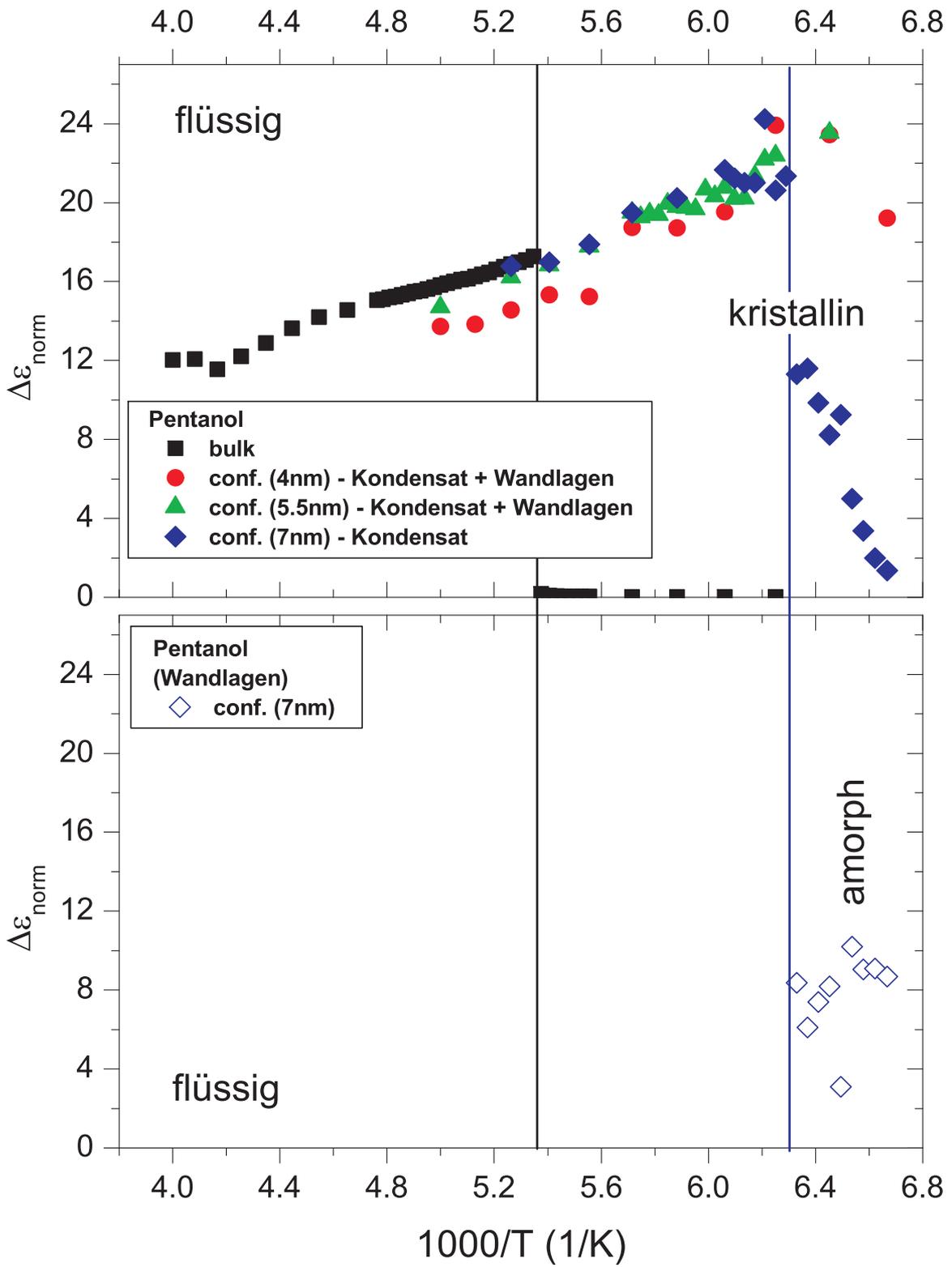


Abbildung F.10: Relaxationsstärken von Pentanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $a=13$ , 5.5 nm:  $a=8$ , 7 nm:  $a=4$ )

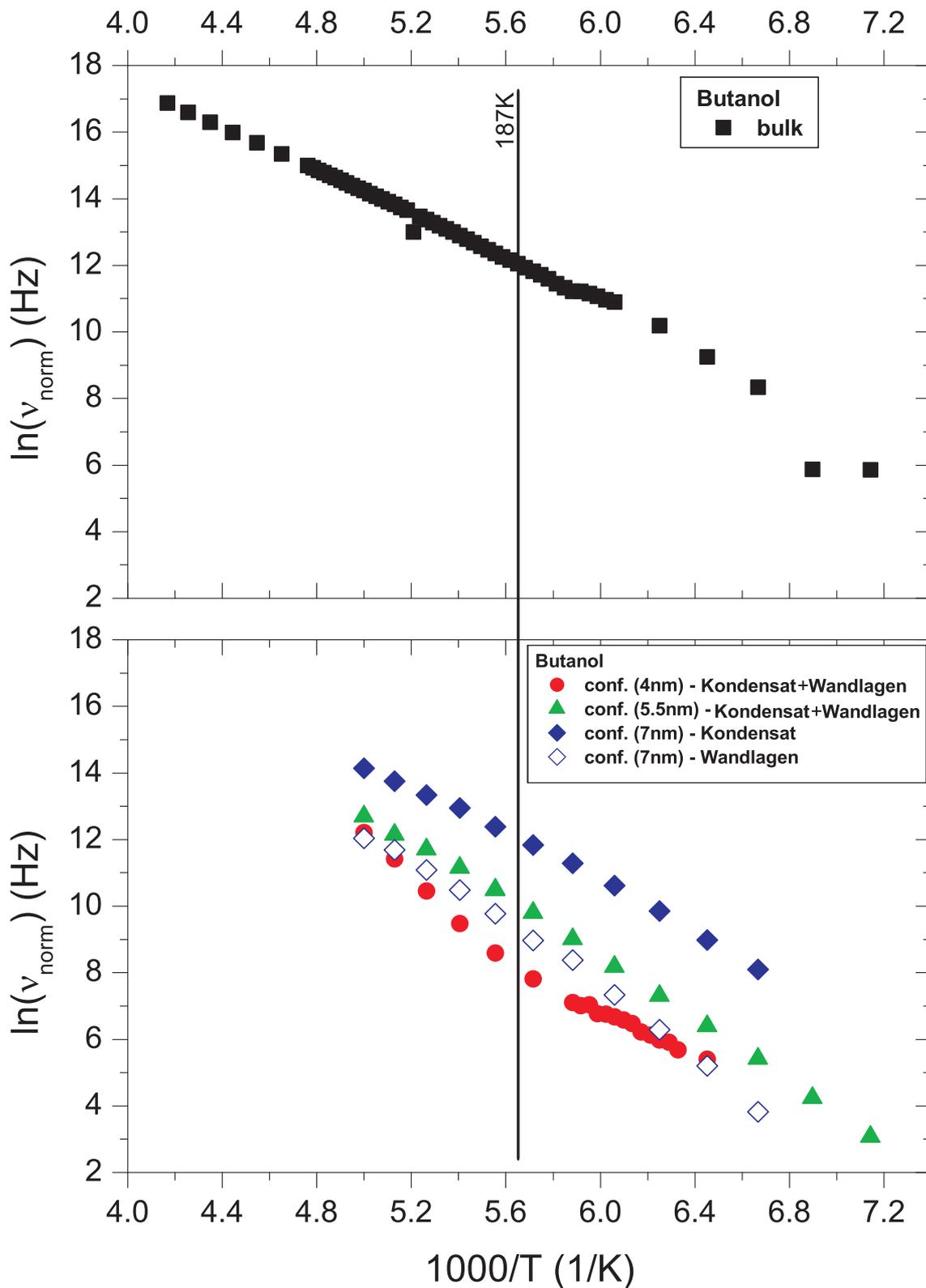


Abbildung F.11: Relaxationsfrequenzen von Butanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 7 nm:  $c=1.82$ , die 4 nm- und die 5.5 nm-Probe können auf keinen bulk-Wert normiert werden.)

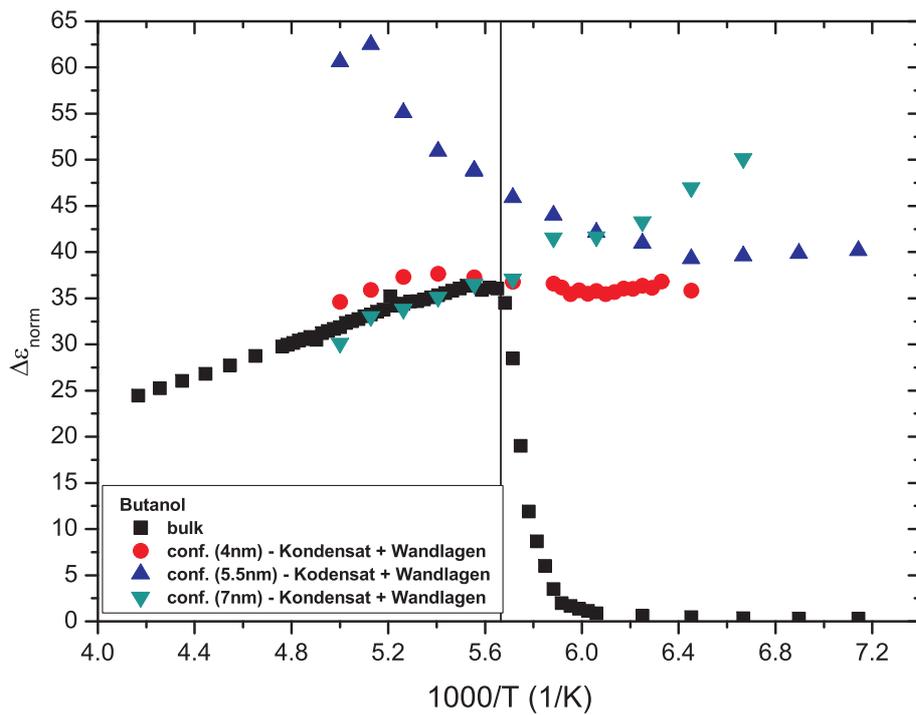


Abbildung F.12: *Relaxationsstärken von Butanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm:  $a=160$ , 5.5 nm:  $a=60$ , 7 nm:  $a=13$ )*



# Literaturverzeichnis

- [1] W.F. Saam, M. W. Cole, Phys. Rev. B **11**, 1086 (1975)
- [2] T.A. Scott, Phys. Reports **27**, 89 (1967)
- [3] G. Hasley, J. Chem. Phys. **16**, 931 (1948)
- [4] N.B. Colthup, L.H. Daly, S.E. Wiberley, Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press (1964)
- [5] H. Fröhlich, Theory of Dielectrics - Dielectric Constant and Dielectric Loss, Clarendon Press (1949)
- [6] H. Vogel, Gerthen Physik, Springer Verlag 1956
- [7] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik, Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH 2002
- [8] F. Oehme, Dielektrische Meßmethoden, Verlag Chemie GmbH (1958)
- [9] C.J.F. Böttcher, A. Bordewijk, Theory of Electric Polarization, Elsevier Scientific Publishing Company (1978)
- [10] V.V. Daniel, Dielectric Relaxation, Academic Press (1967)
- [11] A. Haibel, G. Nimtz, R. Pelster, R. Jaggi, Phys. Rev. E **57**, 4838 (1998)
- [12] R. Pelster, Phys. Rev. B **59**, 9214 (1999)
- [13] S.S.N. Murthy, Molec. Phys. B **87**, 691 (1996)
- [14] S.S.N. Murthy, J. Phys. Chem. **100**, 8508 (1996)
- [15] A. Huwe, D. Appelhans, J. Prigann, B.I. Voit, F. Kremer, Macromol. **33**, 3762 (2000)
- [16] G. Power, G.P. Johari, J.K. Vij, J. Chem. Phys. **116**, 4192 (2002)
- [17] G. Barut, P. Pissis, R. Pelster, G. Nimtz, Phys. Rev. Lett. **80**, 3543 (1998)

- [18] P. Pissis, A. Kyritsis, D. Daoukaki, G. Barut, R. Pelster, G. Nimtz, *J. Phys.: Condens. Matter* **10**, 6205 (1998)
- [19] R. Pelster, *IEEE T Mircow Theory* **43**, 1494 (1995)
- [20] S. Abrahamsson, G. Larsson, E. von Sydow, *Acta Cryst.* **13**, 770 (1960)
- [21] J.H. Schachtschneider, R.G. Snyder, *Spectrochim Acta.* **10**, 107 (1963)
- [22] M. Maroncelli, S.P. Qi, H.L. Strauss, R.G.Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **104**, 6237 (1982)
- [23] M. Maroncelli, H.L. Strauss, R.G.Snyder, *J. Chem. Phys.* **82**, 2811 (1985)
- [24] D.S.M. de Silva, J.P. Gorce, P.A.S.R. Wickramarachchi, S.J. Spells, *Macromol. Symp.* **184**, 67 (2002)
- [25] H. Hagemann, H.L.Strauss, R.G. Snyder, *Macromolecules* **20**, 2810 (1987)
- [26] K. Ohno, H. Yoshida, H. Watanabe, T. Fujita, H. Matsuura, *J. Chem. Phys.* **98**, 6924 (1994)
- [27] E.B. Sirota, X.Z. Wu, *J. Chem. Phys.* **105**, 7763 (1996)
- [28] E.B. Sirota, H.E. King Jr, D.M. Singer, H.H. Shao, *J. Chem. Phys.* **98**, 5809 (1992)
- [29] R. Berwanger, A. Henschel, K. Knorr, P. Huber, R. Pelster, *Phys. Rev. B* **79**, 125442 (2009)
- [30] L. Ventolà, M. Ramirez, T. Calvet, X.Solans, M.A. Cuevas-Diarte, P. Negrier, D. Mondieig, J.C. van Miltenburg, H.A.J. Oonk, *Chem. Mater.* **14**, 508 (2002)
- [31] M. Tasumi, T. Shimanouchi, A. Watanabe and R. Goto, *Spectrochim. Acta* **20**, 629 (1964)
- [32] V. Métivaud, A. Lefèvre, L. Ventolà, P. Négrier, E. Moreno, T. Calvet, D. Mondieig and M.A. Cuevas-Diarte, *Chem. Mater.* **17**, 3302 (2005)
- [33] M. Tasumi, T. Shimanouchi, T. Miyazawa, *J. Mol. Spectrosc.* **9**, 261 (1962)
- [34] R.G. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **4**, 411 (1960)
- [35] R.G. Snyder, *J. Chem. Phys.* **42**, 1744 (1965)
- [36] R.G. Snyder, M. Maroncelli, H.L. Strauss, V.M. Hallmark, *J. Phys. Chem.* **90**, 5623 (1986)
- [37] H.W. Li, H.L. Strauss, R.G. Snyder, *J. Phys. Chem. A* **108**, 6629 (2004)

- [38] U. Kaatze, R. Behrends, R. Pottel, *J. Non-Cryst. Solids* **305**, 19 (2002)
- [39] F.F. Hanna, B. Gestblom, A. Soliman, *J. Mol. Liq.* **95**, 27 (2002)
- [40] E. Noreland, B. Gestblom, J. Sjöblom, *J. Solution Chem.* **18**, 303 (1989)
- [41] S.K. Garg, C.P. Smyth, *J. Phys. Chem.* **69**, 1294 (1964)
- [42] V. Lehmann, U. Gösele, *Appl. Phys. Lett.* **58**, 856 (1991)
- [43] V. Lehmann, R. Stegml, A. Luigart, *Material Science of Engineering B* **69-70**, 11 (2000)
- [44] X.G. Zhang, *J. Electrochem. Soc.* **151**, C69 (2004)
- [45] A.G. Cullis, L.T. Canham, P.D.J. Calcott, *J. Appl. Phys.* **82**, 909 (1997)
- [46] <http://www.korth.de/transmiss/kbr.htm>
- [47] J. Salonen, V.P. Letho, E. Laine, *Appl. Phys. Letter.* **70**, 637 (1997)
- [48] U. Mescheder, *Mikrosystemtechnik - Konzepte und Anwendungen*, Teubner Verlag (2000)
- [49] C. Pickering, M.I.J. Beale, D.J. Robbins, *Thin Solid Films* **125**, 157 (1985)
- [50] A.P. Hakhoyan, S.V. Melkonyan, *Armen. J. Phys.* **1**, 146 (2008)
- [51] A.E. Pap, K. Kordás, T.F. George, S. Leppävuori, *J. Phys. Chem. B* **108**, 12744 (2004)
- [52] A.E. Pap, K. Kordás, G. Tóth, J. Levoska, A. Uusimäki, J. Vähäkangas, S. Leppävuori, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 041501 (2005)
- [53] D.B. Mawhinney, J.A. Glass Jr., J.T. Yates Jr., *J. Phys. Chem. B* **101**, 1202 (1997)
- [54] Y. Arita, K. Kuranari, Y. Sunohara, *Japan. J. Appl. Phys.* **15**, 1655 (1976)
- [55] K. Hamano, M. Sakamoto, H. Yamanaka, *Japan. J. Appl. Phys.* **14**, 413 (1975)
- [56] C. Parvelescu, C. Cobianu, A. Vancu, *J. Electrochem. Soc.* **130**, 975 (1983)
- [57] G. Power, J.K.Vij, M.Shaw, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **37**, 1362 (2004)
- [58] A. I. Kingon, J.P. Maria, S.K. Streiffer, *Nature* **406**, 1032 (2000)
- [59] M. Houssa, A. Stesmans, M. Naili, M.M. Heyns, *Appl. Phys. Lett.* **77**, 1381 (2000)
- [60] H.V. Drushel, W.L. Senn, J.S. Ellerbe, *Spectrochim. Acta* **19**, 1815 (1963)

- [61] N.A. Methew, M.A. Rickard, K.; Kornau, A.V. Pakoulev, S.B. Block, L.A. Yurs, J.C. Wright, *J. Phys. Chem. A* **113**, 9792 (2009)
- [62] R.G. Snyder, *J. Chem. Phys.* **47**, 1316 (1967)
- [63] S. Krimm, C.Y. Liang, B.B.M. Sutherland, *J. Chem. Phys.* **25**, 549 (1956)
- [64] R.G. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.* **7**, 116 (1961)
- [65] D.A. Dows, *J. Chem. Phys.* **36**, 2836 (1962)
- [66] R.S. Stein, *J. Chem. Phys.* **23**, 734 (1955)
- [67] M. Tasumi, S. Krimm, *J. Chem. Phys.* **40**, 755 (1967)
- [68] M. Ramírez-Cordona, J.C. Escamilla-Casas, M.A. Cuevas-Diarte, I. Barajas-Rosales, *Z. Kristallogr. Suppl.* **23**, 601 (2006)
- [69] M. Tasumi, T. Shimanouchi, *J. Chem. Phys.* **43**, 1245 (1965)
- [70] S.C. Nyburg, A.R. Gerson, *Acta Cryst.* **B48**, 103 (1992)
- [71] A. Ksiazczak, B. Parczewska, *J. Chem. Thermodyn.* **20**, 791 (1988)
- [72] H. Sackmann, F. Sauerwald, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* **195**, 295 (1950)
- [73] F.E. McKenna, H.V. Tartar, E.C. Lingfelter, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 729 (1949)
- [74] F.C. Whitmore, F.A. Karnatz, A.H. Papkin, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 2540 (1938)
- [75] H.K. Christenson, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R95 (2001)
- [76] D. Wallacher, Dissertation, Universität des Saarlandes (2005)
- [77] P. Huber, K. Knorr, *Phys. Rev. B* **60**, 12657 (1999)
- [78] L. Bergmann, C. Schäfer, *Lehrbuch der Experimentalphysik, Band II*, de Gruyter-Verlag (1987)
- [79] C. Krause, J.R. Sangoro, C. Iacob, F. Kremer, *J. Chem. Phys. B* **114**, 382 (2010)
- [80] A. Henschel, P. Huber, K. Knorr, nicht veröffentlicht
- [81] M. Hassaine, R.J. Jiménez-Riobóo, I.V. Sharapova, O.A. Korolyuk, A.I. Krivchikov, M.A. Ramos, *J. Chem. Phys.* **131**, 174508 (2009)
- [82] K. Okazaki, G.R. Freeman, *Can. J. Chem.* **56**, 2313 (1978)
- [83] H. Lumbroso, *Ann. Fac. Sci Toulouse*, **14**, 35 (1950)

- [84] J.A. Toussaint, H.H. Wenzke, J. Am. Chem. Soc., **57**, 668 (1935)
- [85] W.C. Lin, F.T. Tuan, J. Chin. Chem. Soc. **5**, 39 (1958)
- [86] C. Schumacher, Staatsexamensarbeit, Univeristät des Saarlandes, FR 7.2 - Experimentalphysik, AG Prof. Dr. Rolf Pelster (2009)
- [87] Physik. Z. Sowjetunion **6**, 513 (1934)
- [88] J.V. Koleske, J.A. Faucher, Polym. Eng. Sci. **19**, 716 (1979)



# Abbildungsverzeichnis

2.1	<i>Gezeigt ist das Gasverteilungssystem, mit dessen Hilfe die Porenradien der einzelnen porösen Schichten bestimmt werden können. Das System besteht aus zwei Vorratsbehältern, die über den Gaseinlass befüllt werden können. Der sich im System einstellende Druck wird über das Baratron bestimmt. Das System kann über den Anschluss zwischen Gaseinlass und Baratron evakuiert werden. Am Gasauslass wird die Messzelle, in der sich die Probe befindet, angeschlossen. . . . .</i>	4
2.2	<i>Gezeigt ist der Verlauf einer typischen Isotherme. Aufgetragen wird dabei der Füllgrad <math>F/F_0</math> gegen den reduzierten Druck <math>p/p_0</math>. Adsorption und Desorption zeigen eine Hysterese. Der Porenradius wird über den Verlauf der Desorption bestimmt. Die drei kleinen Bilder beschreiben die drei Stationen, in die sich die Isotherme grob einteilen lässt: 1. das Aufwachsen der Wandlagen, 2. die Ausbildung des Kapillarkondensats und 3. die vollständig gefüllte Pore. . . . .</i>	5
2.3	<i>Je nach Beschaffenheit der Probe, die stark vom Ätz- und Oxidationsprozess abhängt, ergibt sich eine bestimmte Porengrößenverteilung. Mit zunehmender Ätzzeit und Probendicke wird die Verteilung breiter und der Porenradius, der am häufigsten vorkommt, wandert zu größeren Werten. . . . .</i>	6
2.4	<i>Elektromagnetisches Spektrum von <math>\gamma</math>-Strahlung bis Wechselstrom. . . . .</i>	7
2.5	<i>Skizze eines Michelson-Interferometers. Am Strahlteiler wird der einfallende Strahl idealerweise in zwei gleiche Teile getrennt. Einer von beiden Teilstrahlen fällt auf den festen, der andere auf den beweglichen Spiegel. Je nach Position des beweglichen Spiegels ergibt sich die Interferenz. . . . .</i>	8
2.6	<i>Überlagerung zweier Wellen der gleichen Wellenlänge. In Bild (a) ist die konstruktive Interferenz gezeigt, also die Situation, in der die Phase beider Teilwellen in jedem Punkt übereinstimmt. In Bild (b) sind beide Wellen um genau eine halbe Wellenlänge verschoben, was zur Auslöschung führt. . . . .</i>	8
2.7	<i>Die in dieser Arbeit benutzte IR-Quelle sendet ein gewisses Spektrum aus. Aufgrund dieser Tatsache muss über die Intensität in Gleichung 2.3 integriert werden.</i>	9
2.8	<i>Spektrum einer Hintergrundmessung ohne eingebaute Probe. Aufgetragen sind die Transmission gegen die Wellenzahl. . . . .</i>	10

2.9	Interferogramm der Messung aus Abbildung 2.8. Aufgetragen ist die am Detektor gemessenen Intensitätsunterschiede gegen die Retardierung. . . . .	10
2.10	Dipol im elektrischen Feld einer Infrarotwelle. . . . .	11
2.11	Skizzen der Infrarotprobenzelle. Links sind die einzelnen Teile in ihrer Abfolge aufgelistet. Rechts ist ein Schnitt durch die geschlossene Probenzelle dargestellt. .	12
2.12	Hier sind die Betrachtungsmöglichkeiten des Dielektrikums skizziert. Bild (a) zeigt auf der linken Seite die echten Ladungen, die das $\mathbf{D}$ -Feld erzeugen und auf der rechten Seite, dass sich die echten Ladungen aus gebundenen Ladungen, die für $\mathbf{P}$ verantwortlich sind und aus den freien Ladungen, die $\epsilon_0 \mathbf{E}$ erzeugen, zusammensetzen. Bild (b) zeigt die atomare Betrachtungsweise, in der nur freie Ladungen das elektrische Feld erzeugen. Durch die Polarisation des Dielektrikums entstehen an dessen Oberfläche Ladungen, die einen Teil der Ladungen auf den Kondensatorplatten kompensieren. . . . .	19
2.13	Spektrum einer dielektrischen Messung. Aufgetragen sind in schwarz der Realteil $\epsilon'$ und in rot der Imaginärteil $\epsilon''$ der Permittivität. . . . .	20
2.14	Gezeigt ist ein Potential mit zwei Gleichgewichtszuständen, die für zwei mögliche Ausrichtungen eines Dipols stehen. Ohne ein äußeres Feld sind beide Potentialtöpfe gleich tief und von einem Potentialwall getrennt (a). Legt man wie in (b) gezeigt ein äußeres Feld an, dann richtet sich der Dipol eher nach diesem Feld aus, wodurch einer der beiden Töpfe tiefer wird. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit ist in diesem Topf größer. . . . .	23
2.15	Änderung von Real- (links) und Imaginärteil (rechts) eines dielektrischen Spektrums durch Variation von $\alpha$ . . . . .	25
2.16	Änderung von Real- (links) und Imaginärteil (rechts) eines dielektrischen Spektrums durch Variation von $\beta$ . . . . .	25
2.17	Schematische Darstellung des Messaufbaus der dielektrischen Spektroskopie. Gezeigt ist in der Mitte der temperierbare Schild, unter dem sich die Elektroden und die eigentliche Messzelle befinden (siehe Abbildung 2.19). Die Kühlung erfolgt durch flüssigen Stickstoff. Das gesamte System wird mit Styropor und Dämmmaterial nach außen abgeschirmt. . . . .	27
2.18	Skizze der Leiterwege bei der dielektrischen Spektroskopie. Das Signal des Frequenzgenerators wird am Leistungsteiler in einen Referenzarm und in den eigentlichen Messarm mit Probe geschickt. Aus den Spannungsverhältnissen erhält man den Transmissionskoeffizienten. . . . .	28
2.19	Die Messzelle besteht aus zwei Elektroden, die durch die Hochfrequenzkabel mit Quelle und Detektor verbunden sind. Um Streufelder zu vermeiden, ist die Probenkammer nach außen von einem Abschirmmantel umgeben. In diesem Mantel befindet sich ein Ring, mit dem die Elektroden aufeinander, beziehungsweise auf die Probe gedrückt werden können. . . . .	28

3.1	<i>Schematische Darstellung der Seitenansicht eines Kettensegments. Eingetragen sind zusätzlich die typischen Größen einer C-C-Bindung. . . . .</i>	31
3.2	<i>Skizze eines CH<sub>2</sub>-Moleküls mit Bindungslängen und -winkeln. . . . .</i>	32
3.3	<i>Darstellung der am häufigsten vorkommenden Konformationsfehler der Alkoholkette. Um die Art der Konformationsfehler besser erkennen zu können, ist die all-trans Kette in Seitenansicht (links) und in Aufsicht (rechts) gezeigt. Diese Fehler sind meist am Ende der Kette zu finden. . . . .</i>	32
3.4	<i>Gezeigt ist die Fischgrätenstruktur (herringbone-Struktur) der kristallinen Phase. Die Alkoholketten, deren lange Molekülachsen aus der Bildebene hinauszeigen, sind alternierend nach links oder rechts verdreht (vgl. Abbildung 3.6). . . .</i>	34
3.5	<i>(a) in der R<sub>II</sub>-Phase stehen die Moleküle parallel zur Flächennormalen und bilden dabei Doppellagen aus. (b) Innerhalb der Schicht ordnen sich die Ketten in einer hexagonalen Symmetrie an (Kettenachse zeigt aus der Bildebene hinaus). Das Verhältnis der orthorhombischen Gitterparameter beträgt <math>a/b = \sqrt{3}</math>. . . .</i>	34
3.6	<i>Kristalline <math>\beta</math>-Phase (a) und <math>\gamma</math>-Phase (c). Wie die R<sub>II</sub>-Phase in Abbildung 3.5 liegen die Molekülachsen bei der <math>\beta</math>-Phase parallel zur Flächennormalen, während sie bei der <math>\gamma</math>-Phase um einen Winkel von 122° gekippt sind. Beiden Formen liegt eine quasi-hexagonale 2D-Struktur zugrunde [29]. . . . .</i>	35
3.7	<i>Infrarotaktive Schwingungen der Methylengruppen: (a) symmetrische Streckschwingung, (b) asymmetrische Streckschwingung, (c) Scherschwingung, (d) Wagging-schwingung, (e) Twistingschwingung und (f) Rockingschwingung . . . . .</i>	36
3.8	<i>Infrarotspektrum von bulk-Hexadecanol bei 300 K mit den Molekülschwingungen und den Frequenzbereichen, in denen sie vorkommen. Dabei geben die Pfeile die Schwingungsrichtung an, bez. steht ein Plus für eine Schwingung aus der Bildebene und ein Minus für eine Schwingung in die Bildebene. . . . .</i>	37
4.1	<i>Skizze der verwendeten Ätzzelle. Der Wafer befindet sich zwischen der Aluminiumanode und der Fluorwasserstoff-Ethanol-Wasser-Lösung, in die auch der Platinrührer, der als Kathode dient, eingetaucht ist. . . . .</i>	39
4.2	<i>Abhängigkeit der Probendicke von nicht oxidiertem porösen Silizium von der Ätzzeit. . . . .</i>	40
4.3	<i>Schematische Darstellung des Porenwachstums. In einem ersten Schritt (a) wandert ein Loch von der Anode an die Oberfläche, was zum Aufbrechen einer Si-H-Bindung führt. Diesen freien Platz kann dann ein Fluorion besetzen (b), was zur Polarisierung der Oberfläche und zum weiteren Angriff durch Fluorionen führt, bis schließlich ein Siliziumatom aus dem Gerüst entfernt werden kann (c). . . .</i>	41

4.4	<i>TEM-Aufnahmen von drei unterschiedlich lang geätzten, porösen Siliziumwafern. Die Kantenlänge jedes Bildes beträgt ca. 60 nm. Sowohl die Dicke (über dem jeweiligen Bild angegeben), als auch die Porengröße nimmt von links nach rechts zu. . . . .</i>	42
4.5	<i>Desorptionsäste der Isothermen der nach 30, 90 und 300 min abgelösten porösen, nicht oxidierten Schichten. . . . .</i>	42
4.6	<i>Porengrößenverteilung der nach 30, 90 und 300 min abgelösten porösen, nicht oxidierten Schichten, wie man sie aus der Auswertung der Desorptionsäste von Abb. 4.5 erhält. . . . .</i>	43
4.7	<i>Trägt man den Porenradius (schwarze Quadrate) der nicht oxidierten Proben gegen die Ätzzeit auf, so erkennt man auch hier einen linearen Anstieg. Gleichzeitig erkennt man, dass die Halbwertsbreite der Radien (rote Kreise) mit der Ätzzeit ansteigt. . . . .</i>	44
4.8	<i>Porosität der porösen Siliziumwafer in Abhängigkeit von der Ätzzeit, wie man sie aus den Isothermen bestimmt. . . . .</i>	44
4.9	<i>Spektrum eines 1h geätzten, porösen Silizium-Wafers. Die Probe ist <math>\approx 66 \mu\text{m}</math> dick. 45</i>	45
4.10	<i>Infrarotspektrum von Kaliumbromid (KBr) [46]. In einem Wellenzahlbereich von <math>4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}</math> sind Fenster dieses Materials komplett durchlässig. . . . .</i>	46
4.11	<i>Ausschnitt aus dem Infrarotspektrum eines 1h geätzten, porösen Siliziumwafers im Bereich der Si-H<sub>x</sub>-Schwingungen. Diese Peaks entstehen durch die wasserstoffgesättigten Siliziummoleküle an der Oberfläche des Wafers. . . . .</i>	46
4.12	<i>Schematische Darstellung des Waferquerschnitts. Dargestellt ist die Mehrfachreflexion und die damit verbundene Überlagerung von Strahlen verschiedener Phasen. 47</i>	47
4.13	<i>Interferogramm der 1h geätzten porösen Probe. Die Pfeile markieren die zusätzlichen Peaks bei einer Retardierung (Differenz der Weglängen beider Teilstrahlen) von <math>\pm 800</math>, die durch Mehrfachreflexionen in der Probe entstehen. . . . .</i>	47
4.14	<i>Schematische Darstellung der Oxidation eines porösen Siliziumwafers. In einem ersten Schritt werden in das Siliziumgerüst Sauerstoffatome eingebaut. Anschließend wird der endständige Wasserstoff durch OH-Gruppen ersetzt. . . . .</i>	50
4.15	<i>Vergleich der Dicken von nicht oxidierten (schwarz) und oxidierten (rot) Proben. Bei der Oxidation nehmen sowohl Dicke, als auch Fläche (nicht gezeigt) der Proben um ca. 20% zu. . . . .</i>	51
4.16	<i>Desorptionsäste dreier unterschiedlich lang geätzter, poröser und oxidierter Siliziumwafer. Auch hier beginnt die Desorption bei längerer Ätzzeit bei höheren reduzierten Dampfdrücken. Dies weist auf größere Porenradien hin. . . . .</i>	51
4.17	<i>Porengrößenverteilung der drei oxidierten Wafer aus Abbildung 4.16. Wie zu vermuten war, verschiebt sich der Porenradius zu größeren Werten, und es findet eine Verbreiterung der Verteilung statt. . . . .</i>	52

4.18	Vergleich der Radien (schwarze Quadrate) und der Halbwertsbreiten der Radien (rote Kreise) von nicht oxidierten (gefüllte Symbole) und oxidierten (leere Symbole) Proben. Im Gegensatz zum Volumen, das sich um ca. 20% vergrößert (Abb. 4.15), bleiben die Porenradien bei der Oxidation im Rahmen der Messgenauigkeit gleich. . . . .	53
4.19	Vergleich der Porositäten von nicht oxidierten (schwarz) und oxidierten (rot) Proben. Wie zu erwarten war, nimmt die Porosität beim Oxidieren bei gleichbleibenden Radien und gleichzeitiger Zunahme des Volumens ab. . . . .	53
4.20	Aufsicht auf eine Pore mit dem Radius $2r$ , die von einem Quadrat mit der Kantenlänge von $2a$ von festem Material umgeben ist. . . . .	54
4.21	Vergleich der Porositäten von nicht oxidierten und oxidierten Proben. Ebenfalls eingetragen sind die Porositäten, die sich nach der Oxidation mit Hilfe von Gleichung 4.14 ergeben würden. . . . .	55
4.22	Vergleich der Mittelwerte der Porenradien (offene Symbole) und der Maxima der Porengrößenverteilung (geschlossene Symbole) von porösem Silizium (schwarz) und Siliziumoxid (rot). Beide Größen stimmen mit einem ungefähren Fehler von 10% gut überein. Wie zu erwarten ist, nimmt der Radius mit der Porosität zu. . . . .	56
4.23	Infrarotspektrum (a) einer 1h geätzten, nicht oxidierten Probe und (b) einer 1h geätzten und 10h bei $900^{\circ}\text{C}$ oxidierten Probe. . . . .	57
4.24	Ausschnitt aus dem Infrarotspektrum eines oxidierten Siliziumwafers. In diesem Bereich sind Oszillationen zu erkennen, mit deren Hilfe der Brechungsindex der Probe bestimmt werden kann. . . . .	58
4.25	Realteil (schwarz) und Imaginärteil (rot) der Permittivität einer $270\ \mu\text{m}$ dicken Probe. Aufgrund der Tatsache, dass die Probe komplett durchoxidiert und damit isolierend ist, zeigt sie im gesamten Frequenzbereich keine Relaxation. . . . .	58
4.26	Realteil (schwarz) und Imaginärteil (rot) der Permittivität einer $190\ \mu\text{m}$ dicken, nicht-oxidierten Probe. Hier findet man Relaxationen, die beim Messen der Alkohole stören würden. . . . .	59
4.27	schematische Darstellung des Schnitts durch eine Probe: die grauen Bereiche stellen die Porenwände dar, dazwischen befinden sich die als zylindrisch und nicht verbunden angenommenen Poren. Das elektrische Feld steht hier parallel zur langen Porenachse im Gegensatz zur Infrarotspektroskopie, wo es senkrecht zu dieser steht. . . . .	60
4.28	Schematische Darstellung eines porösen Siliziumoxid-Wafers mit der Dicke $d_P$ , der von der oberen Elektrode durch einen Luftspalt getrennt ist, so dass das gesamte System (Probe + Luftspalt) eine Dicke von $d_{ges}$ besitzt. . . . .	60

- 
- 5.1 Gezeigt sind Infrarotspektren von bulk-Pentanol in der flüssigen Phase (schwarz, 240 K) und in der festen Phase (rot, 160 K) in einem Wellenzahlbereich von  $4000\text{ cm}^{-1}$  bis  $800\text{ cm}^{-1}$ . Deutliche Unterschiede sind im Bereich der OH-Streckschwingung ( $\approx 3300\text{ cm}^{-1}$ ) als auch unterhalb der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung ( $\approx 1470\text{ cm}^{-1}$ ) zu finden. . . . . 65
- 5.2 Infrarotspektren von bulk-Heptanol in der flüssigen (schwarz, 260 K) und festen Phase (rot, 190 K). Auch hier sind die oben angesprochenen Unterschiede zwischen der flüssigen und festen Phase zu erkennen. . . . . 65
- 5.3 Infrarotspektren von bulk-Nonanol in der flüssigen (schwarz, 290 K) und festen Phase (rot, 220 K). Ebenfalls zu erkennen sind die deutlichen Unterschiede im Infrarotspektrum zwischen dem flüssigen und festen Zustand. . . . . 66
- 5.4 Infrarotspektren von Undekanol bei 290 K (flüssig) und 200 K (fest) mit deutlichen Unterschieden. . . . . 66
- 5.5 Hexadekanol zeigt im Temperaturverlauf vom flüssigen Zustand (schwarz, 330 K) in den festen Zustand (blau, 170 K) als einziger in dieser Arbeit untersuchter Alkohol eine Zwischenphase, die sogenannte Rotator-II-Phase (rot, 315 K). Auch hier sind klare Unterschiede zwischen den drei Phasen zu erkennen. . . . . 67
- 5.6 Infrarotspektren von bulk-Hexadekanol im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung für verschiedene Temperaturen von der Flüssigkeit (330 K bis 322 K) über die  $R_{II}$ -Phase (321 K bis 310 K) bis zum kristallinen Zustand. Der Peak der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung bei  $\approx 1468\text{ cm}^{-1}$  nimmt beim Übergang flüssig  $\rightarrow R_{II}$  deutlich an Intensität zu, verschiebt sich leicht zu höheren Wellenzahlen und spaltet beim Kristallisieren dann in zwei Peaks auf (siehe hierzu die Abbildungen 5.7 und 5.8). 68
- 5.7 Temperaturabhängiger Verlauf der Peakpositionen der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von bulk-Hexadekanol. Aufgetragen sind der Peak, der den Molekülen ohne Konformationsfehler zugeordnet wird (schwarz), und der Peak, der von den Molekülen herrührt, die mit einer gauche Bindung mit der Kette verbunden sind (grau). Beim Phasenübergang in die kristalline Phase spaltet die  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung in einen Peak bei höherer Wellenzahl ( $\approx 1473\text{ cm}^{-1}$ , schwarze Sterne) und einen bei kleinerer Wellenzahl ( $\approx 1462.5\text{ cm}^{-1}$ , schwarze Punkte) auf. . . . . 68
- 5.8 Temperaturverlauf der Intensitäten der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von bulk-Hexadekanol. Die Zuordnung entspricht der in Abbildung 5.7. Nach der Aufspaltung besitzt der Peak höherer Wellenzahl die kleinere Intensität (schwarze Sterne). . . 69
- 5.9 Infrarotspektren von bulk-Hexadekanol im Bereich der OH-Streckschwingung für verschiedene Temperaturen. Beim Abkühlen springt der Peak beim Übergang in die  $R_{II}$ -Phase zu kleineren Wellenzahlen und spaltet beim Kristallisieren auf (siehe Abbildung 5.10). . . . . 71

- 5.10 Verlauf der Peakposition der OH-Streckschwingung von bulk-Hexadecanol in Abhängigkeit von der Temperatur. Beim ersten Phasenübergang (322 K, flüssig  $\rightarrow$   $R_{II}$ ) springt die Position zu kleineren Wellenzahlen und spaltet beim Übergang in die kristalline Phase (310 K) auf. . . . . 71
- 5.11 Infrarotspektren von bulk-Hexadecanol im Bereich zwischen 1450 und 1150  $\text{cm}^{-1}$  für verschiedene Temperaturen. Es ist deutlich zu erkennen, dass im kristallinen Zustand (Temperaturen unterhalb von 308 K) deutlich mehr Peaks zu sehen sind, als im flüssigen Zustand oder in der  $R_{II}$ -Phase. Diese Peaks resultieren aus der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung. . . . . 72
- 5.12 Infrarotspektren von bulk-Hexadecanol zwischen 1150 und 850  $\text{cm}^{-1}$ . Hier tauchen Peaks auf, die sich auf die Kopplung der C-C-Streckschwingung mit der C-C-C-Deformationsschwingung und Peaks, die sich auf die Rocking-/Twisting-schwingung zurückführen lassen. . . . . 74
- 5.13 Bereich der Konformationsfehler von bulk-Hexadecanol. Diese sind nur im flüssigen Zustand zu erkennen ( $T \geq 322$  K) und verschwinden beim Übergang in die feste  $R_{II}$ -Phase fast vollständig. . . . . 75
- 5.14 Infrarotspektren im Bereich der Scherschwingung von bulk-Undecanol (a) und bulk-Nonanol (b). Hier erfolgt der Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase ohne Zwischenphase. Der Peak bei 1468  $\text{cm}^{-1}$  spaltet direkt in zwei Peaks auf (vergleiche hierzu die Abbildungen 5.15 und 5.16). . . . . 76
- 5.15 Temperaturabhängigkeit der Peakpositionen der Scherschwingung von bulk-Undecanol (a) und bulk-Nonanol (b). Es ist bei beiden Alkoholen nur ein Phasenübergang zu erkennen (Undecanol 281 K, Nonanol 262 K). Hier spaltet der Peak, der von den Molekülen ohne Konformationsfehlern kommt (schwarze Punkte), in zwei Peaks auf (schwarze Sterne und Punkte), während der zweite, in der Flüssigkeit gefundene Peak (1462  $\text{cm}^{-1}$ , Moleküle, die mit einer gauche Bindung an den Rest der Kette koppeln), in der kristallinen Phase nicht mehr zu erkennen ist. . . . . 76
- 5.16 Abhängigkeit der Intensitäten der Scherschwingungspeaks von der Temperatur für bulk-Undecanol (a) und bulk-Nonanol (b). Die in der kristallinen Phase auftretenden, großen Fehler lassen eine Bestimmung des Winkels  $\zeta$  zwischen der Projektion der C-C-Bindung und der Gitterkonstanten  $a$  (siehe hierzu Abbildung A.1) nicht zu. . . . . 77
- 5.17 Infrarotspektren von bulk-Undecanol (a) und bulk-Nonanol (b) im Bereich der OH-Streckschwingung. In der flüssigen Phase beider Alkohole ist nur ein breiter Peak zu erkennen, der beim Übergang in den Festkörper aufspaltet. . . . . 78
- 5.18 Temperaturabhängiger Verlauf der Peakposition der OH-Streckschwingung von bulk-Undecanol (a) und bulk-Nonanol (b). Am Phasenübergang kommt es zur Aufspaltung der OH-Streckschwingung. . . . . 78

- 5.19 Infrarotspektren im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung für bulk-Undekanol (a) und bulk-Nonanol (b). Auch hier sind, genau wie bei Hexadekanol, in der kristallinen Phase wesentlich mehr Peaks zu erkennen als in der flüssigen Phase. . . . . 79
- 5.20 Infrarotspektren von bulk-Undekanol (a) und bulk-Nonanol (b) im Wellenzahlenbereich, in dem die Kopplung der C-C-C-Deformationsschwingung mit der C-C-Streckschwingung und die Rocking-/Twistingschwingung zu finden ist. Auch hier sind im Kristall wesentlich mehr Peaks als in der Flüssigkeit zu finden. . . . . 80
- 5.21 Wellenzahlbereich der Konformationsfehler von bulk-Undekanol (a) und bulk-Nonanol (b). Gezeigt sind jeweils ein Spektrum der flüssigen und ein Spektrum der kristallinen Phase. In der flüssigen Phase sind bei beiden Alkoholen Konformationsfehler zu erkennen. In der kristallinen Phase wird dieser Bereich von der  $\text{CH}_2$ -Waggingsschwingung überlagert. Es ist aber davon auszugehen, dass auch hier die Konformationsfehler verschwunden sind. . . . . 82
- 5.22 Infrarotbereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung für bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Beim Übergang von der flüssigen in die feste Phase (Heptanol 233 K und Pentanol 188 K) kommt es nicht zur Aufspaltung des Peaks bei  $1468\text{ cm}^{-1}$ , sondern nur zu einer Verschiebung dieses Peaks zu höheren Wellenzahlen. Die Peaks bei  $1485\text{ cm}^{-1}$  und  $1440\text{ cm}^{-1}$  in der festen Phase sind wesentlich intensiver als bei den vorher betrachteten Alkoholen. . . . . 83
- 5.23 Temperaturabhängige Peakposition der Scherschwingung für bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Gezeigt sind der Peak der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung (rot), der Peak der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung mit einer gauche-Bindung (schwarz) und der Peak der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Scherschwingung (grün). . . . . 83
- 5.24 Temperaturabhängiger Intensitätsverlauf der Peaks aus Abbildung 5.23 für bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Man erkennt, dass der grüne Peak, also der der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Scherschwingung, bei Pentanol intensiver ist, als der der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung, bei Heptanol ist dieses Verhältnis umgekehrt. . . . . 84
- 5.25 Bereich der OH-Streckschwingung von bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Auch hier findet eine Aufspaltung beim Übergang in die feste Phase statt. . . . . 84
- 5.26 Peakposition der OH-Streckschwingung von bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b) in Abhängigkeit von der Temperatur. . . . . 85
- 5.27 Bereich der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung für bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Auch für diese beiden Alkohole sind in diesem Wellenzahlenbereich Unterschiede zwischen flüssiger und fester Phase zu erkennen. . . . . 85

- 5.28 Bereich der Kopplung von C-C-C-Deformations- und C-C-Streckschwingung und der CH<sub>2</sub>-Rocking-/Twistingschwingung von bulk-Heptanol (a) und bulk-Pentanol (b). Hier fällt auf, dass im Vergleich zu den vorherigen Alkoholen nicht mehr so viele Peaks im Spektrum des Festkörpers auftauchen. . . . . 86
- 5.29 Gezeigt sind verschiedene Infrarotspektren von Hexadekanol in porösem Silizium im Bereich der CH<sub>2</sub>-Scherschwingung. Beim Abkühlen aus der flüssigen Phase (untere Spektren) über die R<sub>II</sub>-Phase in den kristallinen Zustand (obere Spektren) treten die vom bulk-Material bekannten Änderungen auf. Beim Übergang flüssig → R<sub>II</sub> nimmt der Peak bei  $\approx 1468 \text{ cm}^{-1}$  an Intensität zu und spaltet beim Kristallisieren in zwei Peaks auf. Im Gegensatz zum bulk-Material sind die Übergänge hier aber verschmiert. . . . . 89
- 5.30 Peakposition der CH<sub>2</sub>-Scherschwingung von Hexadekanol in porösem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur. An den Phasenübergängen finden keine Sprünge statt, sondern die Verschiebung zu anderen Wellenzahlen verläuft kontinuierlich. Dargestellt sind in schwarz die CH<sub>2</sub>-Scherschwingung ohne Konformationsfehler (nach dem Aufspalten schwarze Punkte und Sterne) und die CH<sub>2</sub>-Scherschwingung mit einer gauche-Bindung (graue Punkte). . . . . 90
- 5.31 Intensitäten der CH<sub>2</sub>-Scherschwingung von Hexadekanol in porösem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hier sieht man, dass die Intensitäten nicht sprunghaft anwachsen oder nachlassen, sondern dass sie sich kontinuierlich verschieben. Die schwarzen Sterne symbolisieren den Peak der CH<sub>2</sub>-Scherschwingung ohne Konformationsfehler nach der Aufspaltung bei höherer Wellenzahl, die schwarzen Punkte den Peak bei kleinerer Wellenzahl. Die grauen Punkte stehen für die CH<sub>2</sub>-Moleküle, die eine gauche-Bindung besitzen. Dieser Peak nimmt in der kristallinen Phase stark an Intensität ab. . . . . 91
- 5.32 Infrarotspektren von Hexadekanol in porösem Silizium im Bereich der OH-Streckschwingung. Bei tieferen Temperaturen sind die Spektren nicht mehr genau aufzulösen, da sie hier so intensiv sind, dass der Detektor gesättigt wird. . . . . 92
- 5.33 Temperaturverlauf der Peakposition der OH-Streckschwingung von Hexadekanol in porösem Silizium. Beim Übergang flüssig → R<sub>II</sub> scheint keine große Veränderung stattzufinden. Beim Eintritt in die kristalline Phase verschiebt sich der Peak zu kleineren Wellenzahlen, ohne dabei aufzuspalten. . . . . 93
- 5.34 Infrarotspektren für verschiedene Temperaturen von Hexadekanol in porösem Silizium im Wellenzahlbereich  $1450\text{-}1150 \text{ cm}^{-1}$ . Im kristallinen Zustand sind hier, wie beim bulk-Material, deutlich mehr Peaks zu erkennen. Diese kommen von der CH<sub>2</sub>-Wagging- und der CH<sub>2</sub>-Twisting-/Rockingschwingung. . . . . 94
- 5.35 Infrarotspektren von Hexadekanol in porösem Silizium im Wellenzahlbereich  $1150\text{-}850 \text{ cm}^{-1}$ . Auch hier nimmt die Zahl der Peaks im kristallinen Zustand deutlich zu. . . . . 95

- 5.36 Infrarotspektren im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium. Der Übergang von der flüssigen in die kristalline Phase erfolgt bei beiden Alkoholen ohne Zwischenphase. . . . . 95
- 5.37 Peakposition der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung ohne Konformationsfehler (schwarz) und der mit einer gauche-Bindung (grau) von Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium. Es findet bei beiden Alkoholen nur ein Phasenübergang statt. . . . . 96
- 5.38 Intensitäten der Peaks aus Abbildung 5.37 für Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium. Der durch schwarze Sterne gekennzeichnete Peak ist der der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung ohne Konformationsfehler nach der Aufspaltung bei höherer Wellenzahl. Die schwarzen Punkte symbolisieren den Peak bei kleinerer Wellenzahl. Die grauen Punkte stehen für die  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung mit einer gauche-Bindung. . . . . 96
- 5.39 Infrarotspektren von Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium im Bereich der OH-Streckschwingung. Auch hier fällt wieder auf, dass beim Übergang in die kristalline Phase die Peaks zu intensiv für den Detektor werden. Dennoch ist zu erahnen, dass es sich hierbei nur um einen Peak handelt. . . . . 97
- 5.40 Peakposition der OH-Streckschwingung von Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium. Wie zu erwarten ist, springt die OH-Streckschwingung zu kleineren Wellenzahlen. . . . . 97
- 5.41 Infrarotspektren von Undekanol (a) und Nonanol (b) im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung. Im kristallinen Zustand sind wesentlich mehr Peaks als in der Flüssigkeit zu erkennen. . . . . 98
- 5.42 Infrarotbereich der Kopplung von C-C-C-Deformations- und C-C-Streckschwingung und der  $\text{CH}_2$ -Rocking-/Twistingschwingung von Undekanol (a) und Nonanol (b) in porösem Silizium. Auch hier tauchen im Kristall deutlich mehr Peaks auf. . . . . 99
- 5.43 Infrarotbereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Heptanol in porösem Silizium. Im Gegensatz zum bulk-Material (vergleiche Abbildung 5.23(a)) kommt es hier zur Aufspaltung des Peaks bei  $1468\text{ cm}^{-1}$ . . . . . 100
- 5.44 Peakposition der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Heptanol in porösem Silizium mit Konformationsfehler (grau) und ohne Konformationsfehler (schwarz). Letzterer Peak spaltet im kristallinen Zustand auf (schwarze Sterne und Punkte). . . . . 101
- 5.45 Intensitäten der Peaks aus Abbildung 5.44 von Heptanol in porösem Silizium. Die grauen Punkte symbolisieren die  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung von Molekülen mit Konformationsfehlern, die schwarzen Punkte ( $1464\text{ cm}^{-1}$ ) und Sterne ( $1473\text{ cm}^{-1}$ ) die Moleküle ohne Konformationsfehler. . . . . 101

- 5.46 Infrarotspektren von Heptanol in porösem Silizium im Bereich der OH-Streckschwingung. Wie bei den bisher gezeigten Alkoholen sind auch hier die Banden im kristallinen Zustand nicht mehr genau zu erkennen. Qualitativ lässt sich allerdings sagen, dass keine Aufspaltung stattfindet. . . . . 102
- 5.47 Peakposition der OH-Streckschwingung von Heptanol in porösem Silizium in Abhängigkeit von der Temperatur. Am Phasenübergang flüssig  $\rightarrow$  kristallin verschiebt sich der Peak langsam um ungefähr  $20\text{-}30\text{ cm}^{-1}$ . . . . . 102
- 5.48 Infrarotspektren von Heptanol in porösem Silizium im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und der  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung. Auch hier sind deutliche Unterschiede zwischen Flüssigkeit und Kristall zu erkennen. . . . . 103
- 5.49 Infrarotbereich der Kopplung von C-C-C-Deformations- und C-C-Streckschwingung, sowie der  $\text{CH}_2$ -Rocking-/Twistingschwingung von Heptanol in porösem Silizium bei 160 K. Erläuterungen zu den Intensitätsangaben stehen in Tabelle 5.2. 104
- 5.50 Infrarotspektren von Pentanol in porösem Silizium im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung. Der Peak, der durch die Moleküle ohne Konformationsfehler entsteht, spaltet nicht auf, sondern verschiebt sich nur zu höheren Wellenzahlen. Der Peak bei  $1485\text{ cm}^{-1}$  (asymmetrische  $\text{CH}_3$ -Scherschwingung) ist im Vergleich zu den anderen Alkoholen hier am deutlichsten zu erkennen. . . . . 104
- 5.51 Position der Peaks im Bereich der Scherschwingung ( $1500\text{-}1420\text{ cm}^{-1}$ ) von Pentanol in porösem Silizium. Der Peak der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung ohne Konformationsfehler spaltet beim Phasenübergang nicht auf ( $1470\text{ cm}^{-1}$ ). Dafür ist der Peak der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Scherschwingung sehr deutlich zu erkennen (grün). 105
- 5.52 Intensitäten der Peaks im Bereich der  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung (rot) von Pentanol in porösem Silizium. Zudem sind die Intensitäten der asymmetrischen  $\text{CH}_3$ -Scherschwingung (grün) und der fehlerbehafteten  $\text{CH}_2$ -Scherschwingung (schwarz) eingezeichnet. . . . . 105
- 5.53 Infrarotbereich der OH-Streckschwingung von Pentanol in porösem Silizium. Auch hier ist die Schwingung wieder zu intensiv für den Detektor. Anhand der Flanken lässt sich aber erahnen, dass kein großer Unterschied zwischen den einzelnen Spektren besteht. . . . . 106
- 5.54 Peakpositionen der OH-Streckschwingung von Pentanol in porösem Silizium. Auch wenn die Fehlerbalken beim scheinbaren Phasenübergang bei 149 K sehr gering sind, so ist die Bedeutung der Verschiebung des Peaks unsicher. Zu erwarten wäre eine Verschiebung zu kleineren Wellenzahlen gewesen. Da die Verschiebung im Bereich von  $\approx 2\text{ cm}^{-1}$  liegt, ist eher von Fehlern bei der Auswertung auszugehen. . . . . 106
- 5.55 Infrarotbereich der  $\text{CH}_2$ -Wagging- und  $\text{CH}_2$ -Twisting-/Rockingschwingung von Pentanol in porösem Silizium. Hier tauchen keine neuen Peaks auf, sondern die Form der in der Flüssigkeit vorhandenen Peaks ändert sich leicht. . . . . 107

- 5.56 Infrarotspektren von Pentanol in porösem Silizium im Bereich der Kopplung der C-C-C-Deformations- und C-C-Streckschwingung und der CH<sub>2</sub>-Rocking-/Twistingschwingung. Hier sind ebenfalls keine neuen Peaks zu erkennen. Der Bereich 1150-1060 cm<sup>-1</sup> kann aufgrund von Fehlern bei der Messung nicht aufgelöst werden. . . . . 108
- 6.1 Real- (oben) und Imaginärteil (unten) des dielektrischen Spektrums von bulk-Undekanol. Am Phasenübergang flüssig → kristallin (284 K) nimmt die Relaxationsstärke stark ab, was zu einer Reduzierung des statischen Werts der Permittivität  $\epsilon_s$  auf einen Wert führt, der vergleichbar  $\epsilon_\infty$  ist. Dieses Verhalten wird für Undekanol und Nonanol im bulk beobachtet. Der Anstieg in  $\epsilon'$  bei kleinen Frequenzen entsteht durch eine Elektrodenpolarisation, während die Zunahme von  $\epsilon''$  unterhalb von 10<sup>6</sup> Hz auf den Leitfähigkeitsbeitrages  $\frac{\sigma}{\epsilon_0\omega}$  - wahrscheinlich durch ionischer Verunreinigung - zurückzuführen ist. (Das Fehlen der Messwerte zwischen 10<sup>6</sup> Hz und 10<sup>7</sup> Hz ist die Folge eines Fehlers im Auswertungsprogramm) 113
- 6.2 Gezeigt sind die Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Undekanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Am Gefrierpunkt verschwindet die Relaxation vollständig, was auf ein vollkommenes Einfrieren hindeutet. . . . . 114
- 6.3 Die Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Undekanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Unterhalb des Gefrierpunktes kann diese nicht mehr eindeutig bestimmt werden. . . . . 114
- 6.4 Real- und Imaginärteil der Permittivität von bulk-Heptanol bei verschiedenen Temperaturen in der flüssigen ( $T \geq 232$  K) und festen Phase. Hier ist im kristallinen Zustand noch eine Relaxation zu erkennen. . . . . 116
- 6.5 Real- und Imaginärteil der Permittivität von bulk-Butanol im flüssigen ( $T \geq 177$  K) und festen Zustand. Auch hier finden wir in der festen Phase noch eine Relaxation. . . . . 117
- 6.6 Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Heptanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Am Phasenübergang (232 K) bricht  $\Delta\epsilon$  ein, während weiterhin eine Relaxation bestimmt werden kann. Aufgrund des deutlichen Sprungs der Frequenz der Relaxation im Festkörper zu kleineren Werten hin gehen wir davon aus, dass es sich hierbei um amorphe Bereiche handelt. . . . . 118
- 6.7 Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Heptanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Unterhalb des Phasenübergangs (232 K) ist diese nicht mehr zu bestimmen. . . . . 119

- 6.8 *Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Butanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Am Phasenübergang (177 K) nimmt die Relaxationsstärke langsam ab, während die Relaxationsfrequenz ihr Verhalten fortsetzt. Dies lässt darauf schließen, dass bulk-Butanol nicht sofort komplett und vollständig einfriert, sondern dass dieser Prozess über einen größeren Temperaturbereich ( $T \approx 177 \text{ K} - 168 \text{ K}$ ) stattfindet. . . . . 119*
- 6.9 *Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Butanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Aufgrund des schleichenden Einfrierprozesses ist auch unterhalb des Gefrierpunktes eine Leitfähigkeit auszumachen. . . . . 120*
- 6.10 *Vergleich der Relaxationsstärken der bulk-Alkohole. Wie man sieht, wächst die Relaxationsstärke mit kürzer werdender Kette an. Eine Ausnahme stellt hier Pentanol dar. Womöglich war die Zelle bei dieser Messung nicht vollkommen gefüllt. . . . . 123*
- 6.11 *Vergleich des Einfrierprozesses der bulk-Alkohole. Diese sind auf das Maximum der Stärke und auf den Gefrierpunkt normiert. . . . . 125*
- 6.12 *Gezeigt sind der Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Undekanol in einer Probe mit Porenradius  $r=5.5 \text{ nm}$ , das heißt, einer Probe, die 2.5 h lang geätzt und anschließend 10 h oxidiert wurde. Auch hier können einige Alkoholketten nach dem Phasenübergang der Bewegung des elektrischen Feldes folgen. . . . . 127*
- 6.13 *Auf den bulk-Zustand normierte Relaxationsfrequenzen  $\nu_{norm}$  von Undekanol in den drei porösen Systemen. (Normierungen: 4 nm:  $c=1.35$ , 5.5 nm:  $c=1.11$ , 7 nm:  $c=1.11$ ) . . . . . 128*
- 6.14 *Auf den bulk-Zustand normierte Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon_{norm}$  von Undekanol für die drei porösen Systeme. Die Gefrierpunkte verschieben sich mit abnehmendem Porenradius zu kleineren Temperaturen. Im festen Zustand ist noch eine Relaxation auszumachen, die wir den Wandlagen zuschreiben. Im flüssigen Zustand addieren wir die Relaxationsstärken von flüssigen Wandlagen und flüssigem Porenkondensat. (Normierungen: 4 nm:  $a=8$ , 5.5 nm:  $a=3.1$ , 7 nm:  $a=2.6$ ) . . . . 129*
- 6.15 *Dargestellt ist eine Skizze einer gefüllten Pore. In der Mitte ist ein Bereich, in dem der Alkohol eine Kristallstruktur ausbilden kann. In dem schraffierten Bereich ist dies nicht mehr möglich. Hier kristallisieren die Alkohole möglicherweise nicht, was zu einem Beitrag zur Permittivität unterhalb des Gefrierpunktes führt. . . . . 130*
- 6.16 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) von Butanol in einer Probe mit Porenradius  $r=4 \text{ nm}$ . Hier findet man im gesamten Temperaturbereich nur noch eine einzige, breite Relaxation. Das lässt darauf schließen, dass sich das Kondensat genau wie die Wandlagen verhält. . . . . 132*

- 6.17 *Normierte Relaxationsfrequenzen von Pentanol in den confinement-Systemen und im bulk-Zustand (Normierungen: 7 nm:  $c=1.82$ ). Im Falle der 4 nm- und der 5.5 nm-Probe kann keine Normierung mehr durchgeführt werden, da die Frequenzen hier genau auf denen der Wandlagen der 7 nm-Probe liegen und keine Entsprechung im bulk-Zustand vorhanden ist. . . . .* 133
- 6.18 *Normierte Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon$  von Butanol in den confinement-Systemen und im bulk-Zustand (Normierungen: 4 nm:  $a=160$ , 5.5 nm:  $a=60$ , 7 nm:  $a=13$ ). Die starke Abnahme der Relaxationsfrequenz von Butanol in der 5.5 nm-Probe bei hohen Temperaturen tritt in keiner anderen Messung auf und ist wohl einem Fehler während der Messung zuzuschreiben. Dieses Verhalten soll daher nicht weiter interpretiert werden. . . . .* 134
- 6.19 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) von Pentanol in einer Probe mit Porenradius  $r=5.5$  nm. Hier sind die Relaxationen der Wandlagen (z.B. für 200 K:  $5 \cdot 10^4$  Hz) und des Porenkondensats (z.B. für 200 K:  $7 \cdot 10^5$  Hz) getrennt voneinander zu bestimmen. Zudem sieht man, dass die Relaxationsstärke, also  $\Delta\epsilon$  des Porenkondensats im gesamten Temperaturbereich nicht zurückgeht. . . . .* 135
- 6.20 *Normierte Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon$  von Pentanol in den confinement-Systemen und im bulk-Zustand (Normierungen: 4 nm:  $a=13$ , 5.5 nm:  $a=8$ , 7 nm:  $a=4$ ). . . . .* 136
- 6.21 *Normierte Relaxationsfrequenzen von Butanol in den confinement-Systemen und im bulk-Zustand (Normierungen: 4 nm:  $c=1.49$ , 5.5 nm:  $c=1.22$ , 7 nm:  $c=1.11$ ). . . . .* 137
- 6.22 *Gezeigt sind die Phasen in Abhängigkeit von der Kettenlänge und dem Porenradius (beziehungsweise der Ätzzeit), wie sie in der dielektrischen Spektroskopie bestimmt wurden. In schwarz sind die Systeme dargestellt, die eine kristalline Phase ausbilden, in rot sind die Glasbildner dargestellt. Die rot-schwarz schraffierten Bereiche stellen die Systeme dar, bei denen sowohl ein Gefrierpunkt, als auch eine Glastemperatur bestimmt werden kann. Dieses Diagramm wurde aus den Messungen an  $C_4H_9OH$ ,  $C_5H_{11}OH$ ,  $C_6H_{13}OH$ ,  $C_7H_{15}OH$ ,  $C_9H_{19}OH$  und  $C_{11}H_{23}OH$  erstellt. . . . .* 139
- 6.23 *Gefrierpunkte und Glasübergangstemperaturen der Alkohole in Abhängigkeit von dem Porenradius. Mit abnehmender Dicke verengen sich auch die Poren, was zu einer Abnahme des Gefrierpunktes führt. Bei Pentanol in der 5.5 nm- und der 4 nm-Probe, sowie bei Butanol in allen drei untersuchten confinement-Systemen kommt es nicht mehr zur Kristallisation sondern zur Glasbildung. Die ermittelten Glastemperaturen zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für gequenchte Alkohole. . . . .* 139

- 6.24 Gefrierpunkte und Glasübergangstemperaturen der Alkohole in Abhängigkeit von dem Porenradius. Zusätzlich eingetragen sind auch die Glastemperaturen für die Wandlagen (braune Sterne). Diese zeigen, bis auf Undekanol, eine recht gute Übereinstimmung mit den Literaturwerten für die Glastemperaturen gequenchter Alkohole. . . . . 142
- 6.25 Schematische Darstellung einer Poren mit Radius  $r$ , die in der Mitte einen kristallinen Anteil mit Radius  $r - d$  und Wandlagen mit Dicke  $d$  besitzt. . . . . 143
- 6.26 Relaxationsfrequenzen der bulk-Alkohole in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Man erkennt, dass die Relaxationsfrequenz bei einer gegebenen Temperatur mit abnehmender Kettenlänge zu größeren Werten verschoben wird. . . . . 144
- 6.27 Aktivierungsenergien  $E_A$  in Abhängigkeit von der Kettenlänge. Der Anstieg der Energie mit längerer Kettenlänge führt zur Verlangsamung der Relaxation bei einer gegebenen Temperatur. . . . . 145
- 6.28 Leitfähigkeiten für bulk-Undekanol bei 295 K. Die Abstände der Elektroden werden dabei von 2 mm auf 50  $\mu\text{m}$  reduziert, um einen besseren Vergleich zu den porösen Schichten herstellen zu können. Das Verhalten ändert sich mit abnehmender Dicke nicht, und die Leitfähigkeit  $\sigma$  ist im Bereich unter  $10^5$  Hz konstant. 146
- 6.29 Leitfähigkeiten für Undekanol in einer 4 nm, 5.5 nm und 7 nm Probe bei 290 K. Bei allen Proben ist die Leitfähigkeit bei kleinen Frequenzen nicht wie beim bulk konstant, sondern nimmt weiter ab. . . . . 147
- 6.30 Schematische Darstellung einer Pore. Hier gehen wir nicht mehr von vollkommen zylindrischen Poren aus, so dass die beweglichen Ladungsträger aufgrund der unsymmetrischen Form der Poren in Spalten hängen bleiben können. So kann es zur Ladungsansammlung und damit zur Polarisierung kommen. . . . . 147
- 7.1 Vergleich der Gefrierpunkte von Nonanol in Abhängigkeit vom reziproken Porenradius. Es besteht ein guter linearer Zusammenhang [86]. . . . . 150
- 7.2 Vergleich der Gefrierpunkte der verschiedenen Alkohole, wie sie aus den Infrarotmessungen und den dielektrischen Messungen bestimmt worden sind. Gezeigt sind jeweils die Resultate für die bulk-Alkohole und die confinement-Messungen an den 70  $\mu\text{m}$  Proben (1 h geätzt, nicht oxidiert für IR und 10 h oxidiert für Dk, Porenradius  $\approx 4$  nm). . . . . 151
- 7.3 Schematische Darstellung einer nicht oxidierten Probe. Nimmt man eine dünne Oxidschicht an der Oberfläche der Porenwand an, kann man die gleichen Gefrierpunkte in oxidiert und nicht-oxidiert Probe erklären. . . . . 152

7.4	<i>Gefrierpunkte der Alkohole in Abhängigkeit von dem Porenradius. Mit abnehmender Dicke verengen sich auch die Poren, was zu einer Abnahme des Gefrierpunktes führt. Zusätzlich führt dieser Sachverhalt bei Butanol und Pentanol zu einer Glasbildung. Ebenfalls abgebildet sind die Glastemperaturen der Wandlagen (braune Sterne). Diese stimmen bis auf Undekanol sehr gut mit den Glastemperaturen für gequenchte Alkohole überein. . . . .</i>	153
A.1	<i>Schematische Darstellung einer hexagonalen Einheitszelle. Die langen Molekülachsen der Alkohole zeigen in die Bildebene hinein. Die Kreise stellen die Wasserstoffatome dar. Dabei liegen alle Wasserstoffatome, die durch geschlossene Kreise dargestellt werden, in einer Ebene, und die Atome, die durch gestrichelte Kreise dargestellt werden, eine Ebene darüber oder darunter. Die Ketten schließen mit der a-Achse einen Winkel <math>\zeta</math> ein. . . . .</i>	155
A.2	<i>Skizze einer Alkoholkette, die senkrecht auf der Ebene <math>i</math> steht. Dabei liegt ein Kohlenstoffatome genau in der Ebene <math>i</math>, die beiden anderen in den Ebenen <math>i+1</math> beziehungsweise <math>i-i</math>. Aufgrund der bekannten Bindungslängen und -winkel kann man den Abstand benachbarter Ebenen berechnen. . . . .</i>	156
B.1	<i>Skizze einer Probe, die zum Teil mit Material gefüllt ist (Füllhöhe: <math>d_F</math>) und zum Teil leer ist (Höhe der leeren Probe: <math>d_L</math>). Zudem befindet sich zwischen der Probe und der oberen Elektrode ein Luftspalt der Dicke <math>d_{LS}</math>. In Wirklichkeit ist die Probenoberfläche in einem solchen Fall gewellt, sodass sie Kontakt zur Elektrode hat. . . . .</i>	159
B.2	<i>Nicht-normierte Relaxationsfrequenzen <math>\ln(\nu)</math> von bulk- und confinement-Heptanol (4nm). Die Frequenzen des confinement-Alkohols liegen über den bulk-Werten. (Gezeigt sind nur die confinement-Werte, bei deren Temperatur auch ein bulk-Wert existiert.) . . . . .</i>	163
B.3	<i>Normierte Relaxationsfrequenzen <math>\ln(\nu_{norm})</math> von bulk- und confinement-Heptanol (4 nm). Die normierten Werte der confinement-Messung liegen jetzt auf den Werten der bulk-Messung. . . . .</i>	163
B.4	<i>Absolute Relaxationsstärken <math>\Delta\epsilon</math> von bulk- und confinement-Heptanol (4 nm). Aufgrund der nicht berücksichtigten Porosität unterscheiden sich die bulk- und confinement-Werte. . . . .</i>	164
B.5	<i>Theoretische Relaxationsstärken <math>\Delta\epsilon_{norm}</math> bei Anwendung des Typs 1 und 2, wie man sie mit den bulk-Werten für ein poröses System errechnen würde. Unter Berücksichtigung der Porosität und eines möglichen Luftspaltes beziehungsweise unter Berücksichtigung von nur teilweise gefüllten Poren liegen die bulk- und confinement-Werte im flüssigen Zustand jetzt gut übereinander. . . . .</i>	164
B.6	<i>Normierten Relaxationsfrequenzen <math>\nu</math> der confinement-Messung auf den bulk-Zustand. Alle drei Normierungsarten zeigen eine gute Übereinstimmung. . . . .</i>	167

B.7	<i>Theoretische Relaxationsstärken <math>\Delta\epsilon_{norm}</math> von bei Anwendung des Typs 1 und 2, wie man sie mit den bulk-Werten für ein poröses System errechnen würde, sowie bei Anwendung der vereinfachten Gleichung 6.6. Alle drei Normierungen zeigen eine gute Übereinstimmung.</i>	167
C.1	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Undekanol im flüssigen (<math>T \geq 284</math> K) und kristallinen Zustand.</i>	169
C.2	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Nonanol im flüssigen (<math>T \geq 261</math> K) und kristallinen Zustand.</i>	170
C.3	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Heptanol im flüssigen (<math>T \geq 232</math> K) und kristallinen Zustand. Im kristallinen Zustand bleibt noch eine Relaxation übrig. Die Frequenz dieser Relaxation passt zu der Frequenz der Wandlagen im confinement, so dass wir hier von einem gewissen, wenn auch sehr geringen amorphen Anteil ausgehen können.</i>	171
C.4	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Hexanol im flüssigen (<math>T \geq 220</math> K) und kristallinen Zustand. Auch hier findet man mehrere Grad unterhalb des Gefrierpunktes noch eine Relaxation. Diese weist auf ein verzögertes Einfrieren hin.</i>	172
C.5	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Pentanol im flüssigen (<math>T \geq 187</math> K) und kristallinen Zustand. Auch hier findet ein verzögertes Einfrieren statt.</i>	173
C.6	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von bulk-Butanol im flüssigen (<math>T \geq 187</math> K) und kristallinen Zustand. Genau wie bei Heptanol bis Pentanol friert Butanol nicht schlagartig komplett ein (wie zum Beispiel Undekanol und Nonanol), sondern ein kleiner Teil bleibt auch unterhalb des Gefrierpunktes flüssig und friert erst einige Grad unterhalb des eigentlichen Gefrierpunktes ein.</i>	174
D.1	<i>Relaxationsfrequenz <math>\nu</math> (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke <math>\Delta\epsilon</math> (rote Kreise) von bulk-Undekanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Unterhalb des Phasenübergangs (284 K) ist Undekanol vollständig kristallisiert, wodurch die Relaxation verschwindet.</i>	175
D.2	<i>Gleichstromleitfähigkeit von bulk-Undekanol im flüssigen Zustand. Unterhalb des Gefrierpunktes (284 K) verschwindet diese.</i>	176
D.3	<i>Relaxationsfrequenz <math>\nu</math> (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke <math>\Delta\epsilon</math> (rote Kreise) von bulk-Nonanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Das Verhalten oberhalb und unterhalb des Gefrierpunktes bei 261 K ist hier genau das gleiche wie bei bulk-Undekanol.</i>	176
D.4	<i>Gleichstromleitfähigkeit <math>\sigma</math> von bulk-Nonanol in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch hier ist die Leitfähigkeit nur noch wenige Grad unterhalb des Gefrierpunktes (261 K) zu bestimmen.</i>	177

- D.5 Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Heptanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Im flüssigen Zustand ( $T \geq 232$  K) finden wir eine lineare Abhängigkeit sowohl von  $\ln(\nu)$  als auch von  $\Delta\epsilon$  von der inversen Temperatur, was ein Indiz für einen Kristallbildner ist. In diesem kristallinen Zustand finden wir dann aber eine schwache Relaxation, deren Frequenz gut mit der der Wandlagen im confinement übereinstimmt. Hier können wir also annehmen, dass bulk-Heptanol in dieser Messung einige wenige amorphe Bereiche ausbildet. . . . . 177
- D.6 Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Heptanol. Unterhalb des Gefrierpunktes (232 K) kann diese nicht mehr bestimmt werden. . . . . 178
- D.7 Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Hexanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Am Gefrierpunkt (220 K) springt die Frequenz zu leicht größeren Werten. Dies kann damit zusammenhängen, dass sich ein kleiner Luftspalt zwischen dem Alkohol und der Elektrode bildet. Dass die Frequenz weiterhin bestimmbar ist, hängt damit zusammen, dass Hexanol, genau wie Pentanol und Butanol nicht schlagartig einfrieren, wie das zum Beispiel bei Undekanol und Nonanol der Fall ist, sondern sich dieser Prozess über einen weiten Temperaturbereich hinzieht. . . . . 178
- D.8 Gleichstromleitfähigkeit von bulk-Hexanol. Unterhalb des Gefrierpunktes (220 K) ist diese nicht mehr zu bestimmen, auch wenn Teile des Alkohols noch in flüssiger Form vorliegen. . . . . 179
- D.9 Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Pentanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Ähnlich wie Hexanol liegen unterhalb des Gefrierpunktes (187 K) Teile des Materials noch in flüssiger Form vor und gefrieren erst nach und nach. . . . . 179
- D.10 Gleichstromleitfähigkeit von bulk-Pentanol. Unterhalb des Gefrierpunktes (187 K) ist diese nicht mehr zu bestimmen, auch wenn Teile des Alkohols noch in flüssiger Form vorliegen. . . . . 180
- D.11 Relaxationsfrequenz  $\nu$  (schwarze Quadrate) und Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  (rote Kreise) von bulk-Butanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. Auch hier friert ein Großteil des Alkohols bei 176 K ein. Ein geringer Anteil bleibt allerdings flüssig und friert erst langsam ein. . . . . 180
- D.12 Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  von bulk-Butanol. Unterhalb des Gefrierpunktes kann diese zwar noch bestimmt werden, ihr Wert liegt aber schon sehr nahe bei null. . 181
- E.1 Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Undekanol in einer 4 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 261$  K) und kristallinen Zustand. Hier ist im kristallinen Zustand noch eine Relaxation zu erkennen, die wir den Wandlagen zuschreiben. . . . . 183

- E.2 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Undekanol in einer 5.5 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 269$  K) und kristallinen Zustand. Auch hier sind die Wandlagen im kristallinen Zustand zu erkennen. . . . . 184*
- E.3 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Undekanol in einer 7 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 275$  K) und kristallinen Zustand. Im kristallinen Zustand finden wir die Wandlagen. . . . . 185*
- E.4 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Nonanol in einer 4 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 239$  K) und kristallinen Zustand. Genau wie bei Undekanol finden wir hier im kristallinen Zustand die Relaxation der Wandlagen. 186*
- E.5 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Nonanol in einer 5.5 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 244$  K) und kristallinen Zustand. Auch hier finden wir wieder die Relaxation der Wandlagen. . . . . 187*
- E.6 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Nonanol in einer 7 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 245$  K) und kristallinen Zustand. Unterhalb des Gefrierpunktes bleibt die Relaxation der Wandlagen übrig. . . . . 188*
- E.7 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Heptanol in einer 4 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 205$  K) und kristallinen Zustand. Hier ist im kristallinen Zustand die Relaxation der Wandlagen nicht zu erkennen, da das Spektrum von einem störenden Beitrag ( $10^1$ - $10^5$ ) überlagert wird. Dies ist keine Relaxation, die einem Alkohol zugeordnet werden kann. Daher gehen wir von einer Verschmutzung aus. . . . . 189*
- E.8 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Heptanol in einer 5.5 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 211$  K) und kristallinen Zustand. Hier ist im festen Zustand die Relaxation der Wandlagen wieder zu erkennen. . . . . 190*
- E.9 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Heptanol in einer 7 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 217$  K) und kristallinen Zustand. Auch hier findet man wieder den breiten Peak der Relaxation der Wandlagen. . . . . 191*
- E.10 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Hexanol in einer 4 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 165$  K) und kristallinen Zustand. Auch hier ist die Bestimmung der Relaxation der Wandlagen im kristallinen Zustand aufgrund der starken Überlagerung des Leitfähigkeitsanteils nicht möglich. Wie wir an der Auswertung sehen, ist die Abhängigkeit von  $\ln(\nu)$  von der inversen Temperatur gekrümmt, während  $\Delta\epsilon$  bei 165 K einbricht. Wir vermuten daher, dass aufgrund der Porengrößenverteilung in einigen Poren eine Glasbildung stattfindet, während in anderen Poren die Alkohole kristallisieren. . . . . 192*
- E.11 *Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Hexanol in einer 5.5 nm-Probe im flüssigen ( $T \geq 186$  K) und kristallinen Zustand. Zu erkennen ist unterhalb des Gefrierpunktes wieder die Relaxation der Wandlagen. . . . . 193*

E.12	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Hexanol im flüssigen (<math>T \geq 196</math> K) und kristallinen Zustand. Im kristallinen Zustand nimmt die Relaxationsstärke des Porenkondensats deutlich ab und übrig bleibt nur noch das Porenkondensat. . . . .</i>	194
E.13	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Pentanol in einer 4 nm-Probe. Im gesamten Temperaturbereich ist die Relaxation der Wandlagen und die des Porenkondensats deutlich voneinander zu trennen. Hier fällt allerdings auf, dass die Relaxationsstärke des Porenkondensats nicht abnimmt. Es handelt sich bei diesem System um einen Glasbildner. . . . .</i>	195
E.14	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Pentanol in einer 5.5 nm-Probe. Auch hier kann das Porenkondensat von den Wandlagen separiert werden und im gesamten Temperaturbereich kommt es nicht zum Einbruch der Relaxationsstärke, was auf eine Glasbildung hindeutet. . . . .</i>	196
E.15	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Pentanol in einer 7 nm-Probe. Ähnlich wie Hexanol in der 4 nm-Probe können wir hier eine Glasbildung und eine Kristallisation ausmachen. . . . .</i>	197
E.16	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Butanol in einer 4 nm-Probe. Butanol ist im confinement in allen untersuchten Proben ein Glasbildner. Bei der 4 nm-Probe findet man zudem nur noch eine Relaxation, die die Frequenz der Wandlagen hat. Daher gehen wir davon aus, dass die gesamte Probenfüllung mit einer, im Vergleich zu den übrigen Alkoholen, verlangsamten Frequenz relaxiert. Bei tiefen Temperaturen kommt es im Bereich hoher Frequenzen zu Störungen. . . . .</i>	198
E.17	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Butanol in einer 5.5 nm-Probe. Auch hier finden wir nur eine Frequenz für Porenkondensat und Wandlagen, die wieder der Frequenz der bei anderen Alkoholen bestimmten Wandlagen entspricht. . . . .</i>	199
E.18	<i>Real- (oben) und Imaginärteil (unten) der Permittivität von Butanol in einer 7 nm-Probe. Im Gegensatz zu den beiden anderen Butanol-Systemen finden wir hier je eine Frequenz für Wandlagen und Porenkondensat, das aber auch hier ein Glasbildner ist. . . . .</i>	200
F.1	<i>Relaxationsfrequenzen von Undekanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>c=1.35</math>, 5.5 nm: <math>c=1.11</math>, 7 nm: <math>c=1.11</math>) . . . . .</i>	201
F.2	<i>Relaxationsstärken von Undekanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>a=8</math>, 5.5 nm: <math>a=3.1</math>, 7 nm: <math>a=2.6</math>) . . . . .</i>	202
F.3	<i>Relaxationsstärken von Nonanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>a=45</math>, 5.5 nm: <math>a=5.2</math>, 7 nm: <math>a=3.7</math>) . . . . .</i>	203

---

F.4	<i>Relaxationsfrequenzen von Nonanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>c=3.32</math>, 5.5 nm: <math>c=1.11</math>, 7 nm: <math>c=1</math>) . . . . .</i>	204
F.5	<i>Relaxationsfrequenzen von Heptanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>c=2.01</math>, 5.5 nm: <math>c=1.65</math>, 7 nm: <math>c=2.01</math>) . . . . .</i>	204
F.6	<i>Relaxationsstärke von Heptanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>a=8.5</math>, 5.5 nm: <math>a=9.5</math>, 7 nm: <math>a=9</math>) . . . . .</i>	205
F.7	<i>Relaxationsfrequenzen von Hexanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>c=6.05</math>, 5.5 nm: <math>c=3.00</math>, 7 nm: <math>c=1.65</math>) . . . . .</i>	206
F.8	<i>Relaxationsstärken von Hexanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>a=130</math>, 5.5 nm: <math>a=7</math>, 7 nm: <math>a=5</math>) . . . . .</i>	207
F.9	<i>Relaxationsfrequenzen von Pentanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>c=1.49</math>, 5.5 nm: <math>c=1.22</math>, 7 nm: <math>c=1.11</math>) . . . . .</i>	208
F.10	<i>Relaxationsstärken von Pentanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>a=13</math>, 5.5 nm: <math>a=8</math>, 7 nm: <math>a=4</math>) . . . . .</i>	209
F.11	<i>Relaxationsfrequenzen von Butanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 7 nm: <math>c=1.82</math>, die 4 nm- und die 5.5 nm-Probe können auf keinen bulk-Wert normiert werden.) . . . . .</i>	210
F.12	<i>Relaxationsstärken von Butanol in Abhängigkeit von der inversen Temperatur. (Normierungen: 4 nm: <math>a=160</math>, 5.5 nm: <math>a=60</math>, 7 nm: <math>a=13</math>) . . . . .</i>	211



# Tabellenverzeichnis

3.1	<i>Herstellerangaben der in dieser Arbeit benutzten Alkohole mit Strukturformel und Reinheit. Wie sich bei den Messungen herausgestellt hat, hat die geringere Reinheit von Hexanol, Nonanol und Hexadecanol keinen Einfluss auf das thermodynamische und strukturelle Verhalten (z.B. im Vergleich mit Undecanol).</i> . . .	33
5.1	<i>Gitterparameter von Hexadecanol im kristallinen Zustand (orthorhombische <math>\beta</math>-Struktur) [20].</i> . . . . .	70
5.2	<i>Positionen der Peaks, die bei Hexadecanol im Wellenzahlbereich von 1450 bis 1150 <math>\text{cm}^{-1}</math> zu finden sind. Mit <math>\beta</math> sind die Peaks gekennzeichnet, die nur bei Alkoholen auftreten, die eine <math>\beta</math>-Struktur ausformen. (Intensitäten: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach)</i> . . . . .	73
5.3	<i>Positionen der im Bereich von 1150-850 <math>\text{cm}^{-1}</math> bei bulk-Hexadecanol bei einer Temperatur von 250 K auftretenden Peaks. Die mit <math>\beta</math> gekennzeichneten Peaks sind charakteristisch für die orthorhombische Struktur. Die Intensitäten sind in Tabelle 5.2 erklärt.</i> . . . . .	74
5.4	<i>Positionen der Peaks, die im Infrarotspektrum von bulk-Undecanol (200 K) im Bereich zwischen 1450 <math>\text{cm}^{-1}</math> und 1150 <math>\text{cm}^{-1}</math> zu finden sind. In der jeweils zweiten Spalte sind Intensitätsangaben gemacht, welche in Tabelle 5.2 erklärt sind.</i> . . . . .	79
5.5	<i>Wellenzahlen der Peaks im Bereich 1450-1150 <math>\text{cm}^{-1}</math> des Infrarotspektrums von bulk-Nonanol bei 200 K mit den abgeschätzten Intensitäten. Diese sind in Tabelle 5.2 erläutert.</i> . . . . .	80
5.6	<i>Positionen der Peaks von bulk-Undecanol im Infrarotbereich 1150-850 <math>\text{cm}^{-1}</math> bei 200 K. Die Intensitätsangaben sind in Tabelle 5.2 erklärt.</i> . . . . .	81
5.7	<i>Wellenzahlen und Intensitäten der Peaks von bulk-Nonanol im Bereich von 1150-850 <math>\text{cm}^{-1}</math> bei 200 K. Erläuterungen zu den Intensitäten sind in Tabelle 5.2 zu finden.</i> . . . . .	81
5.8	<i>Positionen und Intensitäten der erkennbaren Peaks von bulk-Heptanol in dem Wellenzahlenbereich 1450-1150 <math>\text{cm}^{-1}</math> bei 180 K. Die mit <math>\beta</math> gekennzeichneten Peaks sind typisch für die orthorhombische Struktur. Die Erläuterung der Intensitäten ist in Tabelle 5.2 gegeben.</i> . . . . .	86

5.9	<i>Aufgelistet sind die Peaks, die im Bereich 1450-1150 cm<sup>-1</sup> für bulk-Pentanol bei 150 K zu finden sind. Die Intensitäten sind in Tabelle 5.2 erklärt. Die Peaks, die mit <math>\beta</math> gekennzeichnet sind, sind nur in einer orthorhombischen Struktur zu finden.</i>	86
5.10	<i>Peakpositionen und Intensitäten der Peaks im Bereich von 1150-850 cm<sup>-1</sup> von bulk-Heptanol bei einer Temperatur von 180 K. Hier können keine Peaks ausgemacht werden, die eindeutig der <math>\beta</math>-Struktur zugeordnet werden können.</i>	87
5.11	<i>Auflistung der Peaks im Bereich 1150-850 K von bulk-Pentanol bei einer Temperatur von 150 K. Auch hier finden sich, genau wie bei bulk-Heptanol, keine Peaks der <math>\beta</math>-Struktur.</i>	87
5.12	<i>Phasenübergangstemperaturen für bulk-Hexadecanol, wie sie aus den Infrarotspektren bestimmt wurden und im Vergleich dazu Literaturwerte.</i>	88
5.13	<i>Aus den Infrarotspektren bestimmte Übergangstemperaturen und Literaturwerte für die restlichen Alkohole.</i>	88
5.14	<i>Gitterparameter von Hexadecanol in porösem Silizium im kristallinen Zustand bei einer Temperatur von 245 K [29].</i>	91
5.15	<i>Positionen der Peaks, die im Bereich 1450-1150 cm<sup>-1</sup> bei Hexadecanol in porösem Silizium bei 220 K zu finden sind. Die mit <math>\beta</math> markierten Peaks sind charakteristisch für die <math>\beta</math>-Phase. Die Intensitäten sind in Tabelle 5.2 erklärt.</i>	93
5.16	<i>Positionen und Intensitäten der Peaks im Wellenzahlbereich 1150-850 cm<sup>-1</sup> von Hexadecanol in porösem Silizium. Die mit <math>\beta</math> markierten Peaks kommen nur in der orthorhombischen Struktur vor. Die Erläuterung der Intensitätsangaben ist in Tabelle 5.2 gegeben.</i>	94
5.17	<i>Positionen und Intensitäten der Peaks von Undecanol in porösem Silizium im Infrarotbereich 1450-1150 cm<sup>-1</sup> bei 200 K. Die Intensitäten sind in Tabelle 5.2 erklärt.</i>	98
5.18	<i>Positionen und Intensitäten der Peaks von Nonanol in porösem Silizium im Infrarotbereich 1450-1150 cm<sup>-1</sup> bei 170 K. Angaben zu den Intensitäten sind in Tabelle 5.2 gemacht.</i>	98
5.19	<i>Positionen und Intensitäten der Peaks im Bereich von 1150-850 cm<sup>-1</sup> von Undecanol in porösem Silizium bei 200 K. Die Intensitäten werden in Tabelle 5.2 erläutert.</i>	99
5.20	<i>Angaben zu Position und Intensität der Peaks im kristallinen Zustand (170 K) von Nonanol in porösem Silizium (für die Intensitäten siehe Tabelle 5.2).</i>	99
5.21	<i>Positionen und Intensitäten der Peaks von Heptanol in porösem Silizium im Bereich 1450-1150 cm<sup>-1</sup> (160 K). Die Intensitätsangaben sind in Tabelle 5.2 zu finden.</i>	103
5.22	<i>Positionen und Intensitäten der Peaks von Heptanol in porösem Silizium im Bereich 1150-850 cm<sup>-1</sup> bei 160 K. Die Intensitäten sind in Tabelle 5.2 erklärt.</i>	103

5.23	<i>Positionen und Intensitäten der Peaks im Bereich 1450-1150 cm<sup>-1</sup> von Pentanol in porösem Silizium bei 120 K. Hier findet man keine Peaks, die der <math>\beta</math>-Struktur zugeordnet werden können. Zur Erläuterung der Intensitätsangaben siehe Tabelle 5.2. . . . . .</i>	108
5.24	<i>Positionen und Intensitäten der Peaks im Bereich 1150-850 cm<sup>-1</sup> von Pentanol in porösem Silizium (120 K). Auch hier findet man keine Peaks der <math>\beta</math>-Struktur. Die Intensitätsangaben sind in Tabelle 5.2 erklärt. . . . . .</i>	108
5.25	<i>Phasenübergangstemperaturen von Hexadecanol in porösem Silizium, wie sie aus den Infrarotspektren bestimmt wurden. . . . . .</i>	110
5.26	<i>Aus den Infrarotspektren bestimmte Phasenübergangstemperaturen der restlichen Alkohole in porösem Silizium. . . . . .</i>	110
6.1	<i>Gefrierpunktstemperaturen der bulk-Alkohole, wie man sie aus der dielektrischen Spektroskopie erhält. Bei Butanol zieht sich der Einfrierprozess über einen größeren Temperaturbereich hin. Als Phasenübergangstemperatur nehmen wir aber die Temperatur, bei der der Einfrierprozess startet (177 K). Zum Vergleich sind noch einmal die entsprechenden Gefrierpunktstemperaturen aus den Infrarotmessungen angegeben und die Literaturwerte der Schmelzpunkte. . . . . .</i>	122
6.2	<i>Mit den Gleichungen 6.2 und 6.3 berechnete Dipolmomente der bulk-Alkohole (in Debye) und die dazugehörigen Literaturwerte im gasförmigen Zustand. Diese Gleichungen gelten eigentlich nur für kugelförmige Moleküle. . . . . .</i>	124
6.3	<i>Mit der Onsager-Gleichung 6.4 berechnete Dipolmomente für die Alkohole. Im Gegensatz zu den Ergebnissen aus Tabelle 6.2, ist Gleichung 6.4 aufgrund des Depolarisationsfaktors <math>A_a</math> allgemein gültig. . . . . .</i>	124
6.4	<i>Übergangstemperaturen der Alkohole in den porösen Systemen, wie man sie bei der dielektrischen Spektroskopie erhält. Die Farben entsprechen den in Abbildung 6.22 gezeigten Phasen. Bei Hexanol in der 4 nm-Probe und Pentanol in der 7 nm-Probe kann aufgrund des gekrümmten Verlaufs der Relaxationsfrequenz eine Glastemperatur berechnet und gleichzeitig aus dem Einbrechen der Relaxationsstärke eine Temperatur für eine Kristallisation bestimmt werden. . . . . .</i>	140
6.5	<i>Fitparametern <math>D</math> und <math>T_0</math> für die Berechnung der Glastemperaturen aus Tabelle 6.4. Diese Werte erhält man durch Anfitzen der Relaxationsfrequenzen mit der VFT-Gleichung 2.64. . . . . .</i>	140
6.6	<i>Berechnete Glasübergangstemperaturen <math>T_g</math> der Wandlagen mit den dazugehörigen Fitparametern <math>D</math> und <math>T_0</math>. Diese Werte erhält man durch Anfitzen der Frequenzen der Wandlagen mit der VFT-Gleichung 2.64. Wie die Abbildungen der Relaxationsfrequenzen in Anhang F zeigen, liegen die normierten Frequenzen der Wandlagen in den jeweiligen confinement-Systemen im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut übereinander. . . . . .</i>	141

6.7 *Prozentuales Verhältnis aus Relaxationsstärke der Wandlagen zur maximalen Relaxationsstärke im flüssigen Zustand (Wandlagen + Porenkondensat). Wie zu erwarten ist, nimmt dieses Verhältnis mit abnehmendem Porenradius zu. . . . .* 142

6.8 *Dicken der Wandlagen in den porösen Systemen. Im Vergleich dazu sind die ungefähren Dicken der Bilayer der Alkohole angegeben. In der Regel ist die Dicke der Wandlage kleiner als die Länge des Bilayers. . . . .* 143

6.9 *Aktivierungsenergien  $E_A$  und die Versuchsfrequenz für einen Potentialwechsel  $\nu_0$  der Alkohole. . . . .* 145

B.1 *Angaben der Porosität  $p$  und des Verhältnisses aus Probendicke zu Gesamtdicke (Probe + Luftspalt)  $f$ , wie sie mit den Gleichungen B.4 und B.6 aus den dielektrischen Spektren ermittelt worden sind. Hier gehen wir von einem Luftspalt zwischen Probe und Elektrode aus. In den Klammern hinter dem jeweiligen Porenradius stehen die aus den Isothermen bestimmten Porositäten. . . . .* 165

B.2 *Angaben der Porosität  $p$  und des Füllgrades (Verhältnis Höhe der gefüllten Probe durch Probendicke)  $f$ , wie sie mit den Gleichungen B.9 und B.10 aus den dielektrischen Spektren ermittelt worden sind. Hier gehen wir davon aus, dass kein Luftspalt zwischen Probe und Elektrode existiert, dass die Poren aber nur zum Teil gefüllt sind. Die Werte in den Klammern hinter den Porenradien beziehen sich auf die aus den Isothermen ermittelten Porositäten. . . . .* 165

# Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rolf Pelster für die Ermöglichung dieser Arbeit. Darüber hinaus möchte ich ihm für die Bereitstellung der Messaufbauten, sowie für die anregenden Diskussionen danken, ohne die ein Zustandekommen der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen wäre.

Ich möchte allen momentanen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Pelster für das angenehme Klima und die freundschaftliche Gemeinschaft danken. Besonders zu erwähnen sind Frau Christina Werle, Frau Béatrice Hallout, Herr Michael Konter, Herr Daniel Rau und Herr Klaus Schappert.

Ein besonderer Dank gilt Frau Dr. Anke Henschel, Herrn Simon Grüner, Herrn Hendrik Hähl, Herrn Christof Schäfer, Herrn Volker Schön und Herrn Matthias Wolff und allen Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Priv.-Doz. Dr. Patrick Huber und der Arbeitsgruppe von Prof. Christian Wagner für die interessanten, fachlichen Diskussionen, sowie die gemeinsame, unterhaltsame Zeit innerhalb und außerhalb der Universität.

Danken möchte ich der Werkstatt unter Leitung von Herrn Michael Schmidt und den Elektrikern Jürgen Hoppe und Stefan Loew für die Unterstützung bei Problemen aller Art. Ebenso gilt mein Dank Herrn Jörg Schmauch für die TEM-Aufnahmen.

Danken möchte ich auch all meinen Freunden und Sportkameraden, die maßgeblich für jede Menge Abwechslung gesorgt haben.

Ein ganz besonderer Dank gilt meiner Familie, meiner Frau Marion Berwanger, meinen Eltern Paul und Christa Berwanger, meiner Schwester Dr. Anja Berwanger, sowie meinen Schwiegereltern Jürgen und Margrit Hassel ohne deren Unterstützung vieles in meinem Leben nicht möglich gewesen wäre.



# Erklärung

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbständig und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe. Die aus anderen Quellen oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form in einem Verfahren zur Erlangung eines akademischen Grades vorgelegt.

Saarbrücken, den 31. März 2010

---

René Berwanger