

# Phasenverhalten von kurzkettigen Alkoholen in beschränkten Geometrien

Dissertation

zur Erlangung des Grades  
des Doktors der Naturwissenschaften  
an der Naturwissenschaftlich-Technischen Fakultät  
der Universität des Saarlandes

von

Daniel Merlin Rau

Saarbrücken

2016

Tag des Kolloquiums: 31.03.2017

Dekan: Univ.-Prof. Dr. Guido Kickelbick

Mitglieder des Prüfungsausschusses:

Vorsitzender: Prof. Dr. Romanus Dyczij-Edlinger

1. Gutachter: Prof. Dr. Rolf Pelster

2. Gutachter: Prof. Dr. Rainer Birringer

Akademischer Mitarbeiter: Dr. Herbert Wolf

# Abstract

Thema dieser Arbeit ist das Phasenverhalten der n-Alkohole Propanol, Butanol und Pentanol in verschiedenen mesoporösen Systemen mit Porendurchmessern in der Größenordnung von etwa 10nm. Dies wird hauptsächlich dielektrisch, aber auch mit Hilfe von Neutronenstreuexperimenten, untersucht. Im ersten Teil dieser Arbeit werden die Proben mit konstanten Kühl-/Heizraten abgekühlt bzw. aufgeheizt. Hierbei zeigen Butanol und Pentanol abhängig von Porenradien und Kühlraten eine teilweise oder sogar komplette Unterdrückung der Kristallisation während des Abkühlens, in vielen Fällen ist diese während des Heizens wesentlich ausgeprägter. Im Gegensatz dazu kristallisiert Propanol bei den in dieser Arbeit betrachteten Kühl-/Heizraten weder im Bulk noch im Confinement. Im zweiten Teil werden für Pentanol Temperaturen unterhalb der Gefriertemperatur angefahren, um isotherm die Zeitabhängigkeit des Kristallisationsgrads und damit eine temperaturabhängige Kristallisationsrate zu bestimmen. Hierbei kann man, sowohl in porösem Siliziumoxid als auch in VYCOR<sup>®</sup>, sowohl durch homogene als auch durch heterogene Nukleation bedingte Kristallisation beobachten. Eine Anpassung im Rahmen der klassischen Nukleationstheorie liefert hierbei Ergebnisse, die sich zum Teil zwar deutlich von den Bulk-Werten unterscheiden, bei näherer Betrachtung aber zumindest plausibel erscheinen.

Topic of this thesis is the phase-behaviour of the n-alcohols propanol, butanol and pentanol confined in different mesoporous systems with porediameters of about 10nm, which is examined mainly by dielectric measurements, but also by neutron-scattering. In the first part of this work, samples are cooled down and heated up with constant rates of cooling/heating. Butanol and pentanol show, depending on pore sizes and cooling rates, a partial or even complete suppression of any crystallisation during cooling. Most of the time the crystallisation is much more distinct during heating. In contrast, propanol does not crystallise at all, neither in the bulk-state nor confined into mesopores, independent from the cooling/heating rates used in this thesis. In the second part, pentanol is set to different temperatures below the freezing-temperature, where the time-dependance of the crystallinity is measured isothermally. Along with that a temperature-dependant crystallisation rate is obtained. As a result, in porous silica as well as in VYCOR<sup>®</sup>, crystallisation caused by homogeneous as well as by heterogeneous nucleation can be observed. Fitting the results within the means of classical nucleation theory leads to values very different from bulk-values, but still plausible having a closer look.



# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1	Methoden und Aufbau . . . . .	3
2.1.1	Neutronenstreuung . . . . .	3
2.1.1.1	Theorie . . . . .	3
2.1.1.2	Messaufbau . . . . .	5
2.1.2	Dielektrische Messungen . . . . .	7
2.1.2.1	Maxwell-Gleichungen . . . . .	7
2.1.2.2	Materie im Kondensator . . . . .	10
2.1.2.3	Orientierungspolarisation . . . . .	11
2.1.2.4	molekulares Modell einer einzelnen Relaxation . . . . .	13
2.1.2.5	Havriliak-Negami-Relaxation . . . . .	16
2.1.2.6	Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz . . . . .	18
2.1.2.7	Messaufbau . . . . .	20
2.1.2.8	Luftspalt . . . . .	22
2.1.3	Sorptionsisothermen . . . . .	27
2.2	Probenherstellung und -charakterisierung . . . . .	30
2.2.1	Poröses Silizium . . . . .	30
2.2.2	VYCOR <sup>®</sup> . . . . .	34
2.3	Alkohole . . . . .	35
2.4	Kristallisation . . . . .	37
2.4.1	Nukleation . . . . .	37
2.4.2	Kristallwachstum . . . . .	41
2.4.3	Kristallisationsrate . . . . .	43
2.4.4	Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung . . . . .	44
<b>3</b>	<b>Kristallisation vs. Glasübergang</b>	<b>47</b>
3.1	Bulk . . . . .	48
3.1.1	Propanol . . . . .	49
3.1.2	Butanol . . . . .	51
3.1.3	Pentanol . . . . .	56

3.1.4	Zusammenfassung Bulk-Alkohole . . . . .	60
3.2	Confinement . . . . .	61
3.2.1	Propanol . . . . .	63
3.2.1.1	dielektrische Messungen . . . . .	63
3.2.1.2	Neutronenstreuung . . . . .	68
3.2.1.3	Zusammenfassung Propanol im Confinement . . . . .	70
3.2.2	Butanol . . . . .	71
3.2.2.1	dielektrische Messungen . . . . .	71
3.2.2.2	Neutronenstreuung . . . . .	103
3.2.2.3	Zusammenfassung Butanol im Confinement . . . . .	112
3.2.3	Pentanol . . . . .	115
3.2.3.1	dielektrische Messungen . . . . .	116
3.2.3.2	Zusammenfassung Pentanol im Confinement . . . . .	177
3.3	Zusammenfassung Kristallisation vs. Glasübergang . . . . .	179
<b>4</b>	<b>Kristallisationsdynamik von Pentanol</b>	<b>185</b>
4.1	pSiO . . . . .	185
4.2	VYCOR . . . . .	202
4.3	Zusammenfassung Kristallisationsdynamik von Pentanol . . . . .	213
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>217</b>
5.1	Zusammenfassung . . . . .	217
5.2	Ausblick . . . . .	220

# 1 Einleitung

Wir leben in einer Zeit, in der Leistungsoptimierung zu einer universellen Maxime geworden ist. Dies gilt unter anderem auch für die Elektro- oder Computertechnik, ein gutes Beispiel dafür, wie die Leistung durch immer kleiner werdende Bauteile optimiert wird. Nun ist es so, dass, wenn man Strukturen immer weiter verkleinert, irgendwann Ober- bzw. Grenzflächeneffekte gegenüber den Prozessen im Volumen nicht mehr vernachlässigt werden können, so dass sich die vom Bulk-Material bekannten physikalischen Eigenschaften zum Teil deutlich ändern. Eine gute Möglichkeit zur Untersuchung von Strukturen im Nanometerbereich bietet sich, indem man den zu untersuchenden Stoff in mesoporöse Materialien (mit Porendurchmessern zwischen 2nm und 50nm[64]) einbringt und beobachtet. So wird zum Beispiel die Tatsache, dass der Dampfdruck innerhalb der Poren in Abhängigkeit des Radius reduziert ist, einerseits zur Charakterisierung der Proben mit Isothermen genutzt[59], andererseits können poröse Proben aufgrund dieser Eigenschaft auch als Gasspeicher dienen[50]. Auch ist bekannt, dass Schmelz- und Gefriertemperaturen des innerhalb der Poren kondensierten Materials deutlich geringer sind als die des entsprechenden Bulk-Materials[21]. In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwiefern eine geometrische Beschränkung in zwei Dimensionen (durch selbst hergestelltes, elektrochemisch geätztes, poröses Silizium(oxid) bzw. kommerziell erhältliches VYCOR®-Glas, jeweils mit Porendurchmessern in der Größenordnung von 10nm) das Kristallisationsverhalten kurzer Alkohole (n-Propanol, n-Butanol und n-Pentanol) beeinflusst. Zu diesem Zweck wurden die komplett gefüllten Proben zum einen in dielektrischen sowie Neutronenstreuexperimenten bei verschiedenen Raten abgekühlt und anschließend wieder aufgeheizt. Ziel dieser Messungen war es, in Abhängigkeit der Kühl-/Heizraten sowie des Porenradius bzw. der Porenkonnektivität, gegebenenfalls Unterschiede im Gefrier- und Schmelzverhalten gegenüber dem Bulk-Material, bis hin zu einer Unterdrückung der Kristallisation, zu beobachten. Zum anderen wurde für Pentanol die isotherme Kristallisationsdynamik beobachtet, indem ausgehend von der flüssigen Phase feste Temperaturen unterhalb der Gefriertemperatur angefahren wurden, bei denen dann dielektrisch der zeitliche Verlauf des Kristallisationsgrades bestimmt wurde, um in Abhängigkeit von der Temperatur eine Kristallisationsrate ermitteln zu können. Aus diesen Raten sollten sich nach der klassischen Nukleationstheorie Stoffeigenschaften wie z.B. Grenzflächenenergien bestimmen lassen, die dann wiederum mit den Bulk-Eigenschaften verglichen werden können.



# 2 Grundlagen

## 2.1 Methoden und Aufbau

### 2.1.1 Neutronenstreuung

#### 2.1.1.1 Theorie

Streuexperimente sind wichtige Instrumente zur Untersuchung periodischer Strukturen. Im Rahmen dieser Dissertation wurden allerdings nur einige wenige Messungen mit Hilfe der Neutronenstreuung durchgeführt, weshalb hier nur kurz auf die Theorie eingegangen werden soll.

Grundlage der elastischen Neutronenstreuung ist die Bragg-Gleichung (2.1). Liegt eine periodische Struktur vor, so kann eine einfallende Welle an Streuzentren in verschiedenen, parallelen Netzebenen gestreut werden (Abb. 2.1). Daraus folgt, dass die Welle, die an einer tiefer liegenden Netzebene gestreut wird, einen vom Streuwinkel abhängig längeren Weg zurücklegen muss. Wenn dieser Gangunterschied ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge ist, sind beide Wellen nach der Reflexion wieder in Phase, so dass es zu konstruktiver Interferenz kommt. Beträgt der Gangunterschied allerdings ein ungeradzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge, so gibt es in den entsprechenden Richtungen destruktive Interferenz. Betrachtet man, wie in Abbildung 2.1, lediglich zwei Strahlen, so sieht man zwar in Richtungen, die der Bragg-Bedingung genügen, Intensitäts-Maxima, allerdings nimmt diese Intensität nur langsam ab, wenn man zu Richtungen übergeht, in denen destruktive Interferenz stattfindet. Geht man allerdings davon aus, dass man unendlich viele Ebenen hat, so gibt es bereits bei geringsten Abweichungen von der Bragg-Bedingung irgendwo eine Netzebene, an der der einfallende Strahl mit einem Gangunterschied von der halben Wellenlänge gegenüber der betrachteten Welle gestreut wird. Im Endergebnis würde das Diffraktogramm also Delta-Peaks zeigen in den Richtungen, die der Bragg-Bedingung genügen. In der Realität erhält man jedoch Bragg-Peaks endlicher Breite, was unter anderem daran liegt, dass reale Kristalle immer eine endliche Ausdehnung haben, bzw. daran, dass die Wellen nicht weit genug ins Material eindringen können, um eine ausreichende Anzahl an Netzebenen zu erreichen.

## 2 Grundlagen

$$n\lambda = 2d\sin(\theta) \quad (2.1)$$

- $n$ : Beugungsordnung
- $\lambda$ : Wellenlänge der Strahlung
- $d$ : Netzebenenabstand
- $\theta$ : Streuwinkel

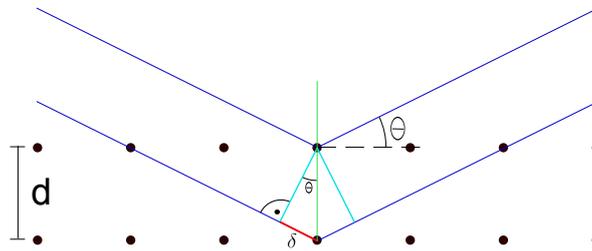


Abbildung 2.1: Zur Bragg-Bedingung

Aus der Position der Reflexe kann man demnach Rückschlüsse auf Netzebenenabstände und Kristallstruktur ziehen. Eine ausführlichere, aber immer noch anschauliche Beschreibung der Beugung von Wellen findet sich unter anderem in [43].

Bei der elastischen Neutronenstreuung arbeitet man in der Regel mit thermischen Neutronen mit einer De-Broglie-Wellenlänge zwischen etwa 0,1nm und 1nm (Energien  $\approx$  meV). Da Neutronen elektrisch neutral sind, können sie im Gegensatz zu elektromagnetischer Strahlung nicht mit den Hüllenelektronen wechselwirken, sondern hauptsächlich mit dem Atomkern. Dies passiert zum einen über die starke Wechselwirkung mit dem Kernpotential, zum anderen über elektromagnetische Wechselwirkung mit dem magnetischen Moment des Kerns. Da die Atomkerne wesentlich kleiner sind als die Elektronenhüllen, sind die freien Weglängen von Neutronen in der Regel viel größer als bei geladenen Teilchen oder elektromagnetischer Strahlung. Das hat zum einen zur Folge, dass man wesentlich tiefer in die Probe hineinsehen kann, zum anderen benötigt man aber auch wesentlich mehr Material um überhaupt vernünftig messbare Ergebnisse zu erzielen. Die für Neutronenstreuung relevanten Parameter sind die kohärente bzw. inkohärente Streulänge  $b_{coh}$  bzw.  $b_{inc}$  und die daraus abgeleiteten kohärenten/inkohärenten Streuquerschnitte  $\sigma_{coh}/\sigma_{inc}$ . Die kohärente Streulänge ist hier der Mittelwert über die Streulängen  $b_i$  aller Spin-Zustände und gegebenenfalls Isotope eines Elements ( $b_{coh} = \langle b_i \rangle$ ), während die inkohärente Streulänge der Standardabweichung der einzelnen Streulängen entspricht ( $b_{inc} = [\langle b_i^2 \rangle - \langle b_i \rangle^2]^{\frac{1}{2}}$ ). Die kohärente Streulänge kann auch negative Werte annehmen, abhängig davon, ob die Neutron-Kern-Wechselwirkung attraktiv oder repulsiv ist. Der jeweilige Streuquerschnitt ergibt sich aus der Streulänge als  $\sigma_{coh/inc} = 4\pi b_{coh/inc}^2$ .

Element	$b_{coh}[10^{-15}m]$	$b_{inc}[10^{-15}m]$	$\sigma_{coh}[Barn]$	$\sigma_{inc}[Barn]$
H	-3.7423	25.217	1.7599	79.91
D	6.674	4.033	5.597	2.04
C	6.6535	0	5.563	0
O	5.805	0	4.235	0

Tabelle 2.1: Streulängen und -querschnitte von Wasserstoff, Deuterium, Kohlenstoff und Sauerstoff, aus [13]

Tabelle 2.1 zeigt die Streulängen und -querschnitte der für diese Arbeit relevanten Elemente. Wie man dort sieht, hat Wasserstoff im Gegensatz zum Rest eine negative Streulänge. Betrachtet man statt der Elemente ganze Moleküle, so ist die Streulänge des Moleküls proportional zur Summe der einzelnen Streulängen:

$$b_{Mol} \propto \sum_i n_i b_i \quad (2.2)$$

- $n_i$  : Anzahl der Atome der Sorte  $i$  im Molekül
- $b_i$  : Streulänge der Atome der Sorte  $i$

wobei über alle Atomsorten im Molekül summiert wird. Betrachtet man eine  $CH_2$ -Gruppe, den Grundbaustein aller Alkohole, so fällt auf, dass Wasserstoff etwa die halbe Streulänge des Kohlenstoffes besitzt, jedoch mit umgekehrtem Vorzeichen. Das ergibt eine Streulänge einer  $CH_2$ -Gruppe in der Größenordnung von etwa  $0.8 \cdot 10^{-15}m$ . Ersetzt man den Wasserstoff durch Deuterium, resultiert daraus eine Streulänge der  $CD_2$ -Gruppe von etwa  $20 \cdot 10^{-15}m$ . Das bedeutet, dass die kohärente Streulänge der Methylengruppe durch Deuterieren um einen Faktor 25 und der kohärente Streuquerschnitt dementsprechend um einen Faktor 625 erhöht werden können. Zieht man noch in Betracht, dass der inkohärente Streuquerschnitt, der für einen ungewollten Untergrund sorgt, bei Wasserstoff wesentlich größer ist als der kohärente, ist eine Verwendung 'normaler' Alkohole zugunsten der deuterierten Alkohole ausgeschlossen. Durch die Ersetzung von Wasserstoff durch Deuterium sollten sich die physikalischen Eigenschaften der Alkohole nicht ändern, lediglich das Streuvermögen wird deutlich größer. Ausführlicher werden die Grundlagen zur Neutronenstreuung z.B. in Referenz [13] oder [69] behandelt.

### 2.1.1.2 Messaufbau

Die Messungen zur Kristallisation von Alkoholen fanden an der Beamline E6 am Forschungsreaktor BER II des **Helmholtz-Zentrum Berlin** für Materialien und Energie (HZB) statt (Abb.2.2). Gemessen wurde in einer  $\theta$ - $2\theta$ -Geometrie, d.h. die Probe wird jeweils um einen Winkel  $\theta$  gedreht während der Detektor um  $2\theta$  verschoben wird. In diesem Fall ist  $\theta$  der Winkel zwischen dem einfallenden Strahl und der Probenoberfläche, die senkrecht zur Poren-

## 2 Grundlagen

längsachse steht. Als Kollimator dient ein Fächer-Kollimator. Der gebogene Graphit-(002)-Monochromator monochromatisiert die Strahlung auf eine Wellenlänge von ca. 0.24nm. Da die Neutronen in diesem Fall nicht völlig parallel auf die Probe treffen, ist darauf zu achten, dass das Verhältnis der Abstände Quelle-Monochromator zu Monochromator-Probe so gewählt wird, dass die kleine Winkelabweichung durch eine passende Änderung der Wellenlänge kompensiert wird. Dies kommt dadurch zustande, dass die Neutronen in leicht unterschiedlichen Winkeln auf den Monochromator treffen, wodurch leicht abweichende Wellenlängen selektiert werden. Durch diese Anordnung kann die Intensität bis zu fünffach verstärkt werden im Vergleich zu einfachen parallelen Soller-Blenden[70][18]. Als Detektoren dienen zwei 30x30cm<sup>2</sup> große Flächendetektoren, mit denen man einen Winkelbereich von  $5^\circ < 2\theta < 140^\circ$  beobachten kann. Die Probe selbst ist in einer Aluminiumhalterung fixiert, die auf einem Kaltkopf montiert ist. Die Halterung bietet Platz für eine Probe von 20x10x10mm<sup>3</sup>. Sie ist durch einen Aluminiumtopf vom Isoliervakuum getrennt und durch eine Kapillare mit einem Gasverteilungssystem verbunden. Aluminium wird hier verwendet, da es Neutronen nur sehr schwach absorbiert ( $\approx 1\%$  pro Millimeter[13]) und lediglich einige Reflexe produziert, die außerhalb des für die Messungen an Alkoholen interessanten Bereichs liegen.

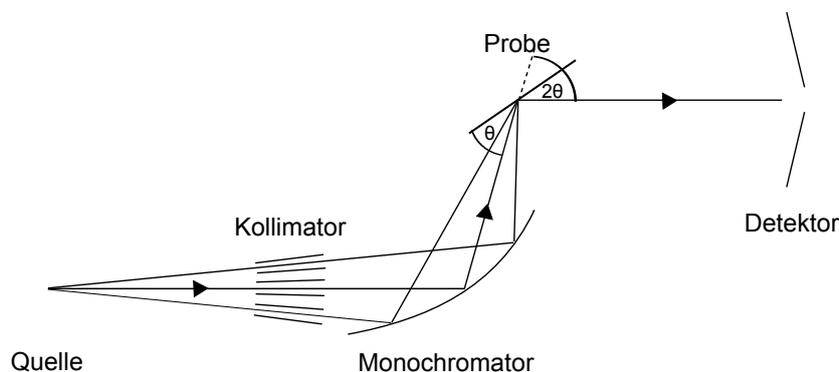


Abbildung 2.2: Schematischer Aufbau der Beamline E6

Abbildung 2.3 zeigt beispielhaft ein Diffraktogramm von Butanol in porösem Silizium mit einem Porenradius von ca. 4.7nm bei 145K. Da Bulk-Butanol triklin kristallisiert [68], sind die hier auftretenden Peaks dementsprechend als (001)-, (-111)-, (002)- sowie (-1-21)-Peak indiziert.

Außer den  $\theta$ - $2\theta$ -Messungen wurden noch  $\omega$ -Scans durchgeführt. Bei diesen verbleibt der Detektor in einer festen Position, in der ein Reflex liegen sollte, während die Probe gedreht wird. Dadurch kann man herausfinden, ob das kristalline Material innerhalb der Probe eine Vorzugsrichtung aufweist.

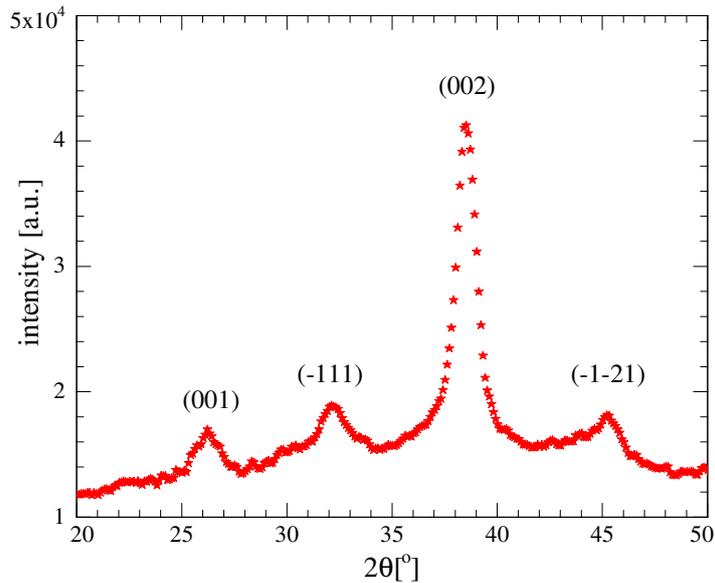


Abbildung 2.3: Kristallines Butanol in porösem Silizium ( $r_p \approx 4.7\text{nm}$ ) bei 145K

## 2.1.2 Dielektrische Messungen

### 2.1.2.1 Maxwell-Gleichungen

Grundlage für die untersuchten dielektrischen Prozesse bilden die Maxwell-Gleichungen. Im Vakuum haben sie die folgende Form, wobei  $\vec{E}$  das elektrische Feld,  $\vec{B}$  die magnetische Flussdichte,  $\rho$  die Ladungsdichte sowie  $\mu_0$  bzw.  $\varepsilon_0$  die magnetische bzw. elektrische Feldkonstante sind:

**Gaußsches Gesetz:**

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{E} = \frac{\rho}{\varepsilon_0} \quad (2.3)$$

Das Gaußsche Gesetz besagt, dass Ladungen die Quellen bzw. Senken des elektrischen Feldes sind. Oder anders ausgedrückt, dass die Anzahl der Feldlinien durch die Oberfläche eines Volumens proportional zur Ladung ist, die in eben jenem Volumen enthalten ist.

**Gaußsches Gesetz für Magnetfelder:**

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.4)$$

Das bedeutet, dass Magnetfelder quellen- bzw. senken-frei sind. Für jedes beliebige Volumen ist die Summe aller magnetischen Feldlinien die eintreten gleich der Summe der austretenden Feldlinien. Es gibt keine magnetischen Monopole.

## 2 Grundlagen

### Induktionsgesetz:

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.5)$$

Eine zeitliche Änderung des magnetischen Flusses erzeugt ein elektrisches Wirbelfeld. Das negative Vorzeichen hat seinen Ursprung in der Lenzschen Regel, die besagt, dass ein induziertes Feld so gerichtet ist, dass es seiner Ursache, der sich ändernden Flussdichte, entgegenwirkt.

### Erweitertes Ampèresches Gesetz:

$$\vec{\nabla} \times \vec{B} = \mu_0 \vec{j} + \mu_0 \varepsilon_0 \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} \quad (2.6)$$

Das Ampèresche Gesetz sagt ursprünglich aus, dass eine Stromdichte  $\vec{j}$  ein magnetisches Wirbelfeld hervorruft. Diese einfache Form führt allerdings zu Widersprüchen, wenn man z.B. einen Kondensator betrachtet. Aus diesem Grund hat Maxwell den sogenannten Verschiebungsstrom eingeführt, der proportional zur Änderung des elektrischen Feldes ist.

Betrachtet man die Maxwell-Gleichungen nicht mehr im Vakuum, sondern in Materie, so muss man einige Modifikationen vornehmen. Materie besteht zu einem großen Teil aus geladenen Teilchen, den Protonen und den Elektronen, wobei makroskopische Körper in der Regel elektrisch neutral sind. Da in dieser Arbeit nur dielektrische Materialien betrachtet wurden, wollen wir uns hier auch nur mit diesen auseinandersetzen, also Stoffen ohne freie Ladungsträger. Aber auch die gebundenen Ladungen spüren das angelegte Feld, und zwar in der Form, dass Ladungsschwerpunkte verschoben werden. Durch diese Polarisation  $\vec{P}$  wird das elektrische Feld  $\vec{E}$  innerhalb der Probe abgeschwächt, zu diesem Zweck hat man die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  eingeführt, so dass gilt:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (2.7)$$

Die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  ist nun die Größe, die von einer gegebenen Ladungsverteilung herrührt, während das elektrische Feld  $\vec{E}$  im Vergleich zum Vakuum um die induzierte Polarisation  $\vec{P}$  reduziert wird (Abb. 2.4). Diese Polarisation ist proportional zum angelegten Feld

$$\vec{P} = \varepsilon_0 (\varepsilon - 1) \vec{E} \quad (2.8)$$

mit der materialspezifischen relativen Permittivität  $\varepsilon$ , wodurch sich Gleichung (2.7) vereinfacht zu

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon \varepsilon_0 \vec{E} \quad (2.9)$$

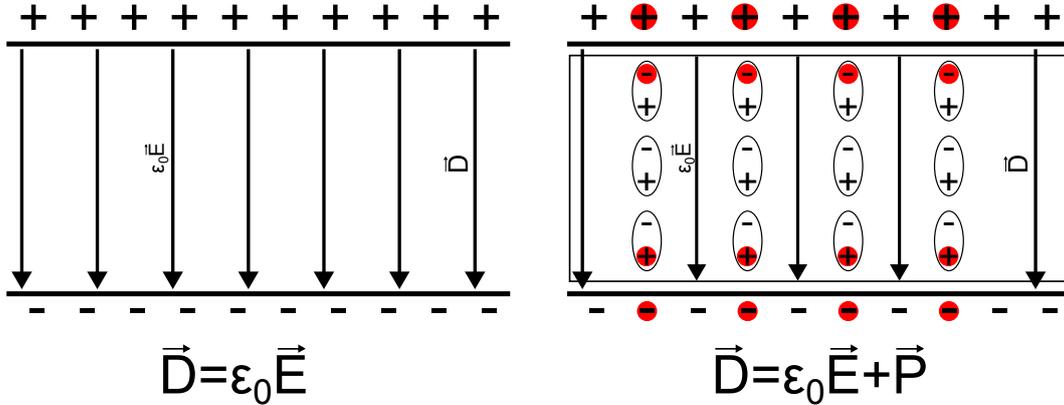


Abbildung 2.4: Dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  und elektrisches Feld  $\vec{E}$  im Plattenkondensator: links: Im Vakuum werden sowohl  $\vec{D}$  als auch  $\vec{E}$  von den auf den Kondensatorplatten sitzenden Ladungen verursacht. rechts: Mit Dielektrikum wird die dielektrische Verschiebung  $\vec{D}$  noch immer von den tatsächlichen Ladungen erzeugt. Das elektrische Feld  $\vec{E}$  wird allerdings um die Polarisation  $\vec{P}$  erniedrigt (Gl. (2.7)). Anschaulich kann man sich das so vorstellen, dass auf den Oberflächen des Dielektrikums Ladungen induziert werden, die die Ladungen auf den Kondensatorplatten teilweise kompensieren und dadurch das elektrische Feld abschwächen.

Ähnliches gilt auch für die magnetischen Gleichungen. Da Elektronen, die um einen Atomkern kreisen, ein magnetisches Moment bedingen, welches sich in einem angelegten Magnetfeld  $\vec{H}$  ausrichtet und makroskopisch eine Magnetisierung  $\vec{M}$  induziert, die dem angelegten Feld entgegengerichtet ist, gilt analog zu Gleichung (2.9) für die magnetische Flussdichte:

$$\vec{B} = \mu_0(\vec{H} + \vec{M}) = \mu\mu_0\vec{H} \quad (2.10)$$

wobei hier  $\mu$  analog zu  $\epsilon$  die relative magnetische Permeabilität ist. Dadurch werden aus den Maxwell-Gleichungen im Vakuum (Gleichungen (2.3) bis (2.6)):

**Gaußsches Gesetz:**

$$\nabla \cdot \vec{D} = \rho \quad (2.11)$$

**Gaußsches Gesetz für Magnetfelder:**

$$\nabla \cdot \vec{B} = 0 \quad (2.12)$$

**Induktionsgesetz:**

$$\nabla \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad (2.13)$$

## 2 Grundlagen

### Erweitertes Ampèresches Gesetz:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \quad (2.14)$$

#### 2.1.2.2 Materie im Kondensator

Betrachtet man einen Plattenkondensator, der im Vakuum an eine Spannungsquelle angeschlossen ist, so gilt für die Ladung auf den Platten

$$Q = CU \quad (2.15)$$

Hier gilt  $C_{Vak} \propto \frac{A}{d}$ , wobei A die Fläche des Kondensators und d der Abstand der beiden Platten voneinander ist. Der Proportionalitätsfaktor ist  $\epsilon_0$ , die elektrische Feldkonstante. Bringt man nun Materie in den Plattenkondensator, so beobachtet man entweder eine Abnahme der Spannung, falls der geladene Kondensator von der Spannungsquelle getrennt wurde, oder eine Zunahme der Ladung auf den Platten falls man die Spannung konstant hält. Daraus lässt sich schließen, dass sich die Kapazität des Kondensators erhöht, wenn man ein Dielektrikum in den Kondensator einbringt.

$$C = \epsilon C_{Vak} \quad (2.16)$$

$\epsilon$ , die relative Permittivität, ist hierbei ein dimensionsloses Maß für die Polarisierbarkeit des Dielektrikums und nimmt Werte zwischen 1 (Vakuum) und einigen  $10^3$  bis  $10^4$  (Ferroelektrika) an. Verantwortlich dafür sind verschiedene Polarisationsprozesse, die auf verschiedenen Zeitskalen stattfinden und somit eine Frequenzabhängigkeit der Permittivität bedingen. Die Prozesse sind im Einzelnen[52][63]:

- Elektronenpolarisation:

Hierbei werden die Elektronen eines Atoms oder Moleküls durch ein angelegtes elektrisches Feld verschoben, so dass der positive und der negative Ladungsschwerpunkt nicht mehr aufeinander liegen. Da die Elektronen relativ wenig Masse besitzen, können sie sehr schnell auf ein angelegtes Feld reagieren, der Endzustand ist hier bereits ca.  $10^{-14}$  bis  $10^{-15}$  Sekunden nach dem Einschalten des Feldes erreicht.

- Ionenpolarisation:

Hierbei werden positive und negative Ionen innerhalb eines Moleküls gegeneinander verschoben und so eine Polarisation erzeugt. Da die Ionen wesentlich schwerer und träger sind als Elektronen, laufen diese Prozesse wesentlich langsamer ab. Typische Zeitskalen sind hier in der Größenordnung von  $10^{-12}$  bis  $10^{-13}$  Sekunden.

Diese beiden Beiträge lassen sich auch unter dem Begriff der Verschiebungspolarisation

zusammenfassen, da hier keine permanenten Dipole im Feld ausgerichtet werden, sondern diese erst durch 'Verschieben' der negativen und positiven Ladungsschwerpunkte erzeugt werden.

- Orientierungspolarisation:

Hierbei werden permanente Dipole im äußeren Feld orientiert. Wichtige Voraussetzung ist dabei, dass die Moleküle nicht fest in ein Kristallgitter eingebaut sind, sondern weiterhin die Möglichkeit haben, sich im angelegten Feld auszurichten. Die Relaxationszeiten sind hierbei stark abhängig von Größe bzw. Masse des polaren Moleküls sowie von der Temperatur und liegen im Bereich oberhalb von  $10^{-11}$  Sekunden. Dieser Prozess ist derjenige, der in dieser Arbeit betrachtet wird, da er für die ausgewählten Alkohole im Messbereich des Aufbaus liegt und nur in Flüssigkeiten oder amorphen Festkörpern vorkommt, also ein guter Indikator für eine Kristallisation ist.

### 2.1.2.3 Orientierungspolarisation

Wir betrachten nun das zeitliche Verhalten von elektrischem Feld und Polarisation[25]. Dazu legen wir von außen ein periodisches Wechselfeld an den Kondensator an:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}_0 \cos(\omega t) \quad (2.17)$$

Hierbei beschreibt  $\vec{E}_0$  die Amplitude des Feldes während  $\omega$  dessen Kreisfrequenz ist. Betrachten wir ein lineares, isotropes System, so wird die dielektrische Verschiebung mit derselben Frequenz  $\omega$  und gegebenenfalls einer Phasenverschiebung  $\phi$  oszillieren:

$$\vec{D}(t) = \vec{D} \cos(\omega t - \phi) \quad (2.18)$$

Hier muss man beachten, dass  $\phi$  keine konstante Phasenverschiebung ist, sondern in irgendeiner Weise von  $\omega$  abhängt. Mit Hilfe von Additionstheoremen und Gleichung (2.9) kann die dielektrische Verschiebung geschrieben werden als:

$$\vec{D}(t) = \vec{D} \cos(\phi) \cos(\omega t) + \vec{D} \sin(\phi) \sin(\omega t) = \varepsilon'(\omega) \varepsilon_0 \vec{E} \cos(\omega t) + \varepsilon''(\omega) \varepsilon_0 \vec{E} \sin(\omega t) \quad (2.19)$$

Wie man sieht, hat die dielektrische Verschiebung einen Anteil, der in Phase mit dem angelegten Feld ist, sowie einen Anteil, der um  $\frac{\pi}{2}$  gegenüber dem angelegten Feld phasenverschoben ist.

## 2 Grundlagen

Betrachtet man das elektrische Wechselfeld in seiner komplexen Form:

$$\vec{E}(t) = \vec{E}e^{i\omega t} \quad (2.20)$$

so erhält man die ebenfalls komplexe Form der Permittivität:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i\varepsilon''(\omega) \quad (2.21)$$

Hier entspricht  $\varepsilon'$  der frequenzabhängigen Permittivität des Materials, während  $\varepsilon''$  die dielektrischen Verluste beschreibt. Dies gilt allerdings nur für perfekte Nichtleiter, bei Vorhandensein von freien Ladungsträgern (entsprechend einer Leitfähigkeit  $\sigma$ ) tragen diese zur Dissipation der Feldenergie bei, so dass sich Gleichung (2.21) modifiziert zu

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon'(\omega) - i(\varepsilon''(\omega) + \frac{\sigma}{\varepsilon_0\omega}) \quad (2.22)$$

wobei im Folgenden der gesamte Imaginärteil als  $\varepsilon''$  bezeichnet werden soll. Als nächstes wollen wir uns mit dem zeitlichen Verlauf der Orientierungspolarisation befassen. Legt man an ein polares Dielektrikum ein elektrisches Feld an, so wird die Verschiebungspolarisation praktisch instantan stattfinden, während sich die Orientierungspolarisation deutlich langsamer ihrem Endwert annähert. Diese Annäherung geschieht exponentiell. In differentieller Form ausgedrückt bedeutet dies:

$$\tau \frac{dP_D(t)}{dt} = P_{D,end} - P_D(t) \quad (2.23)$$

Hierbei beschreibt  $\tau$  die Relaxationszeit,  $P_D(t)$  den zeitlichen Verlauf der Orientierungspolarisation und  $P_{D,end}$  die maximale Orientierungspolarisation die sich nach hinreichend langer Zeit einstellt. Da Polarisationen superponieren, gilt

$$P_s = P_D + P_\infty \quad (2.24)$$

wobei  $P_s$  die komplette statische Polarisation ist, die sich am Ende einstellt, und  $P_\infty$  die Verschiebungspolarisation. Damit wird aus Gleichung (2.23) mit Hilfe von Gleichung (2.8)

$$\tau \frac{dP_D(t)}{dt} + P_D(t) = P_s - P_\infty = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\varepsilon_0 E(t) \quad (2.25)$$

mit der statischen Permittivität  $\varepsilon_s$  und der hochfrequenten Permittivität  $\varepsilon_\infty$ . Benutzt man nun noch Gleichung (2.20), so erhält man für die Orientierungspolarisation:

$$P_D(t) = A e^{-\frac{t}{\tau}} + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \varepsilon_0 E e^{i\omega t} \quad (2.26)$$

Der Faktor A ist bestimmt durch die Anfangspolarisation, kann aber für Wechselfelder vernachlässigt werden.

Für die Permittivität gilt dann:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau} \quad (2.27)$$

Zerlegt man diese Permittivität gemäß Gleichung (2.21) in Real- und Imaginärteil, so erhält man die Debye-Gleichungen (vgl. Abb. 2.5):

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.28)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} = \frac{\Delta\varepsilon\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (2.29)$$

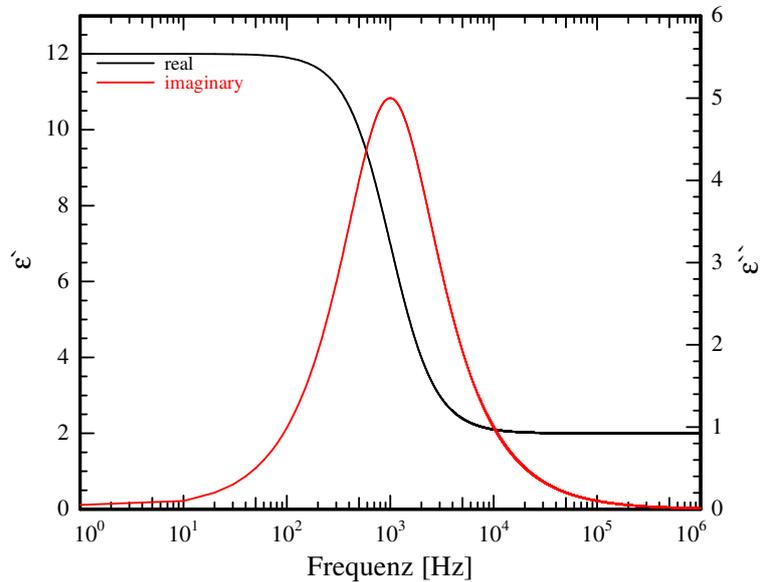


Abbildung 2.5: Theoretischer Verlauf von Realteil (schwarz, linke Skala) und Imaginärteil (rot, rechte Skala) der Permittivität für eine Debye-Relaxation mit den Parametern:  $\varepsilon_\infty = 2$ ;  $\varepsilon_s = 12$ ;  $\tau = \frac{1}{2\pi 1000 \text{ Hz}}$

#### 2.1.2.4 molekulares Modell einer einzelnen Relaxation

Stellen wir uns zunächst vereinfacht vor, wir haben ein Teilchen mit der Ladung  $e$ , das sich entweder in Topf 1 oder Topf 2 eines Doppelmuldenpotentials aufhalten kann, wobei die Minima dieses Systems den Abstand  $b$  haben (Abbildung 2.6)[25]. Ohne ein äußeres Feld sind die Töpfe gleich tief, das Teilchen besitzt also auf beiden Seiten die gleiche Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Legt man ein äußeres Feld  $E$  an, so gilt für die Potentialdifferenz:

$$\phi_2 - \phi_1 = ebE \quad (2.30)$$

wobei vereinfachend davon ausgegangen wird, dass  $E$  parallel zur Verbindungslinie der bei-

## 2 Grundlagen

den Potentialminima ist. Äquivalent zu diesem Modell ist das Bild eines Dipols, dessen Ladung zwischen zwei Gleichgewichtslagen oszilliert, was wiederum äquivalent zu einer  $180^\circ$ -Drehung eines Dipols mit einem Moment von  $\mu = \frac{1}{2}eb$  ist. Wir betrachten nun eine Anzahl  $N$  an Dipolen, die jeweils in einer der beiden Orientierungen vorkommen. Hierbei gehen wir allerdings davon aus, dass deren Dichte so gering ist, dass die Dipole nicht gegenseitig interagieren, sondern nur mit dem äußeren Feld. Aufgrund von thermischen Fluktuationen wird es immer wieder vorkommen, dass sich ein Dipol umdreht, seine Ladung also von einem Minimum ins andere springt. Die Frequenz, mit der ein Dipol von Topf 1 nach Topf 2 springt ist gegeben durch:

$$w_{12} = Ae^{-\frac{W+\mu E}{k_B T}} \quad (2.31)$$

wobei  $A$  ein Faktor ist, der irgendwie von der Temperatur abhängen kann und  $W$  die Höhe des Potentialwalls, für die gilt:  $W \gg k_B T$ . Geht man weiter davon aus, dass  $\mu E \ll k_B T$ , was für gängige Dielektrika und experimentell sinnvolle Feldstärken immer gilt, so vereinfacht sich (2.31) zu:

$$w_{12} = w \left( 1 - \frac{\mu E}{k_B T} \right) \quad (2.32)$$

mit  $w = Ae^{-\frac{W}{k_B T}}$ , der Sprungfrequenz ohne ein angelegtes Feld. Analog gilt für Sprünge von Topf 2 nach Topf 1:

$$w_{21} = w \left( 1 + \frac{\mu E}{k_B T} \right) \quad (2.33)$$

Betrachten wir  $N$  Dipole, die sich irgendwie auf die beiden Töpfe aufteilen, so gilt für die Anzahlen  $N_i$  in Topf  $i$  immer:

$$N = N_1 + N_2 \quad (2.34)$$

Es wird sich ein Gleichgewicht einstellen, bei dem gleich viele Dipole von Topf 1 nach Topf 2 springen wie umgekehrt, so dass gilt:

$$N_1 w_{12} = N_2 w_{21} \quad (2.35)$$

Mit Hilfe der Gleichungen (2.34) und (2.35) kann man die Anzahl der Dipole  $N_1$  und  $N_2$  in den jeweiligen Töpfen berechnen. Die Polarisation des Stoffes ergibt sich aus der Anzahl der in einer Richtung ausgerichteten Dipole, die nicht durch entgegengesetzt ausgerichtete kompensiert werden:

$$P = (N_1 - N_2)\mu \quad (2.36)$$

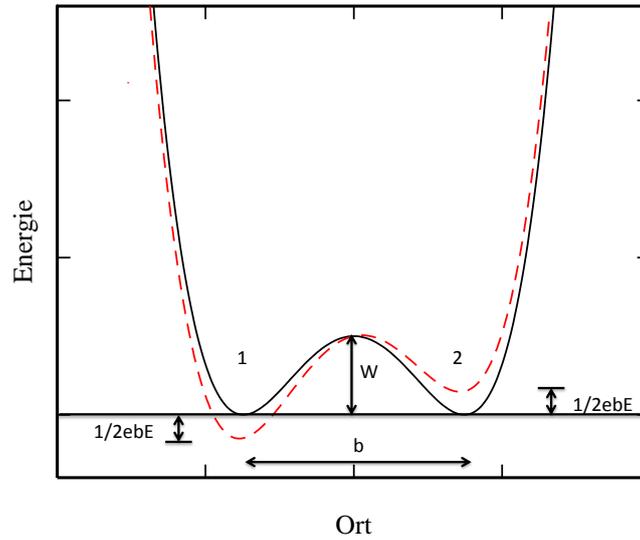


Abbildung 2.6: Doppelmuldenpotential als Modell für zwei mögliche Ausrichtungen eines Dipols. Die schwarze Linie zeigt ein symmetrisches Potential, bei dem beide Zustände (Ausrichtungen) gleich wahrscheinlich sind. Die rote gestrichelte Linie zeigt ein durch ein äußeres Feld verzerrtes Potential das einen der beiden Zustände (Ausrichtungen) bevorzugt.

Benutzt man die Gleichungen (2.32) und (2.33) zusammen mit Gleichung (2.35) erhält man:

$$N_1 w \left( 1 - \frac{\mu E}{k_B T} \right) = N_2 w \left( 1 + \frac{\mu E}{k_B T} \right) \quad (2.37)$$

bzw.:

$$N_1 - N_2 = (N_1 + N_2) \frac{\mu E}{k_B T} \quad (2.38)$$

woraus sich mit den Gleichungen (2.34) und (2.36) im Gleichgewicht die maximale Orientierungspolarisation ergibt zu:

$$P_{D,end} = N \frac{\mu^2 E}{k_B T} \quad (2.39)$$

Um ein zeitliches Verhalten dieser Relaxation zu erhalten, betrachten wir die zeitliche Änderung der Dipole in Zustand 1. Sie ist gleich der Differenz der Teilchen, die von 1 nach 2 springen und der, die von 2 nach 1 springen:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 w_{12} + N_2 w_{21} \quad (2.40)$$

## 2 Grundlagen

Da die Summe der beiden Zustände konstant ist, folgt für die Änderung der Differenz:

$$\frac{d(N_1 - N_2)}{dt} = 2 \frac{dN_1}{dt} \quad (2.41)$$

zusammen mit Gleichungen (2.32) und (2.33) ergibt sich:

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \frac{d(N_1 - N_2)}{dt} &= -wN_1 \left(1 - \frac{\mu E}{k_B T}\right) + wN_2 \left(1 + \frac{\mu E}{k_B T}\right) \\ &= -w(N_1 - N_2) + w(N_1 + N_2) \frac{\mu E}{k_B T} \end{aligned} \quad (2.42)$$

Mit einigen einfachen Umformungen und Gleichungen (2.36) und (2.39) folgt:

$$\frac{1}{2w} \frac{dP}{dt} + P = \frac{N\mu^2 E}{k_B T} = P_{D,end} \quad (2.43)$$

Mit einer Relaxationszeit  $\tau = \frac{1}{2w} = \frac{1}{2A} e^{\frac{W}{k_B T}}$  erhält man wieder Gleichung (2.23).

### 2.1.2.5 Havriliak-Negami-Relaxation

Die weiter oben genannte Debye-Relaxation beschreibt eine ideale Relaxation von Dipolen in einem elektrischen Wechselfeld, die parallel zum angelegten Feld und ohne jegliche Wechselwirkung untereinander sind. Da das natürlich nicht zwangsläufig der Realität entspricht, haben Havriliak und Negami die Debye-Gleichungen empirisch verallgemeinert[44]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\Delta\varepsilon}{[1 + (i\omega\tau)^\alpha]^\beta} \quad (2.44)$$

Hierbei bewirkt der Parameter  $\alpha$  eine Verbreiterung des Peaks im Imaginärteil bzw. der Stufe im Realteil, während  $\beta$  eine mögliche Asymmetrie beschreibt (Abbildungen 2.7 und 2.8). Trennt man Gleichung (2.44) in Real- und Imaginärteil, so erhält man für den Realteil:

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \Delta\varepsilon \frac{\cos(\beta\varphi)}{(1 + 2(2\pi\tau\omega)^\alpha \cos(\frac{\pi}{2}\alpha) + (2\pi\tau\omega)^{2\alpha})^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.45)$$

und für den Imaginärteil:

$$\varepsilon''(\omega) = \Delta\varepsilon \frac{\sin(\beta\varphi)}{(1 + 2(2\pi\tau\omega)^\alpha \cos(\frac{\pi}{2}\alpha) + (2\pi\tau\omega)^{2\alpha})^{\frac{\beta}{2}}} \quad (2.46)$$

wobei gilt:

$$\varphi = \arctan \left( \frac{(2\pi\tau\omega)^\alpha \sin(\frac{\pi}{2}\alpha)}{1 + (2\pi\tau\omega)^\alpha \cos(\frac{\pi}{2}\alpha)} \right) \quad (2.47)$$

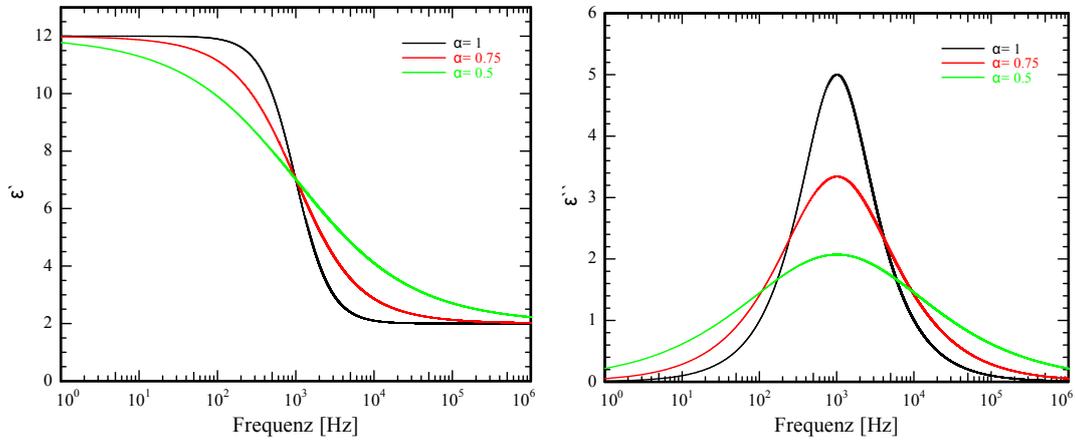


Abbildung 2.7: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) einer Havriliak-Negami-Relaxation bei Variation von  $\alpha$  mit den Parametern:  $\epsilon_\infty = 2$ ;  $\epsilon_s = 12$ ;  $\tau = \frac{1}{2\pi 1000} s$ ;  $\beta = 1$

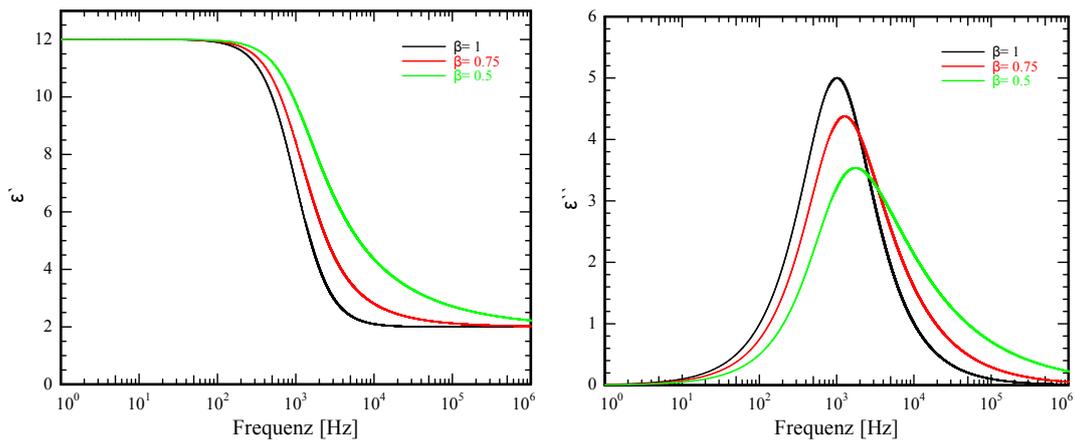


Abbildung 2.8: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) einer Havriliak-Negami-Relaxation bei Variation von  $\beta$  mit den Parametern:  $\epsilon_\infty = 2$ ;  $\epsilon_s = 12$ ;  $\tau = \frac{1}{2\pi 1000} s$ ;  $\alpha = 1$

## 2 Grundlagen

Nachdem man durch Anpassen der Gleichungen (2.45) und (2.46) an den Real- bzw. Imaginärteil der Permittivität die Relaxationsstärke  $\Delta\varepsilon$  direkt erhält, kann man mit Hilfe der restlichen Parameter  $\alpha$ ,  $\beta$  und  $\tau$  die Relaxationsfrequenz  $f_{rel}$ , bei der der Imaginärteil  $\varepsilon''$  sein Maximum hat, wie folgt bestimmen:

$$f_{rel} = \frac{1}{2\pi\tau} \sin\left(\frac{\pi\alpha}{2+2\beta}\right)^{\frac{1}{\alpha}} \sin\left(\frac{\pi\alpha\beta}{2+2\beta}\right)^{-\frac{1}{\alpha}} \quad (2.48)$$

### 2.1.2.6 Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz

#### Arrhenius-Funktion

Die Arrhenius-Funktion beschreibt die Temperaturabhängigkeit der Kinetik eines Prozesses in Abhängigkeit einer Aktivierungsenergie. Sie wurde von Svante Arrhenius ursprünglich entwickelt, um die Reaktionskinetik chemischer Reaktionen zu beschreiben, lässt sich aber auch analog auf die Relaxationsfrequenz eines dielektrischen Prozesses anwenden[7]

$$f(T) = f_{0,Arr} e^{-\frac{E_A}{k_B T}} \quad (2.49)$$

wobei  $f_{0,Arr}$  eine Konstante und  $E_A$  die Aktivierungsenergie ist, die benötigt wird, um den Potentialwall aus Abbildung 2.6 zu überwinden. Trägt man nun den Logarithmus der Relaxationsfrequenz gegen die inverse Temperatur auf (sog. Arrhenius-Plot), so erhält man, wie in Abbildung 2.9 beispielhaft dargestellt, einen linearen Zusammenhang.

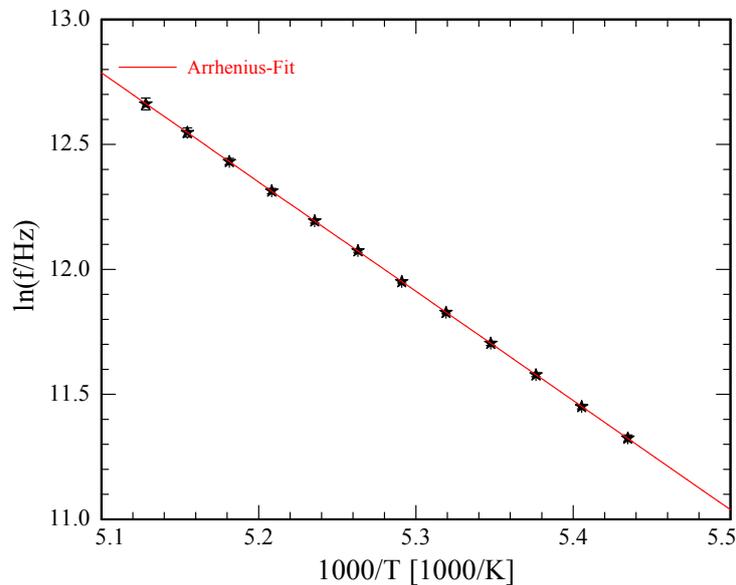


Abbildung 2.9: Arrhenius-Plot am Beispiel von Bulk-Pentanol. Die Aktivierungsenergie liegt hier bei 0.38eV, der Wert der Konstanten  $f_0$  liegt bei ca.  $1.7 \cdot 10^{15}$ Hz

Diesen Verlauf kann man bei den Alkoholen, die beim Abkühlen kristallisieren, beobachten, solange sie sich in der flüssigen Phase befinden. In der kristallinen Phase sind die Dipole im

Kristallgitter fixiert, tragen damit nicht mehr zur Polarisierbarkeit bei und man kann demnach auch keine Relaxationsfrequenz bestimmen.

### Vogel-Fulcher-Tammann-Funktion

Diejenigen Alkohole, die nicht (oder nur sehr langsam) kristallisieren, zeigen nicht den oben angesprochenen, linearen Verlauf. Sie haben einen mehr oder weniger stark gekrümmten Verlauf, der durch die empirische und für Glasbildner charakteristische Vogel-Fulcher-Tammann-Gleichung beschrieben werden kann (Abbildung 2.10):

$$f(T) = f_{0,VFT} e^{-\frac{DT_0}{T-T_0}} \quad (2.50)$$

wobei  $D$  und  $f_{0,VFT}$  Konstanten sind und  $T_0$  die sogenannte VFT-Temperatur beschreibt.

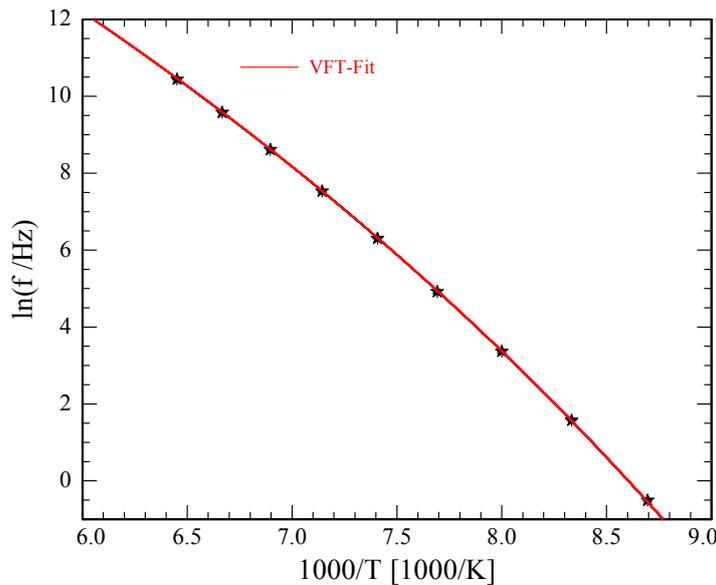


Abbildung 2.10: Arrhenius-Plot einer Flüssigkeit, deren Relaxationsfrequenz einen Vogel-Fulcher-Tammann-Verlauf aufweist, am Beispiel von Bulk-Propanol. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 30.93$  und  $f_{0,VFT} = 6.2 \cdot 10^{11}$  Hz. Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 54.35$  K. Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 104 K

Die Glasübergangstemperatur ist definiert als die Temperatur, bei der für die Relaxationszeit  $\tau_G$  (bzw. für die Relaxationsfrequenz  $f_G$ ) gilt:

$$\tau_G = \frac{1}{2\pi f_G} = 100 \text{ s} \quad (2.51)$$

## 2 Grundlagen

Demnach folgt für die Glasübergangstemperatur  $T_G$ :

$$T_G = T_0 - \frac{DT_0}{\ln \frac{1}{200\pi f_0 \nu_{FT}}} \quad (2.52)$$

### 2.1.2.7 Messaufbau

Die dielektrischen Messungen fanden an einem Aufbau zur Messung der Impedanz statt. In Abbildung 2.11a) ist dieser Aufbau schematisch dargestellt: Die Probenzelle ist auf dem Kaltkopf eines Closed-Cycle-Helium-Kryostaten angebracht. Hierbei wird Helium in einem Kompressor verdichtet und das komprimierte Helium abgekühlt, woraufhin es in den Kaltkopf geleitet wird, wo es wieder entspannt wird. Dadurch sollten je nach Isolation Temperaturen hinunter bis zu einigen wenigen Kelvin realisierbar sein. Die niedrigste in dieser Arbeit genutzte Temperatur war 75K, was von diesem Aufbau problemlos erreicht wurde. Die Probenzelle selbst besteht aufgrund der guten Wärmeleitfähigkeiten aus Kupfer (Abbildung 2.11b)). Da Kupfer allerdings auch ein guter elektrischer Leiter ist, müssen die Kondensatorplatten vom Rest der Probenzelle isoliert werden. Die obere Platte ist durch einen Teflonblock von der Probenzelle isoliert und federnd gelagert, damit unterschiedlich dicke Proben möglichst passgenau und ohne Luftspalt eingespannt werden können. Die untere Platte ist fest montiert, aufgrund besserer Wärmeleiteigenschaften allerdings auf einem Keramikblock (bis auf die ersten Messungen an Butanol in großen Poren, da wurde auch die untere Elektrode noch mit einem Teflonblock isoliert). Die Platten selbst bestehen aus Kupfer und haben einen Durchmesser von 13mm. Aus der Probenzelle führen zum einen zwei elektrische Durchführungen von den Kondensatorplatten zum Analysator, zum anderen eine Kapillare zum Gasverteilungssystem (GVS), um die Proben kontrolliert befüllen zu können. Dieses besteht aus zwei Vorratsbehältern, die jeweils mit einem Ventil vom Rest abgetrennt werden können, sowie einem kapazitiven Druckmesser. Des Weiteren sind noch Anschlüsse zur Probenzelle, zur Vakuumpumpe, sowie ein weiterer zum Befüllen über die flüssige oder gasförmige Phase vorhanden. Da die Probenzelle für Messungen bei niedrigen Temperaturen in einem Isoliervakuum sitzt, wird sie mit Indium abgedichtet, um zu verhindern, dass Alkohol aus der Probenzelle und damit auch aus der Probe desorbiert.

Die Temperatursteuerung wird von einem 'Lakeshore 340' Temperaturcontroller übernommen. Dieser misst mit Hilfe einer Pt-100 Sensors die Temperatur und regelt diese mit einem unter der Probenzelle angebrachten Heizdraht, wobei nach Erreichen einer Temperatur die Schwankungen lediglich einige wenige mK betragen. Die maximale Kühlrate, die ohne jegliches Gegenheizen erreicht werden kann, liegt bei ca.  $1.5 \frac{K}{min} - 2 \frac{K}{min}$ . Auch die Gaskapillare wird mit einem Heizdraht geheizt, durch den ein konstanter Strom von ca. 1A bei 2.2V fließt. Da die Kapillare sehr nah an kalten Teilen des Kaltkopfes vorbeiführt, bestünde sonst die Möglichkeit, dass sie der kälteste Ort im ganzen System ist, und deshalb ein dort erniedrigter Dampfdruck dafür sorgen würde, dass die Alkohole aus der Probenzelle herausgesaugt würden, um in der

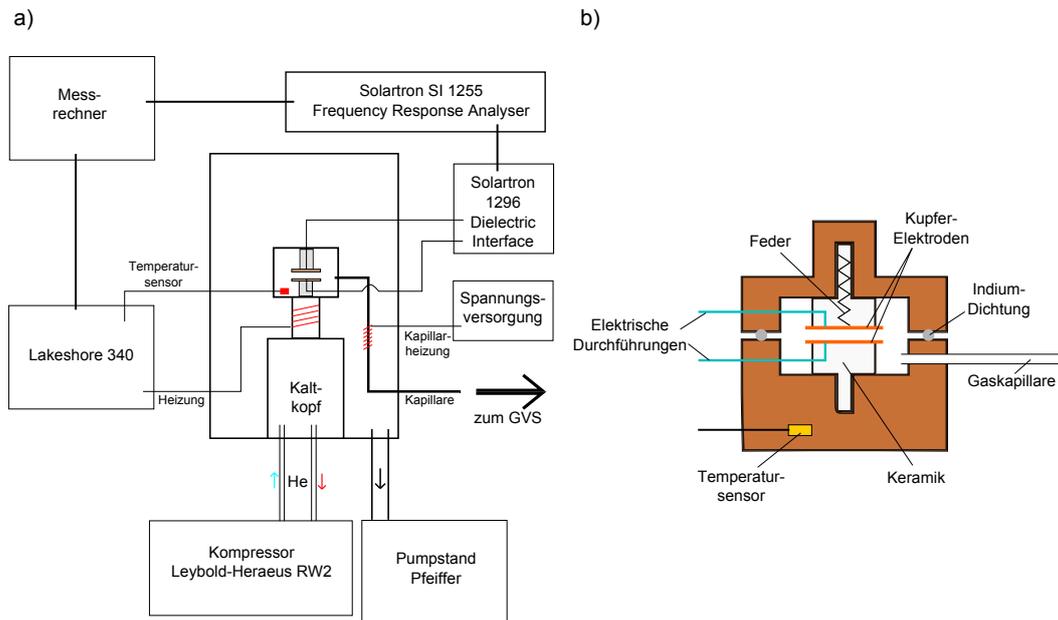


Abbildung 2.11: Schematischer Aufbau; a) kompletter Messaufbau, siehe Text; b) Detail Probenzelle, siehe Text

Kapillare zu kondensieren. Die Messung der Impedanzen geschieht mit dem 'Frequency Response Analyser SI 1255' in Verbindung mit dem 'Dielectric Interface 1296' von der Firma Solartron. Laut Hersteller hat der Analysator einen Messbereich von  $10\mu Hz$  bis  $20 MHz$  [1], in dieser Arbeit wurde allerdings lediglich der Bereich von  $0.1 Hz$  bis  $1 MHz$  beobachtet, da für kleinere Frequenzen das Messsignal zunehmend verrauscht. Die Ansteuerung geschieht über einen Messrechner mit Software des Geräteherstellers. Für die früheren Messungen (Butanol, Propanol, Pentanol im kleinporigen pSiO) wurde das Programm 'Impedance' verwendet, für die späteren (Pentanol im großporigen pSiO und in VYCOR<sup>®</sup>) wurde aufgrund eines defekten Messrechners, mit dem die letzte Version der 'Impedance'-Software verloren ging, das Programm 'SMaRT' genutzt. Beide Programme geben dem Nutzer die Möglichkeit, neben dem Analysator auch mit dem Temperaturcontroller zu kommunizieren und so neben Frequenzgängen auch Temperaturgänge zu fahren. Neben eher unwichtigen Unterschieden in der Software, wie z.B. der Benutzerfreundlichkeit ('SMaRT' erleichtert beispielsweise das wiederholte Messen der gleichen Spektren), hat das neuere Programm den Nachteil, dass man keine Temperaturrampen mehr fahren kann. Während man mit 'Impedance' noch Temperaturgänge mit vorher am Temperaturcontroller eingestellten Kühlraten (minimal  $0.1 \frac{K}{min}$ ) fahren konnte, kann man mit 'SMaRT' nur noch Temperaturen anfahren und muss dort dann warten, um effektive Kühlraten zu erhalten. Auf der anderen Seite gab es bei den älteren Messungen, entweder aufgrund schlecht programmierter Software oder eines wirklich alten und langsamen Messrechners, Probleme mit dem Speichern der Daten. Bei längeren Kühl-/Heizzyklen, die durchaus auch mehrere Tage dauern können, kann es vorkommen, dass sich die Zeit, die benö-

## 2 Grundlagen

tigt wird, um ein einzelnes Spektrum aufzunehmen, mit zunehmender Dateigröße vervielfacht. Dadurch variieren auch die Kühl/Heizraten in nicht unwesentlichem Maße.

Bevor man mit diesem Aufbau die Probe selbst vermessen kann, müssen noch Kalibriermessungen durchgeführt werden, um die systemimmanenten Impedanzen zu bestimmen[26]. Zu diesem Zweck wird zuerst eine Messung mit einem Metallring als Kurzschluss durchgeführt. Diese dient dazu, den ohmschen sowie den induktiven Anteil des Messaufbaus an der Impedanz zu bestimmen. Außerdem wird noch eine Messung mit einem Teflonring mit bekannten Durchmessern und Dicke zur Bestimmung des kapazitiven Beitrags des Versuchsaufbaus durchgeführt. Dieser Teflonring sollte nach Möglichkeit die gleiche Dicke haben wie die zu vermessende Probe, da außer den kapazitiven Beiträgen des Versuchsaufbaus auch noch die Streukapazität hinzukommt, die wesentlich vom Abstand der Kondensatorplatten abhängt (Abbildung 2.12).

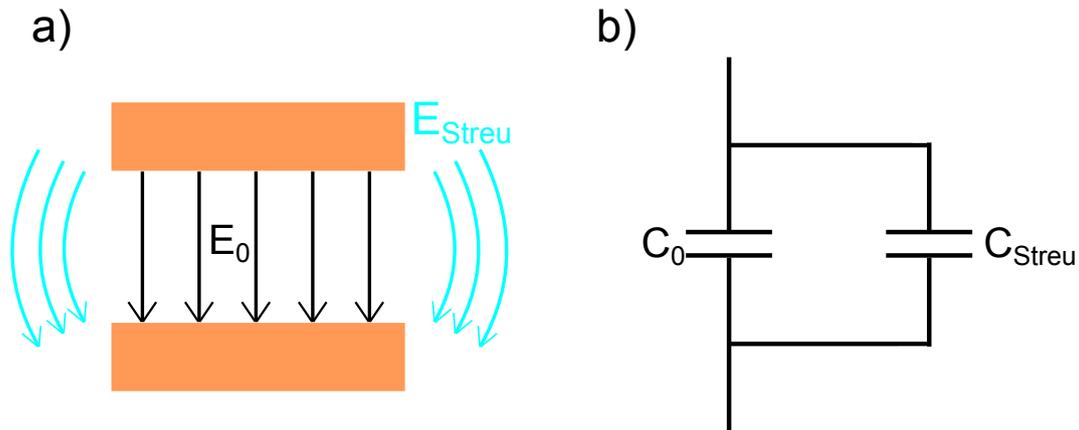


Abbildung 2.12: a) Streufeld um einen Plattenkondensator. Neben dem eigentlichen Feld zwischen den Kondensatorplatten existiert auch ein Streufeld das zur Kapazität beiträgt. b) Ersatzschaltbild eines Kondensators mit Streukapazität

Wenn man die Impedanzen des Messaufbaus sowie die Streukapazität kennt, kann man aus den gemessenen Impedanzen die Kapazität bzw. Permittivität der Probe bestimmen. In Abbildung 2.13 sind beispielhaft Real- und Imaginärteil der Permittivität von Bulk-Propanol dargestellt.

### 2.1.2.8 Luftspalt

Ein Problem, welches bei diesem Versuchsaufbau zumindest bei den pSiO-Proben auftritt, ist die Existenz eines Luftspalts zwischen Probe und Kondensatorplatten. Zwar wird bereits bei der Präparation der porösen Siliziumproben darauf geachtet, diese möglichst flach und den Luftspalt damit möglichst gering zu halten (siehe Kapitel 2.2.1), was allerdings nie perfekt gelingt. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.14 dargestellt. Auf der linken Seite ist die idea-

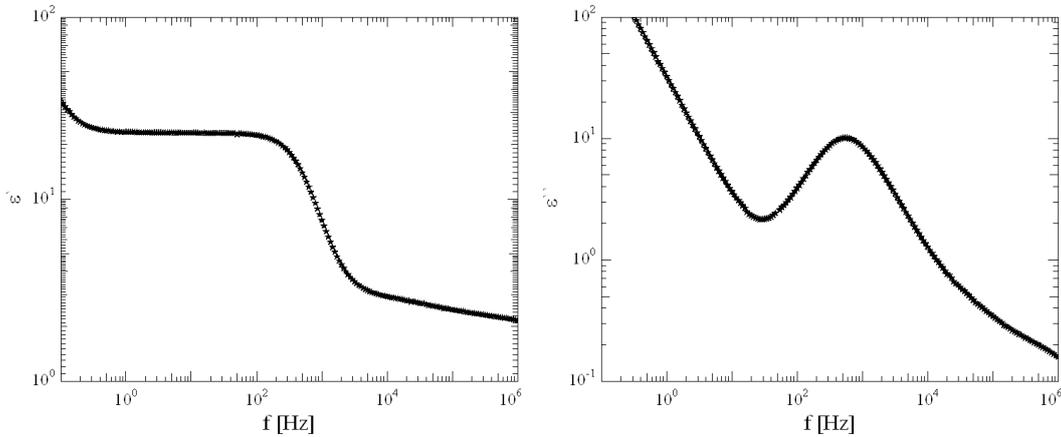


Abbildung 2.13: Ein dielektrisches Spektrum am Beispiel von Propanol bei 135K. Links: Realteil der Permittivität; Rechts: Imaginärteil der Permittivität

lisierte Annahme einer flachen Probe zwischen planparallelen Kondensatorplatten dargestellt. Unter dieser Annahme werden die Rohdaten ausgewertet und mit Kenntnis der Probendicke  $d_P$  und -fläche  $A_P$  sowie der Fläche der Kondensatorplatten  $A_C$  die (fehlerhafte) Permittivität  $\varepsilon_{mess}$  der Probe bestimmt. Abbildung 2.14, Mitte, zeigt die tatsächlichen Verhältnisse in der Probenzelle, also eine gewellte Probe, sowie einen endlichen Winkel zwischen den Elektroden. Da es praktisch unmöglich ist, die exakten Abweichungen von einer flachen Probe sowie den Winkel zwischen den Kondensatorplatten zu bestimmen, wird näherungsweise eine Reihenschaltung eines Luftspalts und einer flachen Probe zwischen zwei parallelen Elektroden angenommen (siehe Abb. 2.14, rechts).

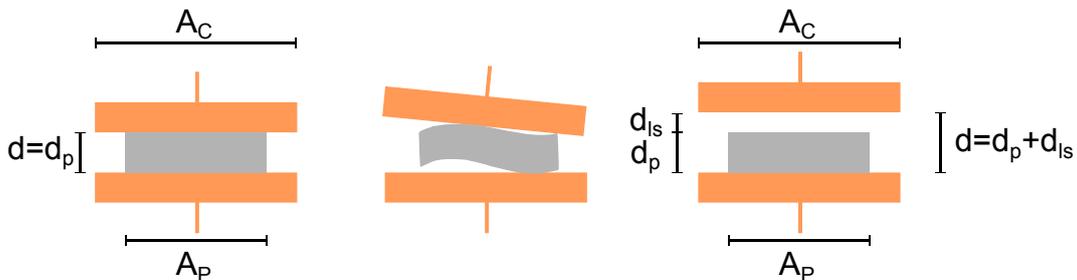


Abbildung 2.14: Schematische Darstellung der Probe zwischen den Kondensatorplatten. Links: idealisierte Annahme einer völlig flachen Probe zwischen exakt planparallelen Elektroden, Mitte: tatsächlicher Sachverhalt mit gewellter Probe und nicht exakt parallelen Platten, rechts: Näherung durch ein Modell mit Reihenschaltung von Probe und Luftspalt

Unter der in Abbildung 2.14 links dargestellten Bedingung ergibt sich die gemessene Kapazität  $C_{mess}$  als Parallelschaltung der Probe selbst und der sie umgebenden Luft

$$C_{mess} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_{mess} A_P}{d_P} + \frac{\varepsilon_0 (A_C - A_P)}{d_P} = \frac{\varepsilon_0 (A_C + (\varepsilon_{mess} - 1) A_P)}{d_P} \quad (2.53)$$

Betrachtet man den Sachverhalt in Abbildung 2.14, rechts, so ergibt sich die gemessene

## 2 Grundlagen

Kapazität als Parallelschaltung der die Probe umgebenden Luft  $C_{Luft}$  mit der Reihenschaltung  $C_{Reihe}$  aus Probe und Luftspalt der Dicke  $d_{ls}$ , wobei für letztere gilt

$$\frac{1}{C_{Reihe}} = \frac{d_{ls}}{\varepsilon_0 A_P} + \frac{d_P}{\varepsilon_0 \varepsilon_P A_P} \Leftrightarrow C_{Reihe} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_P A_P}{\varepsilon_P d_{ls} + d_P} \quad (2.54)$$

Hier entspricht  $\varepsilon_P$  der tatsächlichen Permittivität der Probe. Die insgesamt gemessene Kapazität des Systems mit einer Gesamtdicke  $d = d_P + d_{ls}$  beträgt demnach

$$C_{mess} = \frac{\varepsilon_0 (A_C - A_P)}{d} + \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_P A_P}{\varepsilon_P d_{ls} + d_P} = \frac{\varepsilon_0 ((A_C - A_P)(\varepsilon_P d_{ls} + d_P) + \varepsilon_P A_P d)}{d(\varepsilon_P d_{ls} + d_P)} \quad (2.55)$$

Setzt man die Gleichungen (2.53) und (2.55) gleich, so erhält man nach einigem Umformen die tatsächliche Permittivität  $\varepsilon_P$  in Abhängigkeit der gemessenen  $\varepsilon_{mess}$  wie folgt

$$\varepsilon_P = \frac{d_P (d \varepsilon_{mess} A_P + d_{ls} (A_C - A_P))}{d_P A_P d - d_{ls}^2 (A_C - A_P) - \varepsilon_{mess} d_{ls} A_P d} \quad (2.56)$$

Da die Dicke des Luftspalts unbekannt ist, benötigt man zu ihrer Bestimmung noch eine Kalibriermessung mit bekannter Permittivität, wofür sich eine Leermessung einer Probe mit bekannter Geometrie anbietet. In Abbildung 2.15 (links) ist beispielhaft eine solche Leermessung bei Raumtemperatur inklusive Korrektur der 3.7nm-pSiO-Probe, die für Messungen an Pentanol verwendet wurde, dargestellt. Ausgehend von einer Porosität der Probe von  $\Phi = 0.23$  und einer Permittivität von SiO von  $\varepsilon_{SiO} = 3.9$  [36][41] ergibt sich die Permittivität der Probe zu  $\varepsilon_{P,leer} = (1 - \Phi)\varepsilon_{SiO} + \Phi\varepsilon_{Luft} = 3.23$ . Um auf diesen Wert zu kommen, muss bei bekannter Probengeometrie ( $d_P = 109\mu m$ ;  $A_P = 1.045cm^2$ ) ein Luftspalt von  $d_{ls} = 51\mu m$  angenommen werden. Auf der rechten Seite von Abbildung 2.15 ist beispielhaft ein an der selben Probe, allerdings im komplett mit Pentanol gefüllten Zustand bei 145K, aufgenommenes, sowie das um den Luftspalt korrigierte, Spektrum dargestellt. Hier kann man deutlich erkennen, dass die korrigierte Permittivität für hohe Frequenzen einen Wert von  $\varepsilon_{p,\infty} \approx 2$  annimmt. Dies liegt etwa 40% unter dem Wert der leeren Probe, wobei zusätzliches Material in den Poren, sowie eine niedrigere Temperatur ( $\varepsilon \propto P \propto \frac{1}{T}$ , vgl. GL. (2.43)) die Permittivität erhöhen sollte. Demnach ist entweder das Modell mit einem parallelen Luftspalt zu vereinfacht, oder aber die Dicke des Spalts ist stark temperaturabhängig, er wird mit abnehmender Temperatur größer. Die Korrektur verschiebt die Werte demnach zwar in die richtige Richtung, allerdings nicht in ausreichendem Maße.

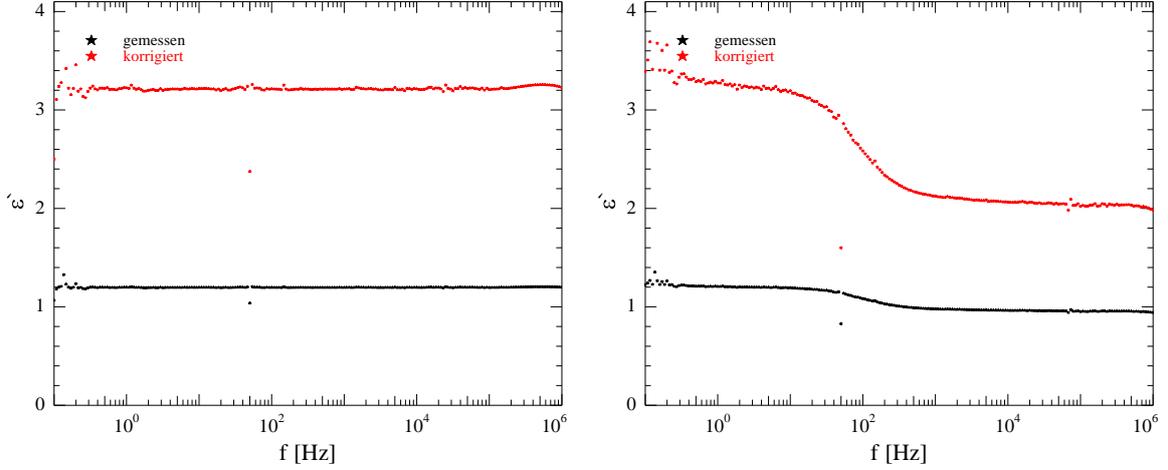


Abbildung 2.15: gemessene (schwarz) sowie korrigierte (rot) Permittivität einer 3.7nm-pSiO-Probe ( $d_P = 109\mu\text{m}$ ;  $A_P = 1.045\text{cm}^2$ ;  $\Phi = 0.23$ ); links: Leermessung bei Raumtemperatur zur Bestimmung der Dicke des Luftspalts; rechts: vollständig mit Pentanol gefüllt bei 145K nach schnellem Abkühlen

Für die Korrektur der Relaxationsstärke benutzen wir Gleichung (2.56), um die Differenz aus statischer sowie Hochfrequenz-Permittivität zu bestimmen:

$$\Delta\varepsilon_P = \varepsilon_{P,s} - \varepsilon_{P,\infty} = \frac{d_P(d(\varepsilon_{mess,\infty} + \Delta\varepsilon_{mess})A_P + d_{ls}(A_C - A_P))}{d_P A_P d - d_{ls}^2(A_C - A_P) - (\varepsilon_{mess,\infty} + \Delta\varepsilon_{mess})d_{ls} A_P d} - \frac{d_P(d\varepsilon_{mess,\infty} A_P + d_{ls}(A_C - A_P))}{d_P A_P d - d_{ls}^2(A_C - A_P) - \varepsilon_{mess,\infty} d_{ls} A_P d} \quad (2.57)$$

Wie man hier sieht, benötigt man zur Korrektur der Relaxationsstärke, zusätzlich zur Kenntnis der Dicke des Luftspalts, noch die (gemessene) konstante Hochfrequenz-(bzw. statische) Permittivität. In Kapitel 3, in dem das Phasenverhalten der Alkohole über einen breiten Temperaturbereich beobachtet wird, läuft bei hohen (bzw. tiefen) Temperaturen das hochfrequente (bzw. niederfrequente) Plateau aus dem Messbereich, weshalb dort auf eine Korrektur der Relaxationsstärke zugunsten der Vergleichbarkeit untereinander weitestgehend verzichtet werden soll, zumal es dort auch hauptsächlich um die Temperaturbereiche geht, in denen Kristallisation stattfindet. In Kapitel 4, in dem die isotherme Abnahme der Relaxationsstärke (quantitativ) bestimmt werden soll, ist bei allen beobachteten Temperaturen das hochfrequente Plateau im Messbereich, weshalb eine dort durchaus sinnvolle Korrektur möglich ist und auch durchgeführt werden soll.

## 2 Grundlagen

Außer der Permittivität ändert sich bei Anwesenheit eines Luftspalts auch die gemessene Relaxationsfrequenz. Für das Verhältnis von gemessener Frequenz zu tatsächlicher Frequenz gilt [57]:

$$\frac{f_{mess}}{f_P} = \frac{\left(1 + \Delta\varepsilon_P \frac{1 - \frac{d_P}{d}}{1 + (1 - \frac{d_P}{d})(\varepsilon_{P,\infty} - 1)}\right)^{\frac{1}{\alpha}} + \left(1 + \Delta\varepsilon_P \frac{1 - \frac{d_P}{d}}{1 + (1 - \frac{d_P}{d})(\varepsilon_{P,\infty} - 1)}\right)^{\frac{1}{\alpha\beta}}}{2} \quad (2.58)$$

Hierbei sind  $\alpha$  und  $\beta$  die mittels Havriliak-Negami-Fit nach Gleichung (2.44) bzw. (2.46) bestimmten Parameter. In Abbildung 2.16 sind beispielhaft die gemessene sowie die korrigierte Relaxationsfrequenz von Pentanol in 3.7nm-pSiO beim Abkühlen von 210K auf 100K mit  $0.04 \frac{K}{min}$  sowie deren VFT-Fits dargestellt (vgl. Abb. 3.79). Die korrigierten Frequenzen liegen leicht unterhalb der gemessenen, so dass eine etwas höhere Glasübergangstemperatur resultiert. In diesem Fall macht diese mit VFT-Fit bestimmte Differenz nur etwa 0.8K aus ( $T_{G,mess} = 117.09K$ ;  $T_{G,korr} = 117.91K$ ), was in Anbetracht der Tatsache, dass die so bestimmte Glasübergangstemperatur, aufgrund der Extrapolation mit mehreren fehlerbehafteten Fitparametern, ebenfalls mit einem Fehler mindestens in der Größenordnung dieser Differenz behaftet ist, vernachlässigbar ist. Daher soll im Folgenden bei der Bestimmung der Glasübergangstemperatur auf eine Luftspaltkorrektur verzichtet und mit den gemessenen Werten gearbeitet werden.

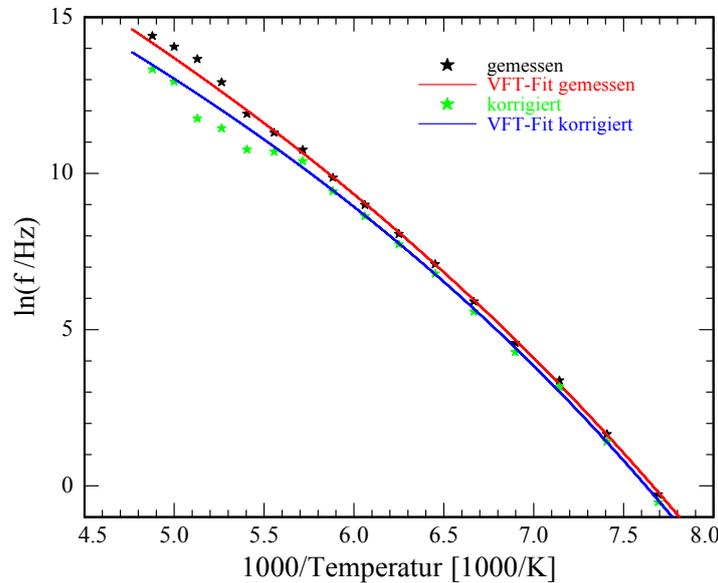


Abbildung 2.16: gemessene (schwarz) sowie korrigierte (grün) Relaxationsfrequenz sowie die entsprechenden VFT-Fits zwischen 130K und 180K von Pentanol in der 3.7nm-pSiO-Probe während des Abkühlens mit  $0.04 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.79)

Prinzipiell ließe sich das Problem eines Luftspalts komplett umgehen, indem man die Proben beidseitig mit Gold besputtert. Jedoch ist es bei den pSiO-Proben so, dass sie zwar annähernd rund sind, aber einen sehr unregelmäßigen Rand besitzen. Das macht es schwierig bis unmöglich, die Proben soweit zu maskieren, dass die Seiten nicht besputtert werden, was zu einem elektrischen Kontakt zwischen den beiden Kondensatorplatten führt und dielektrische Messungen unmöglich macht. Ein nachträgliches Abschleifen des überschüssigen Goldes kommt leider auch nicht in Frage, da die in dieser Arbeit verwendeten Proben mit einer Dicke von lediglich  $100\mu\text{m} - 300\mu\text{m}$  zu fragil sind und eine solche Behandlung nicht überstehen würden. Anders sieht es bei der verwendeten VYCOR<sup>®</sup>-Probe aus. Diese ist zum einen annähernd rechteckig, lässt sich also relativ gut maskieren, zum anderen ist sie etwa 1mm dick, so dass eventuelle Kontakte an den Seiten wieder abgeschliffen werden können, weshalb es bei dieser kein Problem darstellte, sie zu besputtern.

### 2.1.3 Sorptionsisothermen

Sorptionsisothermen sind ein Standardinstrument zu Charakterisierung poröser Proben. Dabei macht man sich zunutze, dass der Dampfdruck über einer gekrümmten Oberfläche gemäß Kelvin-Gleichung (2.59) in Abhängigkeit des Krümmungsradius reduziert ist[59]:

$$\ln\left(\frac{p}{p_0}\right) = -\frac{2\gamma V_{mol}}{rRT} \cos(\theta) \quad (2.59)$$

- $p$  : Druck
- $p_0$  : Dampfdruck
- $\gamma$  : Oberflächenspannung
- $V_{mol}$  : Molvolumen
- $r$  : Meniskenradius
- $R$  : universelle Gaskonstante
- $T$  : Temperatur
- $\theta$  : Kontaktwinkel

Dazu stellt man in einem Gasverteilungssystem mit bekanntem Volumen und konstanter Temperatur einen bestimmten Druck ein, der jeweils etwas höher (Adsorption) oder etwas geringer (Desorption) ist, als der Druck in der mit einem Ventil abgetrennten Probenzelle. Diese hat ebenfalls ein bekanntes Volumen und wird gekühlt, um den Dampfdruck in der Probenzelle zu verringern. Im Falle der Stickstoffisothermen wird die Probenzelle einfach in flüssigen Stickstoff getaucht, wo bei einer Temperatur von etwa 77 K ein Druck von etwa

## 2 Grundlagen

1000 mbar (also Umgebungsdruck) vorliegt. Wenn man nun (bei der Adsorption) das Ventil zwischen Gasverteilungssystem und Probenzelle öffnet, wird Gas in die Probenzelle strömen und der Druck wird sich verringern. Allerdings wird sich das Gas nicht nur im Volumen der Probenzelle verteilen, sondern zum Teil auch schon innerhalb der Proben kondensieren, was den Druck weiter absenkt. Nun kann man mit Kenntnis der Volumina, Temperaturen und Drücke mit Hilfe der idealen Gasgleichung [30] die Stoffmenge berechnen, die 'fehlt', die also in der Probe kondensiert ist. Die Desorption funktioniert analog, nur dass man bei jedem Schritt einen geringeren Druck einstellt und die Probe so entleert.

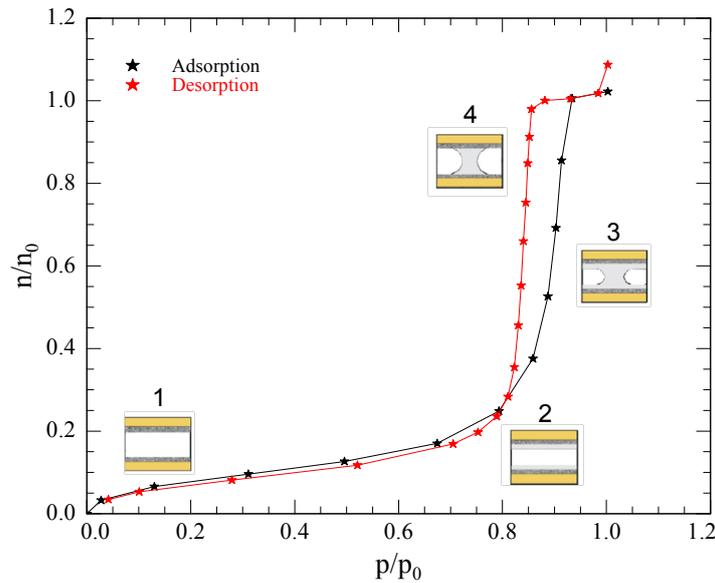


Abbildung 2.17: Stickstoffisotherme einer oxidierten porösen Silizium-Probe

Abbildung 2.17 zeigt beispielhaft eine Stickstoffisotherme an oxidiertem porösem Silizium: zu Beginn der Adsorption bildet sich auf der Oberfläche der Poren bereits bei sehr niedrigen Drücken eine Monolage des Adsorbats (1). Wenn man nun den Druck erhöht, bilden sich nach und nach weitere Monolagen aus (2). Bei einem gewissen Druck  $p_{Ads}$  werden diese Schichten metastabil und dann instabil, woraufhin sich Kapillarbrücken und mit ihnen konkave Menisken ausbilden, die nach außen wandern, wobei sich die Probe, Pore für Pore, bei praktisch konstantem Druck vollständig füllt (3). Eine weitere Erhöhung des Druckes hat dann keine weitere Änderung des Füllgrades zur Folge, bis bei Erreichen des Sättigungsdampfdruckes das Gas auch an anderen Stellen in der Probenzelle kondensiert. Wenn man den Prozess umkehrt, erkennt man, dass die Poren erst bei einem Druck  $p_{Des} < p_{Ads}$  beginnen sich zu entleeren (4). In Desorption bilden sich keine metastabilen Schichten aus, weshalb diese als thermodynamische Gleichgewichtskonfiguration angesehen werden kann. Bei weiterem Reduzieren des Druckes werden dann auch die Multi- und Monolagen wieder desorbiert. Da die Desorption eher einem Gleichgewicht entspricht, wird der Desorptionsast verwendet, um mit Hilfe der Kelvin-Gleichung (2.59) eine Poren- bzw. Meniskenradienverteilung zu bestimmen. Dazu be-

rechnet man aus dem Druck den entsprechenden Radius, aus der Steigung der Isotherme kann man den relativen Anteil der Poren mit dem jeweiligen Radius bestimmen. Unter Annahme einer vollständig benetzenden Flüssigkeit gilt für den Kontaktwinkel  $\theta = 0$ .

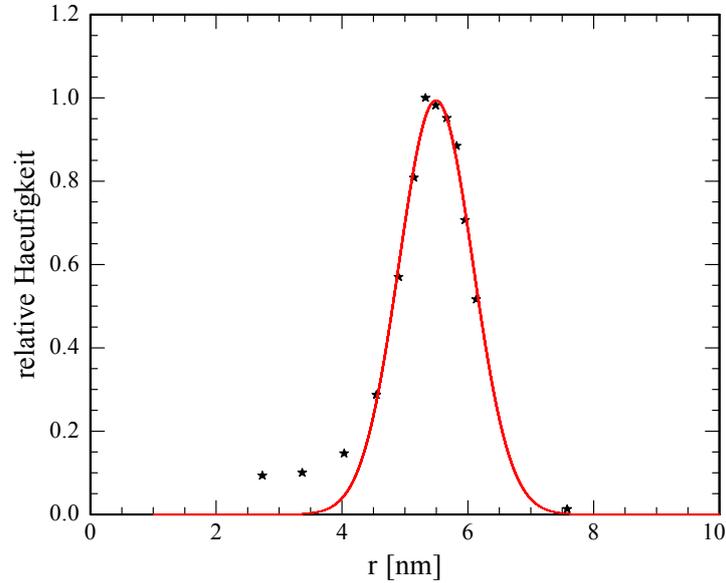


Abbildung 2.18: Radienverteilung in einer oxidierten porösen Siliziumprobe sowie dazugehöriger Gauss-Fit

In Abbildung 2.18 ist die zu Abbildung 2.17 gehörende Radienverteilung samt eines Gauss-Fits dargestellt. Das ist jedoch nicht die tatsächliche Porenradienverteilung, sondern die der Menisken. Hinzu kommen noch die Wandlagen, deren Dicke  $t$  sich mit Hilfe der Halsey-Gleichung bestimmen lässt[31][49]:

$$t = t_0 \left( \frac{5}{\ln \left( \frac{p_0}{p_D} \right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (2.60)$$

In diesem Fall entspricht  $t_0 = 354 \text{ pm}$  der Dicke einer Stickstoffwandlage [49] und  $p_D$  dem Desorptionsdampfdruck. Bei den in dieser Arbeit betrachteten Proben entspricht das einer Wandlage in der Größenordnung von etwa 1nm. Des weiterem vernachlässigt die Kelvin-Gleichung die Substrat-Wand-Wechselwirkung, wodurch der Radius etwas unterschätzt wird. In dieser Arbeit sollen die Proben jedoch jeweils durch ihre mit Gleichung (2.59) ermittelten Meniskenradien bezeichnet werden.

## 2.2 Probenherstellung und -charakterisierung

### 2.2.1 Poröses Silizium

nicht oxidiert (pSi)

Die in dieser Arbeit verwendeten porösen Silizium(oxid)-Schichten werden durch ein elektrochemisches Ätzverfahren hergestellt[45][46][77]. Grundlage dafür sind mit Bor p-dotierte Silizium-Wafer der Firma SiMat, die laut Hersteller eine Dicke von  $525\mu\text{m} \pm 25\mu\text{m}$  sowie einen spezifischen Widerstand von  $0.01\Omega\text{m} - 0.02\Omega\text{m}$  besitzen. Für den Ätzprozess wird ein Silizium-Wafer zusammen mit einer Fluss säurelösung (zwei Teile HF, 48%, drei Teile Ethanol, 99,8%) in die Ätzzelle (Abbildung 2.19) eingebaut. Dazu wird der Wafer zwischen einer Aluminiumplatte, die im Folgenden als Anode dient, und einem Teflontopf, der als Behälter für die Fluss säurelösung dient, eingespannt.

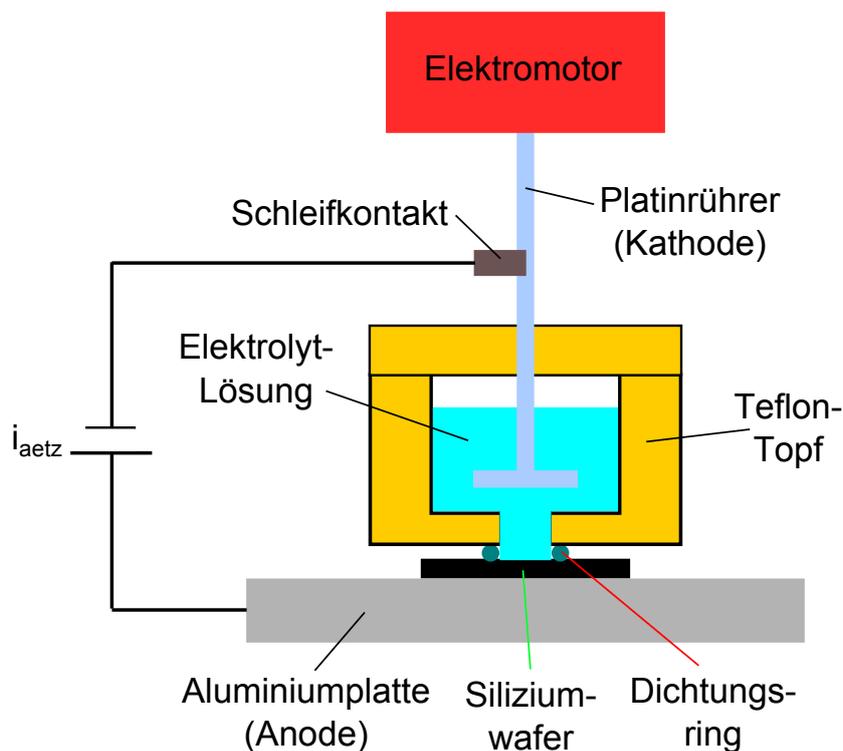


Abbildung 2.19: Schematischer Aufbau der Ätzzelle für poröses Silizium, siehe Text

Ein Dichtungsring aus Kunststoff verhindert hier das Austreten von Fluss säurelösung aus der Ätzzelle. Nachdem der Behälter mit der Lösung befüllt wurde, wird ein Deckel mit drehbar gelagerter und gelochter Platin-Kathode aufgesetzt, welche durch einen Elektromotor gedreht wird. Mit Hilfe eines Schleifkontaktes an der Platin-Kathode wird zwischen dieser und der Aluminium-Anode eine Spannung angelegt, bei der ein Strom mit einer Stromdichte von et-

wa  $16 \frac{mA}{cm^2}$  fließt. Die Platin-Kathode wird dabei während des gesamten Ätzprozesses gedreht, um zu verhindern, dass sich bei der Reaktion freier Wasserstoff an dieser absetzt und den Stromfluss behindert. In Abbildung 2.20 ist der Ablauf des Ätzvorgangs schematisch dargestellt: Betrachtet man einen Silizium-Wafer in Anwesenheit von Fluorwasserstoffsäure, so passiert zunächst gar nichts. Die Silizium-Atome an der Oberfläche haben jeweils zwei Wasserstoff-Atome gebunden, die eine ähnliche Elektronegativität besitzen wie Silizium, was die induzierte Polarisation vernachlässigbar macht. Aus diesem Grund können die Fluor-Ionen an dieser Stelle noch nicht das Siliziumgerüst angreifen (Abb. 2.20a)). Legt man nun eine Spannung an, so können Löcher aus dem Inneren des p-dotierten Silizium-Wafers an die Oberfläche gelangen, wodurch die Si-H-Bindung geschwächt wird und von den Fluorid-Ionen aufgebrochen werden kann. So kann dann ein Wasserstoff-Atom durch ein Fluor-Atom ersetzt werden, was die Oberfläche weiter polarisiert und es weiteren Fluor-Atomen ermöglicht, sich in das Gitter einzubauen (Abb. 2.20b)).

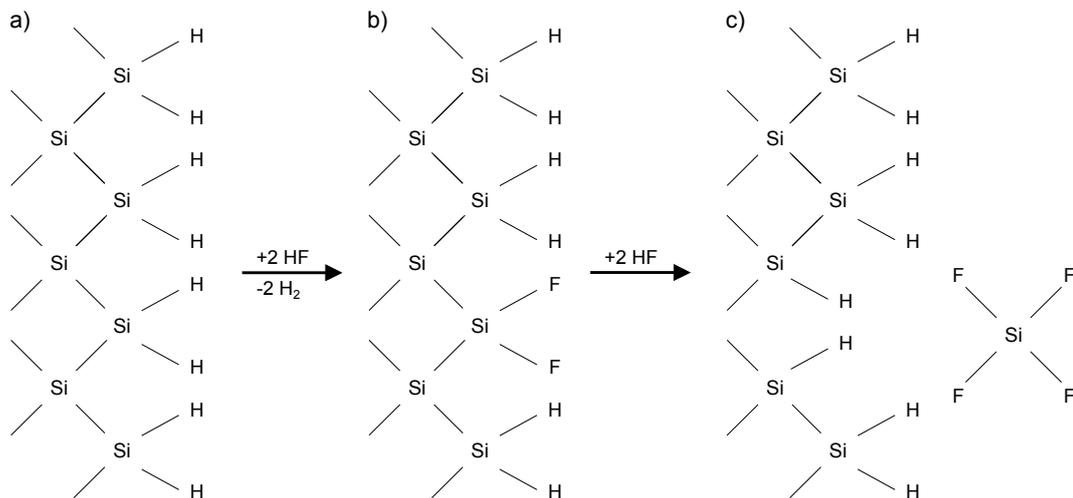


Abbildung 2.20: Schematischer Ablauf des Ätzvorgangs, siehe Text

Dieser Vorgang wiederholt sich, bis schließlich ein Silizium-Atom komplett aus dem Gerüst entfernt wird. Dadurch entsteht ein Loch in der Oberfläche, was den Verlauf des elektrischen Feldes beeinflusst, wodurch dieser Ort bevorzugt das Ziel weiterer Fluor-Angriffe wird und die Pore beginnt, senkrecht zur Oberfläche ins Innere des Wafers zu wachsen (Abb. 2.20c)) [45][77]. Wenn der Ätzvorgang abgeschlossen ist, wird die Stromdichte um einen Faktor 10-15 erhöht, was zur Folge hat, dass eine Ebene komplett weggeätzt wird und sich daraufhin die poröse Schicht ablöst.

Es gibt verschiedene Faktoren, die das Porenwachstum, und damit auch die resultierenden Porenradien beeinflussen können [77]:

- Dotierung: bei p-dotiertem Silizium werden die Radien mit zunehmender Konzentration

## 2 Grundlagen

größer, bei n-dotiertem kleiner; wurde in dieser Arbeit konstant gehalten

- Stromdichte: mit steigender Stromdichte werden die Radien größer; wurde in dieser Arbeit konstant gehalten
- Flusssäurekonzentration: mit zunehmender Konzentration werden die Radien kleiner; wurde in dieser Arbeit konstant gehalten
- Beleuchtung: Mit Beleuchtung werden mehr Löcher produziert, was den Stromfluss erhöht; durch den Aufbau bedingt in dieser Arbeit nur im Dunkeln
- Zeit: Der einzige in dieser Arbeit variierte Parameter. Je länger geätzt wird, desto größere Radien

Allerdings hängt nicht nur der Porenradius von der Zeit ab. Auch die Porenlänge und damit die Probendicke hängen logischerweise von der Zeit ab: mit den hier benutzten Werten für Dotierung, Stromdichte und Flusssäurekonzentration wächst die poröse Schicht laut [14] mit etwa  $1 \frac{\mu m}{min}$ . Da die Anzahl der Poren kurz nach Beginn des Ätzvorgangs bereits so gut wie feststeht (die Fluorid-Ionen greifen am liebsten da an, wo das Porenwachstum bereits begonnen hat), können die Porenradien nicht beliebig wachsen, da irgendwann der Durchmesser in der Größenordnung des Porenabstandes ist. Es gibt also einen von den anderen Parametern abhängigen Maximal-Radius, der unabhängig von der Ätzeit nicht überschritten werden kann.

Die so hergestellten Proben besitzen parallele, näherungsweise zylindrische Poren, wobei deren Radius entlang der Pore auch etwas variieren kann. Sie können für die Neutronenstreuung direkt benutzt werden (als Rechtecke von  $1 \times 2 \text{cm}^2$ ), man muss sie dafür noch nicht einmal vom Wafer ablösen, da Silizium für Neutronen beinahe unsichtbar ist. Da jedoch die so präparierten Proben eine Dicke von etwa  $500 \mu m$  besitzen (die Dicke eines Silizium-Wafers), die Probenzelle aber 10mm dick ist (vgl. Kap. 2.1.1.2), benötigt man für eine Messung etwa 20 einzelne Proben. Allerdings ist das Silizium immer noch leitend, was es völlig ungeeignet für dielektrische Messungen macht. Zu diesem Zweck müssen die Proben noch oxidiert werden.

### **oxidiert (pSiO)**

Für dielektrische Messungen werden kreisrunde poröse Schichten mit einem Durchmesser von ca. 1cm nach obigem Rezept präpariert. Die Oxidation erfolgt durch Erhitzen der Probe in Umgebungsluft. Zu diesem Zweck wird die Probe in einem Backofen mit etwa  $1 \frac{K}{min}$  auf  $800^\circ C$  erhitzt. Nach 40 Stunden wird die Temperatur mit einer ähnlichen Rate wieder heruntergefahren. Trotz des langsamen Heizens und Kühlens treten während der Oxidation Spannungen

## 2.2 Probenherstellung und -charakterisierung

in der Probe auf, die dazu führen können, dass sich die Probe verbiegt. Das wäre für die dielektrischen Messungen ausgesprochen schlecht, da Luftspalte auftreten könnten, die eine vielfache Dicke der Probe hätten und das Messsignal gegebenenfalls bis zur Unkenntlichkeit verfälschen könnten. Daher wurde die Probe zwischen zwei möglichst planare Keramikzylinder gelegt und mit einem zusätzlichen Metallzylinder beschwert. Dadurch lässt sich eine Wölbung der Probe zwar nicht völlig verhindern, und es kommt auch regelmäßig vor, dass die Probe aufgrund der Spannungen reißt, allerdings ist das Resultat trotzdem wesentlich besser für die dielektrischen Untersuchungen geeignet. Abbildung 2.21 zeigt eine poröse Silizium-Probe vor und nach dem Oxidieren. Da durch die Oxidation zusätzliche Sauerstoff-Atome in das Gitter eingebaut werden, muss sich die Probe ausdehnen. Wie man in Abbildung 2.21 sehen kann, äußert sich das unter anderem in einer Zunahme des Durchmessers.

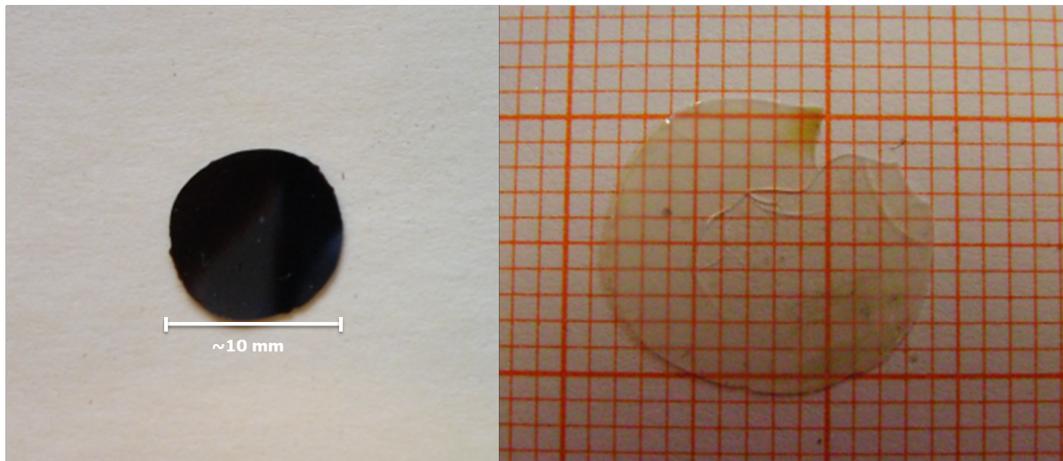


Abbildung 2.21: Poröses Silizium vor und nach dem Oxidieren. Links poröses Silizium wie man es durch den oben beschriebenen Prozess erhält. Die Probe hat einen Durchmesser von 10mm-11mm. Rechts poröses Silizium nach 40 Stunden bei 800°C. Durch die Oxidation hat sich der Durchmesser auf 12mm-13mm erhöht.

In [14] wird gezeigt, dass sich das Volumen der Probe zwar um ca. 20% vergrößert, die Porenradien jedoch weitestgehend konstant bleiben. Dadurch verringert sich auch die Porosität dementsprechend um ca. 30%. In Tabelle 2.2 sind die in dieser Arbeit benutzten Proben zusammengefasst.

## 2 Grundlagen

Probe	Art	$r_P$ [nm]	$FWHM$ [nm]	Porosität[%]
N, Butanol, klein	pSi	2.8	-	-
N, Butanol, groß	pSi	4.7	-	-
N, Propanol, klein	pSi	2.8	-	-
N, Propanol, groß	pSi	5.0	-	-
D, Butanol, klein	pSiO	2.8	2.14	36
D, Butanol, groß	pSiO	5.0	3.70	39
D, Propanol	pSiO	4.6	2.64	30
D, Pentanol, klein	pSiO	3.7	2.25	23
D, Pentanol, groß	pSiO	7.1	4.07	36

Tabelle 2.2: Übersicht über die in dieser Arbeit verwendeten porösen Silizium-Proben. N: Neutronenstreuexperimente; D: Dielektrische Messungen;  $r_P$ : mittlere Meniskenradien nach Gleichung (2.59); FWHM: Halbwertsbreite des Gauss-Fits (siehe Abb. 2.18); Für die Proben zur Neutronenstreuung wurden mehrere einzelne Proben verwendet. Auf eine Angabe der Halbwertsbreiten wurde daher verzichtet. Auch wurden hier zum Teil keine abgelösten Schichten betrachtet, weshalb eine Angabe der Porosität an dieser Stelle sinnfrei wäre.

### 2.2.2 VYCOR®

Bei dem in dieser Arbeit verwendeten porösen VYCOR®-Glas 7930, das im Gegensatz zum porösen Silizium(oxid) nicht selbst hergestellt wurde, handelt es sich um ein Borosilicat-Glas der Firma Corning. Es besitzt ein schwammartiges, dreidimensionales Porennetzwerk mit einer relativ schmalen Porengrößenverteilung. Die Herstellung erfolgt durch spinodale Entmischung einer  $SiO_2 - B_2O_3 - Na_2O$ -Schmelze, wobei die Größe der Poren, die Porosität und die Struktur durch das Mischungsverhältnis sowie den Temperaturverlauf beim Abkühlen beeinflusst werden kann. Nach dem Abkühlen wird das Glas mit einer Säure behandelt, um die ungewünschten Anteile ( $B_2O_3$  und  $Na_2O$ ) auszuwaschen. Das Ergebnis ist laut Hersteller[2] ein monolithisches Glas mit einer Porosität von 28% bei einem mittleren Porenradius von 2nm, bestehend aus:

- $SiO_2$  : 96%
- $B_2O_3$  : 3%
- $Na_2O$  : 0.4%
- Sonstige : <1%

Eigene Messungen mittels einer Stickstoffisotherme ergeben eine Porosität von 26% bei einem mittleren Meniskenradius von 4.44nm (FWHM=0.56nm) (Abb. 2.22).

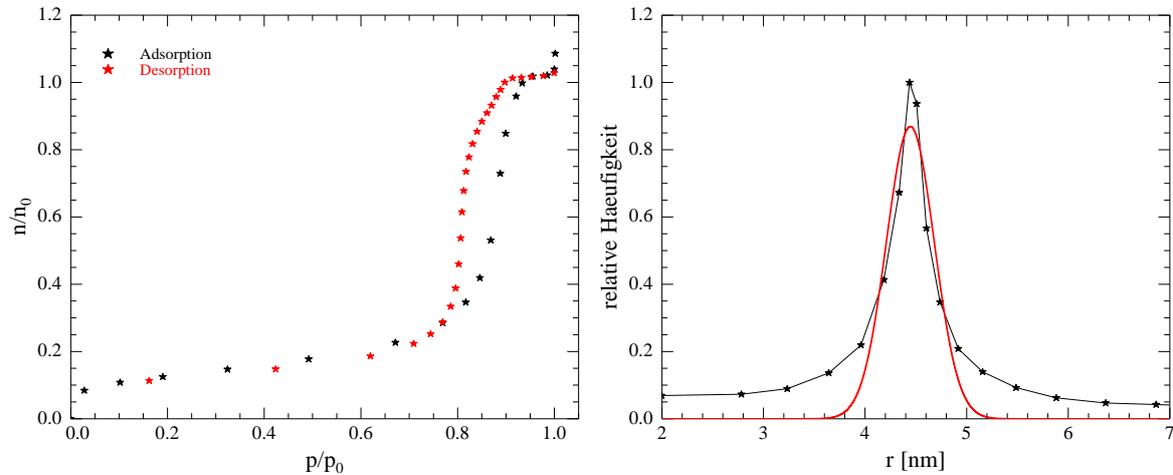


Abbildung 2.22: Stickstoffisotherme (links) und daraus resultierende Meniskenradienverteilung (rechts, mit Gauss-Fit) von porösem VYCOR®

## 2.3 Alkohole

N-Alkohole (Summenformel:  $C_N H_{2N+1} OH$ ) sind unverzweigte Ketten von Methylene-Gruppen ( $-CH_2-$ ), die mit einer Methylgruppe ( $CH_3$ ) am einen und einer Hydroxylgruppe ( $-OH$ ) am anderen Ende abgeschlossen sind. Die hohe Elektronegativität des Sauerstoffs sorgt für eine permanente Polarisierung der OH-Gruppe, was Voraussetzung für eine Orientierungspolarisation ist.

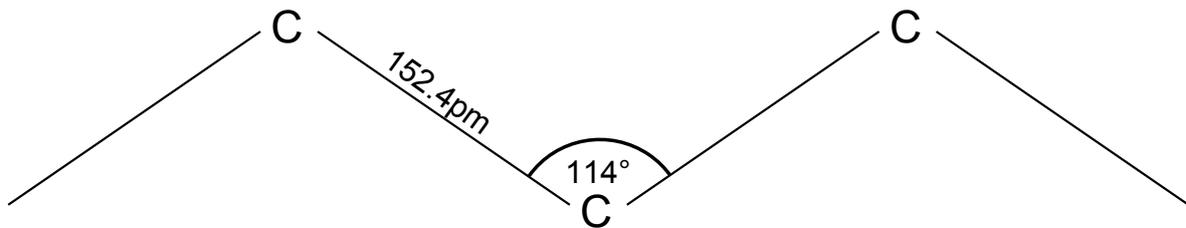


Abbildung 2.23: Schematische Darstellung der Kohlenstoffkette in einem unverzweigten n-Alkohol. Die Wasserstoffatome sind jeweils an den Kohlenstoffatomen in einer Ebene senkrecht zur hier dargestellten gebunden.

Die Bindungslängen innerhalb eines Alkohol-Moleküls betragen [4]:

- C-C-Bindung: 152.4pm
- C-O-Bindung: 142.6pm
- O-H-Bindung: 96.8pm

## 2 Grundlagen

- C-H-Bindung (Methylengruppe): 109pm
- C-H-Bindung (Methylgruppe): 106pm

Die Bindungswinkel innerhalb der Kette betragen [19]:

- C-C-C-Bindung: 114°
- C-C-O-Bindung: 109.5°
- C-O-H-Bindung: 108.5°

Für den am Kohlenstoff gebundenen Wasserstoff wurde jeweils der Tetraederwinkel von 109.5° angenommen. Unter Berücksichtigung des Van-der-Waals-Radius des Wasserstoff von 120pm[17] ergibt sich die Breite des Moleküls zu 449pm, die Höhe zu 418pm sowie die Länge abhängig von der Anzahl der Kohlenstoffatome ( $C_N H_{2N+1} OH$ ) zu  $(N-1)128\text{pm}+522\text{pm}$ . Man kann sich die hier verwendeten Alkohole also als Zylinder mit einem Durchmesser von etwa 4Å und einer Länge von 7.8Å (Propanol) bis 10.3Å (Pentanol) vorstellen. Damit sind die Alkohole in jeder Dimension deutlich kleiner als die Porendurchmesser.

Tabelle 2.3 zeigt die in dieser Arbeit bei dielektrischen Messungen verwendeten Alkohole. Da das für die Messungen an porösem, oxidiertem Silizium genutzte Pentanol nicht mehr verfügbar war, wurde für die Messungen an VYCOR<sup>®</sup> ein anderes, dafür aber reineres Pentanol genutzt. In Tabelle 2.4 sind die bei der Neutronenstreuung genutzten deuterierten Alkohole aufgelistet. Aus Kosten- bzw. Verfügbarkeitsgründen wurde ein Propanol verwendet, bei dem nur sieben der acht Wasserstoffatome durch Deuterium ersetzt wurden. Wie später noch gezeigt wird, hatte das allerdings keine negativen Auswirkungen auf das Experiment.

Name	Hersteller	Reinheit[% ]
1-Propanol	Fisher Chemical	≥ 99.89
1-Butanol	Acros Organics	≥ 99
1-Pentanol, pSiO/Bulk	AppliChem	≥ 98
1-Pentanol, VYCOR <sup>®</sup> /Bulk	Sigma Aldrich	≥ 99

Tabelle 2.3: Übersicht über die in dieser Arbeit bei der dielektrischen Spektroskopie verwendeten Alkohole. Das für die Messungen an oxidiertem, porösem Silizium verwendete Pentanol war für die Messungen an VYCOR<sup>®</sup> nicht mehr verfügbar, weshalb ein anderes, reineres Präparat verwendet wurde.

Name	Hersteller	Reinheit[% ]
1-Propanol-D <sub>7</sub>	EURISO-TOP	≥ 98
1-Butanol-D <sub>10</sub>	Sigma Aldrich	≥ 99

Tabelle 2.4: Übersicht über die in dieser Arbeit bei der Neutronenstreuung verwendeten Alkohole. Beim Propanol wurde aus Kosten- bzw. Verfügbarkeitsgründen auf das nicht komplett durchdeuterte 1-Propanol-D<sub>7</sub> zurückgegriffen.

## 2.4 Kristallisation

Kühlt man eine Schmelze deutlich unter die Schmelztemperatur ab, so gibt es abhängig von der Kühlrate prinzipiell zwei unterschiedliche Endzustände. Sind die Kühlraten hoch genug, so erhält man einen amorphen Festkörper[6][39]. Dieser ist dadurch gekennzeichnet, dass die Unordnung, die in der Schmelze besteht, erhalten bleibt. Durch die Abkühlung wird lediglich die ungeordnete Molekülbewegung soweit abgebremst, dass ein quasi fester Stoff entsteht. Da dieser Übergang fließend ist, handelt es sich hierbei auch nicht um einen Phasenübergang, stattdessen spricht man von einem Glasübergang. Demnach kann man auch keine Phasenübergangstemperatur angeben, sondern lediglich eine Glasübergangstemperatur, die aber mit verschiedenen Messmethoden leicht variiert. Bei der dielektrischen Spektroskopie ist sie gemäß (2.52) als die Temperatur definiert, bei der die Relaxationszeit  $\tau$  der Orientierungspolarisation 100s beträgt. Der andere Endzustand ist der kristalline Zustand. Dieser wird erreicht, indem man die Schmelze langsam genug abkühlt oder bei den entsprechenden Temperaturen lange genug wartet. Hierbei unterscheidet man im Allgemeinen wiederum zwei Prozesse, die zur Bildung eines Kristalls führen. Der erste Prozess ist die Nukleation, also die Bildung von Kristallisationskeimen. Dazu müssen sich in der unterkühlten flüssigen Phase genügend Moleküle zusammenfinden, dass die Energie, die man durch den Übergang in die neue Phase gewinnt, größer ist als die Energie, die man durch die Bildung einer neuen Grenzfläche benötigt. Erst wenn solch ein Keim entstanden ist, kann der zweite Prozess einsetzen, das Kristallwachstum. Bei der Bildung der Keime unterscheidet man wiederum zwischen homogener und heterogener Nukleation. Homogene Nukleation kann überall in der Schmelze stattfinden, sobald sich genug Atome/Moleküle zusammengefunden haben. Heterogene Nukleation benötigt hingegen Inhomogenitäten wie zum Beispiel Gefäßwände oder Verunreinigungen. Da hierbei der Keim an einer bereits vorhandenen Grenzfläche ansetzt, ist die Energie die man zur Keimbildung benötigt gegenüber der homogenen Nukleation herabgesetzt.

### 2.4.1 Nukleation

#### homogen

Die treibende Kraft hinter der Nukleation ist die Gibbsche freie Energie bzw. das chemische

## 2 Grundlagen

Potential  $\mu$  (siehe Abb. 2.24). Für Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur  $T_m$  ist die flüssige Phase energetisch vorteilhafter ( $\mu_l < \mu_s$ ), unterhalb der Schmelztemperatur wird die feste Phase bevorzugt ( $\mu_l > \mu_s$ ).

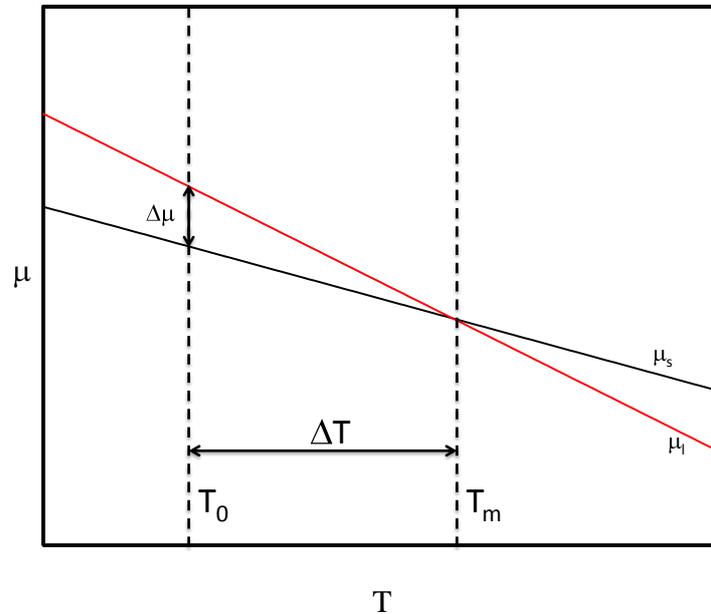


Abbildung 2.24: Temperaturverlauf des chemischen Potentials der flüssigen ( $\mu_l$ ) sowie der festen Phase ( $\mu_s$ )

Für die Differenz der Potentiale  $\Delta\mu = \mu_l - \mu_s$  pro Atom/Molekül gilt[20][38][39][53]:

$$\Delta\mu(T) = \frac{\Delta H}{N_A} \frac{\Delta T}{T_m} = \frac{\Delta H}{N_A} \frac{T_m - T}{T_m} \quad (2.61)$$

wobei  $\Delta H$  die molare Schmelzenthalpie und  $N_A$  die Avogadrokonstante sind. Ein sphärischer Keim mit Radius  $R$  hat in Abhängigkeit von  $\Delta\mu$  eine um  $\frac{4\pi R^3 \Delta\mu}{3\Omega}$  erniedrigte Energie, wobei  $\Omega$  das spezifische Volumen pro Atom/Molekül ist. Auf der anderen Seite entsteht jedoch eine neue fest-flüssig-Grenzfläche, die eine Energie von  $4\pi R^2 \sigma$  benötigt, wobei  $\sigma$  die spezifische fest-flüssig-Grenzflächenenergie ist. Im Allgemeinen ist sowohl  $\Omega$  als auch  $\sigma$  temperaturabhängig. Für die Gesamtenergie eines neuen Keimes gilt also:

$$W(R) = -\frac{4\pi R^3 \Delta\mu}{3\Omega} + 4\pi R^2 \sigma \quad (2.62)$$

Dieser Zusammenhang ist in Abbildung 2.25 dargestellt. Wie man sieht, hat diese Energie ein Maximum bei einem kritischen Radius  $R_{crit}$ . Unterhalb dieses Radius ist der Oberflächenterm aus Gleichung (2.62) der bestimmende, weshalb Keime, die kleiner sind als eben dieser Radius, dazu tendieren, sich wieder aufzulösen. Wird dieser Radius überschritten, wird der

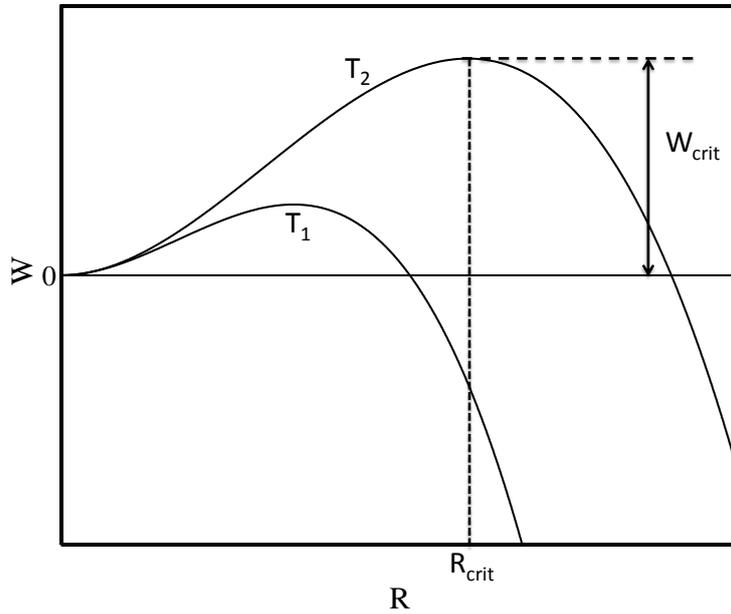


Abbildung 2.25: Potentielle Energie eines festen Keimes innerhalb einer flüssigen Phase in Abhängigkeit seines Radius;  $T_1 < T_2$

Volumenterm dominant und der Keim strebt dazu, sich weiter zu vergrößern, um seine Energie zu minimieren. Der kritische Radius ergibt sich aus (2.62) durch Ableiten ( $\frac{\partial W}{\partial R} = 0$ ) zu:

$$R_{crit}(T) = \frac{2\Omega(T)\sigma(T)}{\Delta\mu(T)} \quad (2.63)$$

Setzt man (2.63) in (2.62) ein, so erhält man für die kritische Nukleationsenergie:

$$W_{crit}(T) = \frac{16\pi}{3} \frac{\Omega(T)^2 \sigma(T)^3}{\Delta\mu(T)^2} \quad (2.64)$$

Da diese Energiebarriere überwunden werden muss, gilt für die Nukleationsrate  $I_N(T)$ :

$$I_N(T) \propto e^{-\frac{W_{crit}(T)}{k_B T}} \quad (2.65)$$

Des weiteren müssen Teilchen, die aus der Schmelze in den entstehenden Keim wandern, eine von Material und Kristallisationsrichtung abhängige Aktivierungsenergie  $E_N$  aufbringen[20][53]. Für die Nukleationsrate bedeutet das:

$$I_N(T) = B e^{-\frac{E_N}{k_B T}} e^{-\frac{W_{crit}(T)}{k_B T}} \quad (2.66)$$

Der funktionale Zusammenhang der Proportionalitätskonstante B variiert je nach Quelle und ist auch nicht zwangsläufig temperaturunabhängig, allerdings sind die Temperaturab-

## 2 Grundlagen

hängigkeiten vernachlässigbar im Vergleich zu den beiden Exponentialtermen. Was in jedem Fall vorhanden ist, ist eine Abhängigkeit von der Teilchendichte  $n$ , also der Anzahl der möglichen Kristallisationskeime ( $B \propto n$ ). Bei homogener Nukleation ist jedes Atom/Molekül ein potentieller Keim, bei heterogener Nukleation sind es lediglich die an einer bestehenden Grenzfläche bzw. die Verunreinigungen. Die weiteren Faktoren in  $B$  variieren von lediglich einer Frequenz  $\nu = \frac{k_B T}{h}$  ([74] [76]) über zusätzliche geometrische Faktoren ([20]) oder eine Abhängigkeit von Grenzflächenenergien ([53]) bis hin zu komplexeren Vorfaktoren, die mehrere Materialparameter und eine kinetische Nukleationskonstante beinhalten ([75]), je nach dem welche Quelle man zu Rate zieht. Allen Vorfaktoren ist allerdings gemein, dass sie (eventuell mit Ausnahme von geometrischen Faktoren) keinerlei Unterscheidung zwischen homogener und heterogener Kristallisation machen. Auch ist bekannt, dass diese theoretisch bestimmten Vorfaktoren zum Teil um Größenordnungen von experimentell bestimmten Werten abweichen ([39]). Daher soll an dieser Stelle nicht näher auf die expliziten Ausformulierungen des Vorfaktors  $B$  eingegangen werden, es soll lediglich festgehalten werden, dass die Abhängigkeit von der Teilchendichte den einzigen Unterschied in diesem Vorfaktor zwischen homogener und heterogener Nukleation darstellt.

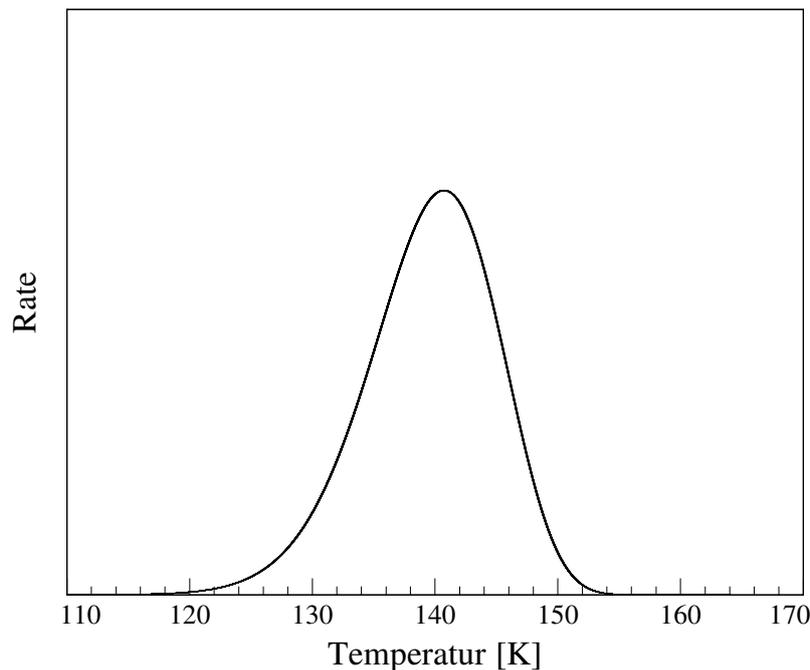


Abbildung 2.26: Abhängigkeit der Nukleationsrate von der Temperatur; der Proportionalitätsfaktor  $B$  wurde vernachlässigt,  $\Delta H = 10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ,  $\Omega = 1.6 \cdot 10^{-28} \text{m}^3$ ,  $\sigma = 7 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ ,  $E_N = 10^{-19} \text{J}$ ,  $T_m = 175 \text{K}$  (vgl. Gl. (2.66))

Abbildung 2.26 zeigt einen theoretischen Zusammenhang zwischen Nukleationsrate und Temperatur: mit abnehmender Temperatur (zunehmender Unterkühlung) wächst zunächst  $\Delta\mu$ , wodurch die kritische Energie  $W_{crit}$  erheblich abgesenkt wird (Abb. 2.25) und die Nuklea-

tionsrate zunimmt. Mit weiter fallender Temperatur nimmt jedoch die Mobilität der Moleküle drastisch ab, wodurch die Keimbildungsrate verlangsamt wird und schließlich komplett zum Erliegen kommt. Schafft man es, die Schmelze schnell genug abzukühlen, um diesen Temperaturbereich zu erreichen, ohne dass sich auf dem Weg dorthin eine nennenswerte Anzahl an Keimen gebildet hat, hat sich der amorphe Endzustand eingestellt.

### heterogen

Wie bereits weiter oben erwähnt, gibt es verschiedene Mechanismen, die zu heterogener Nukleation führen können. So gilt zum Beispiel für die kritische Energie bei heterogener Nukleation auf einer planaren, glatten Oberfläche[20]:

$$W_{crit}(T) = \frac{16\pi}{3} \frac{\Omega(T)^2 \sigma(T)^3}{\Delta\mu(T)^2} \frac{(1 - \cos(\theta))^2 (2 + \cos(\theta))}{4} \quad (2.67)$$

wobei  $\theta$  der Kontaktwinkel zwischen der Oberfläche und dem Nukleationskeim ist. Vergleicht man diese Energie mit Gleichung (2.64) sieht man, dass diese um einen Faktor  $\frac{(1 - \cos(\theta))^2 (2 + \cos(\theta))}{4}$  erniedrigt ist. Die in dieser Arbeit verwendeten porösen Materialien haben zum einen allerdings sehr stark gekrümmte und auch unebene Oberflächen, weshalb Gleichung (2.67) keine Anwendung finden kann. Auch ist es nicht ausgeschlossen, bzw. sogar sehr wahrscheinlich, dass trotz eines sehr sorgfältigen Füllprozesses Verunreinigungen in die Probe gelangen, die als Nukleationskeime dienen können. Gerade bei der VYCOR<sup>®</sup>-Probe verbleiben durch den Produktionsprozess bedingt Verunreinigungen in den Poren, von denen nicht ausgeschlossen werden kann, dass sie zumindest teilweise den Weg in das Porenkondensat finden. Aufgrund dieser Vielzahl an Unbekannten wird im weiteren Verlauf dieser Arbeit lediglich angegeben, um wie viel die kritische Energie gegenüber Gleichung (2.64) erniedrigt wird, ohne zu versuchen, den genauen Mechanismus dahinter zu bestimmen.

### 2.4.2 Kristallwachstum

Nachdem sich ein Keim gebildet hat, kann dieser nun wachsen. Wenn ein Atom/Molekül von der Schmelze in den Kristall übergehen will, muss es zunächst eine Energiebarriere überwinden (siehe Abb. 2.27)[20][42]. Die Rate, mit der dies geschieht beträgt:

$$r^+(T) = \nu e^{-\frac{E_g}{RT}} = \nu e^{-\frac{E_G}{k_B T}} \quad (2.68)$$

wobei  $\nu$  eine Übergangsfrequenz darstellt, die für die flüssige wie auch für die feste Phase als identisch angenommen wird. Auf der anderen Seite gibt es die Möglichkeit, dass Teilchen wieder aus der festen in die flüssige Phase übergehen, wenn sie die dafür nötige Energiebarriere

## 2 Grundlagen

überwinden können. Für die Rate, mit der dieser Prozess abläuft, gilt:

$$r^-(T) = \nu e^{-\frac{E_g + \Delta G_c(T)}{RT}} = \nu e^{-\frac{E_g + \Delta\mu(T)}{k_B T}} \quad (2.69)$$

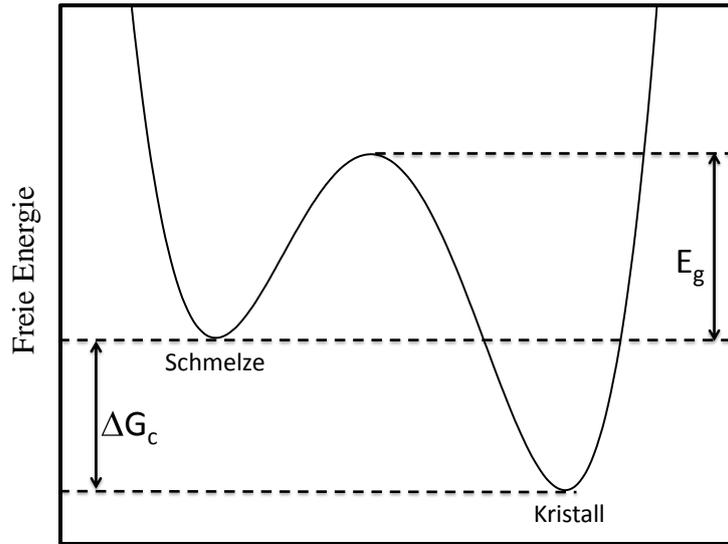


Abbildung 2.27: Freie Energien der flüssigen sowie der kristallinen Phase für  $T < T_M$  (frei nach [53])

Die Wachstumsrate  $I_G(T)$  ist demnach proportional zur Differenz der Raten aus Gleichung (2.68) und (2.69):

$$I_G(T) \propto r^+(T) - r^-(T) = \nu e^{-\frac{E_G}{k_B T}} (1 - e^{-\frac{\Delta\mu(T)}{k_B T}}) \quad (2.70)$$

Der Proportionalitätsfaktor ist gegeben durch die Dicke einer Molekülschicht sowie den Anteil der Plätze, an denen sich ein weiteres Molekül anlagern kann. Allerdings wird es am Ende so viele mehr oder weniger unbekannte Vorfaktoren geben, dass hier nicht näher darauf eingegangen werden soll. Abbildung 2.28 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Nukleations- sowie Wachstumsrate. Die Proportionalitätsfaktoren sind (willkürlich) so gewählt, dass beide Peaks gleiche Höhe haben,  $E_N$  und  $E_G$  sind als identisch angenommen worden, was allgemein nicht zwangsläufig sein muss. Wie man sieht, findet das Kristallwachstum in der Regel bei höheren Temperaturen statt als die Nukleation.

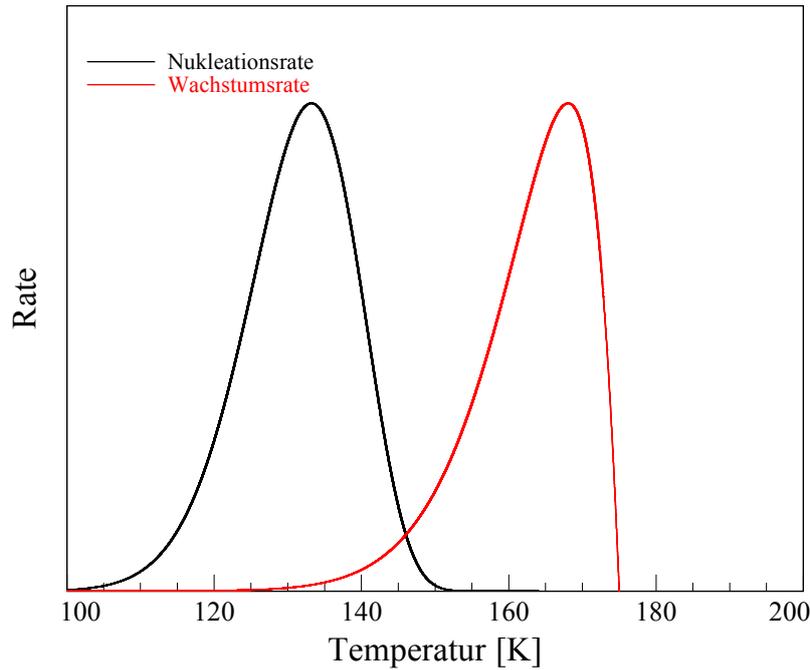


Abbildung 2.28: Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Nukleations- bzw. Wachstumsraten (vgl. Gl. (2.66) bzw. (2.70)). Die verwendeten Parameter sind:  $\Delta H = 10 \frac{\text{kJ}}{\text{mol}}$ ,  $\Omega = 1.6 \cdot 10^{-28} \text{m}^3$ ,  $\sigma = 7 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$ ,  $E_N = E_G = 5 \cdot 10^{-20} \text{J}$ ,  $T_m = 175 \text{K}$ , die Proportionalitätsfaktoren sind willkürlich gewählt.

### 2.4.3 Kristallisationsrate

In dieser Arbeit werden zwei verschiedene Verfahren angewandt, um die Kristallisation porenkondensierter Alkohole zu beobachten. In Kapitel 3 werden Temperaturgänge mit verschiedenen Kühl-/Heizraten gefahren. Dabei kommt es zu einer, zumindest teilweise, unterdrückten Kristallisation (Glasübergang) während des Abkühlens, was dadurch bedingt ist, dass die Bereiche mit den größten Kristallisationsraten durchschritten sind, bevor ein nennenswerter Teil des Alkohols kristallisiert ist. Während des Aufheizens mit derselben Rate kommt es dann allerdings zur Kristallisation, da Keime, die sich bei kleineren Temperaturen gebildet haben, bei größeren Temperaturen wachsen können (siehe Abb. 2.28). Hier lässt sich die Kristallisation jedoch schlecht quantitativ beschreiben, da bei jeder Temperatur jeweils nur eine Messung gemacht wurde. Anders ist es bei den Messungen in Kapitel 4: hier wurde eine Temperatur angefahren und gehalten, während fortlaufend Messungen gemacht wurden, bis die Probe praktisch durchkristallisiert war. Dort beobachtet man demnach die Nukleation sowie das Kristallwachstum simultan, so dass für die Kristallisationsrate  $I_K(T)$  gilt:

$$I_K(T) = I_N(T) \cdot I_G(T) \quad (2.71)$$

Mit den Gleichungen (2.66) sowie (2.70) ergibt sich für die Kristallisationsrate:

## 2 Grundlagen

$$I_K(T) \propto e^{-\frac{E_N+E_G}{k_B T}} e^{-\frac{W_{crit}(T)}{k_B T}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta\mu(T)}{k_B T}}\right) \quad (2.72)$$

Die Temperaturabhängigkeit dieser Kristallisationsrate ist in Abbildung 2.29 dargestellt, wie man sieht, gibt es eine Temperatur, bei der diese Rate maximal ist.

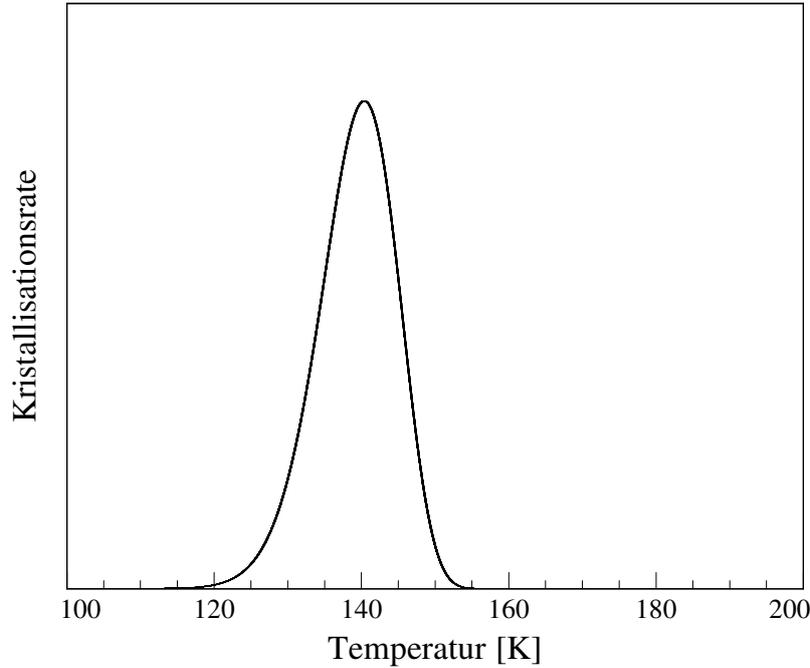


Abbildung 2.29: Resultierende Kristallisationsrate als Produkt der Nukleations- sowie Kristallwachstumsrate in Abhängigkeit von der Temperatur (vgl. Gl. (2.72)); die Parameter entsprechen Abb. 2.28

### 2.4.4 Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung

Eine Möglichkeit, aus den Messdaten eine Kristallisationsrate zu bestimmen, ist mit Hilfe der Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow-Gleichung, im Folgenden kurz Avrami-Gleichung genannt. Sie gibt die Abhängigkeit der Kristallinität  $C$ , das heißt des kristallinen Anteils an der gesamten Probe, von der Zeit an [8] [9] [10] [54]:

$$C(t) = 1 - e^{-kt^n} \quad (2.73)$$

Daraus lässt sich die 'Halbwertszeit'  $t_{(\frac{1}{2})}$  bestimmen, also die Zeit, nach der die Hälfte des zu kristallisierenden Materials kristallisiert ist und für die gilt:  $\exp(-kt_{(\frac{1}{2})}^n) = \frac{1}{2}$ .

$$t_{(\frac{1}{2})} = \left(\frac{\ln 2}{k}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (2.74)$$

Der Kehrwert dieser Halbwertszeit entspricht einer Kristallisationsrate nach Gleichung (2.72).

Die Konstante  $k$  hängt hauptsächlich von den Nukleations- bzw. Wachstumsraten ab und hat somit eine starke Temperaturabhängigkeit. Der sogenannte Avrami-Exponent  $n$  nimmt Werte zwischen 1 und 4 an und spiegelt vor allem die geometrischen Einschränkungen wider. Für kleine Zeiten gilt nach Gleichung (2.73):

$$C(t) = k \cdot t^n \quad (2.75)$$

Zu Beginn können einzelne Kristallite noch unabhängig voneinander entstehen und wachsen. Geht man davon aus, dass die Keime mit konstanter Rate gebildet werden ( $\propto t$ ) und in jeder der  $d$  verfügbaren Raumrichtungen mit einer konstanten Geschwindigkeit wachsen ( $\propto t^d$ ), kommt es darauf an, ob es geometrische Beschränkungen gibt: so erhält man für einen Kristall, der in alle drei Raumrichtungen ungehindert wachsen kann einen Avrami-Exponenten  $n=4$ , wobei bei dünnen Filmen, in denen das Wachstum in einer der drei Raumrichtungen unterdrückt ist  $n=3$ , in einer eindimensionalen Pore  $n=2$  gilt. Für den Fall, dass kein Wachstum stattfindet, wäre mit einem Exponenten  $n=1$  zu rechnen. Für größere Zeiten beginnen die Kristallite aneinander zu stoßen, wodurch der Kristall im Wachstum gebremst wird und sich langsam dem komplett durchkristallisierten Endzustand nähert.



### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

In diesem Kapitel betrachten wir das Phasenverhalten von kurzen n-Alkoholen (Propanol bis Pentanol), während des Abkühlens bzw. Aufheizens bei verschiedenen Kühl-/Heizraten, im Bulk sowie im Confinement und mittels dielektrischer Messungen sowie mit Neutronenstreuexperimenten. Die dielektrischen Messungen an Propanol, im Bulk und im Confinement, und an Pentanol, im Bulk und in der kleinen pSiO-Probe, wurden im Rahmen der Staatsexamensarbeit von Fabian Schön durchgeführt[67], die Messungen an Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> im Rahmen der Diplomarbeit von Cynthia Schaefer[66]. Anlass für diese Messungen waren Ergebnisse, die Carsten Biehl im Rahmen seiner Staatsexamensarbeit an Butanol in porösem Siliziumoxid erzielt hat [15]. Hierbei hat er gesehen, dass porenkondensiertes Butanol nicht während des Abkühlens, sondern erst beim anschließenden Aufheizen kristallisiert, eine Zusammenfassung seiner Ergebnisse ist in Kapitel 3.2.2.1 zu finden. An dieser Stelle soll darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den Kühl- bzw. Heizraten der dielektrischen Messungen nicht um konstante, sondern um durchschnittliche Raten handelt. In diese Raten geht zum einen die Zeit ein, die das System zum Abkühlen benötigt, zum anderen aber auch die Zeit, die es dauert, um ein Spektrum aufzunehmen. Des Weiteren wurde bei den meisten Messungen nach Erreichen der Temperatur noch etwas gewartet, um sicherzustellen, dass innerhalb der Probe kein Temperaturgradient mehr besteht. Aus dem Quotienten aus der während einer Messung betrachteten Temperaturdifferenz und der Summe der oben genannten Zeiten ergibt sich die durchschnittliche Kühl-/Heizrate. Die in dieser Arbeit bestimmten Relaxationsstärken und -frequenzen wurden in der Regel mit Hilfe eines Havriliak-Negami-Fits am Imaginärteil der dielektrischen Funktion erhalten. Hierzu ist anzumerken, dass, aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz, während der meisten Messungen der Relaxationspeak zeitweise aus dem Messbereich wandert. Daher wurden zur Bestimmung der Relaxationsstärke nur diejenigen Messungen betrachtet, bei denen zumindest das Maximum des Peaks noch im Messbereich lag. Allerdings werden bereits für den Fall, dass eine Flanke des Peaks nicht mehr vermessen werden kann, die Fehler zum Teil sehr groß, weshalb diese Werte mit Vorsicht zu genießen sind. In diesem Fall werden in der Regel, falls es nötig ist die Aussage zu verifizieren, die entsprechenden ursprünglichen Spektren miteinander verglichen. Ein weiteres Problem bei der Auswertung ist, dass laut Gleichung 2.22 bei Vorhandensein von freien Ladungsträgern, also in unserem Fall ionischen Verunreinigungen, sich der gemessene Imaginärteil aus  $\varepsilon''$  des Alkohols sowie einem weiteren, von der Gleichstromleitfähigkeit  $\sigma$  bestimmten, Anteil zusammensetzt. Gut zu erkennen ist dies in Abbildung 2.13 (rechts)

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

am Beispiel des ungereinigten Bulk-Propanols. Dieser Anteil hat aber die Eigenschaft, dass er mit zunehmender Frequenz sowie abnehmender Temperatur schnell abnimmt, weshalb er einen relativ kleinen Einfluss auf den Relaxationspeak selbst hat. So erhält man in diesem Beispiel, für Bulk-Propanol bei 135K, unter Berücksichtigung der Gleichstromleitfähigkeit eine Relaxationsfrequenz  $f_{rel} = 552Hz$  und eine Relaxationsstärke  $\Delta\varepsilon = 20.4$ , während die Ergebnisse nur unter Berücksichtigung des Havriliak-Negami-Peaks zwischen 70Hz und 5000Hz  $f_{rel} = 550Hz$  und  $\Delta\varepsilon = 20.7$  betragen (siehe Abbildung 3.1). Demnach wird die Relaxationsfrequenz systematisch etwas unterschätzt, während die Relaxationsstärke leicht überschätzt wird. Da diese Abweichungen aber verschwindend klein sind, und aufgrund der Tatsache, dass es durch den zusätzlichen Fitparameter zu Problemen bei der Anpassung an die Messdaten kommen kann, sobald die linke Flanke aus dem Messbereich wandert, wurden die Relaxationspeaks im Folgenden lediglich mit Gleichung 2.46 angepasst (vgl. Abb. 3.1). Bei diesen Messungen hat sich gezeigt, dass selbst Alkohole, die im Bulk-Zustand problemlos während des Abkühlens kristallisieren, dies im Confinement nicht mehr bzw. wesentlich langsamer tun.

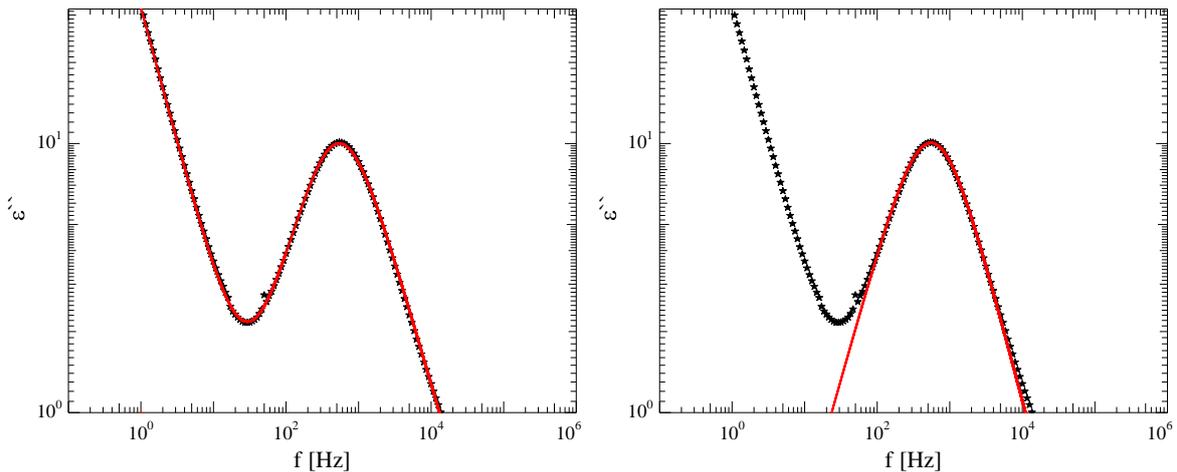


Abbildung 3.1: Vergleich der Ergebnisse eines Fits mit bzw. ohne Gleichstromleitfähigkeit. Links: Fit mit Gleichstromleitfähigkeit über den gesamten Frequenzbereich mit  $f_{rel} = 552Hz$  und  $\Delta\varepsilon = 20.4$ , rechts: Fit ohne Gleichstromleitfähigkeit nur im Bereich des Peaks zwischen 70Hz und 5000Hz mit  $f_{rel} = 550Hz$  und  $\Delta\varepsilon = 20.7$

### 3.1 Bulk

Die Messungen an den Bulk-Alkoholen fanden an dem in Kapitel 2.1.2.7 beschriebenen dielektrischen Messaufbau statt (Abb. 2.11), wobei dieser allerdings ursprünglich nicht für Flüssigkeits-Messungen konzipiert wurde. Um dennoch Bulk-Messungen durchzuführen, wurde ein PTFE-Ring, der üblicherweise zur Kalibrierung benutzt wird, auf die untere Elektrode gelegt. Das Innere des Rings wurde mit dem flüssigen Alkohol befüllt, woraufhin die obere

Elektrode aufgesetzt und die Probenzelle luftdicht verschlossen wurde. Durch diesen Füllprozess bedingt, muss man davon ausgehen, dass Teile des Alkohols zwischen den Kondensatorplatten herauslaufen, wodurch Luftblasen/-spalte im Kondensator auftreten. Dadurch sind die erhaltenen Absolutwerte der Relaxationsstärke sowie -frequenz mit Vorsicht zu genießen, durch die Luft wird das  $\Delta\epsilon$  systematisch unter-, während die Frequenz etwas überschätzt wird (siehe Kapitel 2.1.2.8). Da es in diesem Abschnitt jedoch hauptsächlich um die Bestimmung von Gefrier-/Schmelztemperaturen gehen soll, ist die Kenntnis der Absolutwerte der Relaxationsstärke zweitrangig. Der Fehler in der Relaxationsfrequenz verschiebt die Glasübergangstemperatur zu etwas kleineren Temperaturen, da dieser Fehler jedoch, wie man am Beispiel in Kapitel 2.1.2.8 (vgl. Abb. 2.16) sehen kann, relativ gering ist und eine Korrektur im vorliegenden Fall aufgrund fehlender 'Leermessungen' sowieso nicht möglich ist, sollen die hier bestimmten Werte lediglich als grobe Richtwerte angesehen werden.

### 3.1.1 Propanol

Der kürzeste in dieser Arbeit betrachtete Alkohol ist das 1-Propanol ( $C_3H_7OH$ ). Das Bulk-Propanol wurde, wie oben beschrieben, in die Probenzelle eingefüllt. Daraufhin wurde es in 5K-Schritten mit einer Kühlrate von ca.  $0.04 \frac{K}{min}$  von 155K auf 110K abgekühlt.

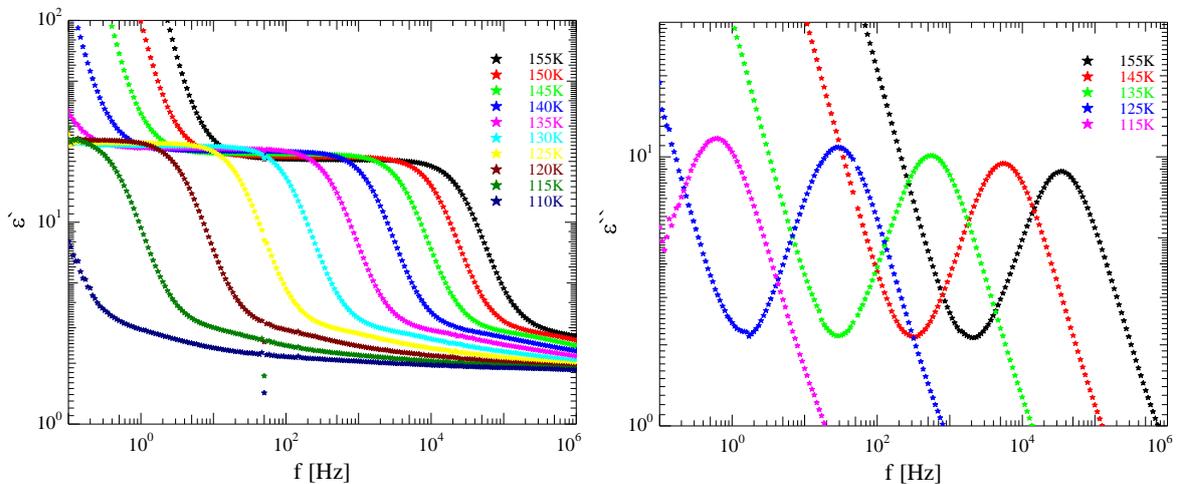


Abbildung 3.2: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Bulk-Propanol während des Abkühlens von 155K auf 110K. Rechts wurde im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit nur jede zweite Messung aufgetragen.

In Abbildung 3.2 sind sowohl Real- als auch Imaginärteil der dielektrischen Funktion während dieses Abkühlvorgangs dargestellt. Wie man gut erkennen kann, verschiebt sich die Relaxationsfrequenz  $f$  für kleinere Temperaturen zu kleineren Werten, während die Relaxationsstärke  $\Delta\epsilon$  leicht zunimmt. Das liegt daran, dass mit sinkender Temperatur die thermischen Fluktuationen abnehmen. Das hat zum einen zur Folge, dass die Energiebarriere aus Ab-

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

bildung 2.6 nicht mehr so leicht bzw. oft überwunden wird, wobei die Relaxationsfrequenz abnimmt. Zum anderen lassen sich die Moleküle leichter im elektrischen Feld ausrichten, was eine Zunahme der Relaxationsstärke bedingt[14]. In Abbildung 3.2 sieht man allerdings keinen Einbruch der Relaxationsstärke. Dieser wäre zu erwarten, wenn das Propanol unterhalb des Bulk-Schmelzpunktes von etwa 147K[24][72][73] kristallisiert, da in diesem Fall die Moleküle fest in das Kristallgitter eingebaut wären und dem elektrischen Feld nicht mehr folgen könnten. Das legt den Schluss nahe, dass Propanol bei diesen Kühlraten einen Glasübergang vollzieht. Dies wird auch durch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz deutlich: Trägt man diese in einem Arrhenius-Plot gegen die inverse Temperatur auf, so erkennt man einen deutlichen Vogel-Fulcher-Tammann-Verlauf (siehe Abbildung 2.10). Die daraus nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur liegt bei etwa 104K, was leicht über dem Literaturwert von etwa 98K[6][72] bzw. 100K[47] liegt. Allerdings wurden diese Werte über eine Messung der Wärmekapazität bzw., mittels Differenz-Thermoanalyse bestimmt. Da bei der Unterkühlung von Flüssigkeiten die mit unterschiedlichen Messmethoden bestimmten Glasübergangstemperaturen um einige Kelvin voneinander abweichen können, scheint der hier bestimmte Wert plausibel. In Abbildung 3.3 sind Real- und Imaginärteil der Permittivität während des Aufheizens mit derselben Rate im selben Temperaturbereich aufgetragen. Auch hier kann man wieder erkennen, dass offensichtlich keine Kristallisation, z.B. durch Wachstum von Keimen, die sich bei niedrigeren Temperaturen gebildet haben, während des Heizens stattgefunden hat.

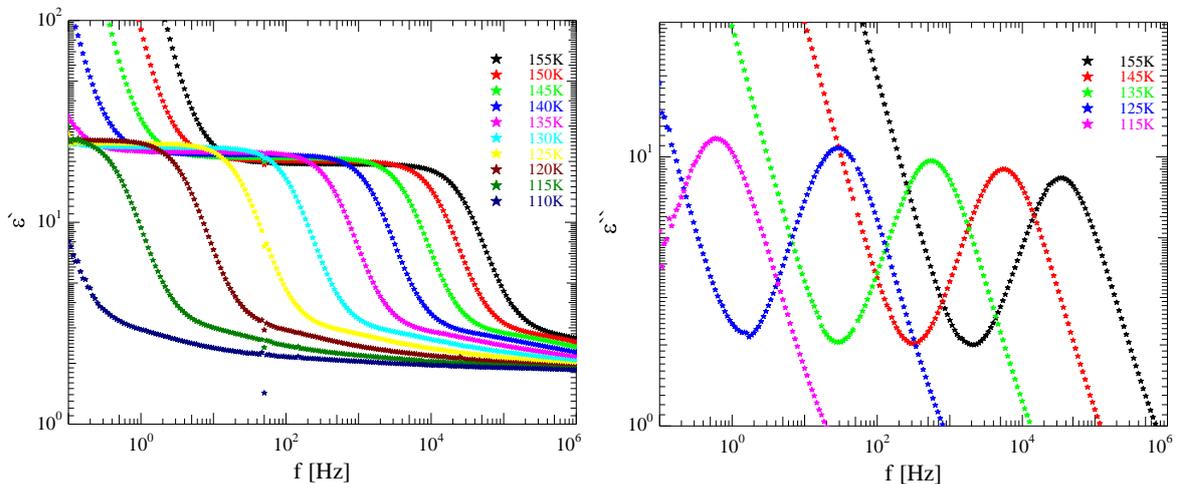


Abbildung 3.3: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Bulk-Propanol während des Heizens von 110K auf 155K. Rechts wurde im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit nur jede zweite Messung aufgetragen.

In Abbildung 3.4 sind die Relaxationsstärken, die durch Anpassen einer Havriliak-Negami-Funktion an den Relaxationspeak des Imaginärteils erhalten wurden, gegen die Temperatur

aufgetragen. Vergleicht man die Relaxationsstärken während des Kühlens mit denen während des Heizens, so erkennt man, dass etwa zwischen 125K und 135K die Relaxationsstärken des Abkühl- bzw. Heizvorgangs auseinander driften. Daraus könnte man schließen, dass zumindest ein Teil des Propanols während des Aufheizens rekristallisiert. Allerdings sollte man dann erwarten, dass sich der Alkohol während des Heizens oberhalb der Schmelztemperatur wieder verflüssigt, was sich dadurch äußern sollte, dass die Relaxationsstärken für große Temperaturen wieder dieselben Werte annehmen wie während des Abkühlens. Auch ist es unwahrscheinlich, dass im Bulk nur ein kleiner Teil kristallisiert, obwohl bis zum Erreichen der Schmelztemperatur noch ausreichend Gelegenheit zum Kristallisieren gegeben wäre: Bestehende Kristallite sollten gerade knapp unter der Schmelztemperatur am besten wachsen können (Abb. 2.28).

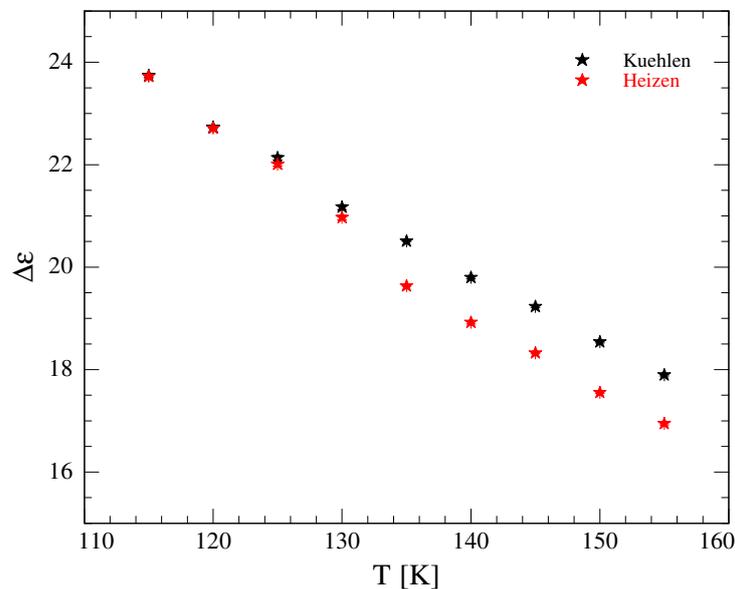


Abbildung 3.4: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Bulk-Propanol

Vielmehr scheint es an dieser Stelle wahrscheinlich, dass entweder, bedingt durch die provisorische Befüllung, Teile des Alkohols zwischen den Kondensatorplatten herausgelaufen sind, oder dass durch ein Leck zum Isoliervakuum das Propanol teilweise abgesaugt wurde. Das Propanol selbst zeigt bei den angewendeten Kühl-/Heizraten demnach keine Anzeichen einer Kristallisation.

### 3.1.2 Butanol

Der nächste Alkohol in dieser Reihe ist das 1-Butanol ( $C_4H_9OH$ ). Auch dieses wurde, wie oben beschrieben, in die Probenzelle eingefüllt und zunächst in 1K-Schritten mit einer Kühlrate von etwa  $0.014 \frac{K}{min}$  (was einer durchschnittlichen Messdauer von etwa 10 Minuten mit einer Stunde Wartezeit vor jeder Messung entspricht) von 195K auf 165K abgekühlt.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

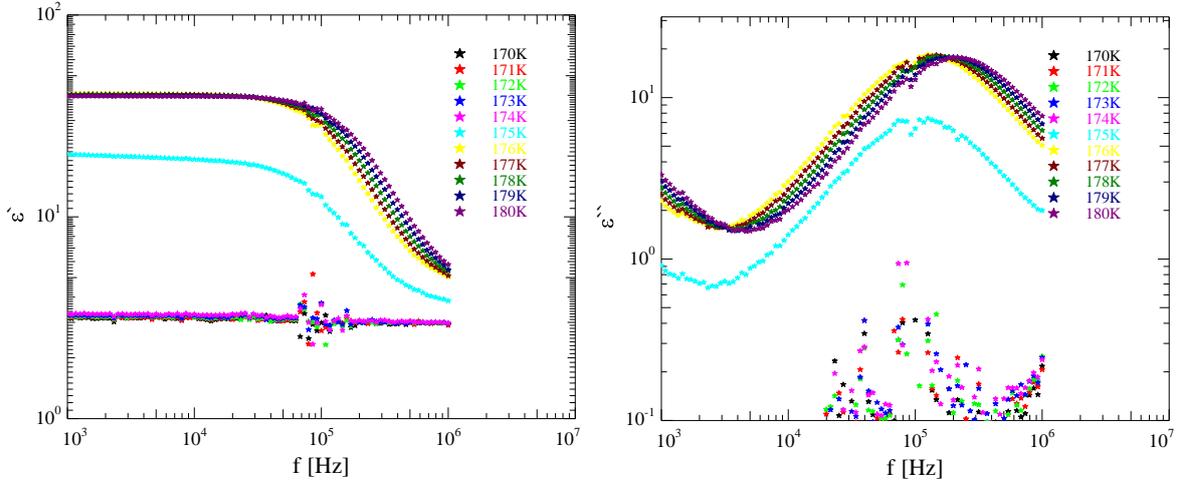


Abbildung 3.5: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Bulk-Butanol während des Abkühlens von 195K auf 165K mit  $0.014 \frac{K}{min}$ . Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur der Bereich von 180K bis 170K aufgetragen.

Auch hier verschiebt sich während des Abkühlens zunächst die Relaxationsfrequenz wie erwartet zu kleineren Werten, während die Relaxationsstärke nahezu konstant bleibt (Abb. 3.5). Allerdings bricht im Gegensatz zu Bulk-Propanol die Relaxationsstärke des Bulk-Butanols während des weiteren Abkühlens ein: zwischen 176K und 174K kristallisiert der Alkohol komplett, sowohl im Real- als auch im Imaginärteil ist keine Relaxation mehr zu erkennen. Diese Werte liegen jedoch deutlich unter dem Literaturwert für den Bulk-Schmelzpunkt von etwa 184K[16][22][32]. Diese Differenz wurde auch schon in [14] beobachtet und mit Verunreinigungen erklärt. Zum einen war das Butanol nicht völlig rein, sondern nur zu 99%, zum anderen war es einige Zeit der Umgebungsluft ausgesetzt und konnte daher Wasser aufnehmen. Betrachtet man allerdings die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz (Abb. 3.6), so sind die Abweichungen von den Messwerten mit einem Arrhenius-Fit etwas größer als mit einem VFT-Fit.

Zu erwarten wäre hier jedoch ein arrheniusartiger Verlauf, da das Bulk-Butanol eindeutig während des Abkühlens kristallisiert, wobei auch dieser noch deutlich innerhalb der Fehlertoleranzen der Messwerte liegt. Andererseits ist Butanol auch als Glasbildner bekannt[16][32]. Allerdings waren hier die Kühlraten, wenn angegeben, wesentlich höher ( $\gtrsim 2 - 3 \frac{K}{min}$  in [32]), und die Glasübergangstemperaturen wesentlich kleiner ( $T_G \approx 118K$  in [16] bzw.  $T_G \approx 111K$  in [32]) als die in dieser Messung bestimmte Temperatur ( $T_G \approx 134K$ ). Man kann also sagen, dass man die prinzipielle Tendenz des Butanols, einen Glasübergang zu vollziehen, am Arrhenius-Plot ablesen kann, obwohl der Alkohol im weiteren Verlauf der Messung komplett einfriert.

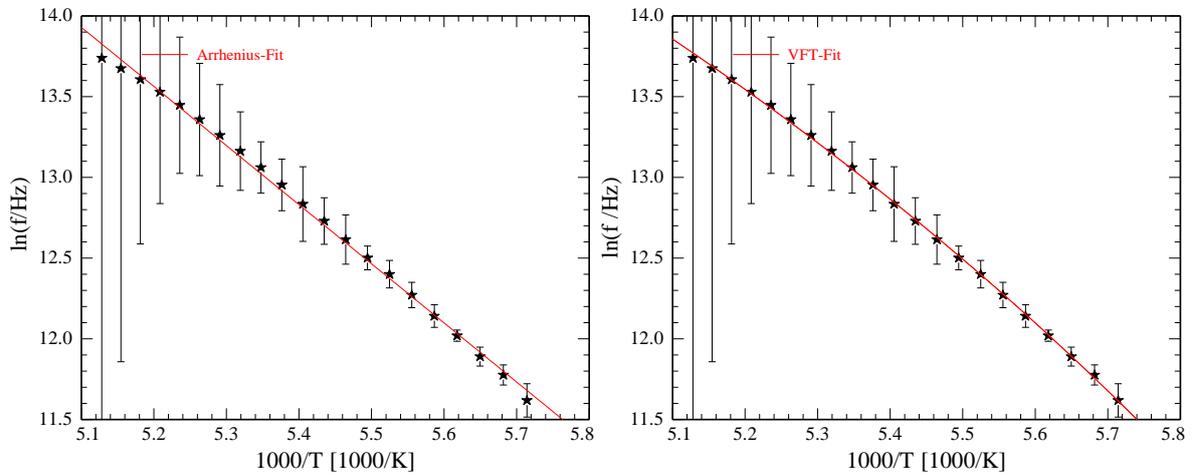


Abbildung 3.6: Arrhenius-Plots der Relaxationsfrequenz von Bulk-Butanol bei einer Kühlrate von  $0.014 \frac{K}{min}$ ; links mit Arrhenius-Fit (mit den Parametern nach Gleichung (2.49):  $f_0 = 1.44 \cdot 10^{14} Hz$  und  $E_0 = 0.32 eV$ ), rechts mit Vogel-Fulcher-Tammann-Fit (mit den Parametern nach Gleichung (2.50):  $f_0 = 6.5 \cdot 10^8 Hz$ ,  $T_0 = 114.46 K$  und  $D_0 = 4.59$ ; die Glasübergangstemperatur nach Gleichung (2.52) beträgt etwa 134K)

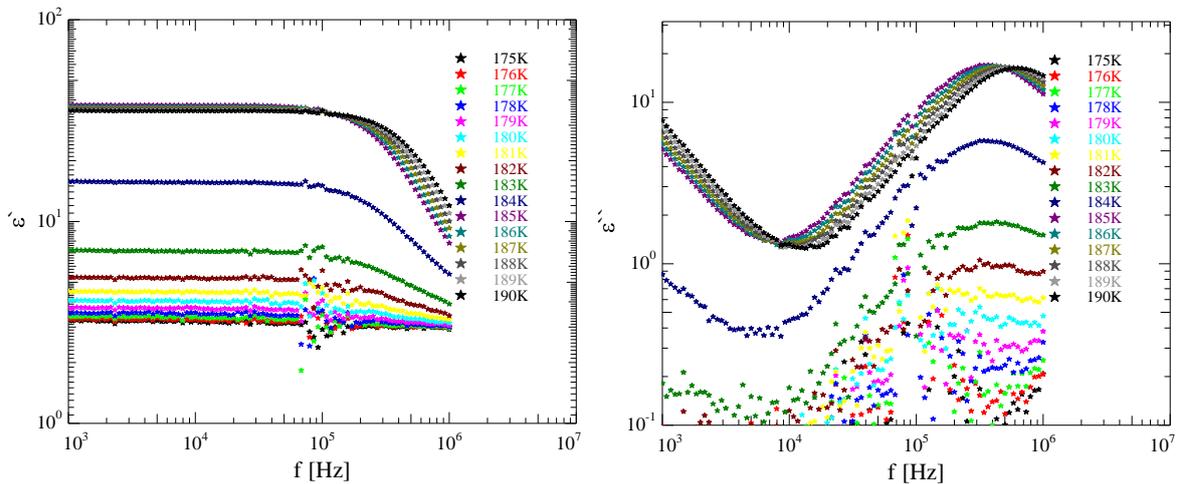


Abbildung 3.7: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Bulk-Butanol während des Heizens von 165K auf 195K mit  $0.014 \frac{K}{min}$ . Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur der Bereich von 175K bis 190K aufgetragen.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

In Abbildung 3.7 sind Real- sowie Imaginärteil der Permittivität während des Heizens von 165K auf 195K mit der gleichen Heizrate von etwa  $0.014 \frac{K}{min}$  aufgetragen. Hier erkennt man, dass der Schmelzvorgang bei deutlich höheren Temperaturen auf einem größeren Intervall (180K-185K) stattfindet als das Einfrieren. Das könnte darin begründet sein, dass Verunreinigungen, die für eine Erniedrigung des Gefrierpunktes gesorgt haben, zumindest teilweise ausfallen, so dass der gefrorene, kristalline Teil reiner ist als die Flüssigkeit, wodurch die Übergangstemperatur deutlich näher an den Literaturwert von etwa 184K rückt. Die Verbreiterung dieses Prozesses ließe sich dann mit einer Ungleichverteilung der Verunreinigungen in der kristallinen Phase erklären. Allerdings ist prinzipiell auch bekannt, dass die Gefriertemperatur von Alkoholen, insbesondere die von Butanol, einige Kelvin unter der Schmelztemperatur liegt[68]. Betrachtet man die Temperatur, bei der der Phasenübergang beginnt als Phasenübergangstemperatur, so erhält man eine Gefriertemperatur  $T_f = 175K$  sowie eine Schmelztemperatur  $T_m = 181K$ . Daraus ergibt sich eine Hysterese  $T_m - T_f$  von 6K.

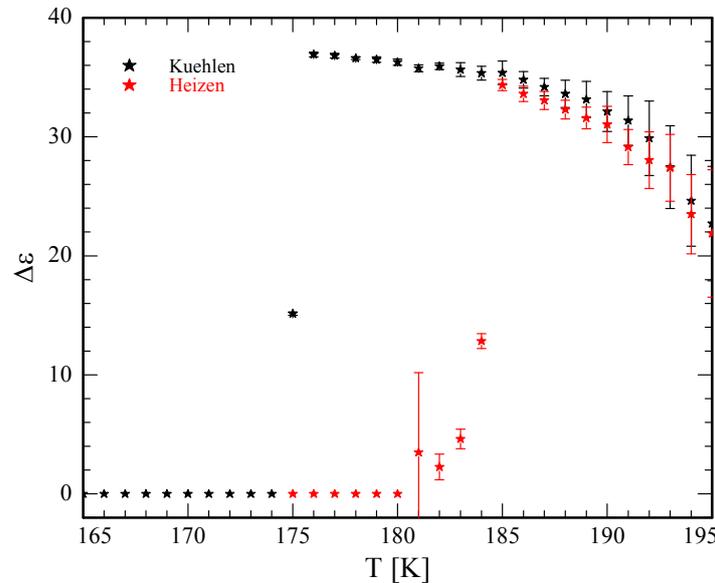


Abbildung 3.8: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Bulk-Butanol mit einer Rate von  $0.014 \frac{K}{min}$

In Abbildung 3.8 sind zusammenfassend die Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon$ , die durch einen Havriliak-Negami-Fit des Imaginärteils erhalten wurden, während des Kühlens und Heizens in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Auch hier erkennt man sehr gut das schnelle Einfrieren bei ca. 175K, während das Butanol zwischen 180K und 185K wieder schmilzt. Die übermäßige Abnahme der Relaxationsstärke sowie der immer größer werdende Fehler bei höheren Temperaturen sind der Tatsache geschuldet, dass der Relaxationspeak zunehmend aus dem Messbereich des Spektrometers schiebt (siehe Abbildung 3.7). Direkt im Anschluss wurde ein weiterer Kühl-Heiz-Zyklus gefahren, wobei dieses mal auf eine Wartezeit vor jeder Messung verzichtet wurde, was einer effektive Kühl-/Heizrate von  $0.099 \frac{K}{min}$  entspricht. Abbildung 3.9 zeigt wieder

die Relaxationsstärke in Abhängigkeit der Temperatur sowohl während des Kühlens als auch während des Heizens. Bei dem Vergleich mit Abbildung 3.8 fallen zwei Unterschiede sofort ins Auge: Zum einen ist die Relaxationsstärke während der zweiten Messung deutlich kleiner, was sich aber sehr leicht mit der provisorischen Befüllung und einem dadurch bedingten Verlust an Material zwischen den Kondensatorplatten erklären lässt.

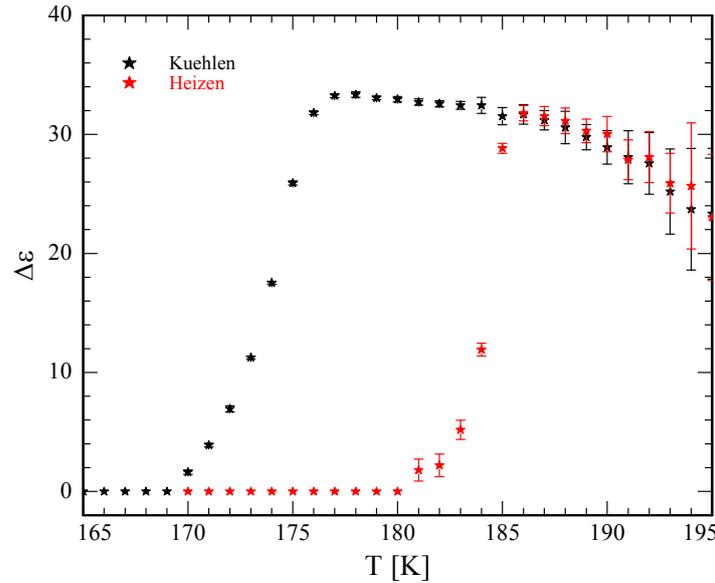


Abbildung 3.9: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Bulk-Butanol mit einer Rate von  $0.099 \frac{K}{min}$

Zum anderen ist der Einfrierprozess, der bei der langsameren ersten Messung zwischen 176K und 174K stattfand, auf einen wesentlich breiteren Bereich von 176K bis 169K ausgedehnt. Die einfachste Erklärung hierfür, nämlich ein durch die deutlich höhere Kühlrate bedingter Temperaturgradient in der Probe, kann allerdings ausgeschlossen werden. Dieser Temperaturgradient müsste demnach auch beim Aufheizen auftreten, hier beobachtet man jedoch keine signifikante Verbreiterung des Schmelzbereichs. Dieser Effekt ist daher eher darauf zurückzuführen, dass Butanol sich mit wachsender Kühlrate zunehmend wie ein Glasbildner verhält, wobei die Kühlrate in unseren Messungen nie groß genug war, um den Glasübergang tatsächlich zu vollziehen. Die Gefriertemperatur beträgt nach obiger Definition  $T_f = 176K$ , die Schmelztemperatur  $T_m = 181K$  und die daraus resultierende Hysterese etwa 5K. Damit unterscheiden sich diese Ergebnisse nicht signifikant von denen der langsameren Messung.

Abbildung 3.10 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz während des Kühlens mit  $0.099 \frac{K}{min}$ . Im Vergleich mit der langsameren Messung (siehe Abbildung 3.6) erkennt man keinen deutlichen Unterschied, lediglich die Glasübergangstemperatur ist um etwa 1.5K kleiner.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

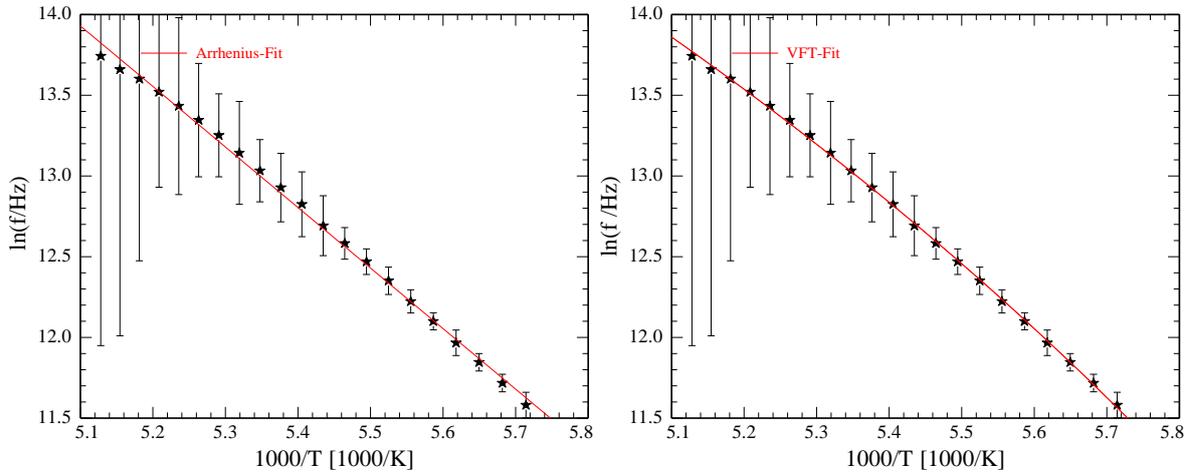


Abbildung 3.10: Arrhenius-Plots der Relaxationsfrequenz von Bulk-Butanol bei einer Kühlrate von  $0.099 \frac{K}{min}$ ; links mit Arrhenius-Fit (mit den Parametern nach Gleichung (2.49):  $f_0 = 2.25 \cdot 10^{14} \text{Hz}$  und  $E_0 = 0.32 \text{eV}$ ), rechts mit Vogel-Fulcher-Tammann-Fit (mit den Parametern nach Gleichung (2.50):  $f_0 = 1.13 \cdot 10^9 \text{Hz}$ ,  $T_0 = 110.86 \text{K}$  und  $D_0 = 5.37$ ; die Glasübergangstemperatur nach Gleichung (2.52) beträgt etwa  $133 \text{K}$ )

#### 3.1.3 Pentanol

Der letzte, aber auch am ausführlichsten betrachtete Alkohol in dieser Arbeit ist das 1-Pentanol ( $C_5H_{11}OH$ ). Die ersten Messungen wurden zwischen  $195 \text{K}$  und  $180 \text{K}$  in  $1 \text{K}$ -Schritten bei einer durchschnittlichen Kühl-/Heizrate von etwa  $0.012 \frac{K}{min}$  durchgeführt. Abbildung 3.11 zeigt Real- und Imaginärteil während des Abkühlens von  $195 \text{K}$  auf  $180 \text{K}$ . Deutlich zu erkennen ist der Einbruch der Relaxationsstärke zwischen  $184 \text{K}$  und  $183 \text{K}$ , hier friert das Pentanol komplett ein. Ähnlich wie beim Butanol liegt auch dieser Wert deutlich unter dem Literatur-Schmelzpunkt von etwa  $195 \text{K}$  [27][73], was auch hier entweder an Verunreinigungen bzw. einem unsauberen Füllprozess, oder aber an der für Alkohole nicht ungewöhnlichen Gefrier-/Schmelzhysterese liegt.

Betrachtet man den Arrhenius-Plot dieses Kühlvorgangs (Abbildung 2.9), so erkennt man einen beispielhaft arrheniusartigen Verlauf der Relaxationsfrequenz. Vergleicht man diesen Einfrierprozess mit dem von Butanol, so fällt auf, dass, während es bei Butanol beim Abkühlen mit vergleichbaren Raten eine Messung ( $175 \text{K}$ ) gibt, bei der das Porenkondensat nur teilweise kristallisiert, das Pentanol schlagartig einfriert. Das bestätigt auch die Aussagen der Arrhenius-Plots, dass Pentanol kristallisiert während Butanol Tendenzen hin zu einem Glasübergang zeigt.

Betrachtet man in Abbildung 3.12 den entsprechenden Heizvorgang von  $180 \text{K}$  bis  $195 \text{K}$ , so erkennt man, dass auch beim Pentanol der Schmelzprozess im Vergleich zum Einfrieren zum einen bei deutlich höheren Temperaturen (näher am Literatur-Schmelzpunkt), zum anderen

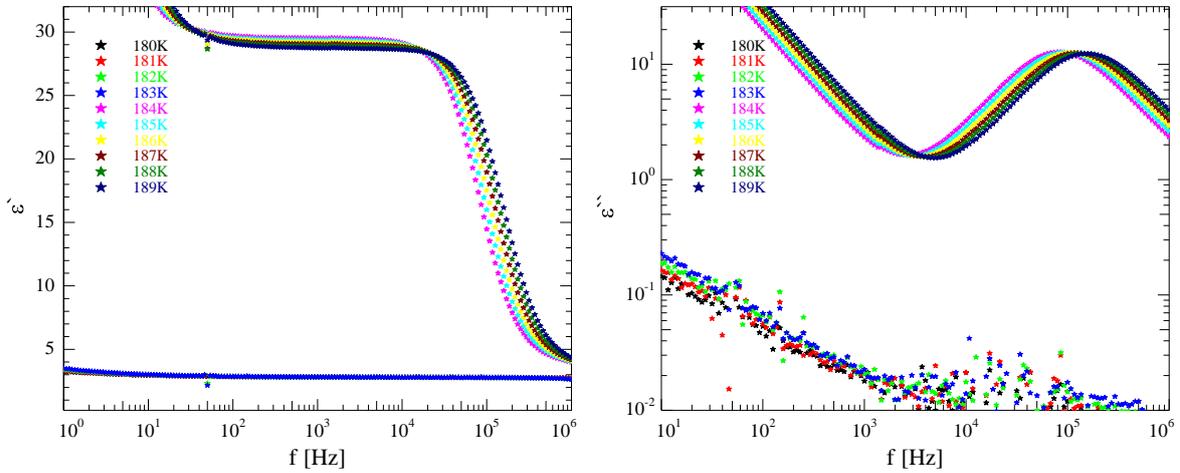


Abbildung 3.11: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Bulk-Pentanol während des Kühlens von 195K auf 180K mit  $0.012 \frac{K}{min}$ . Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur der Bereich von 180K bis 189K aufgetragen.

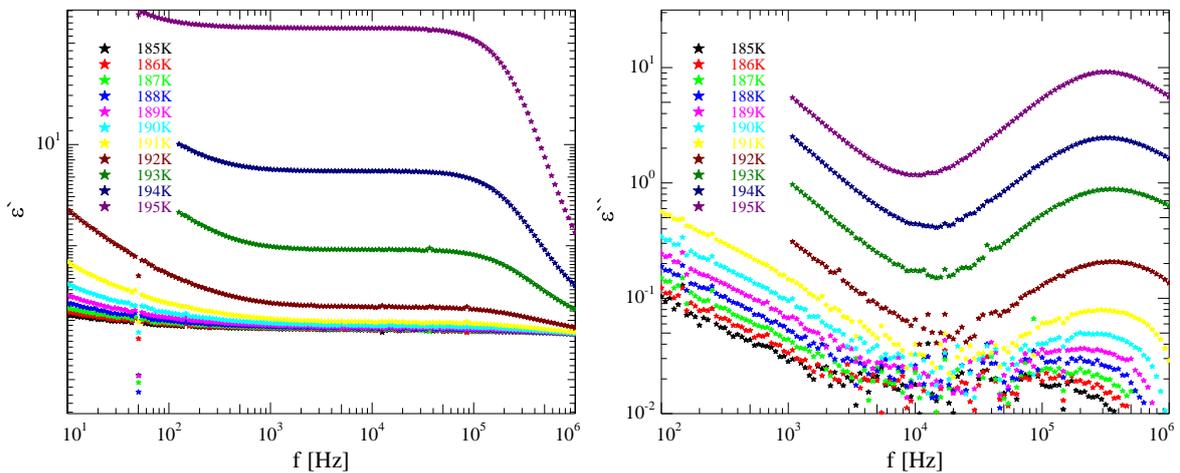


Abbildung 3.12: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Bulk-Pentanol während des Heizens von 180K auf 195K mit  $0.012 \frac{K}{min}$ . Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur der Bereich von 185K bis 195K aufgetragen.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

auch über ein größeres Temperaturintervall stattfindet. In Abbildung 3.13 sind die durch einen Havriliak-Negami-Fit des Imaginärteils erhaltenen Relaxationsstärken  $\Delta\epsilon$  gegen die Temperatur aufgetragen. Auch hier erkennt man wieder sehr gut das schlagartige Einfrieren bei 183K, sowie den verbreiterten Schmelzprozess zwischen 191K und 195K. Hier sieht man auch deutlich, dass die Relaxationsstärke nach dem Heizen nicht wieder den Wert vor dem Abkühlen erreicht, allerdings ist abzusehen, dass das spätestens bei 196K-197K der Fall gewesen wäre. Bei einer Gefriertemperatur  $T_f = 183K$  und einer Schmelztemperatur  $T_m = 191K$  ergibt sich in diesem Fall eine Hysterese von 8K.

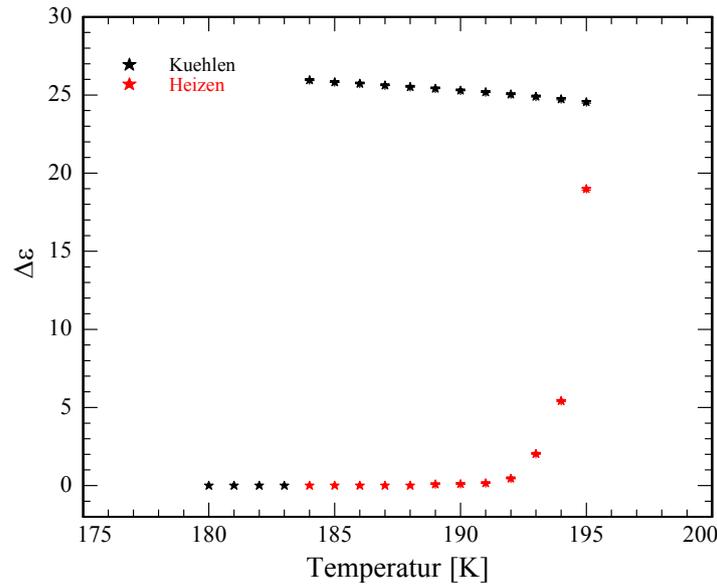


Abbildung 3.13: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Bulk-Pentanol mit einer Rate von  $0.012 \frac{K}{min}$

Auch an Bulk-Pentanol wurde noch eine weitere Messung mit einer Kühl-/Heizraten von  $0.099 \frac{K}{min}$  zwischen 205K und 180K in 1K-Schritten durchgeführt. In Abbildung 3.14 sind Real- sowie Imaginärteil der dielektrischen Funktion für Temperaturen zwischen 195K und 185K während des Abkühlens aufgetragen. Man kann sehr gut erkennen, dass, trotz der deutlich höheren Kühlrate, das Pentanol wieder schlagartig einfriert. Darin unterscheidet sich das Bulk-Pentanol deutlich vom Bulk-Butanol, bei dem bei diesen Kühlraten der Einfrierprozess über einem Intervall von etwa 8K-10K stattfindet. Betrachtet man die Kurve bei 187K, so sieht man, dass am Anfang (bei kleinen Frequenzen) das Signal noch vollständig vorhanden ist und erst im Laufe der Messung (zu größeren Frequenzen hin) verschwindet. Diese Ergebnisse werden auch in Abbildung 3.15 deutlich, wo wieder die Relaxationsstärke gegen die Temperatur aufgetragen ist, sowohl für den Kühl- als auch für den Heizvorgang. Bei einer Gefriertemperatur  $T_f = 187K$  und einer Schmelztemperatur  $T_m = 195K$  beträgt die Hysterese auch bei diesen Kühl-/Heizraten 8K. Auch das Frequenzverhalten des Pentanols, das in Abbildung 3.16 dargestellt ist, zeigt wieder einen fast perfekt arrheniusartigen Verlauf.

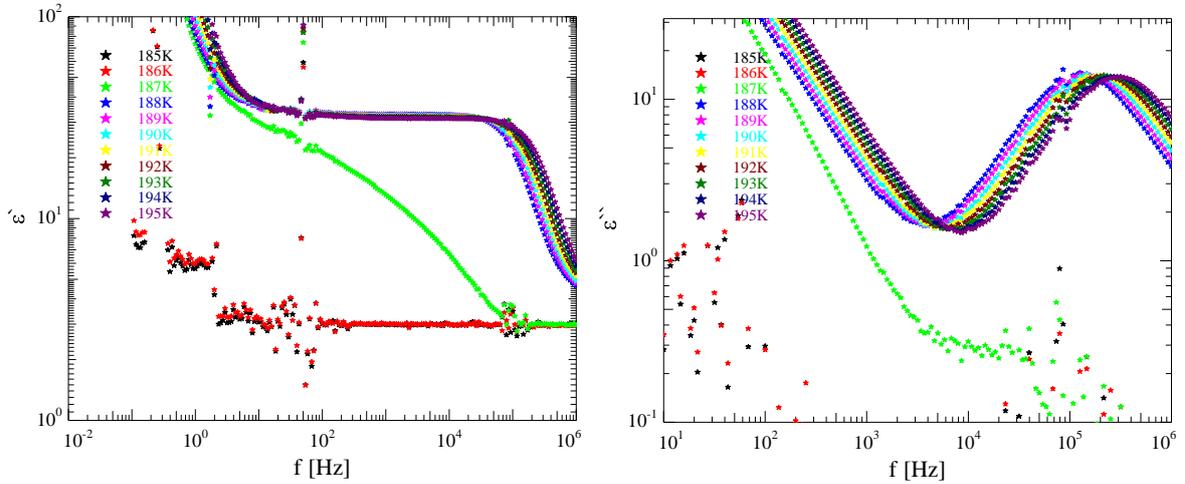


Abbildung 3.14: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Bulk-Pentanol während des Kühlens von 205K auf 180K mit  $0.099 \frac{K}{min}$ . Zur besseren Übersichtlichkeit wurde nur der Bereich von 185K bis 195K aufgetragen.

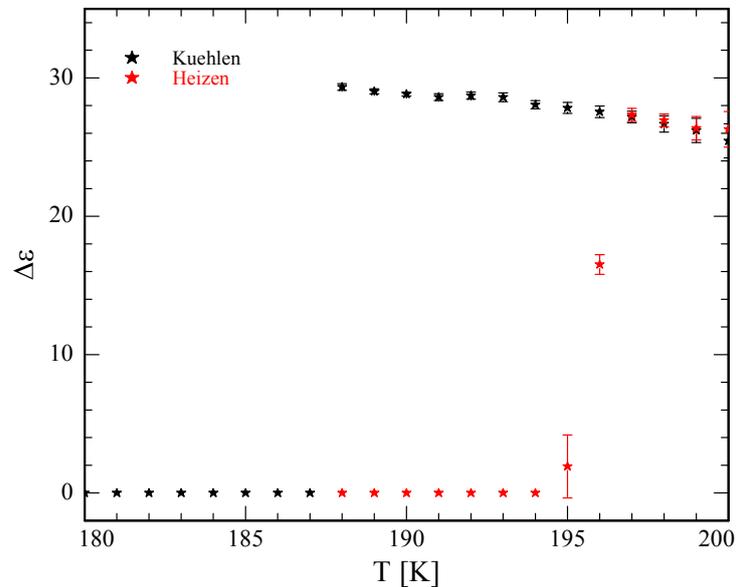


Abbildung 3.15: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Bulk-Pentanol mit einer Rate von  $0.099 \frac{K}{min}$

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärken bei kleinen Kühlraten ( $0.012 \frac{K}{min}$ , Abb.3.13) mit der bei größeren Kühlraten ( $0.099 \frac{K}{min}$ , Abb.3.15), so fällt auf, dass bei schnellem Kühlen/Heizen sowohl Schmelz- als auch Gefriertemperatur größer sind. Dies könnte wieder auf Verunreinigungen zurückzuführen sein, da für die langsame Messung, die vor den Messungen an porösem Silizium stattgefunden hat, ein unreineres Pentanol (Reinheit  $\geq 98\%$ ) verwendet wurde als für die schnelle Messung (Reinheit  $\geq 99\%$ ). Dieser Sachverhalt unterstreicht die Tatsache, welche großen Einfluss Verunreinigungen auf den Kristallisationsprozess haben können.

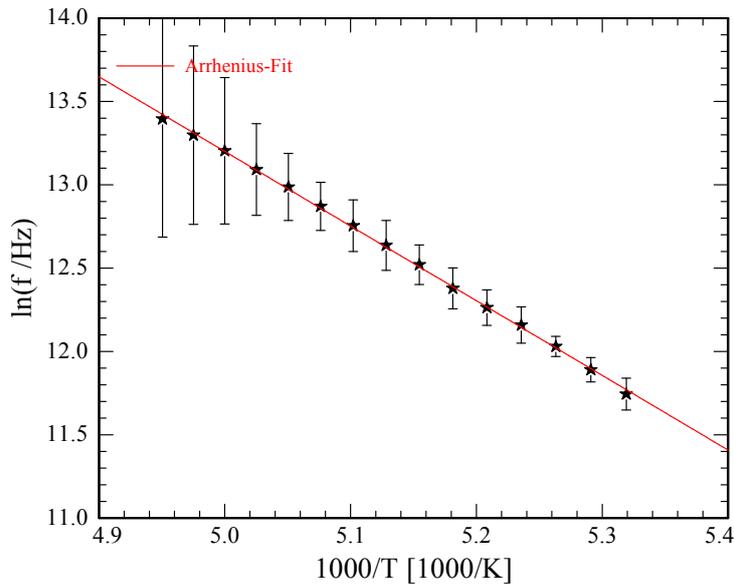


Abbildung 3.16: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Bulk-Pentanol bei einer Kühlrate von  $0.099 \frac{K}{min}$  mit Arrhenius-Fit. Die Parameter nach Gleichung (2.49) betragen:  $f_0 = 2.9 \cdot 10^{15} \text{Hz}$  und  $E_0 = 0.39 \text{eV}$ .

#### 3.1.4 Zusammenfassung Bulk-Alkohole

Die in dieser Arbeit betrachteten Alkohole zeigen bereits im Bulk deutlich unterschiedliche Phasenverhalten. Propanol zeigt weder während des Abkühlens noch während des Heizens Anzeichen einer Kristallisation, wohingegen die anderen beiden Alkohole während des Abkühlens einfrieren. Allerdings unterscheiden sich diese untereinander deutlich in ihrer Kristallisationsdynamik. Das Pentanol, der längste in dieser Arbeit betrachtete Alkohol, gefriert selbst bei den größten betrachteten Kühlraten von ca.  $0.1 \frac{K}{min}$  quasi instantan, von einer Messung zur nächsten ist es komplett durchkristallisiert. Bei Butanol hingegen ist der Einfrierprozess selbst bei moderaten Kühlraten von  $0.014 \frac{K}{min}$  über 1K-2K verschmiert, bei Kühlraten von etwa  $0.1 \frac{K}{min}$  ist dieser Bereich bereits 8K-10K breit. Übereinstimmendes Verhalten zeigen diese beiden Alkohole allerdings hinsichtlich deutlich erniedrigter Gefriertemperatur (Butanol 175K, Pentanol ungefähr 185K) und leicht erniedrigter Schmelztemperatur (Butanol 181K,

Pentanol ungefähr 194K) gegenüber den Literaturwerten von 184K (Butanol)[16][22][32] bzw. 195K (Pentanol)[27][73] und der daraus resultierenden Hysterese. Auch ist der Schmelzprozess deutlich verschmiert, was zumindest bei den Messungen an Butanol, die an derselben Probe durchgeführt wurden, unabhängig von der Heizrate ist. Bei Pentanol fand der Schmelzprozess bei der schnelleren Messung auf einem kleineren Temperaturintervall statt, wobei dort jedoch auch der reinere Alkohol verwendet wurde. Betrachtet man die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz, so kann man bei Propanol, das in dieser Arbeit nicht kristallisiert, einen deutlichen VFT-Verlauf erkennen, während bei Pentanol, das sehr leicht kristallisiert, ein deutlich Arrheniusartiger Verlauf resultiert. Nicht ganz eindeutig sind die Ergebnisse für Butanol, das, obwohl es im Laufe der Messung komplett kristallisiert, im Arrhenius-Plot mit zunehmender Kühlrate einen leicht gekrümmten Verlauf zeigt, was auf eine Tendenz zum Glasbildner hinweist. Allerdings sind die so bestimmten Glasübergangstemperaturen mit über 130K deutlich größer als die Literaturwerte von 111K [32] bzw. 118K [16], was darin begründet sein könnte, dass Butanol kristallisiert und daher nur Messungen bei Temperaturen oberhalb der Gefriertemperatur, welche deutlich oberhalb der Glasübergangstemperatur liegt, zur Bestimmung dieser herangezogen werden können. Im Vergleich hierzu wurde Propanol bis 110K abgekühlt, und die experimentell bestimmte Glasübergangstemperatur liegt mit etwa 104K nur circa 5K über dem Literaturwert ( $\approx 99K$ ). Hinzu kommt noch, dass Butanol kristallisiert, was die Angabe einer Glasübergangstemperatur prinzipiell fragwürdig erscheinen lässt.

### 3.2 Confinement

In diesem Abschnitt soll das Phasenverhalten der Alkohole in porösen Medien (pSi, pSiO, VYCOR<sup>®</sup>) untersucht werden. Hierzu wurden zum einen Neutronenstreuexperimente am Forschungsreaktor BERII am Helmholtz-Zentrum in Berlin durchgeführt (Aufbau siehe Kapitel 2.1.1.2), der größte Teil wurde allerdings am in Kapitel 2.1.2.7 beschriebenen, dielektrischen Versuchsaufbau durchgeführt. Die Probenpräparation für diese beiden Messverfahren unterscheidet sich neben der Tatsache, dass man für Neutronenstreuung poröse Silizium-Proben benutzt, während die dielektrischen Messungen an oxidierten Proben durchgeführt werden, auch durch den Vorgang des Befüllens. Während die Proben für die Streu-Experimente aus Zeitgründen über die flüssige Phase befüllt wurden, wurde bei den Dielektrischen Messungen mehr Wert auf einen möglichst sauberen Befüllvorgang gelegt. Die Probe selbst wurde nach der Präparation bzw. Reinigung in die Probenzelle eingebaut und vakuumdicht verschlossen. Daraufhin wurde die Zelle auf etwa 320K geheizt und es wurde für mehrere Tage mit einer Turbomolekularpumpe evakuiert. Ziel war es, eventuell übrig gebliebene Verunreinigungen über die Gas-Phase abzusaugen. Auch lässt es sich nicht vermeiden, dass während des Einbaus Wasser aus der Umgebungsluft adsorbiert wird, was durch dieses Verfahren zumindest größtenteils wieder entfernt worden ist. Die Alkohole wurden über einen Trichter in das evaku-

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

ierte Gasverteilungssystem gefüllt, um zu verhindern, dass auch Umgebungsluft in das System gelangt. Allerdings muss man feststellen, dass nach dem Einfüllen der Dampfdruck im GVS deutlich größer ist als das für einen reinen Alkohol zu erwarten wäre. Der Grund hierfür liegt in den Verunreinigungen, allen voran Wasser. Daher wurde mehrmals hintereinander schlagartig die Gasphase abgepumpt, bis der sich einstellende Dampfdruck im Rahmen der Messgenauigkeit dem Dampfdruck des eingefüllten Alkohols entsprach. Für den eigentlichen Befüllvorgang wurde die Probenzelle bei geringer Heizleistung konstant 1K-2K über Raumtemperatur gehalten und über die Kapillare eine Verbindung zum Alkoholreservoir hergestellt. Die Probenzelle wurde geheizt, um zu verhindern, dass irgendwo innerhalb der Zelle aber außerhalb der Probe Alkohol kondensiert. Da innerhalb der Poren der Dampfdruck allerdings gemäß Gleichung (2.59) reduziert ist, kommt es hier zur Ausbildung eines Porenkondensates und die Probe wird langsam befüllt. Zur Kontrolle des Füllvorganges wurden kontinuierlich dielektrische Spektren aufgenommen. Erst wenn diese sich über einen längeren Zeitraum (ca. 12 Stunden) nicht mehr veränderten, war die Probe gefüllt. In Abbildung 3.17 ist dieser Befüllvorgang am Beispiel von Pentanol in den großen pSiO-Proben dargestellt. Dieses Verfahren hat gegenüber der flüssigen Befüllung den Vorteil, dass sowohl die Probe als auch der Alkohol selbst deutlich sauberer sind, was gerade bei Experimenten zur Kristallisation einen nicht zu vernachlässigenden Einfluss hat. Jedoch kann es bis zur vollständigen Befüllung über zwei Wochen dauern, weshalb diese Methode bei den Neutronenstreuexperimenten nicht angewandt werden konnte, da die gesamte Strahlzeit jeweils nur wenige Tage betrug. Eine sorgfältige Befüllung vor Ort wäre zeitlich nicht möglich gewesen.

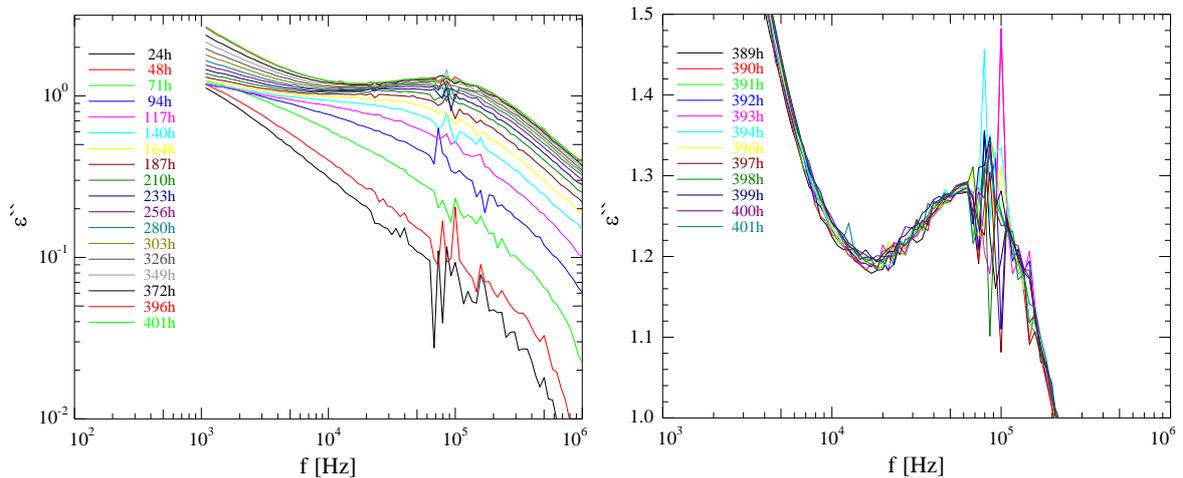


Abbildung 3.17: Imaginärteil der dielektrischen Funktion während des Befüllens der großen pSiO-Probe mit Pentanol; links: während des gesamten Füllvorganges im Abstand von ca. 23.2 Stunden, doppelt-logarithmisch aufgetragen; rechts: die letzten zwölf Messungen im Abstand von ca. 70 Minuten, zur besseren Veranschaulichung halb-logarithmisch aufgetragen

### 3.2.1 Propanol

An Propanol im Confinement wurden zum einen Neutronenstreuexperimente an pSi-Proben mit einem mittleren Porenradius von 2.8nm (klein) sowie 5nm (groß) durchgeführt. Zum anderen wurde das Phasenverhalten in 4.6nm großen pSiO-Poren dielektrisch untersucht.

#### 3.2.1.1 dielektrische Messungen

Die dielektrischen Messungen an porenkondensiertem Propanol beschränken sich auf eine pSiO-Probe mit einem mittleren Porenradius von 4.6nm. Diese Probe wurde mit verschiedenen Kühl-/Heizraten in 5K-Schritten von 155K auf 75K abgekühlt und anschließend wieder auf 155K geheizt. In Abbildung 3.18 sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion zwischen 150K und 110K während des Abkühlens mit  $0.13 \frac{K}{min}$  aufgetragen, da unterhalb von 110K der Relaxationspeak aus dem Messbereich wandert. Im Gegensatz zu den dielektrischen Messungen an Bulk-Propanol nimmt die Relaxationsstärke während des Abkühlens kontinuierlich ab. Dieser Prozess beginnt allerdings schon vor Erreichen der Literatur-Bulk-Schmelztemperatur von 147K (siehe Abb. 3.21), und es gibt auch nirgends einen sprunghaften Rückgang der Relaxationsstärke, weshalb man davon ausgehen muss, dass dieser Effekt auf die räumliche Beschränkung zurückzuführen ist und nichts mit einer Kristallisation zu tun hat. Bei dem leichten Anstieg, der im Imaginärteil am oberen Ende des Messbereichs auftritt, handelt es sich um ein Artefakt, welches sich umso deutlicher auswirkt, je kleiner die Messwerte sind.

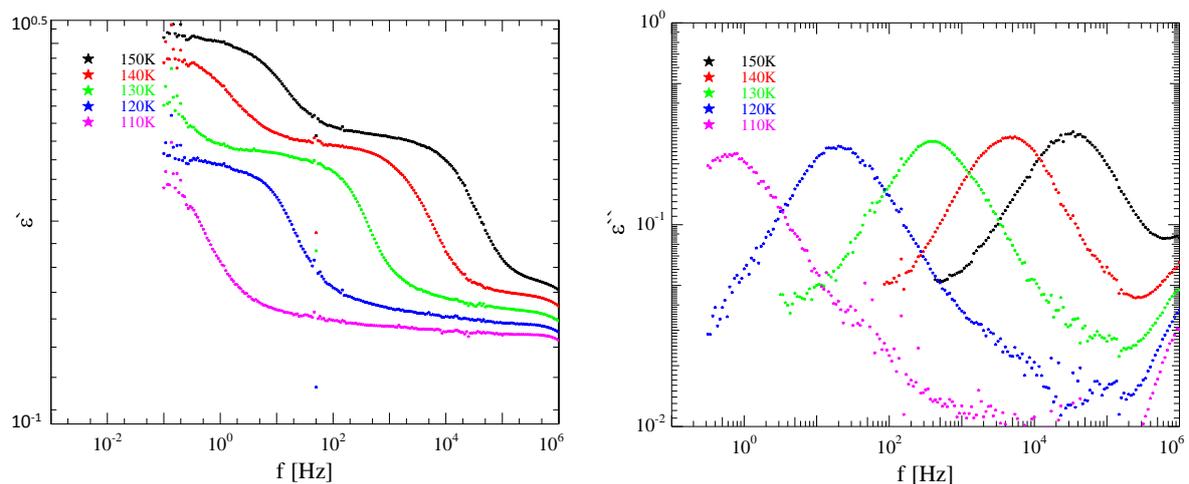


Abbildung 3.18: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Propanol in 4.6nm großen pSiO-Poren während des Abkühlens von 155K auf 75K mit  $0.13 \frac{K}{min}$ . Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 150K und 110K aufgetragen.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Abbildung 3.19 zeigt das Temperaturverhalten der Relaxationsfrequenz von porenkondensiertem Propanol während des Abkühlens und Aufheizens mit  $0.13 \frac{K}{min}$  in einem Arrheniusplot. Wie es zu erwarten war, da keine Kristallisation stattfindet, zeigen die Relaxationsfrequenzen einen VFT-Verlauf, lediglich bei den kleinsten Temperaturen zeigt sich eine leichte Abweichung vom idealen Verlauf. Die aus diesem Graphen berechnete Glasübergangstemperatur beträgt etwa 101K und liegt damit gut 3K unter der, allerdings nur grob abgeschätzten, experimentell bestimmten Glasübergangstemperatur von Bulk-Propanol (siehe Abb. 2.10), aber immer noch 3K über dem Literaturwert. Die Werte während des Aufheizens stimmen gut mit denen während des Abkühlens überein.

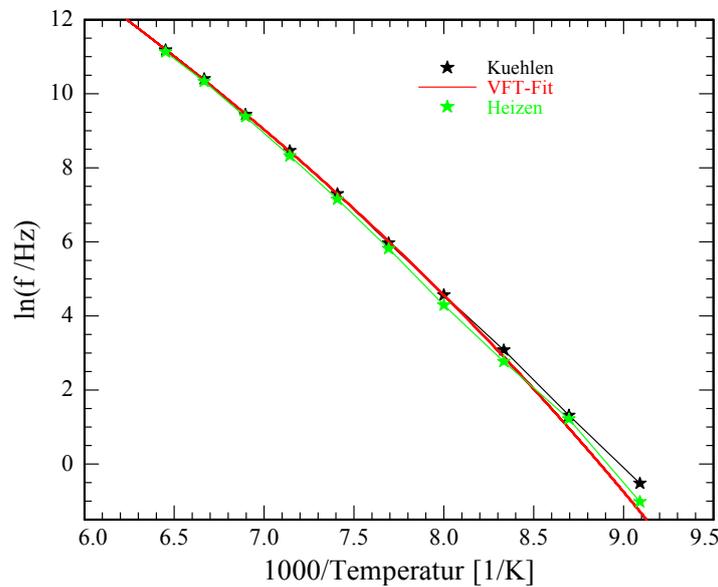


Abbildung 3.19: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Propanol in 4.6nm-pSiO bei einer Heiz-/Kühlrate von  $0.13 \frac{K}{min}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 33.56$  und  $f_{0,VFT} = 9.5 \cdot 10^{11} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 50.88 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 101K.

In Abbildung 3.20 sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion während des Heizens zwischen 110K und 150K aufgetragen. Der Verlauf lässt sich praktisch nicht von dem in Abbildung 3.18 unterscheiden, weshalb man davon ausgehen kann, dass auch während des Aufheizens kein Propanol kristallisiert. In Abbildung 3.21 sind die durch einen Havriliak-Negami-Fit am Imaginärteil erhaltenen Relaxationsstärken während des Kühlens sowie Heizens gegen die Temperatur aufgetragen, und auch hier kann man in keinem der beiden Fälle einen Einbruch der Relaxationsstärke beobachten. Auffällig ist hier jedoch, dass die Werte für den Heizvorgang systematisch etwa 5%-10% über denen des Abkühlens liegen. Dies lässt sich nicht mit einem Phasenübergang erklären, das würde bedeuten, dass es kristallines Propanol geben müsste, welches erst bei Temperaturen unterhalb von 110K schmilzt.

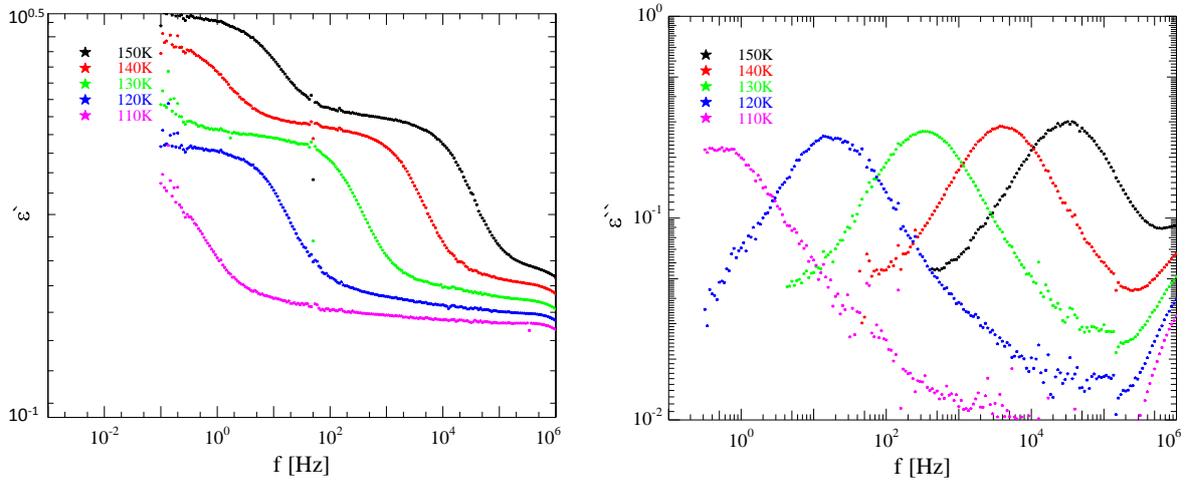


Abbildung 3.20: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Propanol in 4.6nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 155K auf 75K mit  $0.13 \frac{K}{min}$ . Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 110K und 150K aufgetragen.

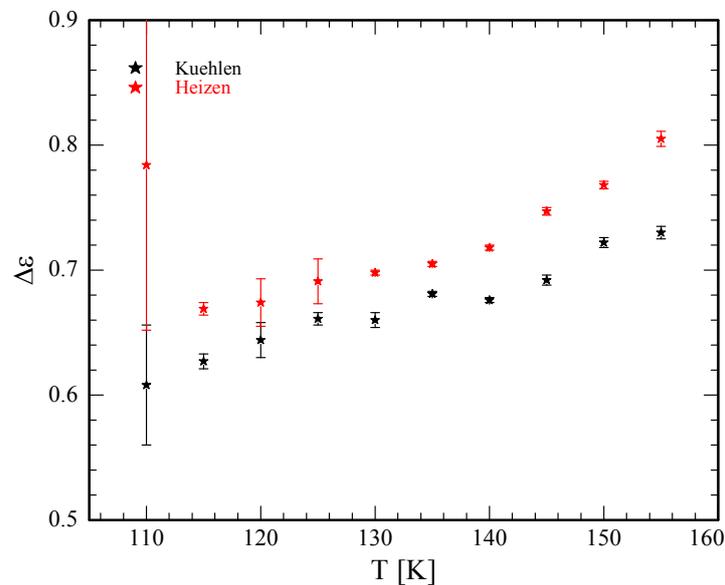


Abbildung 3.21: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Propanol in 4.6nm-pSiO mit einer Rate von  $0.13 \frac{K}{min}$

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

In Abbildung 3.22 werden die Imaginärteile der dielektrischen Funktion während des Kühlens und des Heizens direkt miteinander verglichen. Hier sieht man bei den ausgewählten Temperaturen von 120K bzw. 140K, dass die Kurve während des Aufheizens zwar nicht viel, aber dennoch deutlich über der während des Abkühlens liegt. Demnach scheidet auch die Möglichkeit, dass es sich hier um einen Fit-Fehler handelt, aus. Es scheint vielmehr so zu sein, dass sich während des Abkühlens von Raumtemperatur, obwohl auch dies mit einer moderaten Kühlrate von  $0.1 \frac{K}{min} - 0.2 \frac{K}{min}$  geschah, ein Temperaturgradient innerhalb der Probenzelle ausgebildet hat. Aufgrund des relativ hohen Dampfdrucks von Propanol (ca. 20mbar bei 20°C [5][40]) könnten Teile davon aus der Probe desorbiert und an einer kälteren Stelle innerhalb der Probenzelle kondensiert sein. Bei niedrigeren Temperaturen bzw. spätestens beim Aufheizen hat sich dieser Prozess umgekehrt und das Propanol wurde wieder in der Probe adsorbiert.

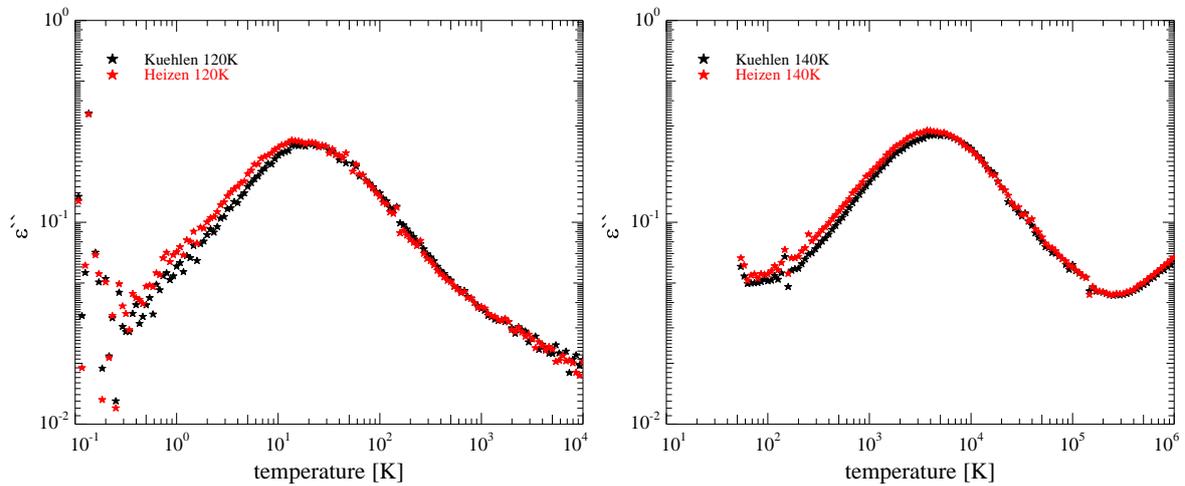


Abbildung 3.22: Direkter Vergleich der Imaginärteile der dielektrischen Funktion während des Kühlens (schwarz) und des Heizens (rot) bei 120K (links) sowie bei 140K (rechts) bei einer Rate von  $0.13 \frac{K}{min}$

An dieser Probe wurden weiterhin noch Messungen mit Kühl-/Heizraten von  $0.08 \frac{K}{min}$  bzw.  $0.04 \frac{K}{min}$  durchgeführt. Abbildung 3.23 zeigt zusammenfassend die Relaxationsstärken dieser beiden Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur. Auch bei kleineren Kühl-/Heizraten zeigt Propanol demnach keine Anzeichen einer Kristallisation. Auffällig ist hier jedoch, dass bei einer Rate von  $0.08 \frac{K}{min}$  wieder, wie bei der ersten Messung, ein deutlicher Unterschied in der Relaxationsstärke während des Heizens gegenüber der des Kühlens zu beobachten ist, während bei einer Rate von  $0.04 \frac{K}{min}$  diese beiden Kurven aufeinander liegen. Dies dürfte darin begründet sein, dass nach der Messung mit  $0.08 \frac{K}{min}$  das System nicht mehr auf Raumtemperatur, sondern lediglich einige Kelvin über die Bulk-Schmelztemperatur geheizt wurde. Dadurch konnte sich ein Temperaturgradient, wenn überhaupt, erst bei wesentlich niedrigeren Temperaturen ausbilden, bei denen der Dampfdruck des Propanols bereits so niedrig war, dass

praktisch keine Desorption mehr stattgefunden hat. In Abbildung 3.24 werden die Relaxationsstärken während des Aufheizens sowohl mit  $0.08 \frac{K}{min}$  als auch mit  $0.04 \frac{K}{min}$  verglichen, um zu verdeutlichen, dass die Relaxationsstärke während des Abkühlens mit  $0.04 \frac{K}{min}$  größer ist als bei den schnelleren Messungen, und nicht während des Heizens kleiner.

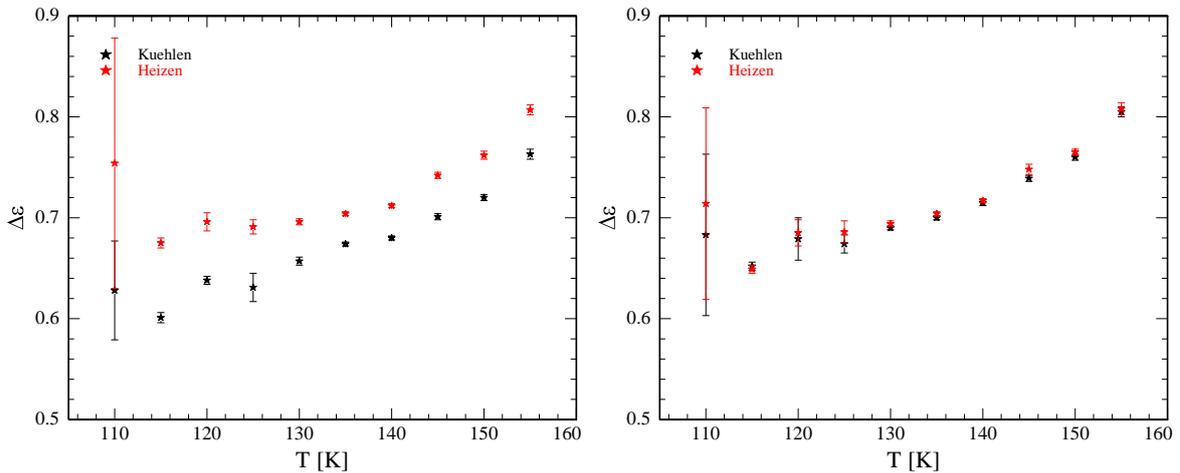


Abbildung 3.23: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Propanol in 4.6nm-pSiO, links mit einer Rate von  $0.08 \frac{K}{min}$ , rechts mit einer Rate von  $0.04 \frac{K}{min}$

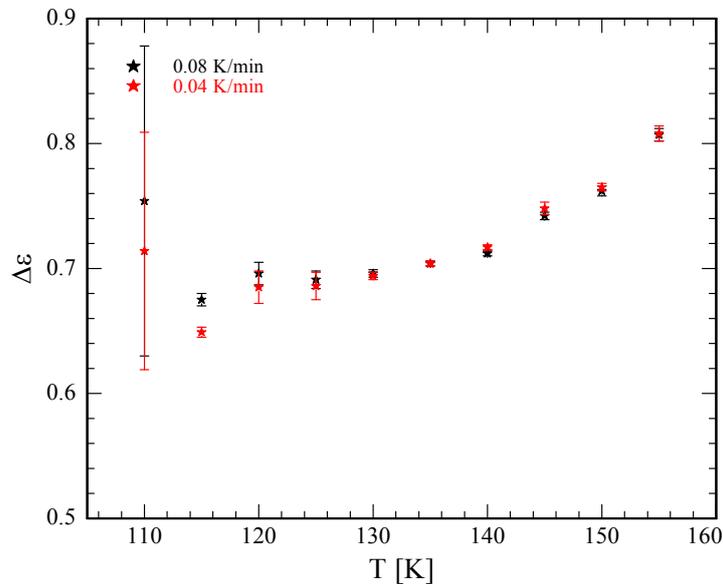


Abbildung 3.24: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Heizens von Propanol in 4.6nm-pSiO mit einer Rate von  $0.08 \frac{K}{min}$  (schwarz) bzw.  $0.04 \frac{K}{min}$  (rot)

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

In Abbildung 3.25 sind abschließend noch die Arrhenius-Plots der Messungen mit  $0.08 \frac{K}{min}$  und  $0.04 \frac{K}{min}$  abgebildet. Auch hier ergibt sich jeweils mit Ausnahme der kleinsten Temperaturen ein VFT-Verlauf der Relaxationsfrequenzen, wobei die Glasübergangstemperatur zu etwa 99K ( $0.08 \frac{K}{min}$ ) bzw. 101K ( $0.04 \frac{K}{min}$ ) bestimmt wurde, was gut mit den Ergebnissen bei  $0.13 \frac{K}{min}$  ( $T_G = 101K$ ) übereinstimmt. Bei einer Rate von  $0.04 \frac{K}{min}$  stimmen die Werte von Abkühl- und Aufheizprozess sehr gut überein, bei  $0.08 \frac{K}{min}$  liegt die Heizkurve leicht unterhalb der Kühlkurve. Bei dieser Messung ergibt sich allerdings auch eine im Vergleich zu den anderen Messungen leicht erniedrigte Glasübergangstemperatur, was einer Verschiebung der Abkühlkurve nach oben entspricht.

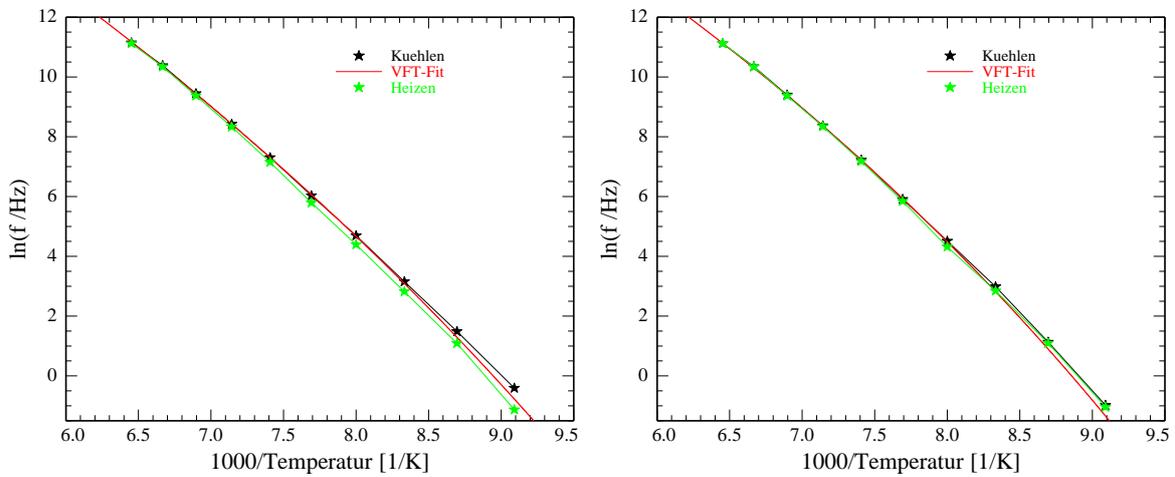


Abbildung 3.25: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Propanol in 4.6nm-pSiO bei einer Kühlrate von  $0.08 \frac{K}{min}$  (links) bzw.  $0.04 \frac{K}{min}$  (rechts), der VFT-Fit wurde jeweils an die Messwerte während des Abkühlens angepasst. Die Werte der Konstanten bei  $0.08 \frac{K}{min}$  betragen  $D = 46.17$  und  $f_{0,VFT} = 3.7 \cdot 10^{12} Hz$ , die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 43.07K$ . Die Werte der Konstanten bei  $0.04 \frac{K}{min}$  betragen  $D = 34.58$  und  $f_{0,VFT} = 1.1 \cdot 10^{12} Hz$ , die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 50.21K$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 99K ( $0.08 \frac{K}{min}$ ) bzw. 101K ( $0.04 \frac{K}{min}$ )

#### 3.2.1.2 Neutronenstreuung

##### pSi klein

Zunächst wurden Messungen an der kleinen Probe ( $r_P \approx 2.8nm$ ) durchgeführt. Die gefüllte Probe wurde mit einer Kühlrate von ca.  $0.2 \frac{K}{min}$  zwischen 80K und 160K sowohl abgekühlt als auch aufgeheizt. Währenddessen wurden kontinuierlich Diffraktogramme aufgenommen um eine gegebenenfalls auftretende Kristallisation beobachten zu können. Im Gegensatz zu den dielektrischen Messungen, wo die Probe in der flüssigen Phase ein Signal liefert das mit zu-

nehmender Kristallisation verschwindet, erhält man bei der Neutronenstreuung erst in der kristallinen Phase ein auswertbares Signal. Streuexperimente an einer flüssigen Phase liefern einen sehr breiten und flachen Peak, bedingt durch eine Nahordnung, die auch in Flüssigkeiten durchaus gegeben ist. In einem kristallinen Festkörper sind die Bausteine über viele Atomabstände periodisch angeordnet, aus dieser Fernordnung resultieren Bragg-Reflexe, wie sie in Abbildung 2.3 beispielhaft dargestellt sind.

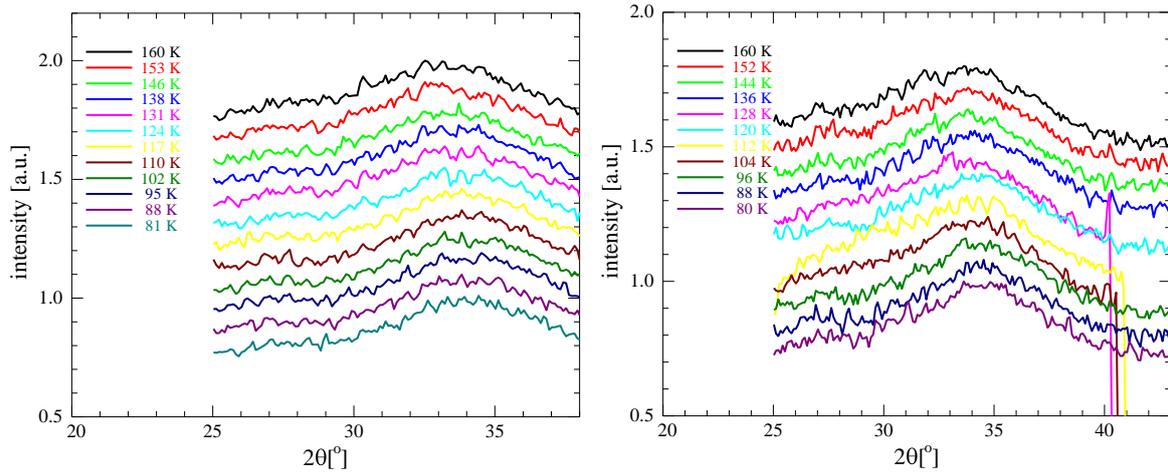


Abbildung 3.26: Diffraktogramme von Propanol in 2.8nm pSi-Poren. Links während des Abkühlens (von oben nach unten), rechts während des Heizens (von unten nach oben) mit jeweils  $0.2 \frac{K}{min}$ . Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messungen vertikal gegeneinander verschoben.

Abbildung 3.26 zeigt die Diffraktogramme, die an der kleinen Probe während des Abkühlens bzw. Aufheizens bei einer Kühl-/Heizrate von  $0.2 \frac{K}{min}$  aufgenommen wurden. Wie man gut erkennen kann, ist sowohl während des Kühlens als auch während des Heizens lediglich ein breiter Flüssigkeitspeak zu erkennen. Daraus kann man schließen, dass das Propanol im Verlauf dieser Messung nicht kristallisiert ist. In Abbildung 3.27 sind im direkten Vergleich Diffraktogramme bei 80K, 120K sowie 160K während des Heizens dargestellt. Auch hier sieht man, dass keinerlei Kristallisation stattgefunden hat. Es findet für größere Temperaturen lediglich eine kleine Verschiebung zu kleineren Winkeln statt, die dadurch bedingt ist, dass durch die thermische Ausdehnung der Flüssigkeit der mittlere Abstand zwischen den Propanolmolekülen leicht wächst, sowie eine ähnlich kleine Verbreiterung, die durch zunehmende thermische Fluktuationen und den damit einhergehenden größeren Abweichungen vom mittleren Molekülabstand zustande kommt.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

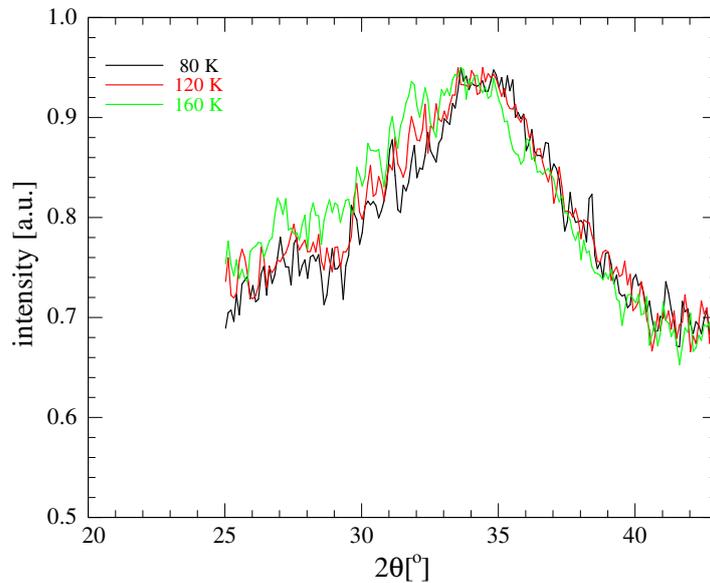


Abbildung 3.27: Direkter Vergleich der Diffraktogramme von Propanol in 2.8nm pSi-Poren während des Heizens bei 80K, 120K und 160K

#### pSi groß

Für die Messungen an der großen Probe ( $r_P \approx 5.0\text{nm}$ ) wurde ein leicht variiertes Messablauf gewählt: da eine Kristallisation, wenn überhaupt, während des Heizens erwartet wurde, wurde zunächst mit der maximalen Kühlrate von etwa  $2\frac{\text{K}}{\text{min}}$  auf 80K abgekühlt, um dann im Anschluss mit  $0.1\frac{\text{K}}{\text{min}}$  zu heizen. Abbildung 3.28 zeigt die Diffraktogramme während dieses Heizvorgangs. Auch hier erkennt man sehr gut, dass das Propanol während des gesamten Heizvorganges nicht kristallisiert, bei allen Temperaturen ist lediglich der breite Flüssigkeitspeak zu erkennen.

#### 3.2.1.3 Zusammenfassung Propanol im Confinement

Propanol zeigt im Confinement, bei allen in dieser Arbeit betrachteten Porenradien (2.8nm-5nm) sowie Kühl-/Heizraten ( $0.04\frac{\text{K}}{\text{min}} - 2\frac{\text{K}}{\text{min}}$ ), keinerlei Anzeichen einer Kristallisation. Daher kann man lediglich eine Glasübergangstemperatur bestimmen, die mit ca. 99K-101K etwa 3K-5K unter der experimentell bestimmten Temperatur für Bulk-Propanol liegt, womit sie relativ gut mit den Literaturwerten von 98K[6][72] bzw. 100K[47] übereinstimmt. Um tatsächlich Informationen bezüglich des Schmelz-/Gefrierhaltens zu bekommen, müsste man, da noch nicht einmal Bulk-Propanol bei den hier betrachteten Raten kristallisiert, voraussichtlich zu deutlich kleineren Kühl-/Heizraten übergehen, falls die Kristallisation in nanoporösem Material nicht sogar vollständig unterdrückt ist.

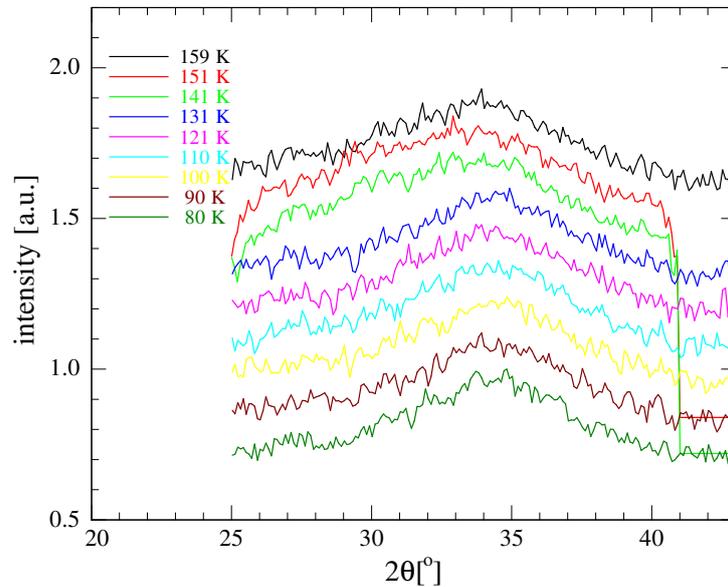


Abbildung 3.28: Diffraktogramme von Propanol in 5nm pSi-Poren während des Heizens (von unten nach oben) mit  $0.1 \frac{K}{min}$ . Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messungen vertikal gegeneinander verschoben.

### 3.2.2 Butanol

In diesem Kapitel sollen zunächst die Ergebnisse, die Herr Carsten Biehl im Rahmen seiner Staatsexamensarbeit [15] mittels dielektrischer Messungen an einer pSiO-Probe mit einem Radius von etwa 6nm erhalten hat, zusammengefasst werden. Des Weiteren wurde noch eine Probe mit ca. 2.8nm (klein) sowie eine mit ca. 5nm (groß) Porenradius dielektrisch vermessen. Außerdem wurden pSi-Proben mit Porenradien von 2.8nm (klein) sowie 4.7nm (groß) mittels Neutronenstreuung untersucht.

#### 3.2.2.1 dielektrische Messungen

Die Messungen von Carsten Biehl wurden prinzipiell an dem in Kapitel 2.1.2.7 vorgestellten Messaufbau durchgeführt, allerdings mit dem Unterschied, dass zu diesem Zeitpunkt noch kein Gasverteilungssystem angeschlossen war. Aus diesem Grund erfolgte die Befüllung nicht wie sonst bei den dielektrischen Messungen über die Gasphase, sondern wie bei den Streuexperimenten über die flüssige Phase. Außerdem wurden die einzelnen Messungen noch von Hand gestartet, was zur Folge hat, dass die Wartezeiten vor den Messungen stark variieren. So wurde in einer ersten Messung mit einer Kühlrate von etwa  $0.5 \frac{K}{min}$  in 10K-Schritten von 200K auf 120K abgekühlt und von 125K bis 195K wieder aufgeheizt, wobei die Temperatur während jeder Messung für ca. eine Stunde konstant gehalten wurde. Bei einigen Messungen (170K und 140K während des Kühlens sowie 125K und 265K während des Heizens) wurde die Temperatur sogar über Nacht gehalten. Geht man davon aus, dass eine Nacht 16 Stunden

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

hat, so kommt man auf eine effektive Kühl/-Heizrate von etwa  $0.033 \frac{K}{min}$ , ohne die Wartezeiten über Nacht beträgt sie etwa  $0.125 \frac{K}{min}$ . In einer zweiten Messung wurde die Probe zuerst in 3K-Schritten von 130K auf 103K abgekühlt und dann von 113K auf 133K in 5K-Schritten erhöht, jeweils wieder mit einer Rate von  $0.5 \frac{K}{min}$ . Dabei wurde wieder bei 118K und 103K während des Abkühlens sowie bei 128K beim Heizen über Nacht gewartet. Dies ergibt eine Kühlrate von etwa  $0.011 \frac{K}{min}$  bzw. eine Heizrate von  $0.017 \frac{K}{min}$ . Allerdings wurde erst bei 130K begonnen zu messen, weshalb man davon ausgehen kann, dass die Kühlrate bis zu einer Temperatur von 130K deutlich größer war. In Abbildung 3.29 sind die Ergebnisse dieser beiden Messungen dargestellt. Man kann sehr gut erkennen, dass die Relaxationsstärke während des Abkühlens bei beiden Messungen annähernd konstant ist. Während des Aufheizens sieht man jedoch, dass zwischen etwa 125K und 128K die Relaxationsstärke deutlich einbricht. Dies ist dadurch bedingt, dass Kristallisationskeime, die sich erst bei niedrigeren Temperaturen bilden, während des Aufheizens zu wachsen beginnen. Dadurch liegt ein Teil des Butanols nun kristallin vor und kann dem elektrischen Wechselfeld nicht mehr folgen, wodurch sich die Relaxationsstärke verringert. Ab einer Temperatur von ca. 155K beginnt das kristalline Butanol zu schmelzen, bis bei 165K das  $\Delta\epsilon$  wieder den Wert vor dem Abkühlen erreicht hat, also das gesamte Material wieder in der flüssigen Phase vorliegt.

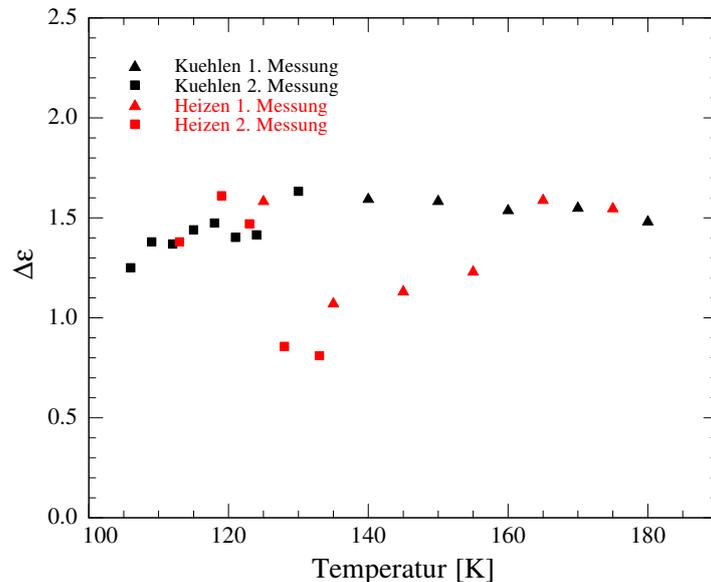


Abbildung 3.29: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur von Butanol in 6nm-Poren, gemessen von Carsten Biehl [15].

Des Weiteren ist anzumerken, dass die Relaxationsstärke niemals komplett verschwindet, sie geht maximal auf ca. 50% des Anfangswertes zurück, was bedeutet, dass zu keinem Zeitpunkt das komplette Butanol in den Poren gefroren ist. Auch kann man deutlich erkennen, dass bei der zweiten Messung ein niedrigerer Wert erreicht wird als bei der ersten. Das liegt daran, dass bei der zweiten Messung weiter abgekühlt wurde, wodurch sich das System länger in dem

zur Keimbildung vorteilhaften Temperaturbereich befand und sich dadurch mehr Keime bilden konnten, die dann bei höheren Temperaturen wachsen können. Auch legen diese Ergebnisse den Schluss nahe, dass sich in jeder Pore (bzw. Porenabschnitt, falls der Radius entlang der Pore deutlich genug variiert, um Bereiche, in denen Kristallisation stattfinden kann durch solche, die zu klein dafür sind, voneinander zu trennen) nur einige Keime bilden bzw. in einigen auch gar keine. Ausgehend von der Annahme, dass bei Existenz von wenigstens einem Keim in einer Pore dieser spätestens bei Erreichen der Temperatur, bei der das Kristallwachstum maximal ist (knapp unterhalb der Schmelztemperatur), über die gesamte Pore wachsen müsste, müsste man ebenfalls davon ausgehen, dass die Relaxationsstärke bei der ersten Messung auf denselben Wert abfällt wie bei der zweiten (oder dass wenigstens in dem Bereich, in dem Kristallwachstum stattfindet (zwischen 125K und 165K),  $\Delta\epsilon$  kleiner wird, solange es noch über dem Wert der zweiten Messung liegt), falls sich tatsächlich in jeder Pore Keime bilden. Die Frage, ob dies während der zweiten Messung passiert, lässt sich allerdings nicht beantworten. Ein Grund dafür, dass die Relaxationsstärke nicht auf null zurückgeht, wäre sicherlich die Tatsache, dass nicht in jeder Pore Keimbildung stattfindet. Um das herauszufinden, hätte man noch eine dritte Messung durchführen müssen, bei der man noch länger wartet. Es wäre an dieser Stelle jedoch auch möglich, dass es zu jeder Zeit noch Wandlagen gibt, die aufgrund der Wechselwirkung mit der Porenwand eventuell gar nicht einfrieren [65], oder dass eine Kristallisation in den kleinsten Poren vollständig unterdrückt ist.

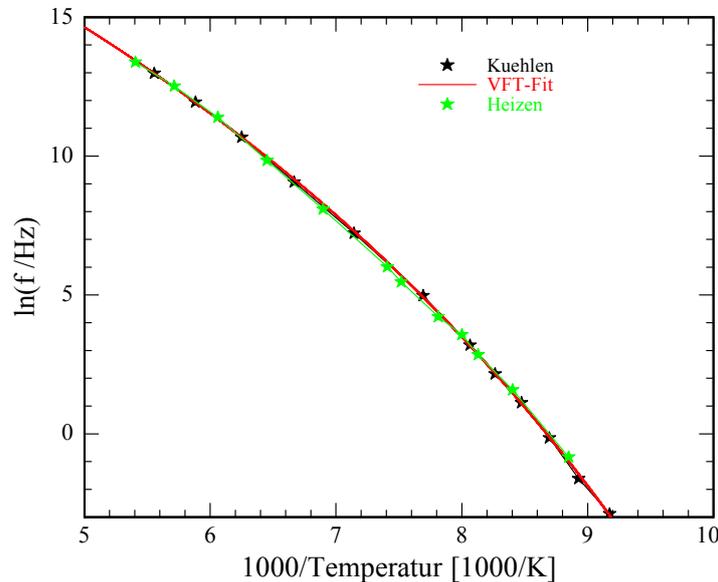


Abbildung 3.30: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Butanol in 6nm-Poren gemessen von Carsten Biehl [15]. Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Kühlens angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 27.22$  und  $f_{0,VFT} = 7.3 \cdot 10^{10} \text{Hz}$ , die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 55.23 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 103K

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Abschließend ist in Abbildung 3.30 noch die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz dieser Messungen in einem Arrhenius-Plot dargestellt. Die mit Hilfe eines VFT-Fits an der Abkühlkurve gewonnene Glasübergangstemperatur beträgt etwa 103K und liegt damit etwa 30K unterhalb der experimentell für Bulk-Butanol bestimmten und etwa 8K-15K unter den Literaturwerten [16] [32]. Die Kurven während des Kühlens und Heizens liegen in diesem Fall beinahe exakt aufeinander, lediglich im Bereich zwischen 125K und 165K, wo die Relaxationsstärke während des Heizens deutlich unter der während des Kühlens liegt, ist die Relaxationsfrequenz des Heizvorgangs etwas kleiner als die des Kühlens. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten wäre eine Unterscheidung der Relaxationsfrequenzen von Porenkondensat und Wandlagen. In [14] wurde gezeigt, dass die Relaxationsfrequenz der Wandlagen zum Teil Größenordnungen unter der des Porenkondensats liegt, allerdings trat dieser Effekt hauptsächlich bei länger-kettigen Alkoholen auf, bei denen die Wandlagen einen größeren Teil des Porenvolumens ausfüllen als das bei kurzen Ketten der Fall ist. Allerdings ist dieser Effekt bei den hier betrachteten Messungen deutlich kleiner als in [14]. Eine andere Möglichkeit wäre ein systematischer Fehler, bei dem die Frequenz unterschätzt wird, der um so stärker ins Gewicht fällt, je schwächer das Messsignal, also die Relaxationsstärke, ist.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurden weitere Messungen an porenkondensiertem Butanol durchgeführt, an Proben mit einem Porenradius von ca. 5.0nm ('groß') und ca. 2.8nm ('klein'), sowie bei verschiedenen Heiz-/Kühlraten. Diese Messungen sollten die bisherigen Ergebnisse bestätigen und dabei die äußeren Bedingungen etwas genauer definieren: so wurde zum einen der Füllprozess optimiert, indem die Probe zunächst in der Probenzelle ausgeheizt und dann über die Gasphase befüllt wurde um Verunreinigungen zu minimieren. Zum anderen wurden die Messungen automatisiert, so dass die Heiz-/Kühlrate einigermaßen konstant gehalten wurde im Vergleich zu den oben dargestellten Ergebnissen. Das Vorhaben völlig konstanter Raten ließ sich bei den Messungen in diesem Kapitel jedoch aufgrund der in Kapitel 2.1.2.7 dargestellten EDV-Probleme nicht realisieren. So ist zum Beispiel die mittlere Kühlrate der schnellen Messung an der großen Probe  $0.162 \frac{K}{min}$ , wobei die Rate zwischen den ersten beiden Messungen  $0.194 \frac{K}{min}$  und zwischen den letzten beiden  $0.124 \frac{K}{min}$  beträgt. Daher sollen in diesem Kapitel Heiz-/Kühlraten im Format 'durchschnittliche Rate' ('minimale Rate'; 'maximale Rate') dargestellt werden, in diesem Beispiel beträgt die Kühlrate also  $0.162 \frac{K}{min}$  ( $0.124 \frac{K}{min}; 0.194 \frac{K}{min}$ ).

#### pSiO groß

Betrachten wir zunächst die große Probe. Hieran wurden zwei Messungen durchgeführt, zum einen mit einer Kühlrate von  $0.162 \frac{K}{min}$  ( $0.124 \frac{K}{min}; 0.194 \frac{K}{min}$ ) sowie einer Heizrate von  $0.158 \frac{K}{min}$  ( $0.152 \frac{K}{min}; 0.182 \frac{K}{min}$ ) ('schnell'), zum anderen mit einer Kühlrate von  $0.034 \frac{K}{min}$  ( $0.029 \frac{K}{min}; 0.039 \frac{K}{min}$ ) sowie einer Heizrate von  $0.027 \frac{K}{min}$  ( $0.025 \frac{K}{min}; 0.029 \frac{K}{min}$ ) ('langsam').

In Abbildung 3.31 sind Real- sowie Imaginärteil der dielektrischen Funktion während des Abkühlens mit  $0.162 \frac{K}{min}$  dargestellt. Obwohl die Messung zwischen 100K und 170K durch-

geführt wurde, sind hier nur die Messungen zwischen 130K und 170K dargestellt. Das liegt daran, dass unterhalb von ca. 126K die Peakposition außerhalb des Messbereichs liegt, wodurch die Anpassung eines Havriliak-Negami-Fits äußerst unzuverlässige Ergebnisse liefert. Wie man vor allem am Imaginärteil sehr gut sehen kann, verschiebt sich die Position des Relaxationspeaks zwar während des Abkühlens zu kleineren Frequenzen, die Höhe bleibt jedoch praktisch gleich. In 5nm-Poren ist die Kristallisation während des Abkühlens mit  $0.162 \frac{K}{min}$  demnach völlig unterdrückt.

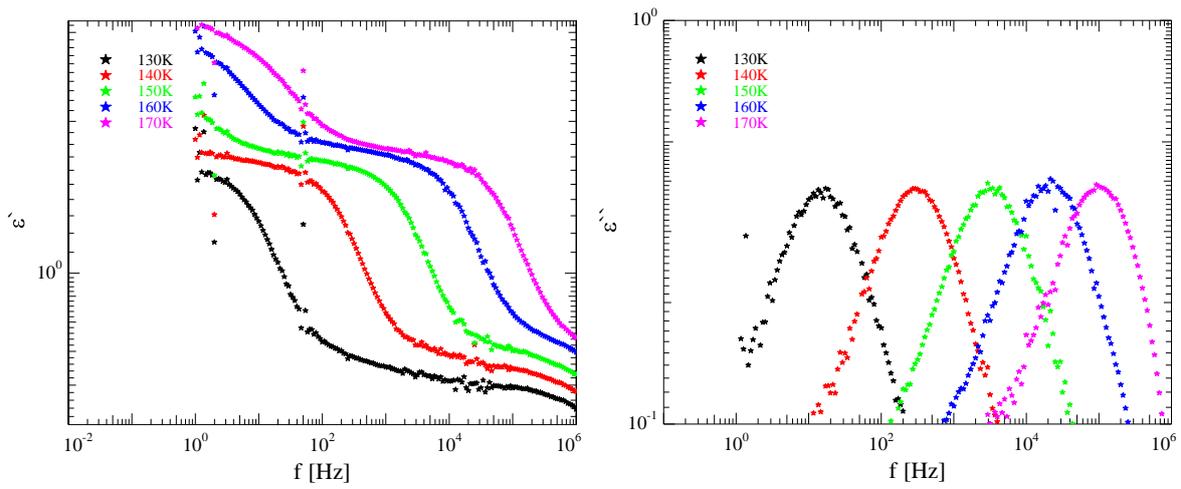


Abbildung 3.31: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Butanol in 5nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 170K auf 100K mit  $0.162 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 130K und 170K aufgetragen.

Ein völlig anderes Bild zeigt sich während des Heizens (Abbildung 3.32). Hier zeigt sich, dass zu Beginn des Heizvorgangs der Peak noch praktisch vollständig vorhanden ist, dann jedoch während des weiteren Heizens einbricht. Das bedeutet, dass das Butanol während des Heizens kristallisiert, allerdings ist immer noch ein, wenn auch sehr kleiner, Peak zu erkennen, so dass man davon ausgehen kann, dass es auch hier weiterhin amorphe Bereiche gibt, die nicht kristallisieren. Heizt man weiter, so erkennt man, dass sich der Relaxationspeak bei höheren Temperaturen wieder ausbildet, der kristalline Anteil schmilzt wieder.

Diese Ergebnisse sind in Abbildung 3.33 zusammengefasst, wo sowohl für den Kühl- als auch für den Heizprozess die durch einen Havriliak-Negami-Fit am Imaginärteil erhaltenen Relaxationsstärken gegen die Temperatur aufgetragen sind. Hier kann man sehr gut erkennen, dass während des Heizens oberhalb von etwa 135K das Butanol kristallisiert und ab etwa 160K langsam wieder flüssig wird. Letzteres ist in diesem Fall über einen dermaßen breiten Bereich ausgedehnt, dass bis zum Ende der Messung bei 170K augenscheinlich noch nicht das ganze Material geschmolzen ist.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

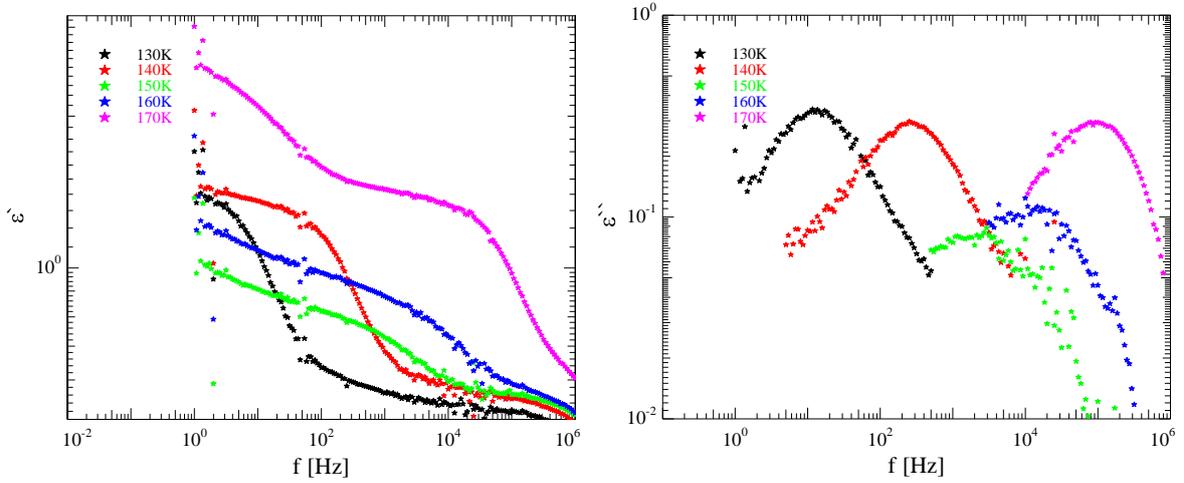


Abbildung 3.32: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Butanol in 5nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 100K auf 170K mit  $0.158 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 130K und 170K aufgetragen.

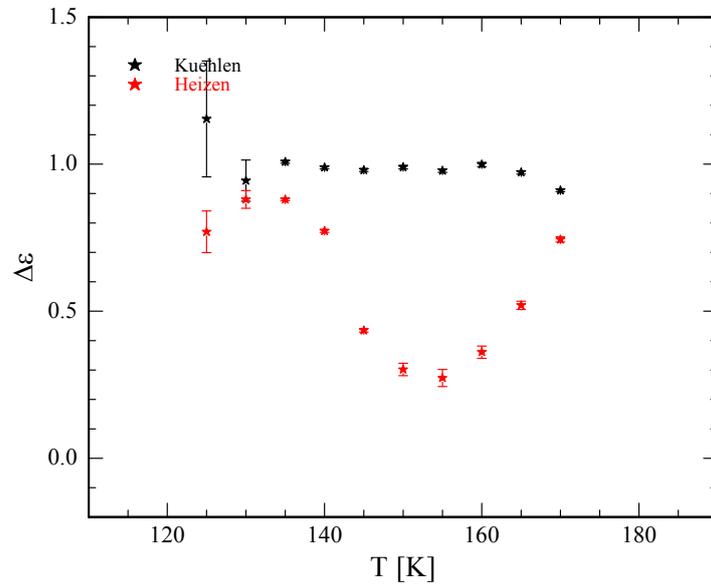


Abbildung 3.33: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Butanol in 5nm-pSiO mit einer Rate von  $0.162 \frac{K}{min}$

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz dieser Messung ist in Abbildung 3.34 dargestellt. Während des Abkühlens ergibt sich ein deutlicher VFT-Verlauf, aus dem Fit lässt sich die Glasübergangstemperatur zu etwa 112K bestimmen und liegt damit etwa 9K oberhalb der von Carsten Biehl in einer ähnlichen Probe bestimmten (103K [15]), allerdings immer noch mehr als 20K unter der für Bulk-Butanol experimentell bestimmten Glasübergangstemperatur. Mit den Literaturwerten für Bulk-Butanol ( $T_G \approx 118\text{K}$  in [16] bzw.  $T_G \approx 111\text{K}$  in [32]) stimmt dieser Wert gut überein. Während des Heizens beobachtet man in dem Temperaturbereich, in dem die Relaxationsstärke einbricht, eine Erniedrigung der Relaxationsfrequenz im Vergleich zum Abkühlen. Dies könnte wie oben bereits erwähnt daher kommen, dass flüssige Wandlagen bei diesen Messpunkten stärker ins Gewicht fallen und daher die Relaxation zu kleineren Frequenzen verschoben ist. Allerdings erkennt man in Abbildung 3.35 sehr gut, dass bei einer Abnahme der Relaxationsstärke die Asymmetrie des Peaks zunimmt, wodurch die Bestimmung der Peakposition erschwert wird.

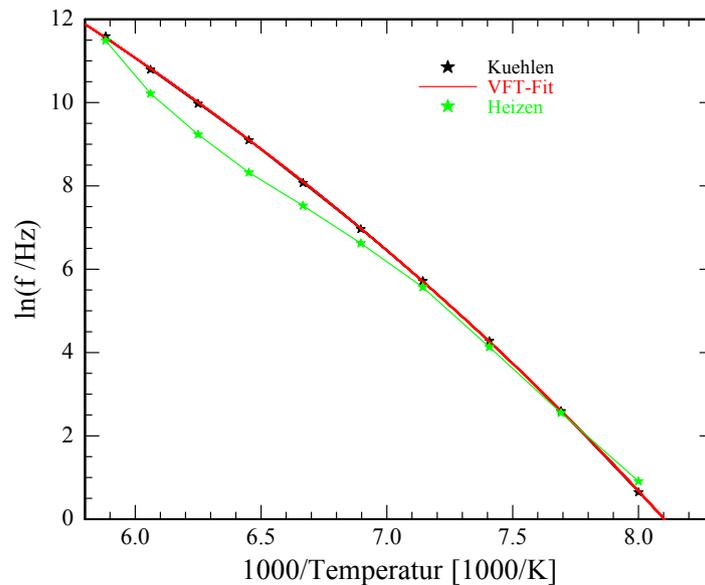


Abbildung 3.34: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Butanol in 5nm-pSiO bei einer Heiz-/Kühlrate von  $0.162 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 25.81$  und  $f_{0,VFT} = 3.6 \cdot 10^{11} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 62.68\text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 112K

In Abbildung 3.35 werden abschließend die Relaxationspeaks während des Kühlens und des Heizens bei ausgewählten Temperaturen verglichen. Hier wird nochmals explizit dargestellt, dass auch bei tiefen Temperaturen, während des Abkühlens von 130K auf 100K mit anschließendem Heizen auf 130K, praktisch keinerlei Kristallisation stattfindet, der Heiz-Peak ist nur minimal unterhalb des Kühl-Peaks (oben). Anders sieht die Situation bei 150K aus (links). Hier erkennt man, dass ein Großteil des Butanols während des Heizens kristallin vorliegt, wo-

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

bei auch immer noch ein Peak zu erkennen ist, d.h. es gibt immer noch einen amorphen Anteil. Im rechten Bild werden schließlich die Peaks bei 170K verglichen. Hier kann man erkennen, dass sich der Peak während des Heizens wieder deutlich ausgebildet hat, jedoch noch nicht wieder den Wert vor dem Abkühlen erreicht hat. Es ist also entweder noch nicht alles Butanol geschmolzen oder während der Messung ging etwas Material verloren.

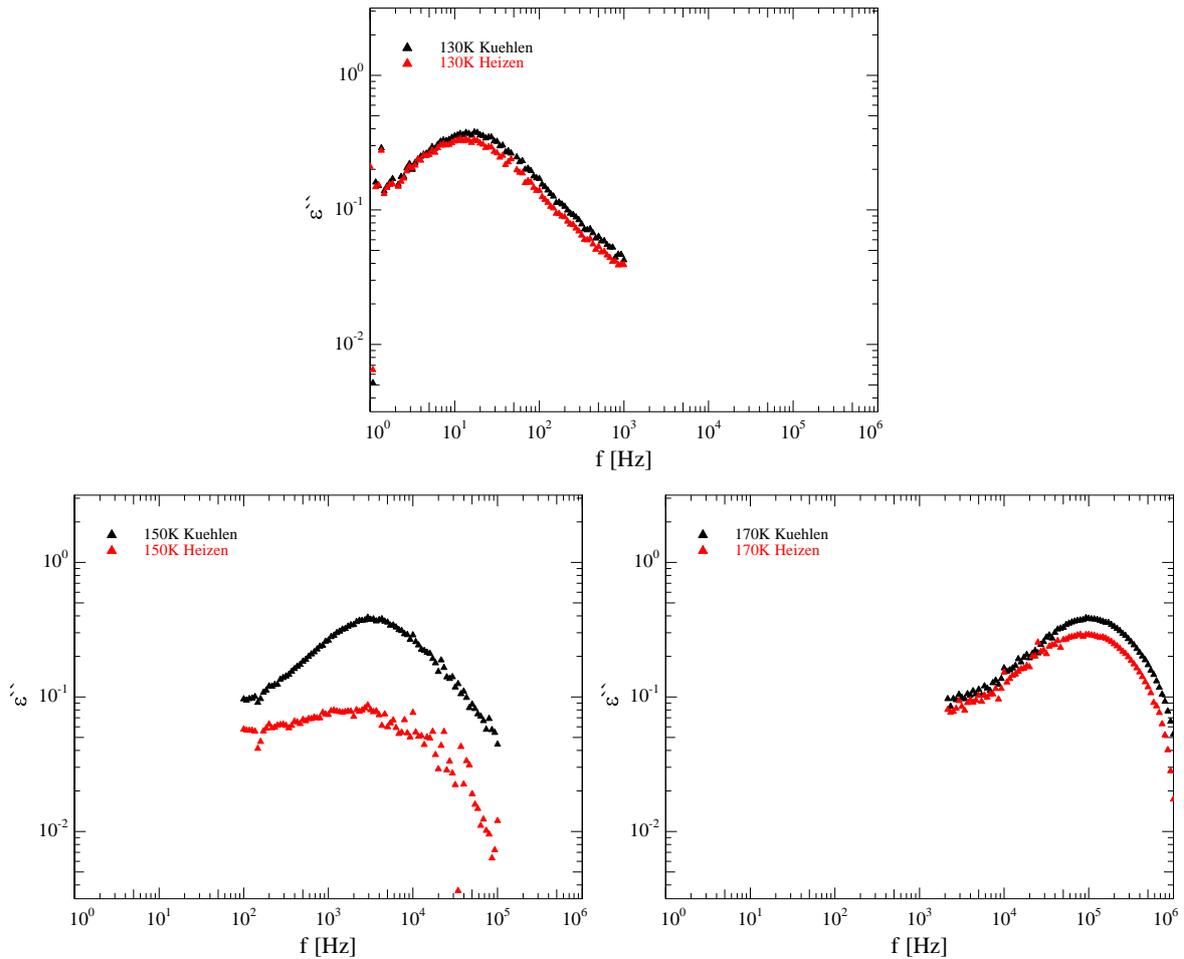


Abbildung 3.35: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens(schwarz)/Heizens(rot) bei 130K(oben), 150K(links) und 170K(rechts) von Butanol in 5nm-pSiO bei  $0.162 \frac{K}{min}$

Im Anschluss wurde eine weitere Messung durchgeführt, wobei die Kühlrate drastisch reduziert wurde um eventuell bereits beim Abkühlen eine, zumindest teilweise, Kristallisation beobachten zu können. Die Kühlrate betrug  $0.034 \frac{K}{min}$  ( $0.029 \frac{K}{min}$ ;  $0.039 \frac{K}{min}$ ), geheizt wurde mit einer Rate von  $0.027 \frac{K}{min}$  ( $0.025 \frac{K}{min}$ ;  $0.029 \frac{K}{min}$ ). In Abbildung 3.36 sind die dielektrischen Spektren (sowohl Real- als auch Imaginärteil) während dieses Abkühlprozesses dargestellt. Auch hier sieht man wieder, analog zu Abbildung 3.31, dass sich die Relaxationsstärke über dem ganzen beobachtbaren Bereich praktisch nicht ändert. Das bedeutet, dass selbst bei einer Re-

duzierung der Kühlrate um etwa einen Faktor fünf während des Abkühlens nichts kristallisiert. Betrachtet man in Abbildung 3.37 die dielektrischen Spektren während des Aufheizens, so erkennt man, analog zur schnellen Messung, dass der Peak, der bei 130K während des Heizens noch vorhanden ist, bei weiterer Erwärmung größtenteils verschwindet, was durch eine Kristallisation bedingt ist. Durch weiteres Aufheizen schmilzt der kristalline Anteil, so dass der Peak bei höheren Temperaturen wieder gut erkennbar ist.

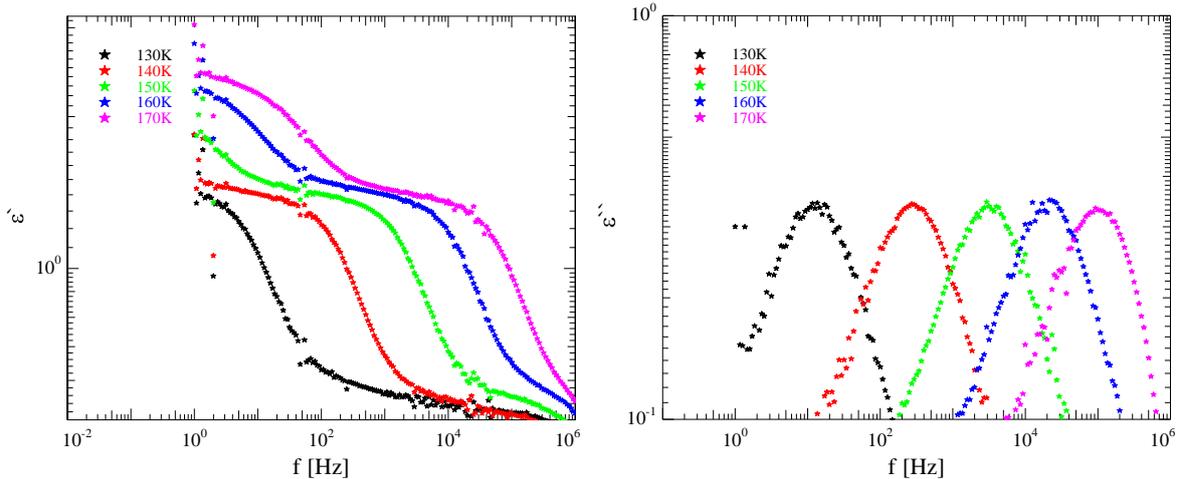


Abbildung 3.36: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Butanol in 5nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 170K auf 100K mit  $0.034 \frac{K}{min}$  in 2K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede fünfte Messung zwischen 130K und 170K aufgetragen.

Die durch einen Havriliak-Negami-Fit am Imaginärteil während des Kühlens und Heizens erhaltenen Relaxationsstärken sind in Abbildung 3.38 gegen die Temperatur aufgetragen. Hierbei muss man anmerken, dass der Peak beim Heizen zwischen 144K und 156K beinahe komplett verschwunden ist und dadurch nur mit einem relativ großen Fehler anpassbar ist. Auch wird, analog zu Abbildung 3.33, deutlich, dass während des Abkühlens keinerlei Kristallisation stattfindet. Erst beim Aufheizen bricht die Relaxationsstärke ab ca. 134K, bedingt durch einen zunehmenden Kristallisationsgrad, ein. Ab etwa 160K beginnt sie zu steigen, bis bei 170K schließlich so gut wie alles Butanol geschmolzen ist. Die Relaxationsfrequenzen während des Abkühlens lassen sich auch hier sehr gut mit einem VFT-Fit anpassen. Wie man in Abbildung 3.39 erkennen kann, weichen die Messwerte lediglich für die kleinsten Temperaturen vom idealen Verlauf ab. Die Glasübergangstemperatur ist mit etwa 111K ca. 1K unter dem Wert der schnellen Messung. Die Heizkurve weicht in dem Bereich, in dem kristallines Butanol vorliegt, noch weiter von der Kühlkurve ab, als das bei der schnellen Messung der Fall ist. Das könnte daran liegen, dass die Relaxationsstärke bei dieser Messung etwas weiter einbricht, was den Fehler in der Bestimmung der Relaxationsfrequenz eher größer machen dürfte.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

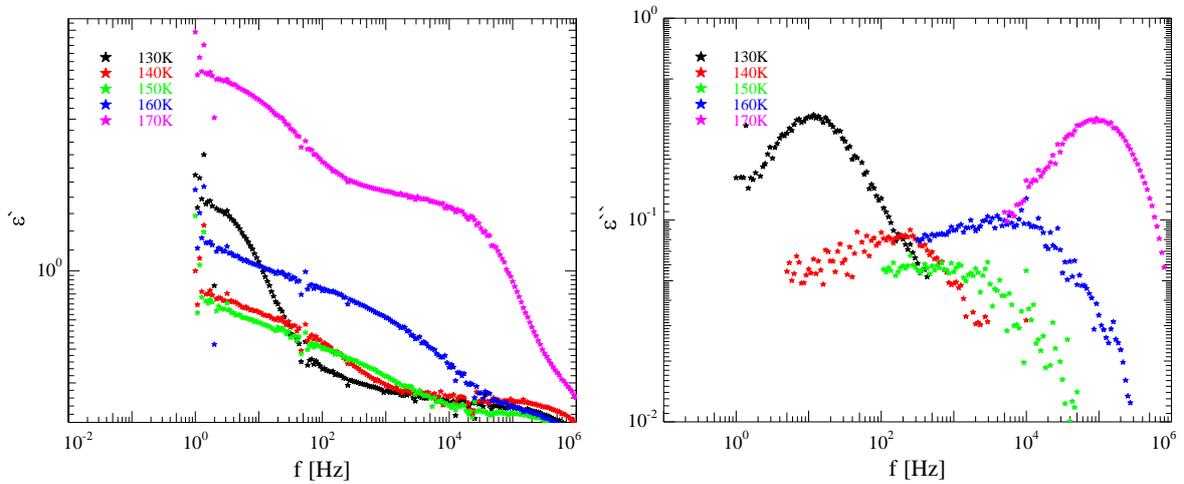


Abbildung 3.37: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Butanol in 5nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 100K auf 170K mit  $0.027 \frac{K}{min}$  in 2K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede fünfte Messung zwischen 130K und 170K aufgetragen.

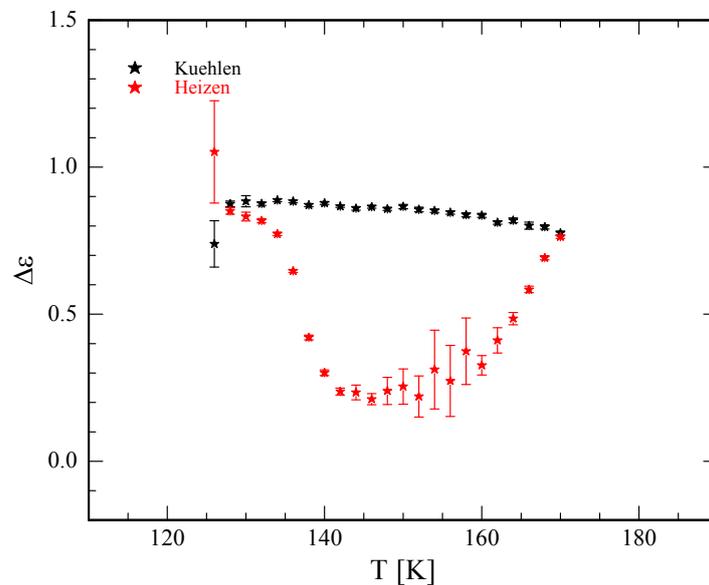


Abbildung 3.38: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Butanol in 5nm-pSiO mit einer Rate von  $0.034 \frac{K}{min}$

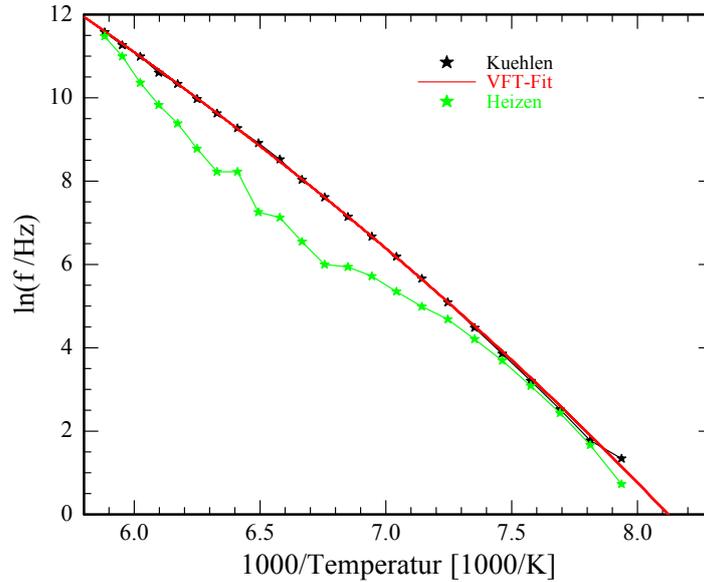


Abbildung 3.39: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Butanol in 5nm-pSiO bei einer Heiz-/Kühlrate von  $0.034 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 35.55$  und  $f_{0,VFT} = 2.4 \cdot 10^{12} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 54.80 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 111K

Der direkte Vergleich der Relaxationspeaks beim Kühlen und Heizen in Abbildung 3.40 zeigt, dass sich die Werte beim Heizen sowohl bei 130K als auch bei 170K praktisch nicht von denen während des Abkühlens unterscheiden. Das bedeutet zum einen, dass hier keinerlei Kristallisation unterhalb von 130K stattgefunden hat, zum anderen aber auch, dass bis 170K das gesamte Butanol wieder geschmolzen ist. Diese Ergebnisse, vor allem bei 130K, legen nahe, dass bei der ersten Messung tatsächlich etwas Butanol verloren ging. Bei der schnellen Messung war bei 130K die Differenz zwischen Heizen und Kühlen größer als bei der langsamen Messung. Sollte das Butanol allerdings beim Abkühlen von 130K auf 100K mit anschließendem Heizen auf 130K teilweise kristallisieren, so sollte dieser Effekt bei der langsamen Messung größer sein, da das System denselben Bedingungen ausgesetzt ist, jedoch wesentlich mehr Zeit zum Kristallisieren hat.

Dieser Eindruck bestätigt sich, wenn man in Abbildung 3.41 (beim Abkühlen) bzw. Abbildung 3.42 (beim Aufheizen) die Spektren bei verschiedenen Heiz-/Kühlraten miteinander vergleicht. Während des Abkühlens (Abb. 3.41) liegt der Peak der kleineren Kühlrate jederzeit unterhalb des Peaks der größeren Kühlrate, während beim Aufheizen (Abb. 3.42), zumindest bei 130K und 170K, beide Peaks praktisch aufeinander liegen. Das lässt vermuten, dass aus ungeklärten Gründen während des ersten Abkühlvorgangs Butanol aus der Probe desorbiert wird. Eine andere Erklärung wäre Bulk-Butanol, das sich außen an der Probe angelagert hatte und während des ersten Kühlgangs aufgrund eines Temperaturgradienten innerhalb der

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

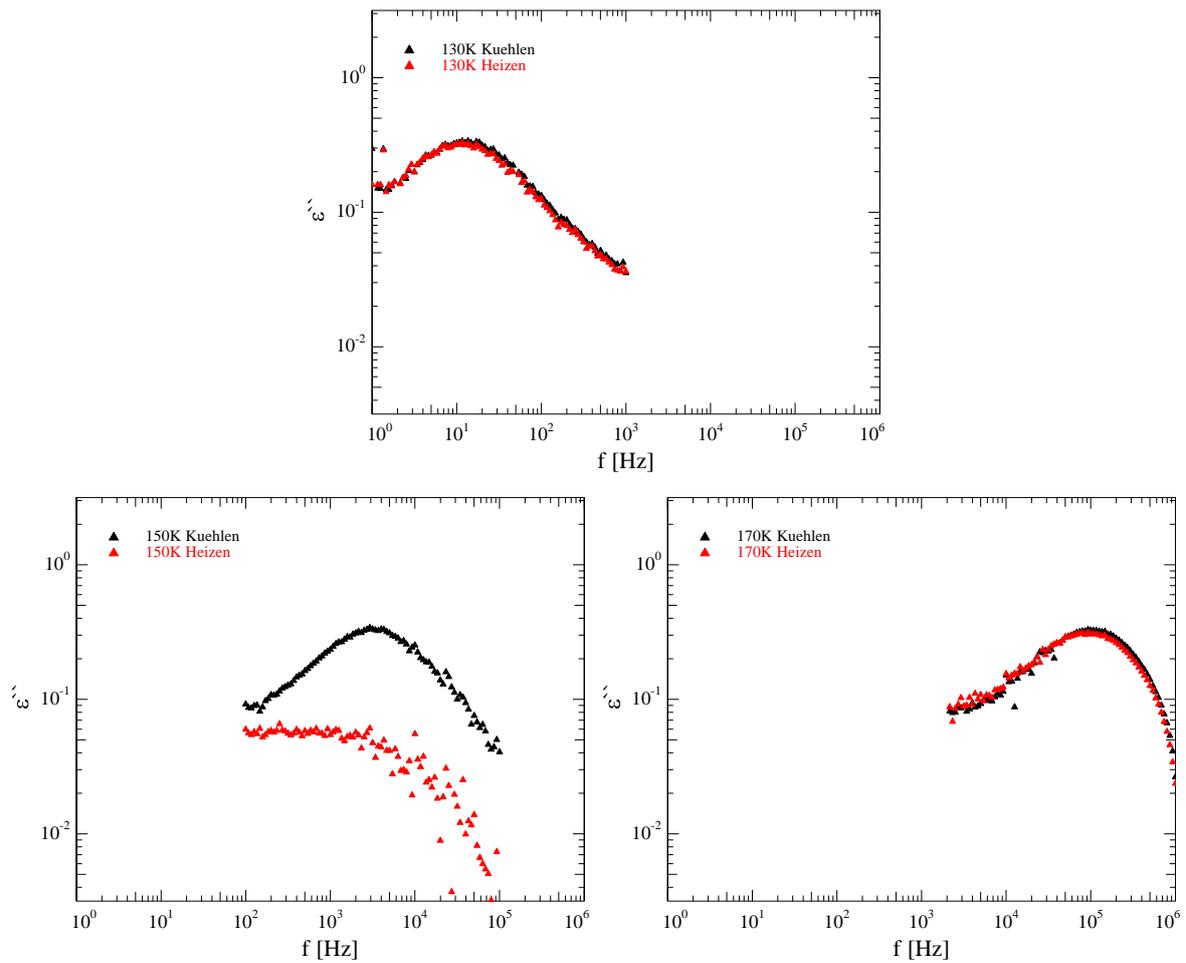


Abbildung 3.40: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens(schwarz)/Heizens(rot) bei 130K(oben), 150K(links) und 170K(rechts) von Butanol in 5nm-pSiO bei  $0.034 \frac{K}{min}$

Probenzelle an einem anderen Ort außerhalb des Kondensator-Zwischenraums kondensiert. Ein echtes Leck erscheint in diesem Fall unwahrscheinlich, da dann der Effekt auch, bzw. aufgrund der längeren Messzeit sogar stärker, bei der zweiten Messung hätte auftreten müssen. Bei 150K während des Heizens (Abb. 3.42 (links)) erkennt man wieder, dass der Peak der langsameren Messung unterhalb des Peaks der schnellen liegt. In diesem Fall ist das aber völlig nachvollziehbar, da das Butanol bei der zweiten Messung wesentlich mehr Zeit zum Kristallisieren hatte, insofern ist es nicht verwunderlich, dass das Signal in diesem Fall schwächer ist.

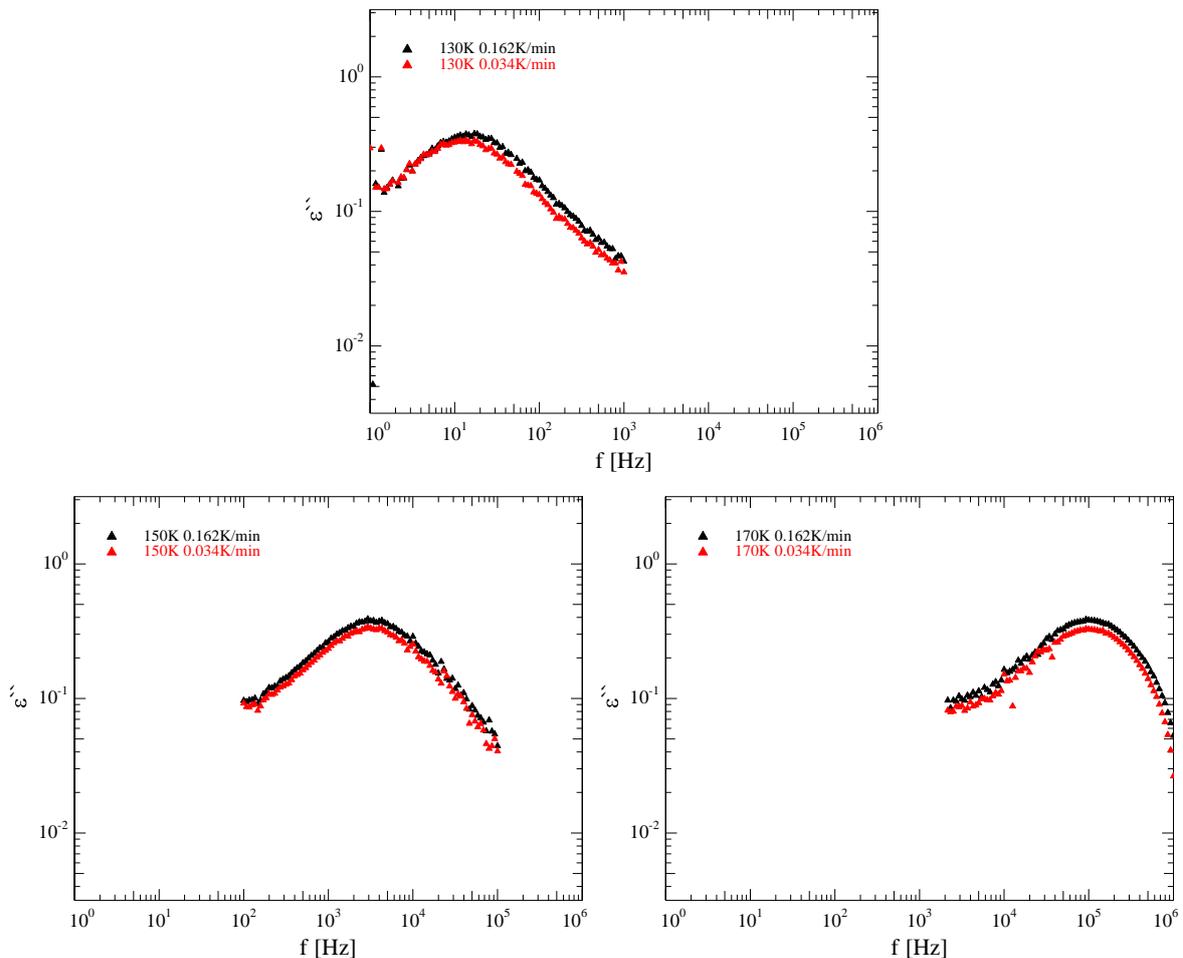


Abbildung 3.41: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens bei 130K(oben), 150K(links) und 170K(rechts) von Butanol in 5nm-pSiO bei  $0.162 \frac{K}{min}$  (schwarz) bzw.  $0.034 \frac{K}{min}$  (rot)

Ein Vergleich der Relaxationsstärken beim Kühlen/Heizen bei beiden Messungen ist in Abbildung 3.43 dargestellt. Hier kann man nochmals sehr schön erkennen, dass die Relaxationsstärken während des schnellen Abkühlens deutlich oberhalb der während des langsamen Abkühlens liegen, während dieser Effekt beim Heizen nicht auftritt. Hier ist vielmehr beme-

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

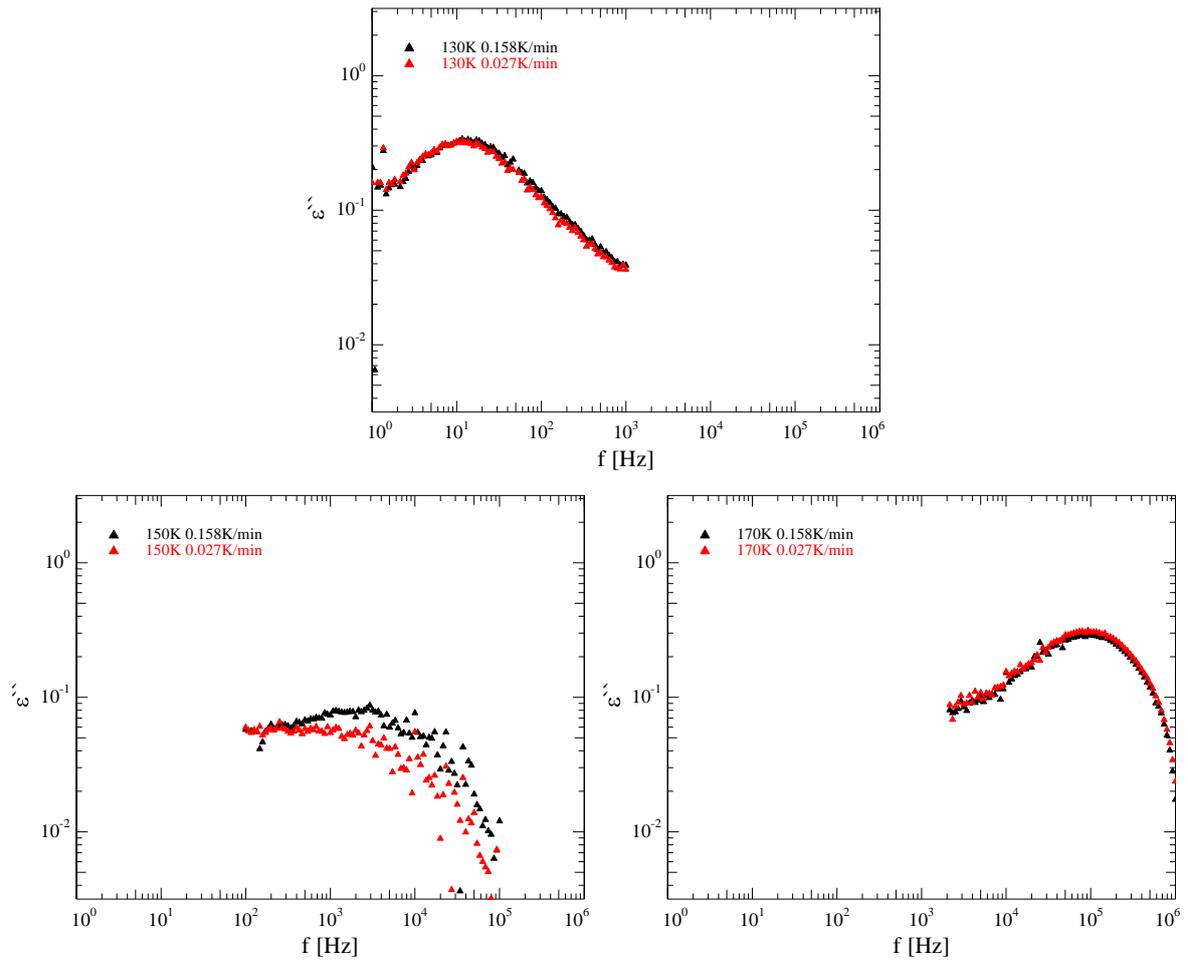


Abbildung 3.42: Vergleich des Relaxationspeaks während des Heizens bei 130K(oben), 150K(links) und 170K(rechts) von Butanol in 5nm-pSiO bei  $0.158 \frac{K}{min}$  (schwarz) bzw.  $0.027 \frac{K}{min}$  (rot)

kenswert, dass bei kleinen Heizraten die Kristallisation bereits 5K-10K früher beginnt als bei größeren. Die naheliegendste Erklärung wäre ein Temperaturgradient, der bei der schnellen Messung ein Einsetzen der Kristallisation verzögern würde. Diese Ursache kann jedoch ausgeschlossen werden, da es keinen Grund gibt, warum dieser Gradient bei höheren Temperaturen nicht mehr auftritt. In Abbildung 3.43 kann man aber sehr gut erkennen, dass der Schmelzprozess offensichtlich unabhängig von der Heizrate ist. Des Weiteren ist in Abbildung 3.44 ein Arrhenius-Plot der Abkühlvorgänge bei  $0.162 \frac{K}{min}$  sowie bei  $0.034 \frac{K}{min}$  dargestellt. Sollte es in der Probenzelle einen kühlratenabhängigen Temperaturgradienten geben, so müsste die  $0.162 \frac{K}{min}$ -Kurve deutlich oberhalb der  $0.034 \frac{K}{min}$ -Kurve liegen, was aber offensichtlich nicht der Fall ist. Vielmehr scheint es so zu sein, dass bei Temperaturen, bei denen die Kristallwachstumsrate noch gering ist, bei der schnellen Messung nicht genug Zeit zur Verfügung steht, um einen messbaren Anteil des Butanols zu kristallisieren. Erst in dem Bereich, in dem der Kristall am schnellsten wächst, findet hier eine messbare Kristallisation statt (vgl. Abb. 2.28). Bei der langsameren Messung ist es nun so, dass bereits bei niedrigeren Temperaturen ein nennenswerter Anteil des Porenkondensats einfriert, so dass bereits vor Erreichen der Temperatur des schnellsten Kristallwachstums praktisch das gesamte Material kristallin vorliegt. Die Tatsache, dass der heizratenunabhängige Schmelzprozess auf einem Bereich von etwa 10K stattfindet, ist dadurch bedingt, dass die Porenradien, und damit auch die Schmelztemperaturen, in den pSiO-Proben einer gewissen Verteilung unterliegen (vgl. Abb. 2.18).

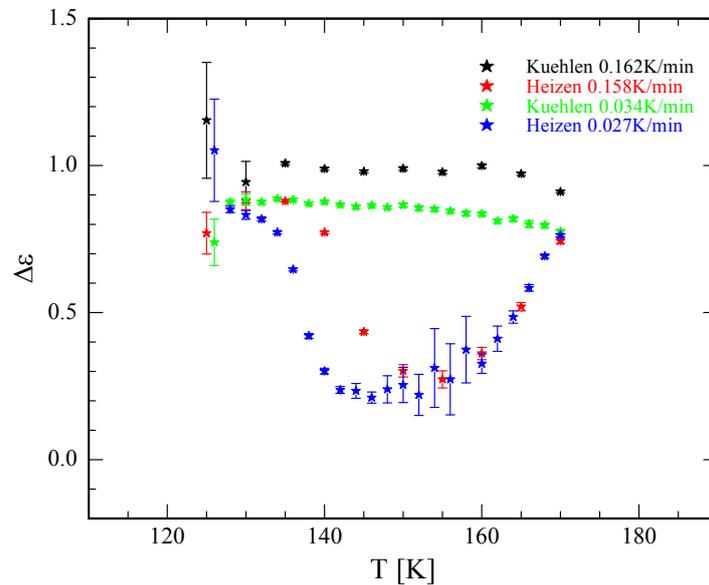


Abbildung 3.43: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens und während des Heizens von Butanol in 5nm-pSiO mit einer Rate von  $0.162 \frac{K}{min}$  und  $0.034 \frac{K}{min}$

Butanol in 5nm-pSiO vollzieht demnach unabhängig von den hier betrachteten Kühlraten einen Glasübergang. Erst beim Aufheizen, nachdem sich bei niedrigen Temperaturen Kristallisationskeime gebildet haben, kristallisiert das Porenkondensat, wie es schon in [15] beobachtet

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

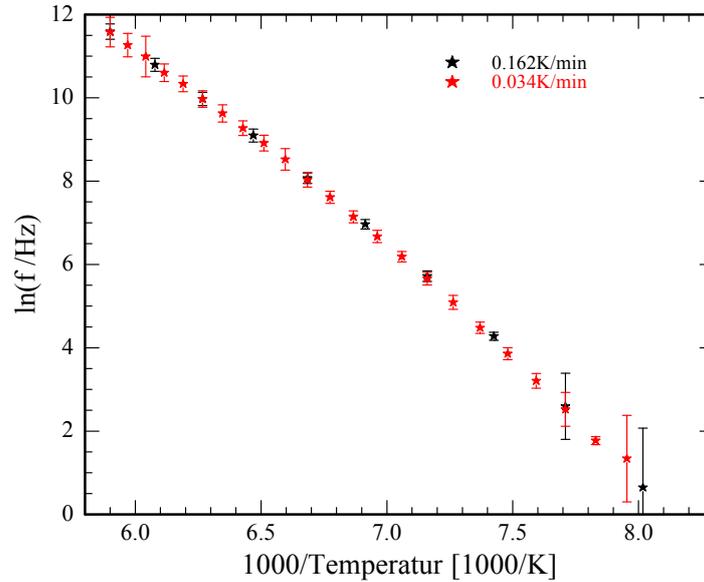


Abbildung 3.44: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz während des Kühlens von Butanol in 5nm-pSiO mit einer Rate von  $0.162 \frac{K}{min}$  (schwarz) und  $0.034 \frac{K}{min}$  (rot)

wurde. Hier kann man allerdings heizratenabhängig einen Unterschied im Kristallisationsverhalten beobachten. Bei kleineren Heizraten ist zum einen die Kristallisationstemperatur zu deutlich kleineren Temperaturen verschoben, zum anderen ist die minimale Relaxationsstärke (also der maximale Kristallisationsgrad) etwas kleiner (größer). Diese Effekte lassen sich dadurch erklären, dass bei der langsamen Messung bei jedem Temperaturschritt deutlich mehr Zeit zu Verfügung steht.

#### pSiO klein

Als nächstes betrachten wir Butanol in 2.8nm-Poren. Daran wurden Messungen mit Kühlraten von  $0.136 \frac{K}{min}$  ( $0.122 \frac{K}{min}; 0.151 \frac{K}{min}$ ) ('schnell') und  $0.039 \frac{K}{min}$  ( $0.027 \frac{K}{min}; 0.068 \frac{K}{min}$ ) ('langsam'), sowie mit den entsprechenden Heizraten  $0.114 \frac{K}{min}$  ( $0.105 \frac{K}{min}; 0.124 \frac{K}{min}$ ) ('schnell') und  $0.021 \frac{K}{min}$  ( $0.018 \frac{K}{min}; 0.027 \frac{K}{min}$ ) ('langsam') durchgeführt.

In Abbildung 3.45 sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion während des Abkühlens von 190K auf 100K in 5K-Schritten mit einer Kühlrate von  $0.136 \frac{K}{min}$  dargestellt. Hier sieht man wieder, besonders gut am Imaginärteil, dass, wie beim großporigen pSiO, die Relaxationsstärke zwar leicht zurückgeht, aber bei keiner Temperatur wirklich einbricht. Daher kann man auch in diesem Fall davon sprechen, dass das porenkondensierte Butanol bei diesen Kühlraten einen Glasübergang vollzieht.

Ein anderes Bild ergibt sich, wenn man in Abbildung 3.46 die dielektrischen Spektren während des Heizens betrachtet. Hier kann man wieder einen eindeutigen Einbruch der Relaxationsstärke, bedingt durch Kristallisation, mit anschließendem Anstieg, bedingt durch das

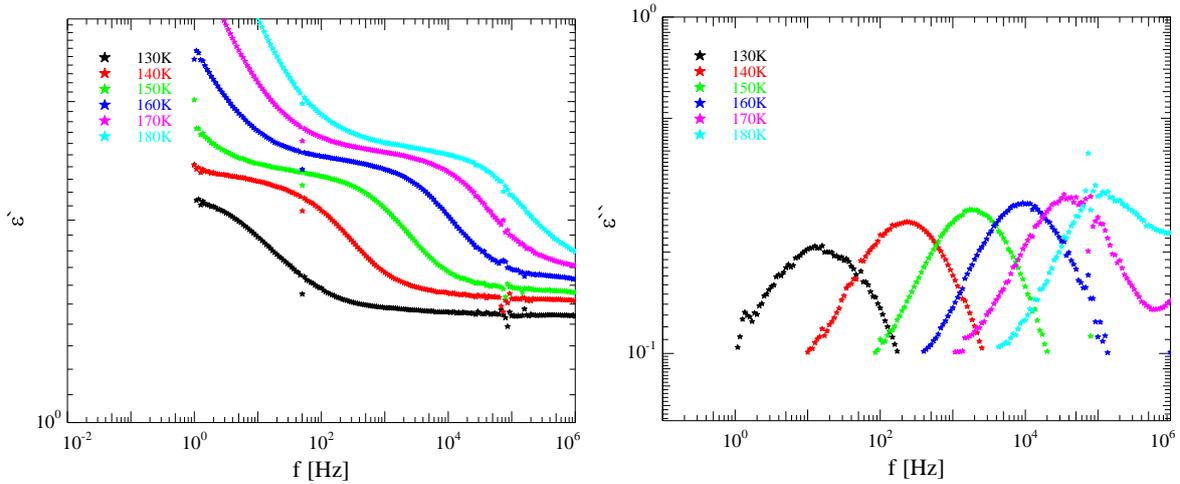


Abbildung 3.45: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Butanol in 2.8nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 190K auf 100K mit  $0.136 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 130K und 180K aufgetragen.

Schmelzen des Butanols, beobachten. In diesem Fall bleibt aber, verglichen mit der großen Probe, nach der Kristallisation ein wesentlich deutlicherer Peak übrig. Das lässt sich zum Beispiel dadurch erklären, dass bei kleineren Poren das Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis deutlich größer ist, demnach ist auch der relative Anteil der Wandlagen am Porenkondensat dementsprechend größer. Eine andere Möglichkeit wäre, dass unterhalb eines bestimmten Porenradius keinerlei Kristallisation stattfindet. Da die Porenradien in porösem Silizium immer mehr oder weniger breit um den häufigsten Radius verteilt sind, besteht hier die Möglichkeit, dass bei dieser Probe ein großer Teil des Porenvolumens ( $\approx 50\%$ ) durch Poren unterhalb dieses kritischen Radius gestellt wird.

Zusammengefasst sind diese Ergebnisse in Abbildung 3.47, wo die Relaxationsstärke, jeweils beim Kühlen und Heizen, gegen die Temperatur aufgetragen ist. Hier wurde lediglich der Bereich zwischen 130K und 185K betrachtet, da bei tieferen bzw. höheren Temperaturen der Relaxationspeak aus dem Messbereich wandert. Man erkennt gut, dass während des Abkühlens keine Kristallisation stattfindet. Lediglich bei 160K scheint die Relaxationsstärke einen kleineren Sprung zu machen, der jedoch aufgrund der Tatsache, dass die Relaxationsstärke über dem gesamten Bereich leicht zurückgeht, nicht signifikant zu sein scheint. Beim Heizen bricht das  $\Delta\epsilon$  zwischen 145K und 150K deutlich ein, was wieder eine Kristallisation impliziert. Allerdings fällt dieser Einbruch deutlich kleiner aus als in der großen Probe. Lag die maximale Differenz zwischen Kühlen und Heizen dort bei ca. 70%-80%, so beträgt sie nun nur noch knapp 50%. Auch scheint bereits zwischen 130K und 135K ein Teil des Butanols zu kristallisieren, wobei dieser Effekt deutlich kleiner ausfällt. Der Schmelzprozess beginnt bei etwa 170K, wor-

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

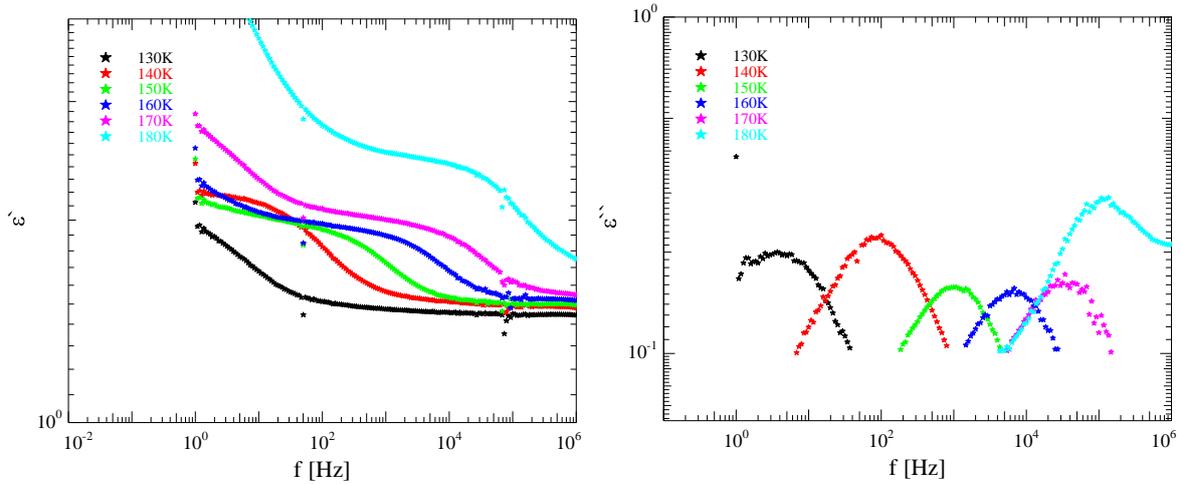


Abbildung 3.46: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Butanol in 2.8nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 100K auf 190K mit  $0.114 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 130K und 180K aufgetragen.

aufhin bei 180K das komplette Porenkondensat wieder flüssig vorliegt. Abbildung 3.48 zeigt den Arrhenius-Plot dieser Messung. Zuerst sei angemerkt, dass die Glasübergangstemperatur, die durch einen VFT-Fit an der Kühl-Kurve zwischen 180K und 125K ermittelt wurde, mit etwa 108K ca. 3K-4K unter der für die große Probe bestimmten, aber immer noch 5K über der in [15] bestimmten liegt, also auf jeden Fall im plausiblen Bereich. Interessanter ist der Verlauf der Heiz-Kurve. Diese liegt zwar bei großen Temperaturen noch auf der Kühl-Kurve, für kleinere Temperaturen jedoch immer weiter unterhalb dieser. Prinzipiell würde ein Temperaturgradient dafür sorgen, dass die Heiz- unterhalb der Kühl-Kurve liegt. Allerdings müsste das dann im gesamten betrachteten Temperaturbereich der Fall sein, denn der Temperaturgradient sollte eher von den Kühl-/Heizraten abhängen als von der absoluten Temperatur. Des Weiteren fällt im Vergleich mit den Messungen an der großen Probe (Abbildungen 3.34, 3.39) auf, dass in dem Bereich, in dem partielle Kristallisation stattfindet, keine Abnahme der Relaxationsfrequenz zu beobachten ist. Auch während des Heizens zeigt die Relaxationsfrequenz (zumindest im Bereich zwischen 130K und 180K) einen sehr deutlichen VFT-Verlauf mit einer Glasübergangstemperatur von etwa 114K. Das bedeutet entweder, dass sich die Relaxationsfrequenz der Wandlagen doch nicht von der des Porenkondensats unterscheidet (in diesem Fall wären die Abweichungen in den Abbildungen 3.34 und 3.39 eher einem systematischen Fehler zuzuschreiben), oder aber, dass der in der kleinen Probe verbleibende amorphe Anteil nicht auf Wandlagen zurückzuführen ist. Vielmehr wäre dann die Tatsache, dass es Poren gibt, in denen das Butanol gar nicht gefrieren kann, ursächlich für den verbliebenen Relaxationspeak, so dass, sobald die Poren klein genug sind, keinerlei Kristallisation stattfindet.

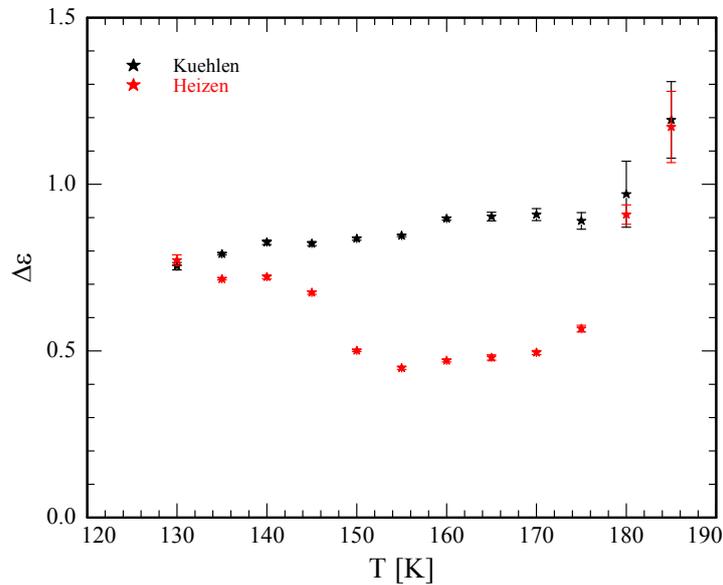


Abbildung 3.47: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Butanol in 2.8nm-pSiO mit einer Rate von  $0.136 \frac{K}{min}$

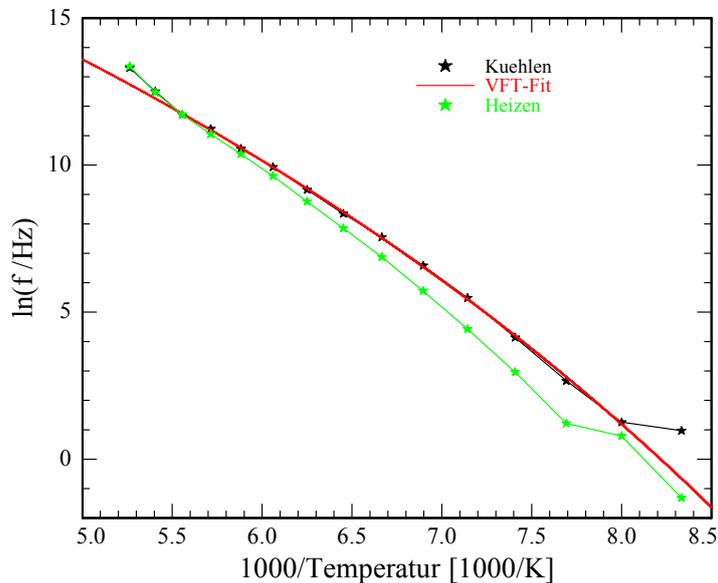


Abbildung 3.48: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Butanol in 2.8nm-pSiO bei einer Heiz-/Kühlrate von  $0.136 \frac{K}{min}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 180K und 125K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 29.80$  und  $f_{0,VFT} = 7.7 \cdot 10^{10} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 55.62 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 108K

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Ein direkter Vergleich der Relaxationspeaks während des Heizens und Kühlens bei verschiedenen Temperaturen findet sich in Abbildung 3.49. Links oben, bei 130K, erkennt man sehr gut, dass beide Peaks praktisch gleich hoch sind, jedoch bei deutlich unterschiedlichen Frequenzen. Im Bild rechts oben, bei 140K, erkennt man immer noch sehr gut die Differenz in der Relaxationsfrequenz, außerdem ist auch die Peakhöhe während des Heizens etwas kleiner als während des Kühlens. Links unten ist die Situation bei 160K, also in dem Bereich in dem maximal viel Butanol kristallin vorliegt, dargestellt. Auch hier kann man sehen, dass der Peak während des Heizens noch zu leicht tieferen Frequenzen verschoben ist, vor allem aber, dass er trotz maximaler Kristallisation noch deutlich als solcher zu erkennen ist. Zuletzt ist rechts unten bei 180K sowohl während des Heizens als auch während des Kühlens der gleiche Relaxationspeak zu beobachten, sowohl Höhe als auch Frequenz stimmen hier beim Heizen und beim Kühlen überein.

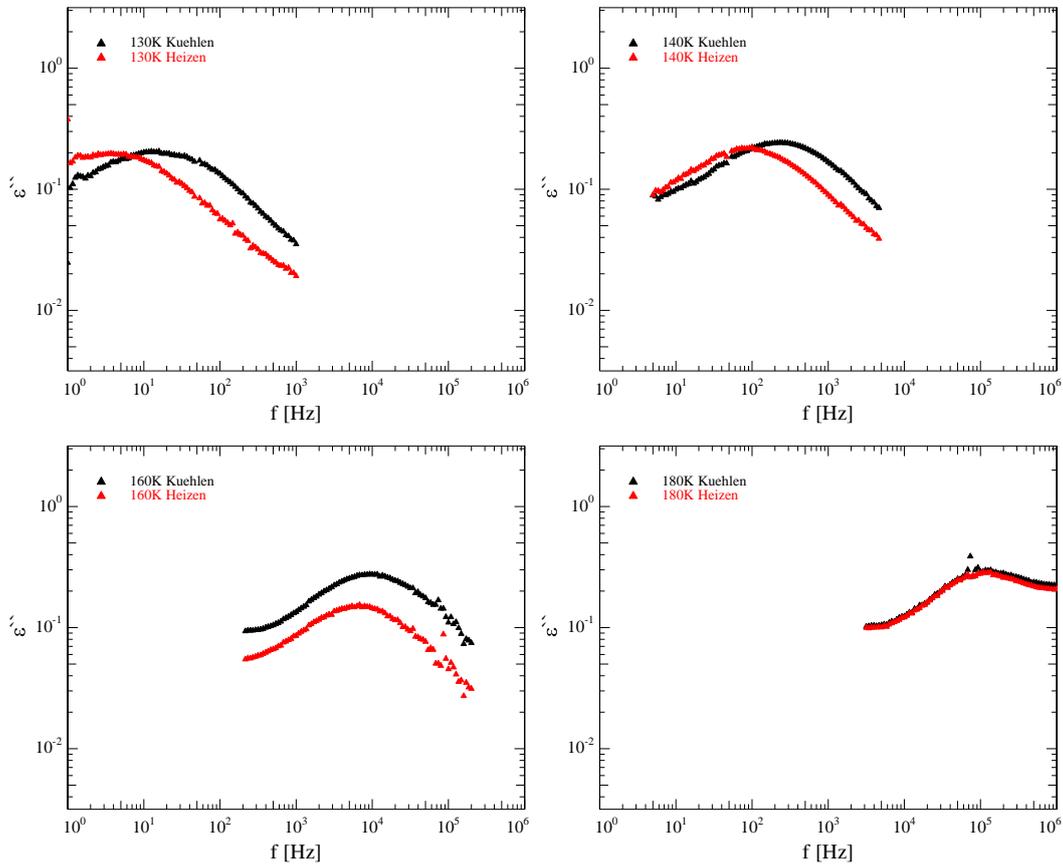


Abbildung 3.49: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens(schwarz)/Heizens(rot) bei 130K(links oben), 140K(rechts oben), 160K(links unten) und 180K(rechts unten) von Butanol in 2.8nm-pSiO bei  $0.136 \frac{K}{min}$

In Abbildung 3.50 sind Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion von Butanol in 2.8nm-pSiO während des Abkühlens von 190K auf 100K mit  $0.039 \frac{K}{min}$  dargestellt. Man erkennt im Vergleich zu Abbildung 3.45 (beim Abkühlen mit  $0.136 \frac{K}{min}$ ), dass der Relaxationspeak im

Bereich zwischen 160K und 120K deutlich einbricht. Durch eine Verringerung der Kühlrate um einen Faktor von 3-4 lässt sich bei dieser Probe demnach erreichen, dass das Butanol bereits während des Kühlens kristallisiert, was bei der Probe mit 5nm Porenradius nicht geschah.

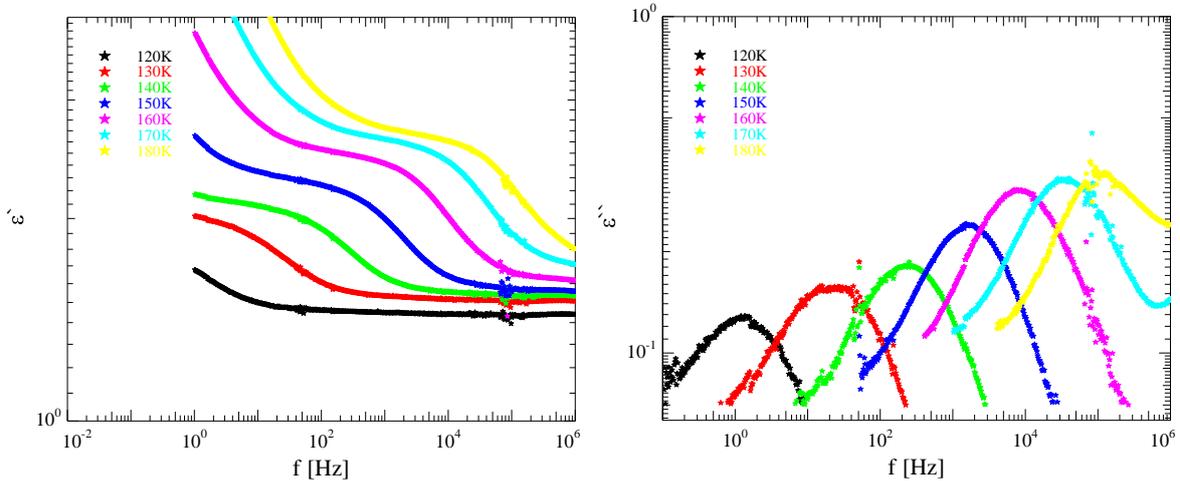


Abbildung 3.50: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Butanol in 2.8nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 190K auf 100K mit  $0.039 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 120K und 180K aufgetragen.

Betrachtet man die dielektrischen Spektren während des Aufheizens (Abb. 3.51), so zeigt sich, besonders gut am Imaginärteil, dass tatsächlich während des Abkühlens das Butanol maximal kristallisiert ist, hier ist kein weiterer Einbruch des Relaxationspeaks zu beobachten. Erst oberhalb von 170K beginnt das Butanol zu schmelzen und der Peak wächst wieder.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke während des Kühlens und Heizens ist in Abbildung 3.52 dargestellt. Hier kann man erkennen, dass ein Großteil des Butanols zwischen 160K und 145K kristallisiert, allerdings setzt sich dieser Vorgang bis 120K weiter fort. Während des Aufheizens lässt sich keine weitere Kristallisation beobachten. Der Schmelzprozess beginnt bei etwa 175K und erst bei 185K ist das Butanol komplett geschmolzen. Das ist insofern verwunderlich, als dass bei der schnelleren Messung bereits bei 180K alles geschmolzen war. Theoretisch sollte man erwarten, dass es eher andersherum ist, dass also das Butanol bei der langsameren Messung bei niedrigeren Temperaturen schmilzt, oder aber, dass es so ist wie bei der großen Probe (siehe Abbildung 3.43) und die Schmelztemperatur unabhängig von der Heizrate ist.

Die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz bei dieser Messung im Arrhenius-Plot (Abb. 3.53) ist dem der schnelleren Messung (siehe Abb. 3.48) sehr ähnlich: liegen die Kühl- und die Heizkurve für hohe Temperaturen noch aufeinander, laufen sie für kleinere Temperaturen immer weiter auseinander. Die aus der Kühlkurve zwischen 180K und 125K bestimmte

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

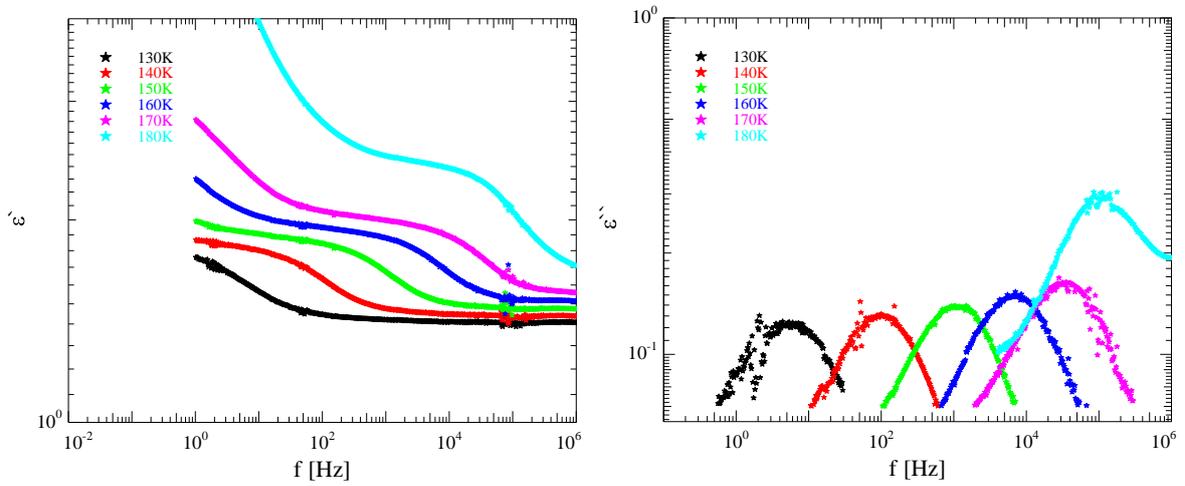


Abbildung 3.51: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Butanol in 2.8nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 100K auf 190K mit  $0.021 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 130K und 180K aufgetragen.

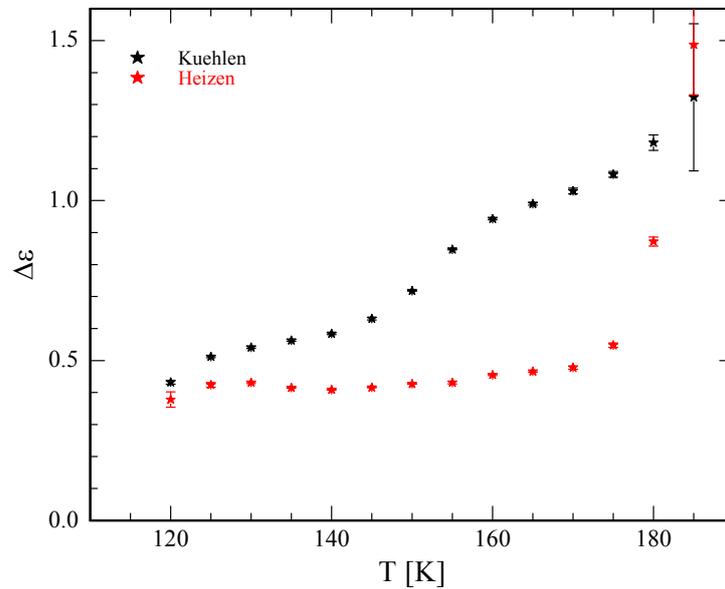


Abbildung 3.52: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Butanol in 2.8nm-pSiO mit einer Rate von  $0.039 \frac{K}{min}$

Glasübergangstemperatur liegt mit etwa 104K ca. 4K unter der entsprechenden Temperatur der schnellen Messung. Betrachtet man die Heizkurve zwischen 130K und 180K, so erhält man eine Glasübergangstemperatur von etwa 112K, was etwa 2K unter der der schnellen Messung liegt. Das bestätigt die Messungen an der großen Probe, bei der die Glasübergangstemperatur mit abnehmender Kühlrate zumindest leicht sinkt. Das Auseinanderdriften der Relaxationsfrequenzen bei niedrigen Temperaturen ließe sich durch die Bildung von Keimen bei noch niedrigeren Temperaturen erklären. Im Gegensatz zu einem vollständig ausgebildeten Kristall (vgl. Abb. 3.54, links), in dem jedes Alkoholmolekül seinen festen Platz hat und in dem das effektive Dipolmoment aufgrund einer sich ausbildenden Doppellagenstruktur (die polaren OH-Enden lagern sich aneinander an, sowie die nicht polaren  $CH_3$ -Gruppen [14]) verschwindet, und der sich daher nicht mehr im externen Feld ausrichten kann, kann es in einem Keim immer noch zu einer Relaxation kommen. Wenn sich der Keim bildet (Abbildung 3.54, rechts), kommt es zu einer nicht perfekten Doppellagenstruktur, weshalb auch ein solcher Keim ein permanentes Dipolmoment besitzt, und aufgrund der Tatsache, dass sich dieser Keim in einer weiterhin flüssigen Umgebung befindet, können sich zumindest diejenigen OH-Gruppen, die am Rand des Keims sitzen, im angelegten Feld ausrichten und tragen so zu einer Relaxation bei. Da diese aber nicht mehr ganz ungebunden sind, ist deren Relaxationsfrequenz dementsprechend geringer. Mit dieser Argumentation könnte die erniedrigte Relaxationsfrequenz auch darauf zurückzuführen sein, dass die Flüssigkeitsmoleküle in unmittelbarer Nähe zu den Keimen schwach an diese gebunden sind. In jedem Fall ist der kritische Radius, der eine Untergrenze für einen stabilen Kern darstellt, laut Gleichung 2.63 abhängig von der Temperatur bzw. der Unterkühlung, je wärmer es ist, desto größer ist er. Geht man davon aus, dass sich bei sehr niedrigen Temperaturen verschieden große Keime bilden, die jedoch, zumindest in den kleinen Poren, nicht wachsen können, so werden während des Erwärmens immer mehr dieser Keime unter den kritischen Radius fallen und sich daraufhin auflösen. Nähert man sich der Schmelztemperatur, so wird dieser kritische Radius ( $R_{crit} \propto \frac{1}{\Delta T}$ ) immer größer, bis sich schließlich alle verbliebenen Keime aufgelöst haben und die Relaxationsfrequenz wieder ihren ursprünglichen Wert angenommen hat.

In Abbildung 3.55 werden die Relaxationspeaks während des Heizens und Kühlens für ausgewählte Temperaturen verglichen. In diesem Fall unterscheidet sich bereits bei 125K (links oben) die Peakhöhe leicht, das heißt, dass während des Abkühlens von 125K auf 100K und dem anschließenden Heizen auf 125K noch ein kleiner Teil des Butanols kristallisiert. Auch kann man sehr gut erkennen, dass die Relaxationsfrequenz während des Heizens deutlich unterhalb der während des Abkühlens liegt. Bei 140K (rechts oben) ist der Unterschied in der Peakhöhe noch signifikanter als bei 125K, was daran liegt, dass während des Abkühlens von 140K auf 125K weiteres Material kristallisiert ist. Auch kann man hier sehr gut den Unterschied in den Relaxationsfrequenzen erkennen. Bei 170K (links unten) sind diese beinahe identisch, während die Differenz der Relaxationsstärken bei dieser Temperatur maximal ist: Während

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

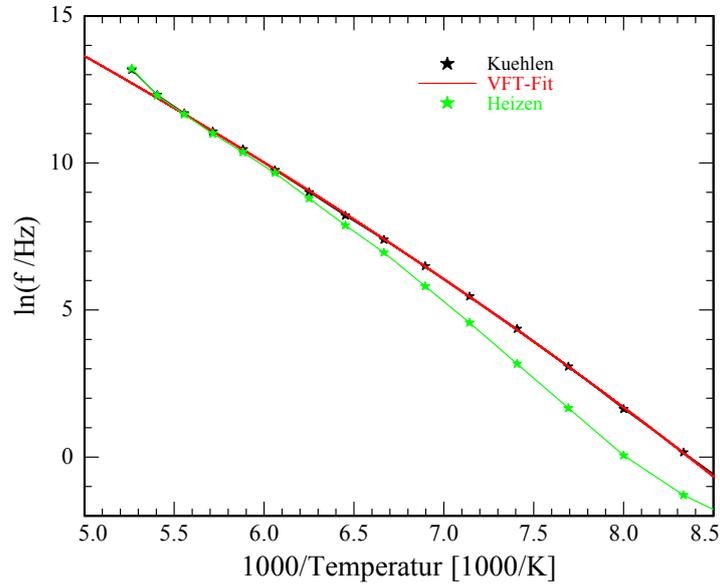


Abbildung 3.53: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Butanol in 2.8nm-pSiO bei einer Heiz-/Kühlrate von  $0.039 \frac{K}{min}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 180K und 125K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 65.92$  und  $f_{0,VFT} = 1.3 \cdot 10^{12} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 35.56 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 104K

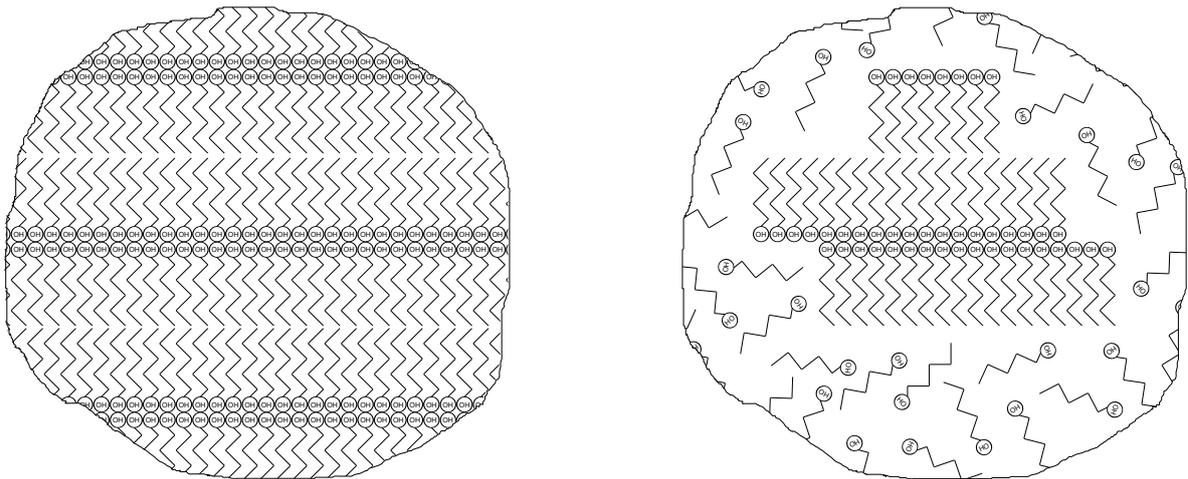


Abbildung 3.54: Schematische Darstellung eines vollständig ausgebildeten Kristalls (links) sowie eines Keims in weiterhin flüssiger Umgebung (rechts)

des Abkühlens ist praktisch noch kein Butanol kristallisiert, während beim Aufheizen bei dieser Temperatur der Schmelzvorgang noch nicht begonnen hat. Bei 185K schließlich liegen die beiden Peaks wieder aufeinander, das heißt, dass das gesamte Butanol geschmolzen ist.

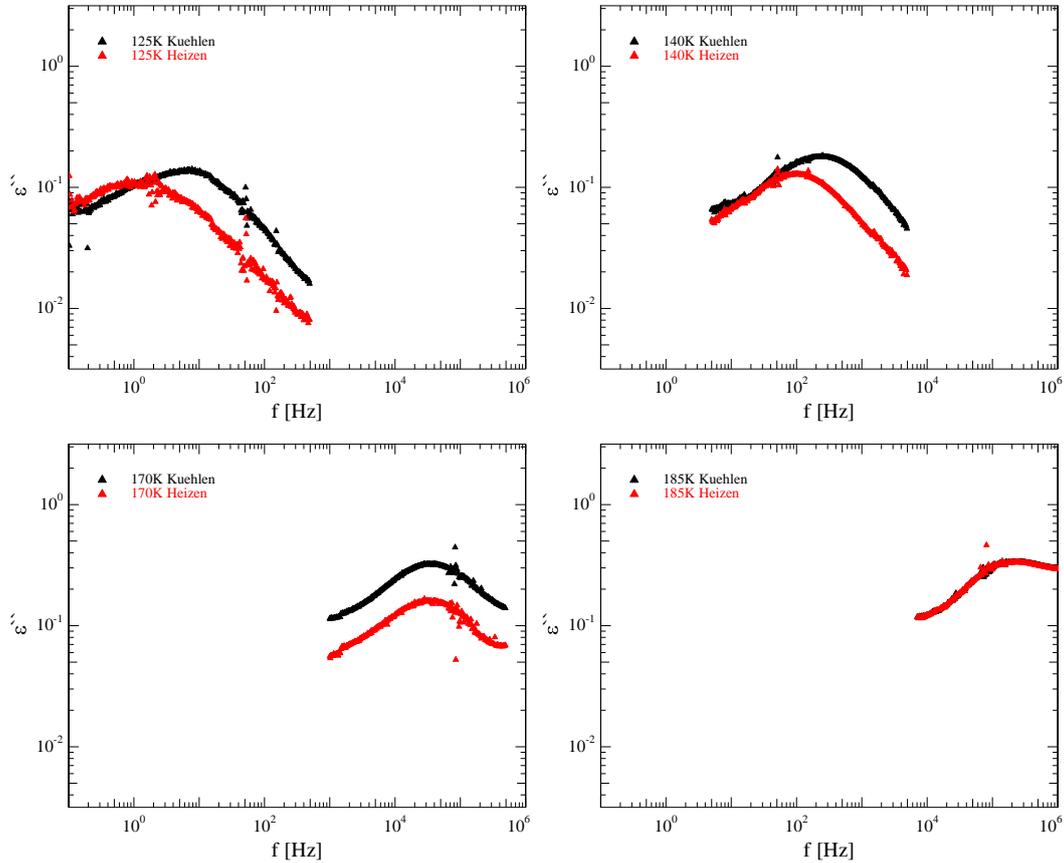


Abbildung 3.55: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens(schwarz)/Heizens(rot) bei 125K(links oben), 140K(rechts oben), 170K(links unten) und 185K(rechts unten) von Butanol in 2.8nm-pSiO bei  $0.039 \frac{K}{min}$

Vergleicht man in Abbildung 3.56 die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke für die unterschiedlichen Kühl-/Heizraten, so fällt auf, dass das Butanol bei der schnellen Messung einen Glasübergang vollzieht, während es bei der langsamen Messung schon beim Abkühlen maximal kristallisiert. Dies ist prinzipiell nicht ungewöhnlich, da sich die Temperaturbereiche, in denen Keimbildung bzw. Kristallwachstum vorkommen, in der Regel überschneiden (vgl. Abb. 2.28). Wenn man diesen Bereich langsam genug durchquert oder dort lange genug wartet, kommt es bereits beim Abkühlen zur Kristallisation. Andererseits kann man aber erkennen, dass die Relaxationsstärke der langsamen Messung bei hohen Temperaturen (in der flüssigen Phase) sowohl vor dem Abkühlen als auch nach dem Heizen deutlich größer ist als die der schnellen Messung. Die naheliegendste Erklärung eines Lecks scheidet aus, da die schnelle Messung vor der langsamen durchgeführt wurde, ein Leck hätte einen entgegengesetzten Effekt.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

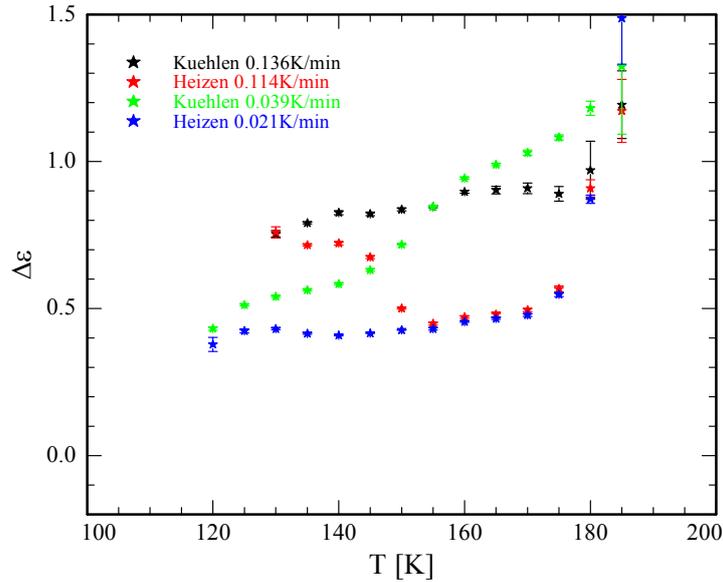


Abbildung 3.56: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens und während des Heizens von Butanol in 2.8nm-pSiO mit einer Rate von  $0.136 \frac{K}{min}$  und  $0.039 \frac{K}{min}$

Vielmehr scheint es so zu sein, dass sich während des Befüllens oder während des Abkühlens von Raumtemperatur (wobei dieses mit einer relativ geringen Rate von  $0.1 \frac{K}{min}$  geschieht, weshalb sich kein nennenswerter Temperaturgradient in der Probenzelle ausbilden sollte) irgendwo in der Probenzelle oder den Zuleitungen Butanol angesammelt hat, welches jedoch erst nach der ersten Messung (mit  $0.136 \frac{K}{min}$ ) den Weg in die Probe bzw. zwischen die Kondensatorplatten gefunden hat. Die Annahme, dass dieses zusätzliche Material als Bulk vorliegt, scheint zunächst unwahrscheinlich, denn wie man in Abbildung 3.9 erkennen kann, ist Bulk-Butanol selbst bei höheren Kühlraten ( $0.099 \frac{K}{min}$ ) bereits bei 169K komplett kristallisiert. Betrachtet man Abbildung 3.57 (links unten), so kann man gut erkennen, dass bei 165K bei der langsameren Messung immer noch deutlich mehr flüssiges bzw. amorphes Material vorliegt als bei der schnellen Messung. Falls dieses zusätzliche Material als Bulk vorgelegen hätte, hätte es spätestens hier gefroren sein sollen. An dieser Stelle lohnt es sich, nochmals einen Blick auf die Füllprozesse zu werfen. Für die Bulk-Messungen wurde das Butanol flüssig in die offene Probenzelle eingefüllt, wobei es hierbei durchaus zu Verunreinigungen, nicht zuletzt durch Luftfeuchtigkeit, kommen kann, während für die Confinement-Messungen zum einen die Probenzelle mit der Probe vor dem Befüllen ausgeheizt, zum anderen auch das Butanol selbst vor dem Einfüllen gereinigt wurde. Da Butanol generell als guter Glasbildner bekannt ist, scheint es plausibel, dass gerade hier Verunreinigungen einen großen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten haben können, dass also der unreinere Bulk-Alkohol der Bulk-Messung schneller gefriert als gegebenenfalls der Bulk-Alkohol der Confinement-Messung.

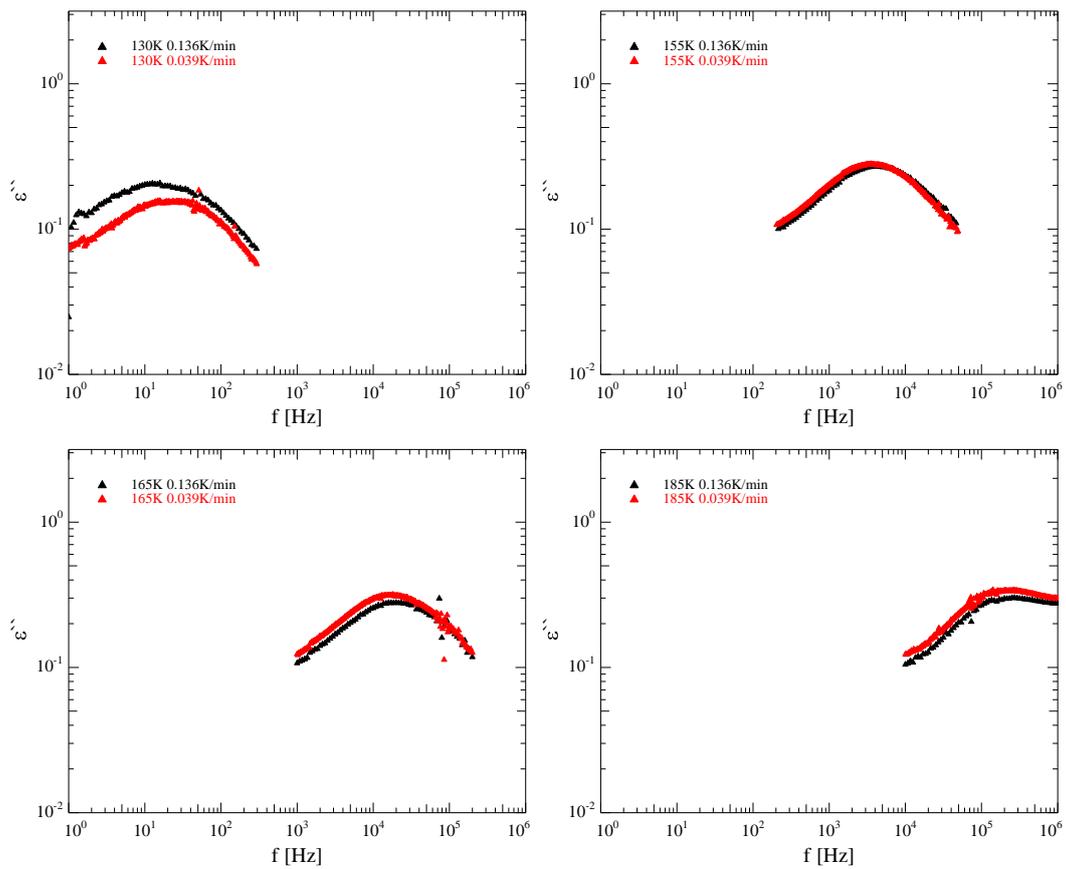


Abbildung 3.57: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens bei 130K(links oben), 155K(rechts oben), 165K(links unten) und 185K(rechts unten) von Butanol in 2.8nm-pSiO bei  $0.136 \frac{K}{min}$  (schwarz) bzw.  $0.039 \frac{K}{min}$  (rot)

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

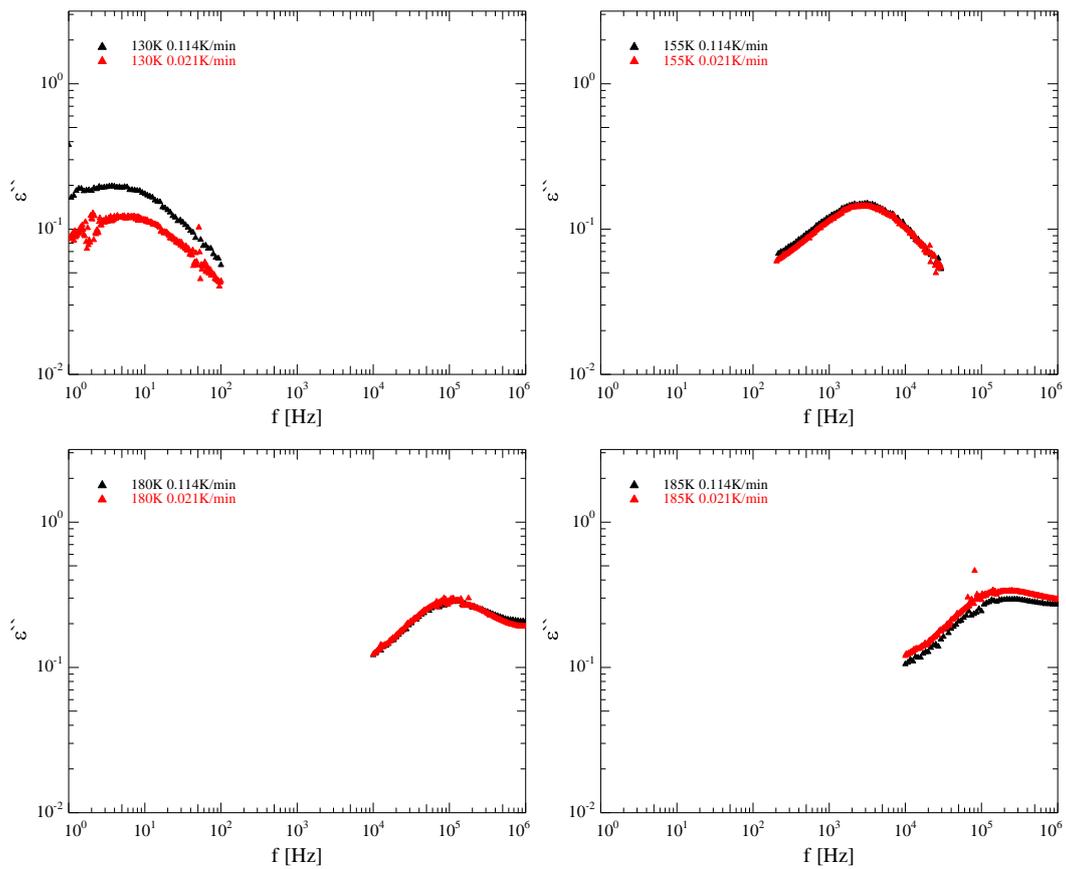


Abbildung 3.58: Vergleich des Relaxationspeaks während des Heizens bei 130K(links oben), 155K(rechts oben), 180K(links unten) und 185K(rechts unten) von Butanol in 2.8nm-pSiO bei  $0.114 \frac{K}{min}$  (schwarz) bzw.  $0.021 \frac{K}{min}$  (rot)

Die andere Möglichkeit wäre, dass das zusätzliche Butanol in den Poren kondensiert, wofür es prinzipiell unterschiedliche Mechanismen gibt, die in Abbildung 3.59 schematisch dargestellt sind. Zum einen ist es so, dass selbst für den Fall gleich großer Poren, diese sich nicht gleichmäßig befüllen (Abb. 3.59, links). Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, bilden sich zunächst in allen Poren Wandlagen aus. Diese werden mit zunehmendem Druck dicker und instabiler, bis sich schließlich Kapillarbrücken ausbilden. Sobald sich eine solche Brücke ausgebildet hat, füllt sich diese Pore praktisch instantan bei konstantem Druck. So könnte also auch bei exakt gleich großen Poren der Fall eintreten, dass einige Poren gefüllt sind, während andere bis auf die Wandlagen leer sind. Sobald dann jedoch das Butanol, welches sich zuvor in der Probenzelle oder den Zuleitungen gesammelt hatte, den Weg zur Probe findet, füllen sich auch die restlichen Poren. In den Abbildungen 3.56 bzw. 3.58 (rechts oben und links unten) kann man allerdings sehr gut erkennen, dass zum einen die minimale Relaxationsstärke für beide Messungen praktisch identisch ist, und dass zum anderen auch der Schmelzprozess zwischen 155K und 180K völlig gleich abläuft. Erst jenseits der 180K schmilzt das zusätzliche Material der langsamen Messung. Ersteres würde bedeuten, dass tatsächlich nur die Wandlagen für den amorphe Rest verantwortlich sind. In dem Bild völlig gleich großer Poren wäre das durchaus plausibel. Letzteres allerdings widerspricht der Annahme gleich großer Poren, die unterschiedlich befüllen, da in diesem Fall auch bei der langsamen Messung bis 180K das gesamte Material geschmolzen sein müsste, da sich die gefüllten Poren nicht unterscheiden. Außerdem macht die Tatsache, dass man bei Isothermen stets eine Porengrößenverteilung beobachtet, diese Annahme äußerst unwahrscheinlich. Plausibler erscheint an dieser Stelle eine ungleichmäßige Füllung bedingt durch eine Porengrößenverteilung (Abb. 3.59, Mitte). In diesem Fall ist es einfach so, dass die kleineren Poren, aufgrund des im Vergleich zu den größeren Poren noch weiter reduzierten Dampfdruckes, vor den größeren befüllen, mit der Folge, dass bei nicht ganz vollständiger Befüllung die größten Poren bis auf die Wandlagen leer bleiben. Dies deckt sich auch wesentlich besser mit obigen Beobachtungen. Der identische amorphe Rest könnte in diesem Fall sowohl den Wandlagen als auch den kleinsten Poren zugeschrieben werden, da diese jeweils bei beiden Messungen vorhanden sind. Auch das Schmelzverhalten ließe sich hiermit erklären, da das Material in den größeren Poren auch erst bei höheren Temperaturen schmilzt.

Ganz ähnlich verhält es sich, wenn man die dritte Variante betrachtet (Abb. 3.59, rechts). Neben der Porenradialverteilung wäre in diesem Fall die bis jetzt noch nicht angesprochene Tatsache, dass es sich bei den beobachteten Poren nicht um perfekte Zylinder handelt, sondern dass diese aufgrund des Ätzprozesses an ihren Enden trichterförmig erweitert sind, mitverantwortlich für das Gefrier-/Schmelzverhalten. Diese verhalten sich prinzipiell wie größere Poren, befüllen also erst bei höheren Drücken und haben eine höhere Schmelztemperatur als die Pore selbst, je näher man an das Porenende gelangt, desto Bulk-ähnlicher wird das Verhalten dieses 'Porenenendenkondensats'. Da diese Trichter jedoch nur einen geringen Teil des Porenvolumens ausmachen (die Porenradialen und -abstände liegen in der Größenordnung von

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

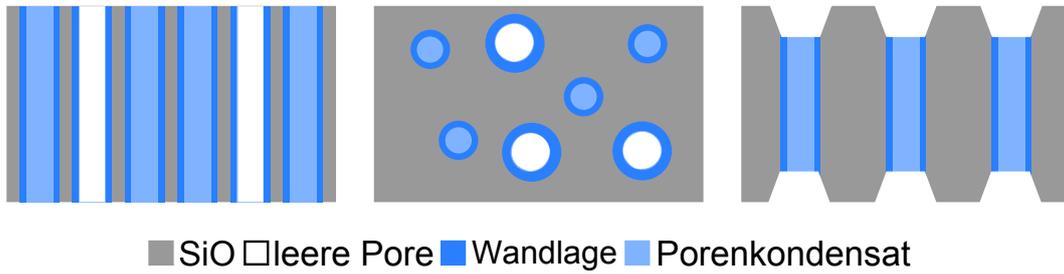


Abbildung 3.59: Schematische Darstellung einer nicht vollständig gefüllten Probe; links: gleich große Poren, die teilweise ungefüllt sind (Längsschnitt); Mitte: ungleiche Befüllung aufgrund unterschiedlicher Porenradien (Draufsicht); rechts: ungefüllte, trichterförmige Porenausgänge (Längsschnitt)

einigen Nanometern, während die Probendicke wenige hundert Mikrometer beträgt), benötigt man zur Erklärung der beobachteten Differenz im  $\Delta\epsilon$  zusätzlich noch eine porenradienbedingte ungleichmäßige Befüllung der Poren, allerdings lassen sich so die Unterschiede zwischen den beiden Proben (5nm bzw. 2.8nm) zumindest teilweise erklären. Vergleicht man die Ergebnisse der Messungen an der großen Probe mit denen an der kleinen, so tauchen einige Ungereimtheiten auf.

Zum einen soll in dieser Arbeit unter anderem untersucht werden, welchen Einfluss geometrische Beschränkungen auf das Kristallisationsvermögen der betrachteten Alkohole haben. So kann man bei der großen Probe sehen, dass sowohl bei einer Kühlrate von  $0.162 \frac{K}{min}$  als auch bei  $0.034 \frac{K}{min}$  die Kristallisation während des Abkühlens vollständig unterdrückt ist. Betrachtet man die kleine Probe, so bestätigt sich diese Beobachtung für eine Kühlrate von  $0.136 \frac{K}{min}$ , allerdings kristallisiert bei einer Kühlrate von  $0.039 \frac{K}{min}$  das Butanol bereits während des Abkühlens beinahe komplett. An dieser Stelle ist prinzipiell nicht zu verstehen, warum die Kristallisation in 5nm großen Poren vollständig unterdrückt ist, während sie in 2.8nm großen Poren bei vergleichbaren Kühlraten wieder statt findet. Eine mögliche Erklärung ist an dieser Stelle, dass bei dieser Probe im Vergleich zur großen Probe die trichterförmigen Porenausgänge weiter mit Butanol gefüllt sind. Je näher das Butanol an die Probenoberfläche gelangt, desto größer werden die Krümmungsradien der Flüssigkeit und sie verhält sich zunehmend Bulk-ähnlich (siehe Abbildung 3.60). Da Bulk-Butanol bereits während des Abkühlens gefriert, können die gefrorenen Porenden als Kristallisationskeim fungieren, so dass bereits während beim Abkühlen der Temperaturbereich durchlaufen wird, der optimal für Kristallwachstum ist, Kristalle wachsen können. Eine andere Möglichkeit wären Verschmutzungen, die zu heterogener Nukleation führen. Durch die im Vergleich zur homogenen Nukleation erniedrigte Aktivierungsenergie benötigt es eine geringere Unterkühlung zur Keimbildung, das bedeutet, dass in Abbildung 2.28 der Nukleationspeak zu höheren Temperaturen schiebt, so dass der Bereich, in dem sowohl Nukleation als auch Kristallwachstum auftritt, größer wird. Allerdings sorgen Verunreinigungen auch dafür, dass der Gefrier- bzw. Schmelzpunkt erniedrigt werden

[3] [29], was wiederum der Beobachtung der, im Vergleich zur großen Probe, erhöhten Schmelztemperatur widerspricht (vgl. Abb. 3.43 bzw. 3.56) und die Erklärung mit (teil-)gefüllten oder sogar überfüllten Porenden (Bulk-Material im unvermeidlichen Luftspalt zwischen Probe und Kondensatorplatte) unterstützt.

Problematischer ist aber, dass das Butanol in den großen Poren etwa zwischen 160K und 170K schmilzt, während das in den kleinen Poren erst oberhalb von 170K der Fall ist. Nun sollte allerdings laut der Gibbs-Thomson-Gleichung [21]

$$\Delta T_m = \frac{2T_m \Omega \sigma_{sl}}{r \Delta H_f} \quad (3.1)$$

in zylindrischen Poren die Schmelzpunktniedrigung  $\Delta T_m$  proportional zum inversen Porenradius sein, was im Gegensatz zu den oben erhaltenen Ergebnissen steht. Da die großen Poren beinahe doppelt so groß sind wie die kleinen, sollte man bei letzteren eine etwa doppelt so große Schmelzpunktniedrigung finden. Obige Messungen ergeben jedoch ziemlich genau das umgekehrte Bild. Die einzige plausible Erklärung die noch übrig bleibt, sind in diesem Fall Verunreinigungen. So müsste einerseits deren Anteil in der großen Probe deutlich größer sein, um eine weitere Schmelzpunktniedrigung zu bewirken. Andererseits ist es aber offensichtlich so, dass diese Verunreinigungen im Confinement nicht zu einer Kristallisation während des Abkühlens führen. Dies ist zumindest konsistent mit den Ergebnissen von Carsten Biehl [15] (vgl. Abb. 3.29), der in seiner Arbeit Butanol über die flüssige Phase (also anfällig für Verunreinigungen) in 6nm-pSiO-Proben (also größer als beide hier benutzten) gefüllt hat und dabei eine Schmelztemperatur zwischen 155K und 165K (also tendenziell kleiner als in beiden hier betrachteten Proben) erhalten hat, auch bei ihm fand keinerlei Kristallisation während des Abkühlens statt.

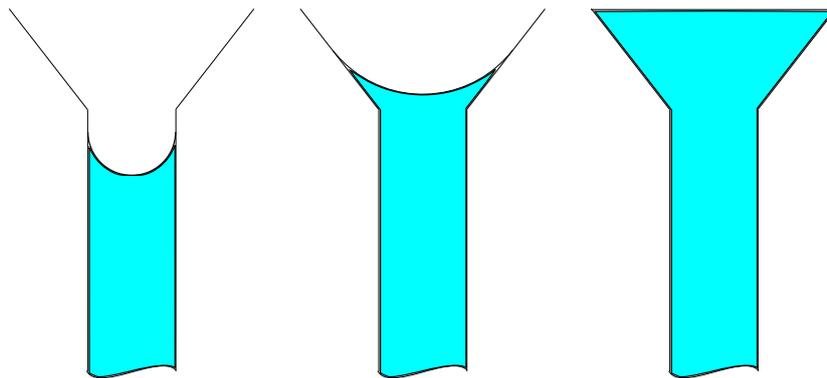


Abbildung 3.60: Schematische Darstellung der trichterförmigen Porenausgänge bei verschiedenen Füllständen; links: flüssig-gasförmig Grenzfläche innerhalb der eigentlichen, zylinderförmigen Pore,  $r_{Oberflaeche} \approx r_{Pore}$ ; Mitte: flüssig-gasförmig Grenzfläche innerhalb des trichterförmigen Porenausgangs,  $r_{Oberflaeche} \gg r_{Pore}$ ; rechts: flüssig-gasförmig Grenzfläche am äußeren Ende des Trichters,  $r_{Oberflaeche} \approx \infty$ ; in allen Fällen ist der Füllgrad  $\approx 1$ , da immer noch das meiste Material in den Poren selbst steckt

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Zur Beantwortung der Frage, woher in den jeweiligen Messungen der amorphe Rest, der nie kristallisiert, stammt, stellt sich zuerst die Frage, wie viel Material überhaupt nach maximaler Kristallisation noch im amorphen Zustand verbleibt. Dazu betrachtet man das Verhältnis der Relaxationsstärken während des Abkühlens (wenn noch nichts kristallisiert ist) zur Relaxationsstärke während des Heizens (bei maximaler Kristallisation). Da die Poren in pSiO parallel zum elektrischen Feld liegen, die einzelnen Poren demnach als einzelne, parallel geschaltete Kondensatoren betrachtet werden können, ergibt sich aus dem Verhältnis der Relaxationsstärken vor und nach der Kristallisation direkt das Verhältnis aus verbleibendem amorphen Butanol zum gesamten Material. Zu diesem Zweck bestimmt man die ursprüngliche Relaxationsstärke der kleinen Probe aus den gemittelten Werten der schnellen Messung (da die Probe bei der langsamen Messung evtl. wie oben beschrieben leicht überfüllt ist) zwischen 165K und 150K während des Abkühlens zu  $\Delta\epsilon_{vorher} = 0.871$  (vgl. Abb. 3.56). Zur Bestimmung des amorphen Rests betrachtet man den Heizvorgang zwischen 155K und 165K, wo die Relaxationsstärke ein Plateau hat, und erhält  $\Delta\epsilon_{nachher} = 0.467$ . Für das Verhältnis dieser beiden Relaxationsstärken und damit für den Anteil des amorphen Rests ergibt sich demnach  $\frac{\Delta\epsilon_{nachher}}{\Delta\epsilon_{vorher}} = \frac{N_{Rest}}{N_{Gesamt}} = 0.535$ . Bei der großen Probe wird ähnlich verfahren. Wenn man hier bei der ersten (der schnellen) Messung die Werte zwischen 160K und 140K während des Kühlens betrachtet, so ergibt sich  $\Delta\epsilon_{vorher} = 0.987$  (vgl. Abb. 3.43). Da beim schnellen Aufheizen kein Plateau entsteht, wird hier die langsame Messung zwischen 142K und 152K betrachtet und man erhält  $\Delta\epsilon_{nachher} = 0.233$ , also ergibt sich für den amorphen Rest  $\frac{\Delta\epsilon_{nachher}}{\Delta\epsilon_{vorher}} = \frac{N_{Rest}}{N_{Gesamt}} = 0.235$ .

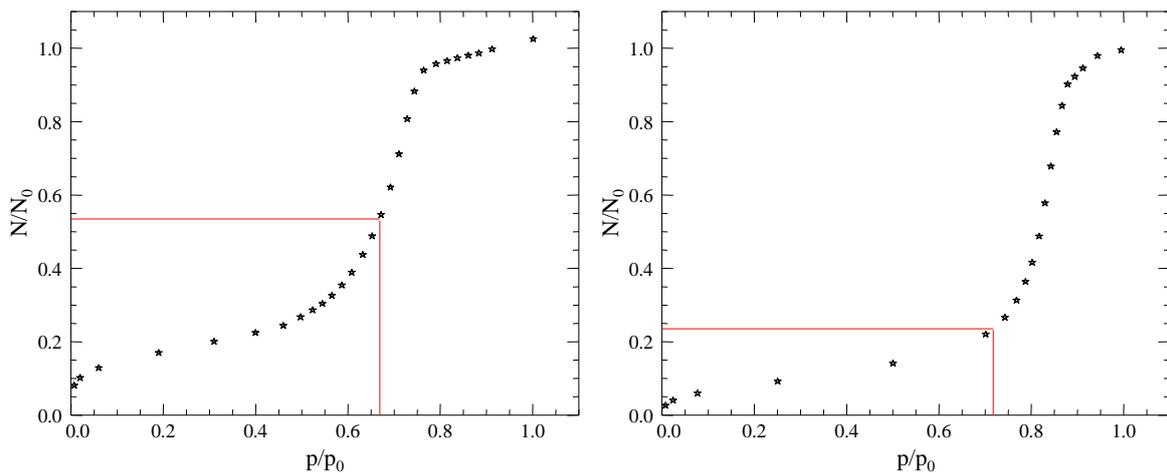


Abbildung 3.61: Desorptionsäste der Stickstoff-Isothermen der mit Butanol benutzten Proben (links 2.8nm, rechts 5nm). Des Weiteren ist der bei Messungen mit Butanol verbleibende amorphe Teil (links: 0.535, rechts: 0.235) sowie der entsprechende reduzierte Dampfdruck (links: 0.665, rechts: 0.718) eingezeichnet.

In Abbildung 3.61 sind die Desorptionsäste der Stickstoff-Isothermen der beiden Proben zu sehen (links klein, rechts groß). Des Weiteren sind hier die relativen Stoffmengen eingezeichnet, die dem amorphen Butanol-Rest entsprechen, sowie die dazugehörigen reduzierten Dampfdrücke. Mit Hilfe von Gleichung (2.59) lässt sich anschließend aus dem Dampfdruck der dazugehörige Porenradius bestimmen. So erhält man bei der kleinen Probe, für einen amorphen Rest von 53.5%, einen reduzierten Dampfdruck von 0.665, was einem Porenradius von 2.35nm entspricht. Bei der großen Probe erhält man für einen Rest von 23.5% einen reduzierten Dampfdruck von 0.718, entsprechend einem Porenradius von 2.88nm. Betrachtet man allerdings zum Beispiel Abbildung 3.43, so sieht man, dass die Messungen auf dem Plateau während des Heizens mit einem relativ großen Fehler behaftet sind. Nimmt man an dieser Stelle das untere Ende des Fehlerbalkens als Ausgangspunkt, so erhält man  $\Delta\epsilon_{nachher} = 0.194$ , für den amorphen Rest gilt dementsprechend  $\frac{\Delta\epsilon_{nachher}}{\Delta\epsilon_{vorher}} = \frac{N_{Rest}}{N_{Gesamt}} = 0.196$ . Ausgehend von diesem kleineren amorphen Rest erhält man einen reduzierten Dampfdruck von 0.668, was einem Porenradius von 2.37nm entspricht, was sehr gut mit den Ergebnissen der kleinen Probe übereinstimmt. Demnach kann Butanol in pSiO-Poren, die kleiner sind als etwa 2.4nm, sowie in den Wandlagen gar nicht kristallisieren. An dieser Stelle sollte nochmals darauf hingewiesen werden, dass in Abbildung 3.61 Stickstoff-Isothermen dargestellt sind. Butanol könnte, gerade was die Wandlagen angeht (Butanol ist deutlich größer und polarer), ein anderes Verhalten als Stickstoff an den Tag legen, allerdings stehen keine Butanol-Isothermen zur Verfügung. Außerdem konnte hier wegen einer fehlenden Leermessung keine Luftspaltkorrektur durchgeführt werden, die das Verhältnis  $\frac{\Delta\epsilon_{nachher}}{\Delta\epsilon_{vorher}}$  zu etwas kleineren Werten verschieben würde. Aufgrund der guten Übereinstimmung der beiden Proben scheint es aber zumindest ein guter Näherungswert bzw. obere Grenze zu sein. Dies deutet auch darauf hin, dass die kleine Probe während der schnellen Messung voll und während der langsamen Messung überfüllt war (vgl. Abb. 3.56), da Butanol sonst auch in deutlich kleineren Poren kristallisieren würde.

### 3.2.2.2 Neutronenstreuung

Für die Neutronenstreuexperimente wurden sowohl die Probe mit 2.8nm als auch die mit 4.7nm Porenradius, wie oben bereits beschrieben, aus Zeitgründen über die flüssige Phase befüllt. Hierbei verblieben die einzelnen 2.8nm-Proben auf dem Siliziumwafer, während es sich bei der 4.7nm-Probe um abgelöste Schichten handelte. Daher sind die Absolutwerte der Streu-Intensitäten bei letzterer deutlich größer, da in dieser wesentlich mehr Butanol aufgenommen werden konnte.

#### pSi klein

Nachdem zunächst die 2.8nm-Probe eingebaut wurde, wurde erst langsam ( $0.3 \frac{K}{min}$ ) von Raumtemperatur auf 270K abgekühlt, um den Dampfdruck abzusenken, so dass beim anschlie-

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

ßenden schnellen ( $\approx 2 \frac{K}{min}$ ) Abkühlen auf 90K ein eventuell auftretender Temperaturgradient nicht das Butanol aus den Poren zieht. Daraufhin wurde die Probe mit  $0.2 \frac{K}{min}$  wieder auf 200K geheizt.

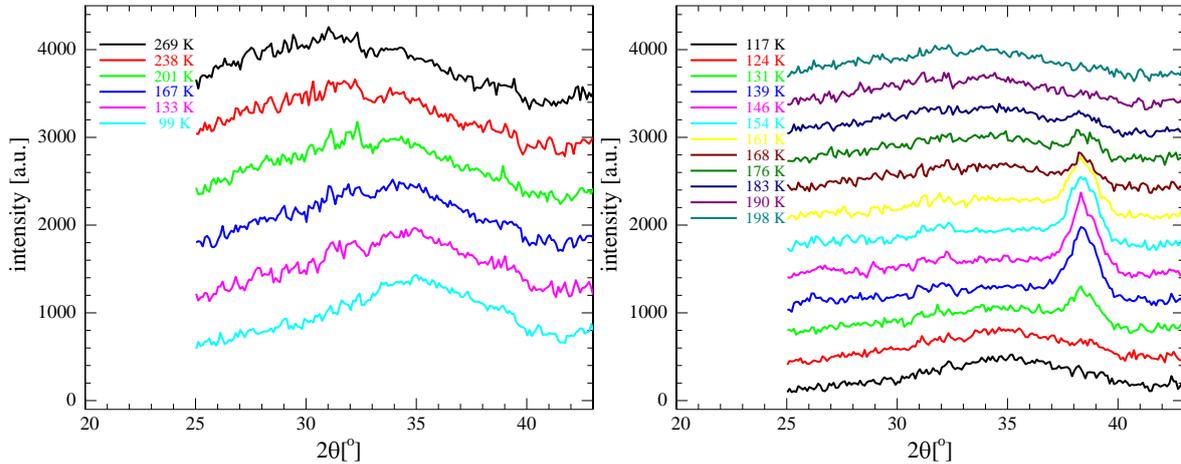


Abbildung 3.62: Diffraktogramme von Butanol in 2.8nm pSi-Poren. Links während des Abkühlens (von oben nach unten) mit  $\approx 2 \frac{K}{min}$ , rechts während des Heizens (von unten nach oben) mit  $0.2 \frac{K}{min}$ . Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messungen vertikal gegeneinander verschoben und es wurde während des Heizens nur jedes vierte Diffraktogramm aufgetragen.

In Abbildung 3.62 sind Diffraktogramme während des schnellen Abkühlens (links) und des langsamen Aufheizens (rechts) dargestellt. Die Messzeit pro Diffraktogramm betrug hier beim Kühlen ca. 15 Minuten, beim Heizen etwa 7.5 Minuten. Hier erkennt man sehr gut, dass, wie erwartet, während des Abkühlens bis weit unter die Bulk-Gefriertemperatur keinerlei Kristallisation stattfindet. Man beobachtet lediglich, dass der breite Flüssigkeitspeak immer weiter zu größeren Winkeln schiebt, je kälter die Probe wird. Dies ist bedingt durch die thermische Kontraktion des Butanol, je kleiner der mittlere Abstand der Butanol-Moleküle zueinander ist, umso größer ist der Winkel, unter dem gestreut wird. Während des Heizens kristallisiert das Butanol dann zumindest teilweise, wobei bei diesen Messungen lediglich der 002-Peak deutlich zu erkennen ist. Er taucht bei etwa 130K auf und erreicht kurz darauf sein Maximum. Oberhalb etwa 155K wird er dann wieder schwächer, allerdings sind auch bei 183K noch letzte Reste eines Peaks zu erkennen.

In Abbildung 3.63 ist die integrierte Intensität des 002-Peaks während des Heizens in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Dazu wurde von den ursprünglichen Messwerten zunächst der normierte Untergrund der leeren Probe abgezogen. Daraufhin wurde eine Anpassung mit vier gaussförmigen Bragg-Peaks des kristallinen Butanols sowie des amorphen Rests durchgeführt (siehe Abbildung 3.64 am Beispiel eines Diffraktogramms bei etwa 144K). Wie man sieht, ist es durchaus möglich, alle vier Peaks anzupassen, allerdings sind aufgrund der

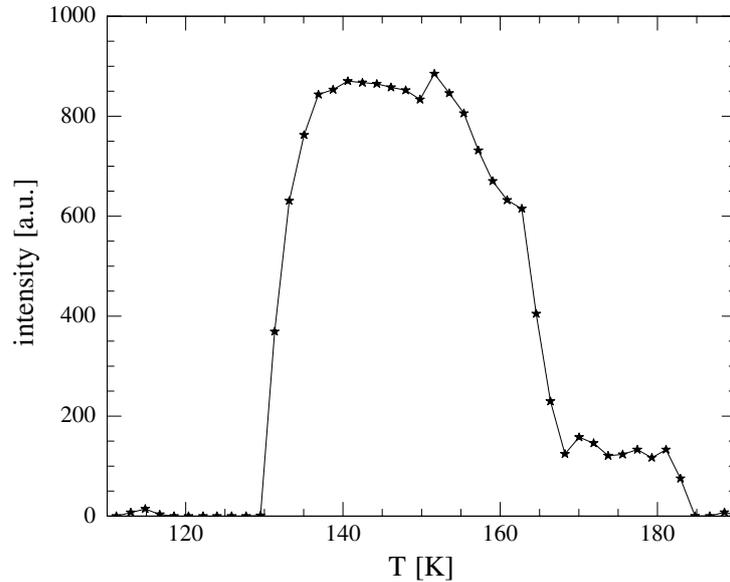


Abbildung 3.63: Integrierte Intensität des 002-Peaks von Butanol in 2.8nm großen Poren in Abhängigkeit der Temperatur während des Heizens mit  $0.2 \frac{K}{min}$

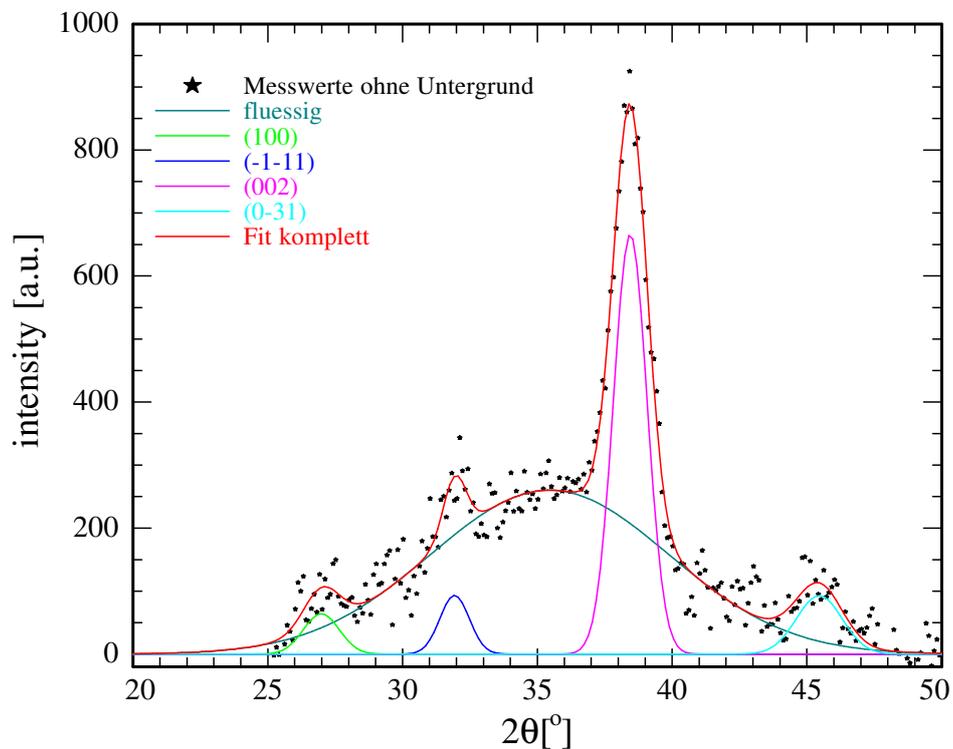


Abbildung 3.64: Beispielhaftes Diffraktogramm von Butanol in 2.8nm-Poren während des Heizens bei etwa 144K mit Gauss-Fits sowohl der kristallinen Peaks als auch des breiten Flüssigkeitspeaks.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

verrauschten Messwerte der (100)-, der (-1-11)- sowie der (0-31)-Peak schlecht zur Charakterisierung der Kristallisation geeignet. Aus den integrierten Intensitäten der (002)-Gauss-Peaks wurde dann Abbildung 3.63 erstellt. Hier kann man sehr gut erkennen, wie die Peak-Intensität, also der kristalline Anteil, zwischen 130K und 137K von Null auf sein Maximum steigt. Oberhalb von 137K ändert sich die Intensität zunächst so gut wie gar nicht mehr, bis sie dann über einem relativ breiten Temperaturintervall zwischen 153K und 168K wieder einbricht, das Porenkondensat also wieder schmilzt. Bemerkenswert ist an dieser Stelle allerdings, dass die Intensität nicht komplett zurückgeht, sondern dass sich stattdessen zwischen 168K und 181K ein zweites, wenn auch wesentlich niedrigeres, Plateau ausbildet, das erst zwischen 181K und 185K verschwindet. Dies entspricht ziemlich genau dem Bereich, in dem Bulk-Butanol schmilzt (vergleiche Kapitel 3.1.2), daher kann man davon ausgehen, dass es sich auch hier um Bulk-Material handelt. Dann stellt sich allerdings als nächstes die Frage, wo denn dieses Bulk-Butanol herkommt. Die naheliegendste Erklärung wäre sicherlich ein durch den Füllprozess bedingter Bulk-Rest an der Probenoberfläche oder an einem anderen Ort in der Probenzelle. In diesem Fall hätte das Bulk-Material während des Abkühlens jedoch auch einen Glasübergang vollziehen müssen. Bei den in Kapitel 3.1.2 durchgeführten Messungen kam es allerdings immer zu einer Kristallisation des Bulk-Butanols, wobei hier angemerkt werden muss, dass die Kühlraten bei diesen Messungen deutlich kleiner waren (maximal  $0.1 \frac{K}{min}$ ) als bei den Neutronenstreuexperimenten ( $\approx 2 \frac{K}{min}$ ). Diese Kühlrate liegt damit am unteren Ende des Bereichs, bei dem in [32] ein Glasübergang beobachtet wurde, wobei dort mit einer deutlich reineren Probe ( $\geq 99.8\%$ ) gearbeitet wurde. Eine andere Möglichkeit wäre, dass in dem Moment, in dem das Porenkondensat kristallisiert, durch die Neuordnung der Moleküle ein Teil des Butanols aus den Poren gedrückt wird und daraufhin als Bulk-Material an der Oberfläche kristallisiert. Dieser Vorgang ist jedoch bei keiner dielektrischen Messung beobachtet worden, was an dieser Stelle ein Bulk-Rest wahrscheinlicher macht.

In Abbildung 3.64 kann man erkennen, dass während des Heizens auch bei 144K, was im Bereich der maximalen Kristallisation liegt, noch ein deutlicher, breiter Flüssigkeitspeak existiert, was bedeutet, dass auch bei dieser Messung nicht das gesamte Porenkondensat kristallisiert ist. Die Temperaturabhängigkeit der integrierten Intensität dieses Flüssigkeits-Peaks ist in Abbildung 3.65 dargestellt, und auch hier erkennt man die der Abbildung 3.63 entsprechende Temperaturabhängigkeit, mit dem Unterschied, dass wenn die Intensität des (002)-Peaks zunimmt die des Flüssigkeits-Peaks abnimmt und umgekehrt, genau wie es zu erwarten ist. Allerdings beträgt hier der Differenz der Intensitäten im komplett flüssigen sowie maximal kristallisierten Zustand nur etwa 30% bis 35%, was bedeutet, dass bei diesen Messungen deutlich weniger Material kristallisiert ist, als es bei den entsprechenden dielektrischen Messungen der Fall war. Allerdings wurde bei den hier betrachteten Messungen deutlich schneller abgekühlt und etwas schneller aufgeheizt als bei den dielektrischen, so dass die Tatsache, dass das System weniger Zeit zum Kristallisieren (bzw. zur Keimbildung) hatte dieses Ergebnis erklärt.

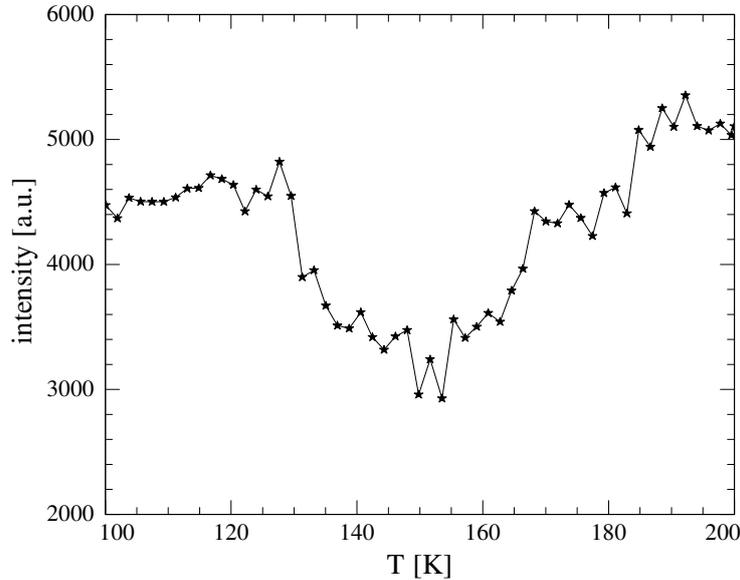


Abbildung 3.65: Integrierte Intensität des Flüssigkeits-Peaks von Butanol in 2.8nm großen Poren in Abhängigkeit der Temperatur während des Heizens mit  $0.2 \frac{K}{min}$

Leider wurden aufgrund der beschränkten zur Verfügung stehenden Zeit keine Messungen mit geringeren Kühl-/Heizraten durchgeführt, weshalb diese Annahme nicht endgültig bestätigt werden kann.

Zuletzt wurde noch ein  $\omega$ -Scan des (002)-Peaks durchgeführt (Abbildung 3.66). Hierzu wurde, nach Abkühlen auf 90K, bei 145K (bei maximaler Kristallisation) der (002)-Peak angefahren, woraufhin bei fester Detektorstellung lediglich die Probe um den Winkel  $\omega$  gedreht wurde. Wie man sieht, ist die integrierte Intensität unabhängig von der Probenstellung, was bedeutet, dass es innerhalb der Poren keine Vorzugsrichtung für die Kristallisation gibt. Dies steht im Widerspruch zu Messungen an mittellangen ( $C_{16}$ - $C_{19}$ ) Alkanen [33] und Alkoholen [34], deren Richtung des bevorzugten Wachstums entlang der Porenachse liegt. Auch Messungen an Hexan [35] kommen zu dem gleichen Ergebnis. Allerdings hatten alle diese Messungen gemeinsam, dass das Porenkondensat jeweils bereits während des Abkühlens kristallisierte, wobei es bei den Messungen in dieser Arbeit erst während des anschließenden Aufheizens zu einer Kristallisation kam. Das bedeutet für letztere, dass sich bei niedrigen Temperaturen Nukleationskeime mit allen möglichen Orientierungen ausbilden, die aber zunächst nicht wachsen. Erst beim anschließenden Heizen beginnen die Keime zu wachsen, wobei jeder einzelne Keim nicht besonders weit wachsen kann, bevor er entweder an die Porenwand oder aber an einen anderen Keim anstößt. Kristallisiert das Porenkondensat jedoch bereits beim Abkühlen, so sind Nukleation und Kristallwachstum nicht mehr so deutlich voneinander getrennt, sobald sich ein Keim bildet, kann dieser auch wachsen. Entsteht nun ein Keim, dessen Vorzugsrichtung nicht entlang der Porenachse liegt, so stößt er nach kurzer Zeit an die Porenwände und kann nicht mehr weiter wachsen. Entsteht allerdings ein Keim, der bevorzugt in Richtung der

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Poren längsachse wächst, so kann er das in diesem Fall relativ ungestört tun, da sich noch nicht so viele Kristallisationskeime gebildet haben, die ihm im Weg stehen könnten.

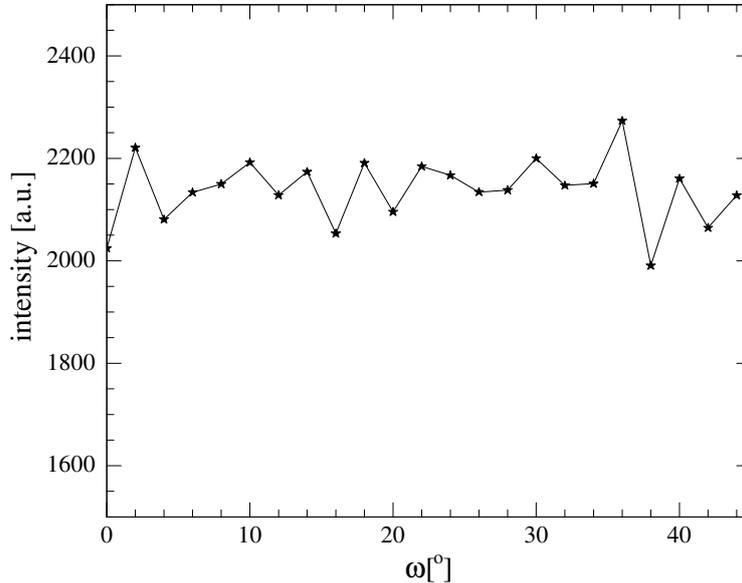


Abbildung 3.66: Integrierte Intensität des (002)-Peaks während eines  $\omega$ -Scans von Butanol in 2.8nm Poren bei 145K

#### pSi groß

Im Anschluss an diese Messungen wurden die gleichen Kühl-/Heizzyklen (von Raumtemperatur bis 270K mit  $0.3 \frac{K}{min}$ , von 270K bis 90K mit etwa  $2 \frac{K}{min}$  sowie von 90K bis 200K mit  $0.2 \frac{K}{min}$ ) mit der großen Probe (4.7nm) gefahren, mit dem Unterschied, dass hier auch beim Kühlen jede Messung etwa 7.5 Minuten dauerte. Die dazugehörigen Diffraktogramme sind in Abbildung 3.67 (links Kühlen, rechts Heizen) zu sehen.

Hier erkennt man, dass, im Gegensatz zu den Messungen an der kleinen Probe, bereits während des Abkühlens Teile des Butanols kristallisieren. Zwischen 155K und 119K wächst der (002)-Peak aus dem breiten Flüssigkeitspeak, behält dann allerdings seine Höhe bei weiterem Abkühlen bei. Es liegt die Vermutung nahe, dass auch hier Bulk-Material in den Porenden bzw. auf der Oberfläche sitzt, welches beim Abkühlen gefriert, wodurch erste Kristallisationskeime bereits während des Abkühlens entstehen können und zu wachsen beginnen. Bei niedrigeren Temperaturen ist das System wieder außerhalb des Kristallwachstums-Bereichs, woraufhin der Peak auch nicht mehr weiter wächst. Beim Aufheizen wächst dieser Peak dann oberhalb von etwa 123K weiter, und auch die restlichen Peaks treten deutlich zu Tage. Oberhalb von etwa 159K beginnt das Butanol zu schmelzen, spätestens bei 173K liegt sämtliches Butanol wieder flüssig vor. Diese Tatsache spricht gegen die Annahme, dass es sich bei dem während des Abkühlens aufgetretenen Peak um echtes Bulk-Butanol handelt, welches erst bei

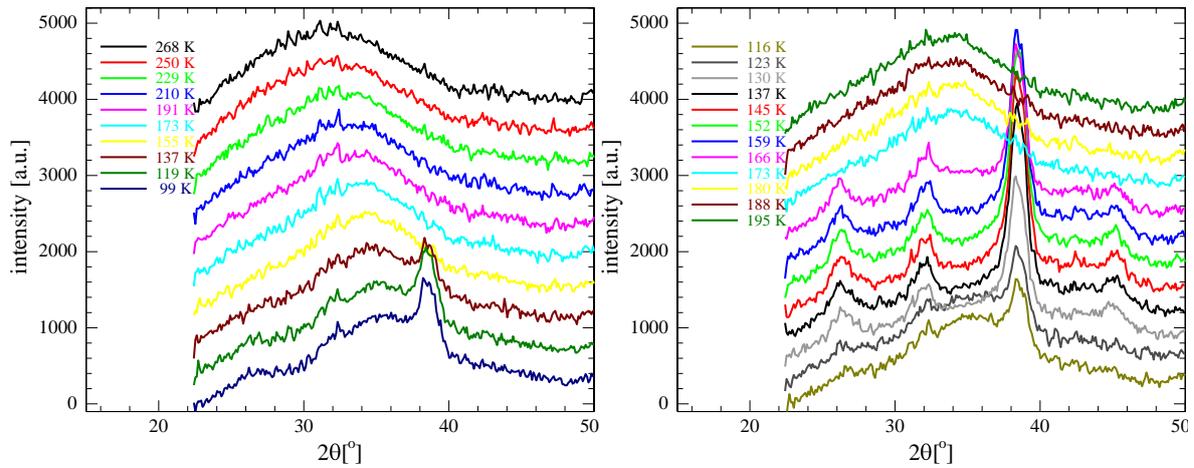


Abbildung 3.67: Diffraktogramme von Butanol in 4.7nm pSi-Poren. Links während des Abkühlens (von oben nach unten) mit  $\approx 2 \frac{K}{min}$ , rechts während des Heizens (von unten nach oben) mit  $0.2 \frac{K}{min}$ . Zur besseren Übersicht sind die einzelnen Messungen vertikal gegeneinander verschoben und es wurde während des Heizens nur jedes vierte Diffraktogramm aufgetragen.

deutlich höheren Temperaturen schmelzen sollte (vgl. Abb. 3.9), vielmehr scheint es sich hier um zumindest teilgefüllte Porenden zu handeln.

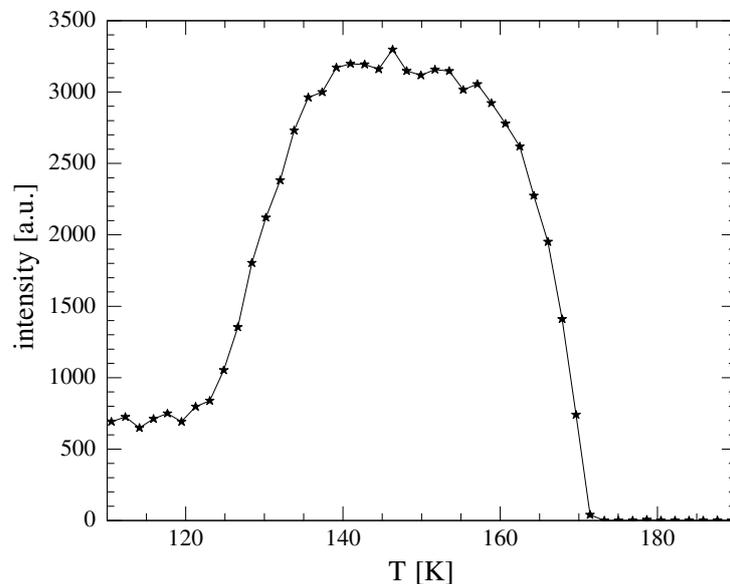


Abbildung 3.68: Integrierte Intensität des 002-Peaks von Butanol in 4.7nm großen Poren in Abhängigkeit der Temperatur während des Heizens mit  $0.2 \frac{K}{min}$

In Abbildung 3.68 sind die integrierten Intensitäten der (002)-Gauss-Peaks (vgl. Abb. 3.69) gegen die Temperatur aufgetragen. Man erkennt sehr schön, dass die Intensität des bereits

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

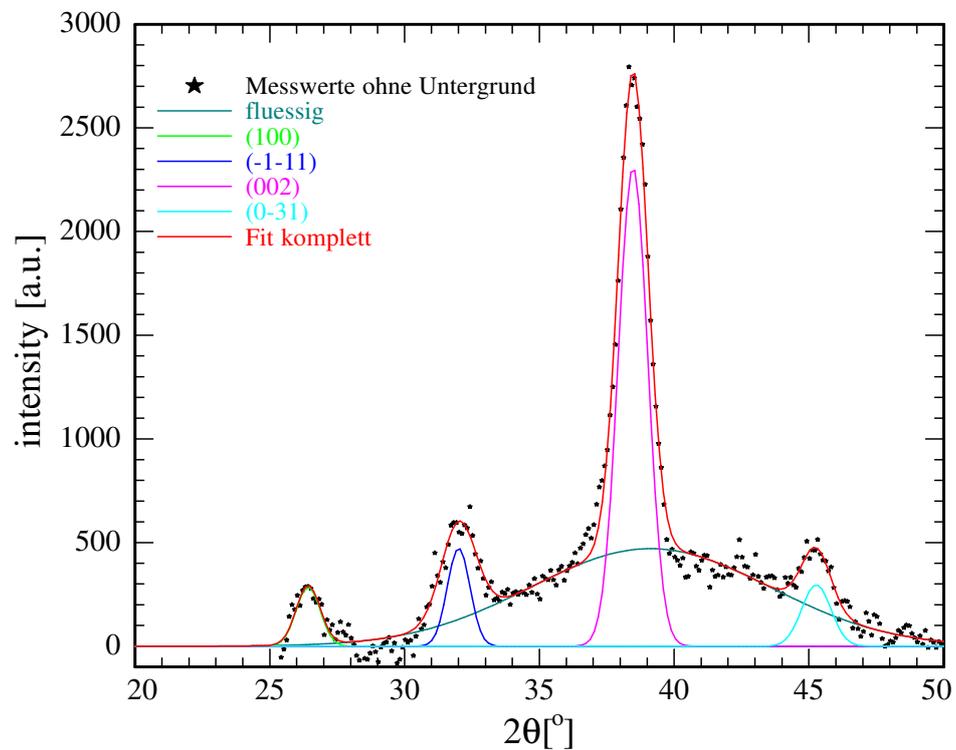


Abbildung 3.69: Beispielhaftes Diffraktogramm von Butanol in 4.7nm-Poren während des Heizens bei etwa 145K mit Gauss-Fits sowohl der kristallinen Peaks als auch des breiten Flüssigkeitspeaks.

während des Abkühlens aufgetauchten Peaks bis etwa 123K konstant bleibt, um ab dort anzusteigen und bei etwa 139K ein Maximum zu erreichen. Dieses wird bis etwa 158K gehalten, woraufhin die Intensität wieder abfällt und bei etwa 171K wieder komplett verschwunden ist. Auch bei der großen Probe erkennt man in Abbildung 3.69, dass nicht das gesamte Butanol kristallisiert. Betrachtet man hier die Temperaturabhängigkeit der Intensität des Flüssigkeitspeaks (Abb. 3.70), so fällt auf, dass auch hier die Differenz der Intensitäten im komplett flüssigen sowie maximal kristallisierten Zustand nicht wesentlich mehr als 30% beträgt.

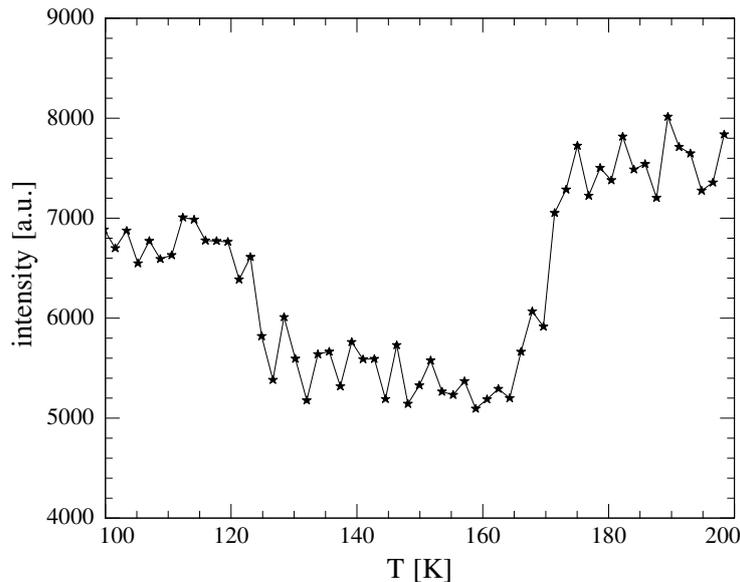


Abbildung 3.70: Integrierte Intensität des Flüssigkeits-Peaks von Butanol in 4.7m großen Poren in Abhängigkeit der Temperatur während des Heizens mit  $0.2 \frac{K}{min}$

Sehr deutlich wird dieser Sachverhalt in Abbildung 3.71 (rechts), wo die Intensitäten der Flüssigkeits-Peaks beider Proben miteinander verglichen werden. Nach einer Normierung auf ihr Maximum zeigen beide einen praktisch identischen Verlauf, was bedeutet, dass in beiden Proben etwa der gleiche Anteil an Butanol kristallisiert ist. Das widerspricht den Erwartungen und auch den Ergebnissen der dielektrischen Messungen, wonach in den größeren Poren ein größerer Anteil des Porenkondensats einfrieren sollte. Eine mögliche, qualitative Erklärung hierfür wäre ein unterschiedlicher Füllgrad der beiden Proben. Beim Befüllen über die flüssige Phase ist es, im Gegensatz zur Befüllung über die Gas-Phase, nicht so, dass die Poren nacheinander gefüllt werden, wobei dies zuerst bei den kleinen Poren geschieht. Gibt man einen Tropfen Flüssigkeit auf die Oberfläche einer porösen Probe, so werden alle Poren, die unter diesem Tropfen liegen, unabhängig von ihrer Größe, gleichzeitig befüllt. Dadurch könnte es zu einer Situation kommen, in der die Poren der großen Probe nur teilweise gefüllt sind, während sich die Wandlagen, die nicht kristallisieren, bereits in der gesamten Pore ausgebildet haben. Dadurch würde sich der relative Anteil amorpher Materials im Vergleich zur komplett befüllten Probe erhöhen, wobei es dennoch sehr zufällig erscheint, dass die Ergebnisse für die

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

beiden Proben so gut übereinstimmen. Auf der linken Seite in Abbildung 3.71 werden die (normierten) Intensitäten des (002)-Peaks beider Proben miteinander verglichen. Im Gegensatz zu den dielektrischen Messungen wird hier zumindest qualitativ die Erwartung erfüllt, dass der Schmelzpunkt in den kleineren Poren weiter erniedrigt ist als das in den großen der Fall ist. Quantitativ ist jedoch die Bedingung aus Gleichung (3.1) auch hier nicht erfüllt. Das Verhältnis der Porenradien beträgt in diesem Fall  $\frac{r_{\text{klein}}}{r_{\text{gross}}} = \frac{2.8}{4.7} = 0.60$ . Betrachtet man als Schmelztemperatur die Mitte des Bereichs über dem der Schmelzprozess stattfindet, so erhält man für das Verhältnis der Schmelzpunktniedrigungen  $\frac{\Delta T_{m,\text{gross}}}{\Delta T_{m,\text{klein}}} = \frac{19.5}{23.5} = 0.83$ . Eine Erklärung hierfür wäre das in Kapitel 3.2.2.1 erhaltene Ergebnis, dass Butanol in Poren mit einem Radius kleiner als etwa 2.4nm gar nicht mehr kristallisiert, was zur Folge hätte, dass in der kleinen Probe der mittlere Radius des kristallisierten Anteils deutlicher über dem mittleren Porenradius der Probe selbst liegen würde, als das in der großen Probe der Fall wäre. Dadurch würde auch das Verhältnis  $\frac{r_{\text{klein}}}{r_{\text{gross}}}$  größer werden. Allerdings zeigt sich in Abbildung 3.71 (rechts), dass in beiden Proben etwa der gleiche Anteil an Porenkondensat gefriert, was wiederum gegen diese Annahme spricht. Auch die in Kapitel 2.1.3 angesprochene systematische Unterschätzung des Porenradius kann hier als Ursache ausgeschlossen werden, da die Radien jeweils etwa 6.5nm größer sein müssten um auf ein Verhältnis von 0.83 zu kommen, was völlig unrealistisch ist. Des Weiteren verursachen, wie weiter oben bereits erwähnt, Verunreinigungen eine Schmelzpunktniedrigung ([3] [29]), die aber bei dem Befüllen über die flüssige Phase schlecht zu beeinflussen bzw. zu bestimmen sind. So lässt sich die Diskrepanz der Schmelzpunktniedrigungen durch eine Kombination der hier genannten Effekte qualitativ erklären. Auffällig ist weiterhin, dass der Einfrierprozess bei der großen Probe über einem wesentlich breiteren Temperaturbereich stattfindet. Ein, aus welchen Gründen auch immer, nur bei der großen Probe auftretender Temperaturgradient scheint unwahrscheinlich, da er sich auch im Schmelzprozess äußern sollte, welcher jedoch ähnlich schnell vonstatten geht, wie das in der kleinen Probe der Fall ist. Bei beiden Proben liegen sowohl der Bereich, in dem das Butanol kristallisiert, als auch der, in dem es wieder schmilzt, etwas unterhalb der entsprechenden Bereiche während der langsamen dielektrischen Messungen. Auch das lässt sich wieder mit Verunreinigungen, bedingt durch den Füllprozess, erklären.

Auch hier wurde zuletzt noch ein  $\omega$ -Scan entsprechend dem an der kleinen Probe durchgeführt (Abbildung 3.72). Im Vergleich zu dem Scan an den kleinen Poren kann man hier tendenziell eine leichte Abnahme bei Variation des Probenwinkels erkennen, allerdings kann man bei 10% bis 15% Abnahme noch nicht wirklich von einer Vorzugsrichtung sprechen.

#### 3.2.2.3 Zusammenfassung Butanol im Confinement

Im Gegensatz zu Bulk-Butanol, welches bei den in dieser Arbeit betrachteten Kühlraten bereits während des Abkühlens komplett kristallisiert, ist die Kristallisation im Confinement mehr oder weniger deutlich unterdrückt. So bleibt in jeder Probe, bei jeder Kühl-/Heizr

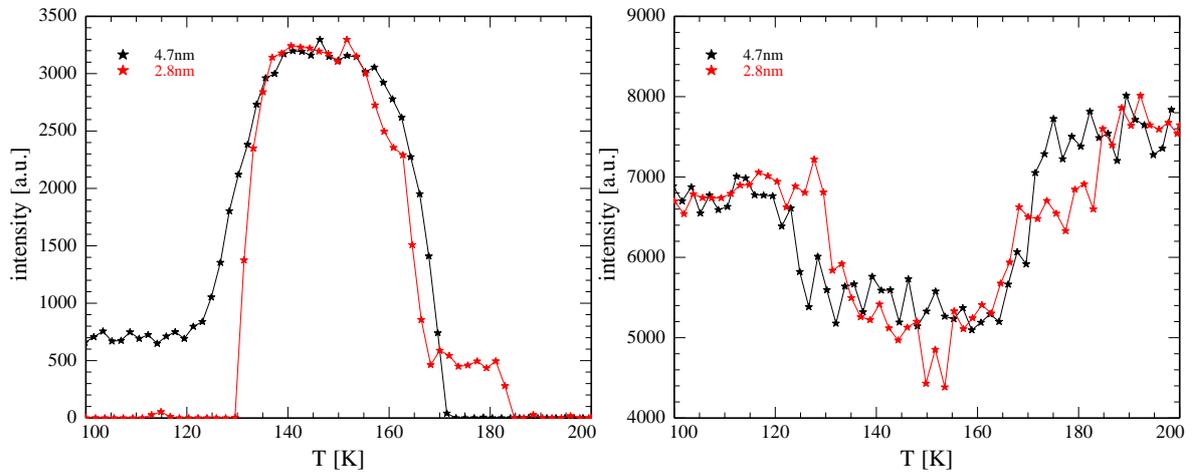


Abbildung 3.71: Vergleich der durch Neutronenstreuung gewonnenen Ergebnisse in 2.8nm sowie 4.7nm großen Poren. Links Vergleich der integrierten Intensitäten des (002)-Peaks, rechts Vergleich der integrierten Intensitäten des Flüssigkeits-Peaks, jeweils in Abhängigkeit der Temperatur. Da die Absolutwerte der beiden Proben jeweils relativ weit auseinander liegen sind sie hier auf ihr Maximum normiert.

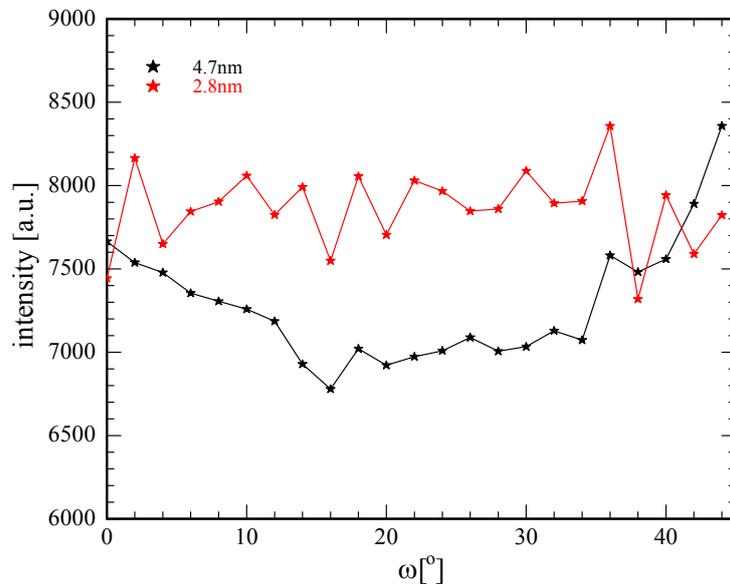


Abbildung 3.72: Integrierte Intensität des (002)-Peaks während eines  $\omega$ -Scans von Butanol in 4.7nm sowie 2.8nm Poren bei 145K

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

und unabhängig davon, ob dielektrische oder Neutronenstreuexperimente durchgeführt wurden, ein mehr oder weniger großer amorpher Rest übrig. Die relative Menge dieses amorphen Restes ist, zumindest bei den dielektrischen Messungen, abhängig vom mittleren Porenradius. Je kleiner die Poren sind, desto kleiner ist der maximale kristalline Anteil. In Anbetracht der Tatsache, dass die Porenradien innerhalb einer Probe einer gewissen Verteilung unterliegen, führt das zu dem Schluss, dass in Poren mit einem Radius kleiner als etwa 2.4nm sowie eventuell in den Wandlagen die Kristallisation des Butanols vollständig unterdrückt ist. Es ist außerdem auch so, dass das porenkondensierte Butanol selbst in den größeren Poren bei den meisten Messungen erst während des Heizens kristallisiert, die geometrischen Beschränkungen favorisieren demnach einen Glasübergang während des Abkühlens. Die aus den jeweiligen Kühlkurven bestimmten Glasübergangstemperaturen liegen zwischen 104K und 112K, und damit im Schnitt knapp unter dem Literaturwert von 111K [32] bzw. 118K [16], wobei, wie zu erwarten war [12][60],  $T_G$  in den kleineren Poren weiter erniedrigt ist. Ein auf den ersten Blick widersprüchliches Kristallisationsverhalten in Abhängigkeit des Porenradius - Butanol kristallisiert in den kleinen Poren bei Kühlraten, bei denen es in den großen Poren einen Glasübergang vollzieht - lässt sich dadurch erklären, dass die trichterförmigen Porenausgänge der kleinen Probe weiter gefüllt sind als die der großen Probe (oder sogar überfüllt), wodurch an der Oberfläche befindliches, mindestens Bulk-ähnliches Material als Nukleationskeim dient. Die Tatsache, dass die Schmelztemperatur entgegen der Gibbs-Thomson-Gleichung (Gleichung 3.1) in den großen Poren weiter erniedrigt ist ( $T_m \approx 160K$  in 5nm-Poren,  $T_m \approx 175K$  in 2.8nm-Poren), was allerdings nur bei den dielektrischen Messungen beobachtet wurde, kann lediglich durch Verunreinigungen erklärt werden. Die Neutronenstreuexperimente bestätigen qualitativ die Ergebnisse der dielektrischen Messungen, wobei hier pro Probe nur eine Kühl-/Heizrate betrachtet wurde, weshalb ratenabhängige Effekte hier nicht beobachtet werden konnten. Quantitative Vergleiche mit den dielektrischen Messungen sind in diesem Fall schwierig, da bedingt durch den Füllprozess zum einen der Füllgrad relativ unbekannt ist, zum anderen auch Verunreinigungen wesentlich wahrscheinlicher sind. Eine Gefriertemperatur bzw. ein Gefrierbereich während des Abkühlens ließ sich nur bei den wenigsten Messungen beobachten. Bei den dielektrischen Messungen war es lediglich eine Messung mit einer Kühlrate von  $0.039 \frac{K}{min}$  in 2.8nm-Poren, bei der zwischen 160K und 145K ein erheblicher Anteil gefriert, was allerdings durch leicht überfüllte Poren erklärt werden konnte. Bei den Neutronenstreuexperimenten an einer Probe mit 4.7nm großen Poren konnte während des Abkühlens unterhalb von etwa 140K eine teilweise Kristallisation beobachtet werden. Allerdings friert hier nur ein relativ geringer Anteil ein, und der Befüllvorgang ist bei den Neutronenstreuexperimenten im Vergleich zu den dielektrischen sehr undefiniert, weshalb diesem Effekt keine größere Bedeutung beigemessen wird. Betrachtet man den Kristallisationsbereich während des Aufheizens, so erkennt man, zumindest bei den dielektrischen Messungen an der 5nm-pSiO-Probe, eine Abhängigkeit von der Heizrate. Bei kleinen Heizraten von etwa  $0.03 \frac{K}{min}$  findet die Kristallisation zwischen 135K und

145K statt, während sie bei Raten von etwa  $0.16 \frac{K}{min}$  um 5K bis 10K zu höheren Temperaturen verschoben ist. Grund hierfür ist, dass bei langsamem Erwärmen bereits bei Temperaturen, bei denen die Kristallisationsrate noch relativ gering ist, ein erheblicher Anteil gefriert, während bei der schnelleren Messung dies erst bei denjenigen Temperaturen geschieht, bei denen die Kristallisationsrate maximal ist. In den kleinen Poren (2.8nm) konnte die Kristallisation während des Heizens nur bei einer Messung, mit einer Heizrate von  $0.136 \frac{K}{min}$ , beobachtet werden, auch hier lag der Kristallisationsbereich analog zu den großen Poren etwa zwischen 140K und 155K. Bei den Neutronenstreuungsmessungen liegt der Unterschied zwischen den Porenradien hauptsächlich in der Breite des Gefrierbereichs. In den großen Poren (4.7nm) geschieht dies zwischen 122K und 139K, während es in den kleinen Poren (2.8nm) zwischen 130K und 137K stattfindet. Der Schmelzbereich ist bei den dielektrischen Messungen heizratenunabhängig. So findet der Schmelzprozess in den großen Poren etwa zwischen 160K und 170K, in den kleinen Poren etwa zwischen 175K und 185K statt. Bei Neutronenstreuexperimenten erhält man für die großen Poren einen Bereich von 158K bis 171K, während es in den kleinen Poren bereits zwischen 154K und 166K schmilzt. Allen Schmelztemperaturen ist gemein, dass sie mehr oder weniger deutlich unterhalb des experimentell bestimmten Wertes von 181K für Bulk-Butanol liegen (wenn man den Beginn des Schmelzprozesses als Schmelztemperatur definiert), und demnach noch deutlicher unter dem Literaturwert von 184K [16][22][32]. Ein weiterer Unterschied zwischen den unterschiedlich großen Poren liegt im Verhalten der Relaxationsfrequenzen während des Heizens. In den 5nm-Poren, in denen relativ zum gesamten Material mehr Alkohol kristallisiert als in den kleineren Poren, beobachtet man während des Heizens in dem Temperaturbereich, in dem die Relaxationsstärke einbricht, eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen, was durch einen am Anfang des Kapitels beschriebenen systematischen Fehler bedingt ist. In den kleineren Poren ist die Verschiebung allerdings um so größer, je niedriger die Temperatur ist, was in diesem Fall an nicht wachsenden Nukleationskeimen liegt, die sich während des Aufheizens wieder auflösen.

### 3.2.3 Pentanol

Porenkondensiertes Pentanol wurde im Gegensatz zu den anderen Alkoholen lediglich dielektrisch untersucht. Es wurden Messungen zum einen an porösem Siliziumoxid mit einem mittleren Porenradius von 3.7nm (klein) bzw. 7.1nm (groß), zum anderen an porösem VYCOR<sup>®</sup> mit einem mittleren Porenradius von 3.75nm durchgeführt. Im Gegensatz zu den Messungen an Butanol wurde hier zum Teil auch der Einfluss der minimalen Temperatur, bis zu der abgekühlt wurde, untersucht. Die Befüllung fand wie bei den vorherigen dielektrischen Messungen über die Gasphase statt.

## 3.2.3.1 dielektrische Messungen

## pSiO klein

Zunächst betrachten wir Pentanol in porösen Siliziumoxid-Schichten mit einem mittleren Porenradius von 3.7nm. In diesem Abschnitt werden verschiedene Messungen betrachtet, die allerdings zum Teil bei identischen Kühl- bzw. Heizraten durchgeführt wurden. Da in diesem Fall die Angabe einer Kühl-/Heizrates nicht zwangsläufig eindeutig ist, sollen im Folgenden die Messungen durchnummeriert werden. Eine Zusammenfassung der Kühl-/Heizraten und gegebenenfalls Wartezeiten der einzelnen Messungen ist in Tabelle 3.1 am Ende dieses Abschnittes gegeben. In der ersten Messung (Messung 1) wurde die Probe mit einer Rate von etwa  $0.04 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten von 210K auf 145K abgekühlt und anschließend wieder aufgeheizt. Abbildung 3.73 zeigt Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion während des Abkühlens, allerdings erst ab 195K, da für höhere Temperaturen das Maximum des Relaxationspeaks außerhalb des Messbereichs liegt. Hier erkennt man wieder das von Butanol, vor allem in kleinen Poren, bekannte Verhalten, dass die Relaxationsstärke während des Abkühlens zwar leicht zurückgeht, jedoch bei keiner Temperatur einbricht. Demnach vollzieht Pentanol in 3.7nm großen Poren bei einer Kühlrate von  $0.04 \frac{K}{min}$  einen Glasübergang, obwohl Bulk-Pentanol im Vergleich zu Bulk-Butanol wesentlich schneller kristallisiert (vergleiche Kapitel 3.1.2 und 3.1.3).

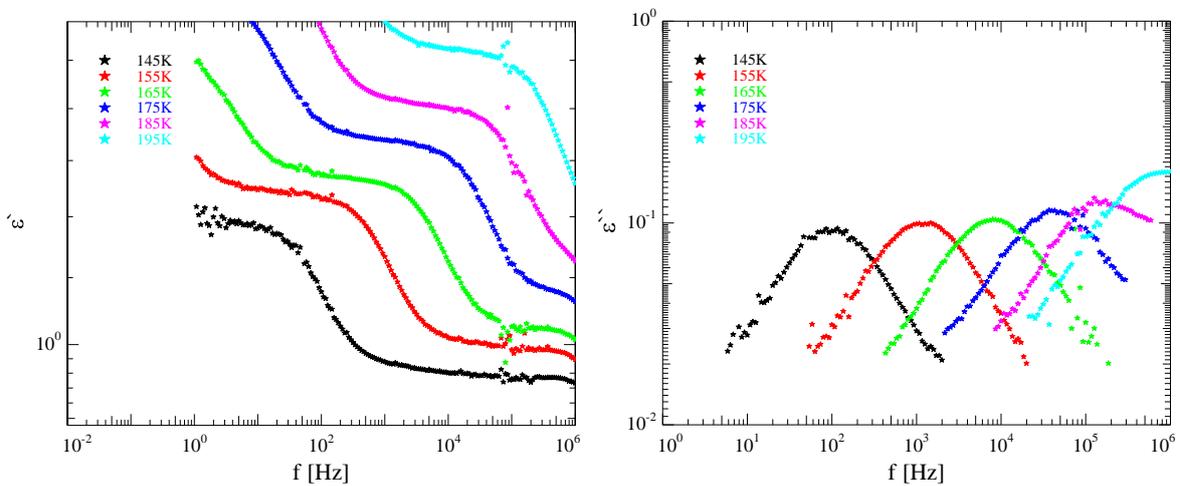


Abbildung 3.73: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 210K auf 145K mit  $0.04 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 145K und 195K aufgetragen.

Aus dem Arrhenius-Plot dieser Messung (Abbildung 3.74) ergibt sich durch Anpassen eines VFT-Fits an die Messwerte zwischen 145K und 180K während des Abkühlens die Glasüber-

gangstemperatur zu etwa 120K, was ausgesprochen gut mit den Literaturwerten von 120K [27] [51] bzw. 120.75K [47] übereinstimmt. Für größere Temperaturen weichen die Messwerte deutlich vom idealen Verlauf ab, was daran liegt, dass das Maximum zunehmend aus dem Messbereich wandert (siehe Abb. 3.73), was die Bestimmung der Relaxationsfrequenz dementsprechend unzuverlässig macht. Auch kann man erkennen, dass die Relaxationsfrequenz während des Heizens bei jeder Temperatur leicht unterhalb der während des Kühlens liegt, auch dann noch, wenn das Pentanol bereits geschmolzen ist. In diesem Fall deutet dies tatsächlich auf einen kleinen Temperaturgradienten hin, wobei eine Temperaturdifferenz von etwa 1K (0.5K während des Kühlens und ebenso 0.5K während des Heizens) zwischen Probe und Temperatursensor die Unterschiede in der Relaxationsfrequenz bereits erklären würde. Jedoch ist in diesem Fall unklar, weshalb dieser bei den Messungen mit Pentanol im Gegensatz zu denen mit Butanol auftritt. Zwar ist der Dampfdruck von Butanol deutlich größer als der von Pentanol[5][40], was die Wärmeleitung über die Gasphase verbessert, allerdings sollte bei den betrachteten Temperaturen der Dampfdruck bei beiden Alkoholen so gering sein, dass er praktisch nicht mehr zur Wärmeleitung beitragen kann.

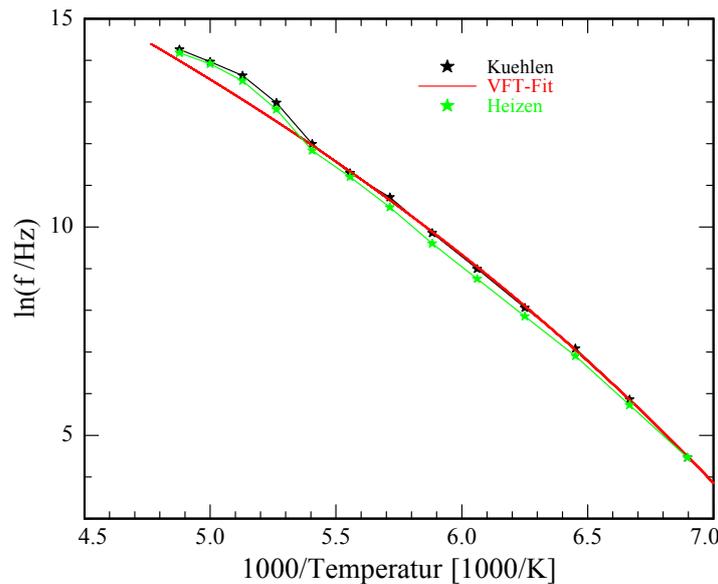


Abbildung 3.74: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei einer Heiz-/Kühlrate von  $0.04 \frac{K}{min}$  (Messung 1). Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 180K und 145K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 20.29$  und  $f_{0,VFT} = 9.8 \cdot 10^{10} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 73.45 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 120K

Betrachtet man Abbildung 3.75, so erkennt man, vor allem am Imaginärteil der dielektrischen Funktion, dass die Relaxationsstärke während des Heizens leicht einbricht, allerdings ist dieser Effekt wesentlich kleiner, als es im vorangegangenen Kapitel bei Butanol der Fall war. Bei dieser Messung wurde jedoch nur bis 145K abgekühlt, also etwa 50K unterhalb der

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Bulk-Schmelztemperatur, während das Butanol jeweils auf 100K, also etwa 85K unter Bulk-Schmelztemperatur, heruntergekühlt wurde. Die Probe war demnach zum einen wahrscheinlich noch nicht in dem Temperaturbereich, bei der die Keimbildungsrate maximal ist, zum anderen war sie, da nur bis zum Anfang des Keimbildungs-Bereichs abgekühlt wurde, auch nur relativ kurz bei Temperaturen, bei denen sich Keime bilden können. Daher haben sich insgesamt relativ wenige Keime gebildet, so dass auch im Bereich des maximalen Kristallwachstums keine ausgeprägte Kristallisation stattfindet. Dadurch, dass der Einbruch relativ klein ausfällt, lässt sich an dieser Stelle schwer sagen, bei welcher Temperatur der kristalline Teil wieder schmilzt.

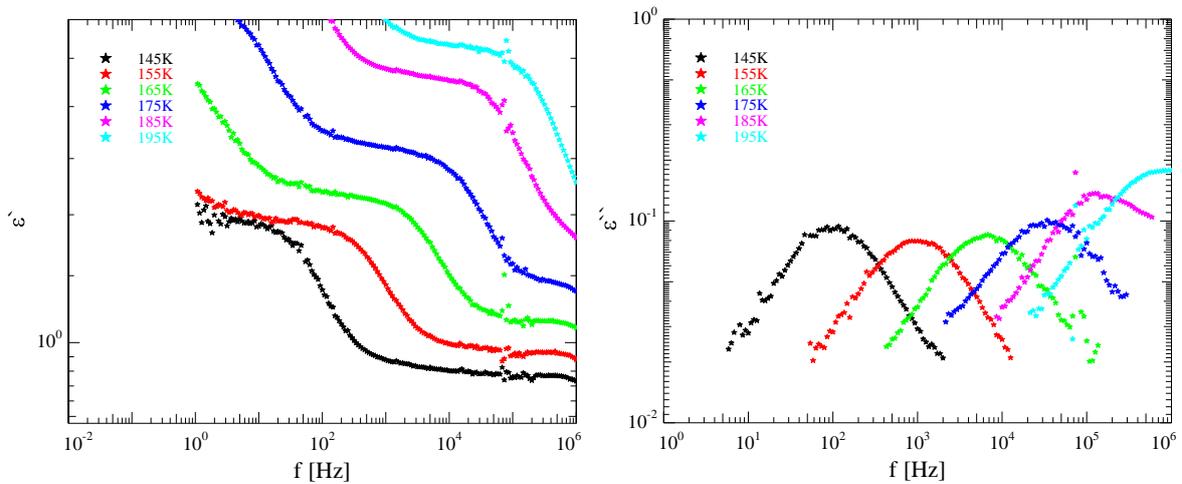


Abbildung 3.75: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 145K auf 210K mit  $0.04 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 145K und 195K aufgetragen.

Ein Blick auf die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke während des Kühlens und Heizens in Abbildung 3.76 legt nahe, dass der kleine kristalline Teil des porenkondensierten Pentanols etwa zwischen 180K und 185K schmilzt, also gut 10K unterhalb der Bulk-Schmelztemperatur. Allerdings ist es so, dass spätestens ab 185K ein großer Teil der rechten Flanke des Relaxationspeaks außerhalb des Messbereichs liegt (vergleiche Abbildungen 3.73, 3.75), was sich auch in den immer größer werdenden Fehlerbalken äußert. Da diese Werte demnach mit Vorsicht zu genießen sind, sind in Abbildung 3.77 die Relaxationspeaks während des Kühlens und Heizens bei Temperaturen zwischen 175K und 195K direkt miteinander verglichen, um zu sehen, bei welcher Temperatur diese wieder aufeinander liegen, bei welcher Temperatur also das gesamte Pentanol wieder flüssig vorliegt.

Bei 175K (links oben) ist der Relaxationspeak während des Kühlens noch deutlich oberhalb dem während des Heizens. Auch kann man hier gut erkennen, dass das Maximum des Peaks während des Abkühlens bei etwas höheren Frequenzen liegt. Bei 180K (rechts oben) sind die

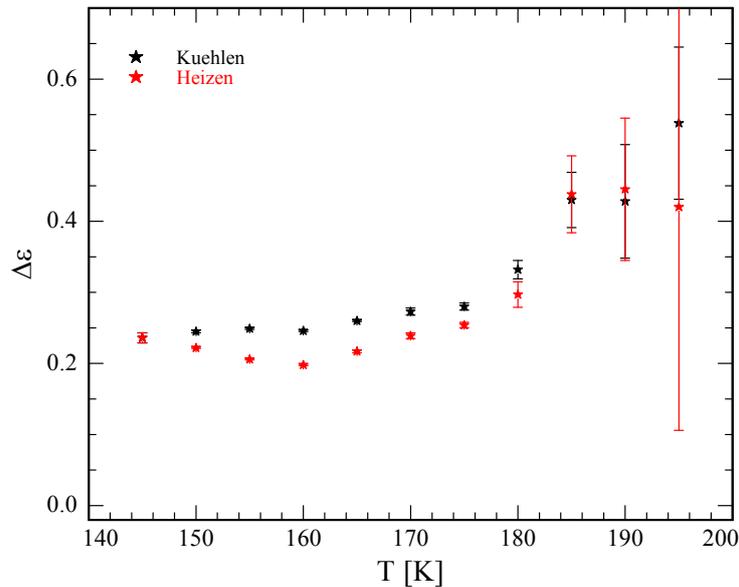


Abbildung 3.76: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit einer Rate von  $0.04 \frac{K}{min}$  bis 145K

Peakhöhen praktisch identisch, der Heiz-Peak ist jedoch immer noch ganz leicht zu kleineren Frequenzen verschoben bzw. etwas schmaler als der Kühl-Peak. Interessant wird es bei 185K (links unten): hier scheint die Höhe des Peaks während des Heizens größer zu sein als während des Abkühlens. Dieser Unterschied ist aber äußerst gering und taucht so auch bei keinen anderen Messungen auf, weshalb nicht näher darauf eingegangen werden soll. Spätestens bei 195K (rechts unten) liegen auch wieder Heiz- und Kühlkurve wie erwartet exakt aufeinander. Da der Anteil an kristallinem Pentanol in dieser Messungen sehr gering ist, gestaltet sich eine genaue Bestimmung der Schmelztemperatur schwierig, man kann lediglich sagen, dass oberhalb von 175K und unterhalb von 195K das gesamte Material geschmolzen ist. Allerdings wurden noch weitere Messungen durchgeführt, mit denen der Schmelzpunkt besser bestimmt werden kann.

So sind in Abbildung 3.78 die dielektrischen Spektren einer zweiten Messung (Messung 2) während des Abkühlens mit  $0.04 \frac{K}{min}$  dargestellt, mit dem Unterschied, dass dieses mal bis 100K abgekühlt wurde. Allerdings sind auch hier nur die Spektren bis 135K (Realteil) bzw. 130K (Imaginärteil) dargestellt, da für noch kleinere Temperaturen der Relaxationspeak aus dem Messbereich wandert. Wie bei der letzten Messung, bei der lediglich bis 145K abgekühlt wurde, erkennt man auch hier keinerlei Einbrechen der Relaxationsstärke. Dieses Verhalten entspricht den Erwartungen, da die Kühlrate bei beiden Messungen die gleiche war, weshalb ein unterschiedliches Verhalten, zumindest bis 145K, äußerst ungewöhnlich wäre.

Betrachtet man den Arrhenius-Plot des Abkühlvorgangs in Abbildung 3.79, so weist auch dieser einen sehr ähnlichen Verlauf auf wie der der ersten Messung. So zeigen sich für größere

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

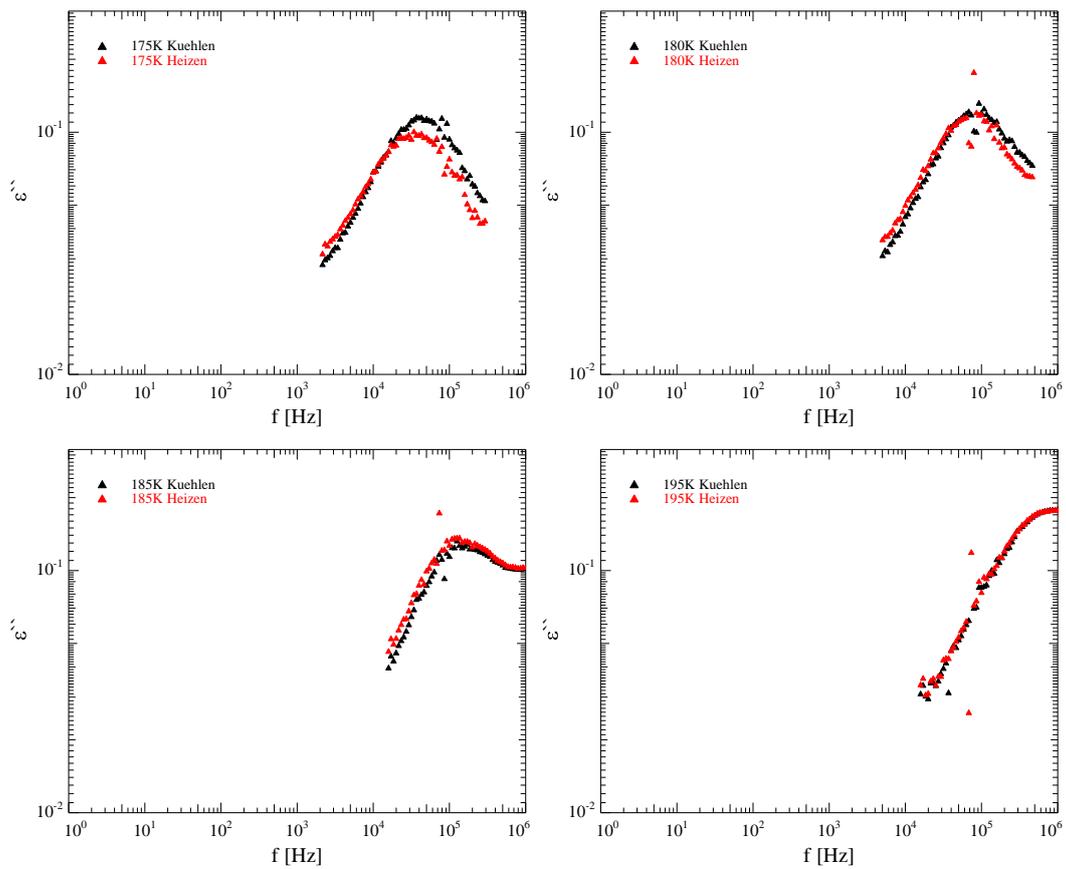


Abbildung 3.77: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens(schwarz)/Heizens(rot) bei 175K(links oben), 180K(rechts oben), 185K(links unten) und 195K(rechts unten) von Pentanol in 3.7-nm-pSiO bei  $0.04 \frac{K}{min}$

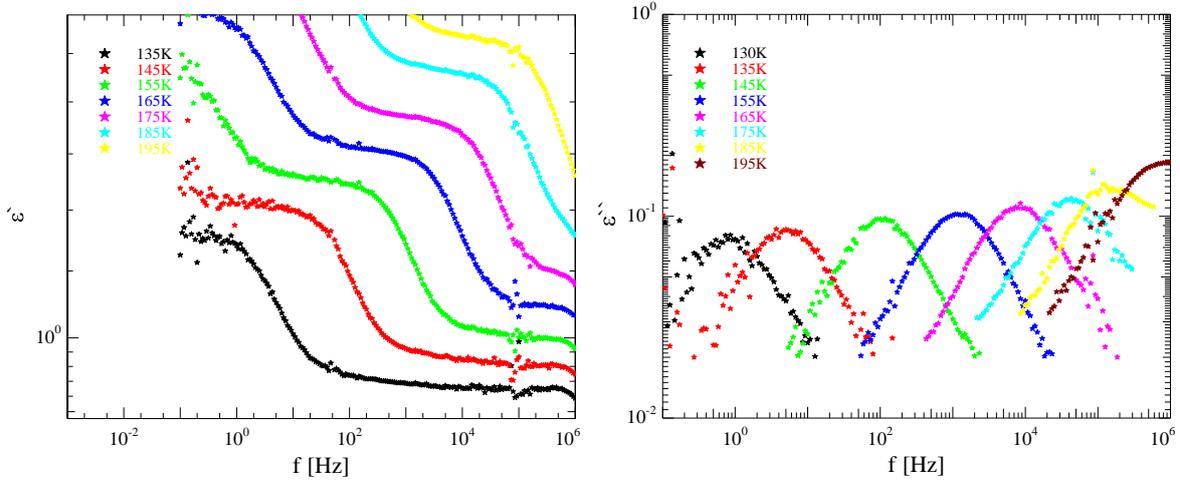


Abbildung 3.78: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 210K auf 100K mit  $0.04 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 135K und 195K aufgetragen.

Temperaturen, oberhalb von 185K, deutliche Abweichungen vom VFT-Verlauf, eine Anpassung des entsprechenden Fits zwischen 180K und 130K liefert eine Glasübergangstemperatur von etwa 117K, was zwar etwa 3K unterhalb des Ergebnisses der ersten Messung bzw. auch des Literaturwertes liegt, im Rahmen der Messgenauigkeit aber immer noch plausibel erscheint. Deutlicher unterscheiden sich die Heizkurven der beiden Messungen. Hier liegen auf einem breiten Temperaturintervall die Relaxationsfrequenzen der zweiten Messung deutlich unterhalb denen der ersten Messung. Dies entspricht in etwa dem Verhalten, welches Butanol in den großen Poren an den Tag gelegt hat, bei Temperaturen, bei denen ein Großteil des Alkohols kristallin vorlag.

Die dielektrischen Spektren während des Heizens sind in Abbildung 3.80 dargestellt. Hier erkennt man sehr gut, dass etwa zwischen 130K und 145K die Relaxationsstärke einbricht, jedoch nicht komplett verschwindet. Da allerdings das Messsignal deutlich schwächer wird, gewinnt ein systematischer Fehler auch hier, wie zuvor bei Butanol bereits beobachtet, an Bedeutung, was die Abweichung vom ursprünglichen, während des Abkühlens beobachteten, VFT-Verlaufs erklärt. In dieser Abbildung (3.80) kann man im Gegensatz zu Abbildung 3.75 erkennen, dass oberhalb von 165K der Schmelzvorgang beginnt und bis etwa 185K abgeschlossen ist.

Diese Annahme wird gestützt durch die Darstellung in Abbildung 3.81, wo die, durch Anpassung eines Havriliak-Negami-Fits an den Relaxationspeak im Imaginärteil der dielektrischen Funktion, erhaltene Relaxationsstärke sowohl für das Abkühlen wie auch für das Aufheizen gegen die Temperatur aufgetragen ist. Hier kann man zum einen nochmals sehr gut erken-

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

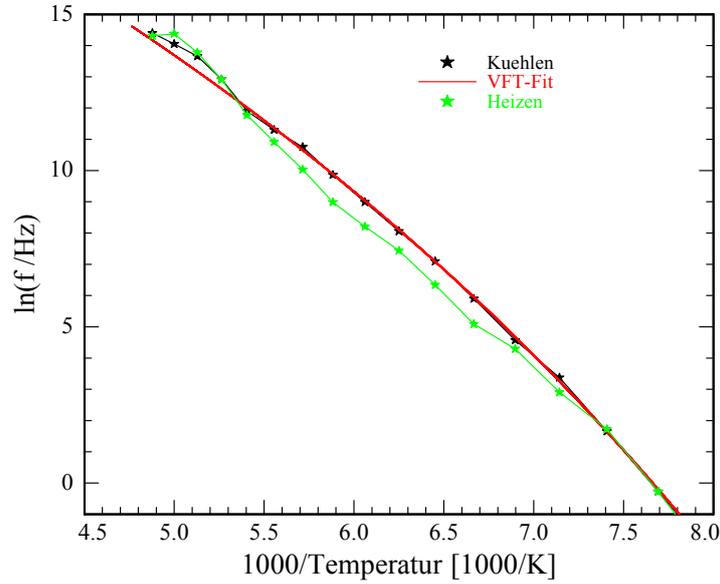


Abbildung 3.79: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei einer Heiz-/Kühlrate von  $0.04 \frac{K}{min}$  (Messung 2). Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 180K und 130K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 33.65$  und  $f_{0,VFT} = 1.2 \cdot 10^{12} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 59.03 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 117K.

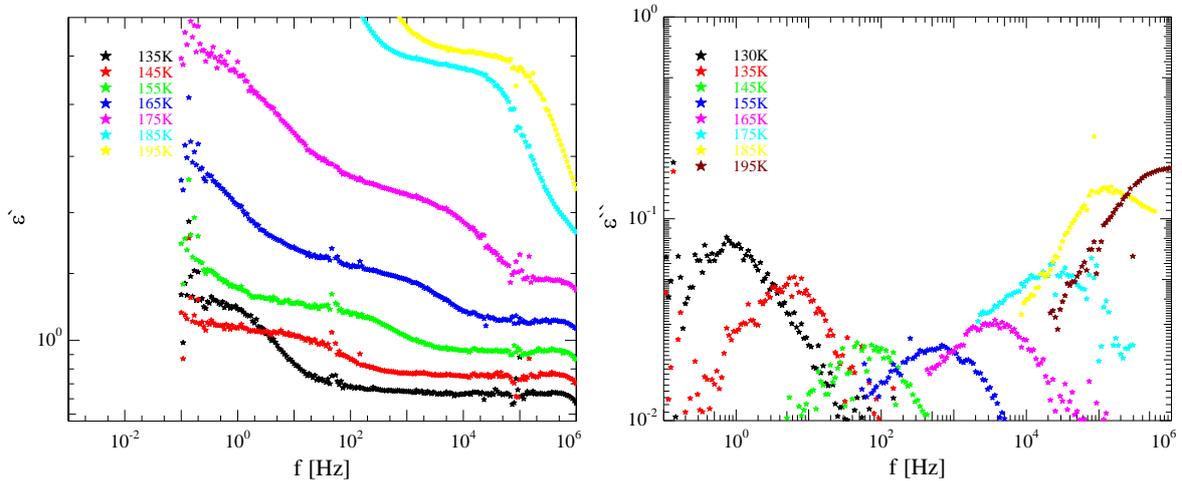


Abbildung 3.80: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 100K auf 210K mit  $0.04 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 135K und 195K aufgetragen.

nen (zumindest unterhalb von 185K, bei höheren Temperaturen wandert der Peak aus dem Messbereich und ist nur noch mit einem relativ großen Fehler anpassbar), dass während des Kühlens keinerlei Kristallisation stattfindet. Pentanol in 3.7nm-pSiO vollzieht demnach einen Glasübergang. Zum anderen sieht man, dass die Relaxationsstärken bei 130K während des Kühlens und des Heizens praktisch identisch sind, was bedeutet, dass in dem Temperaturbereich, in dem der Relaxationspeak bei kleinen Frequenzen außerhalb des Messbereichs liegt (130K-100K-130K), das Pentanol immer noch nicht kristallisiert. Oberhalb von 130K findet allerdings ein Phasenübergang statt, so dass spätestens bei 145K der porenkondensierte Alkohol im Zustand maximaler Kristallisation vorliegt. Oberhalb von etwa 165K beginnt das Pentanol zu schmelzen, bis es bei 185K komplett flüssig vorliegt, was man daran erkennt, dass die Relaxationsstärken während des Kühlens und des Heizens wieder den gleichen Wert angenommen haben.

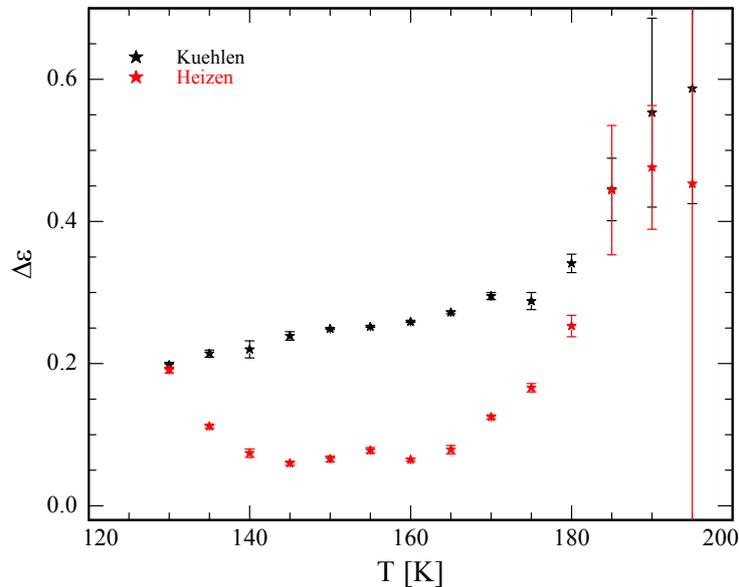


Abbildung 3.81: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit einer Rate von  $0.04 \frac{K}{min}$  bis 100K

Vergleicht man die Spektren während des Heizens bzw. Kühlens direkt miteinander, so bestätigt sich dieses Verhalten: In Abbildung 3.82 werden die Relaxationspeaks während der Kristallisation miteinander verglichen. So erkennt man oben, dass bei 130K die Heiz- und Kühlkurven aufeinander liegen, es ist demnach unterhalb von 130K kein Pentanol in irgendeiner Weise kristallisiert. Bei 135K (links) hat der Kristallisationsprozess bereits begonnen, was man unschwer an dem, im Vergleich zum Kühlen, während des Heizens erniedrigten Relaxationspeak erkennen kann. Bei 140K (rechts) ist dieser Vorgang praktisch abgeschlossen, wobei auch hier noch sehr gut ein, wenn auch deutlich niedrigerer, Peak während des Heizens zu beobachten ist.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

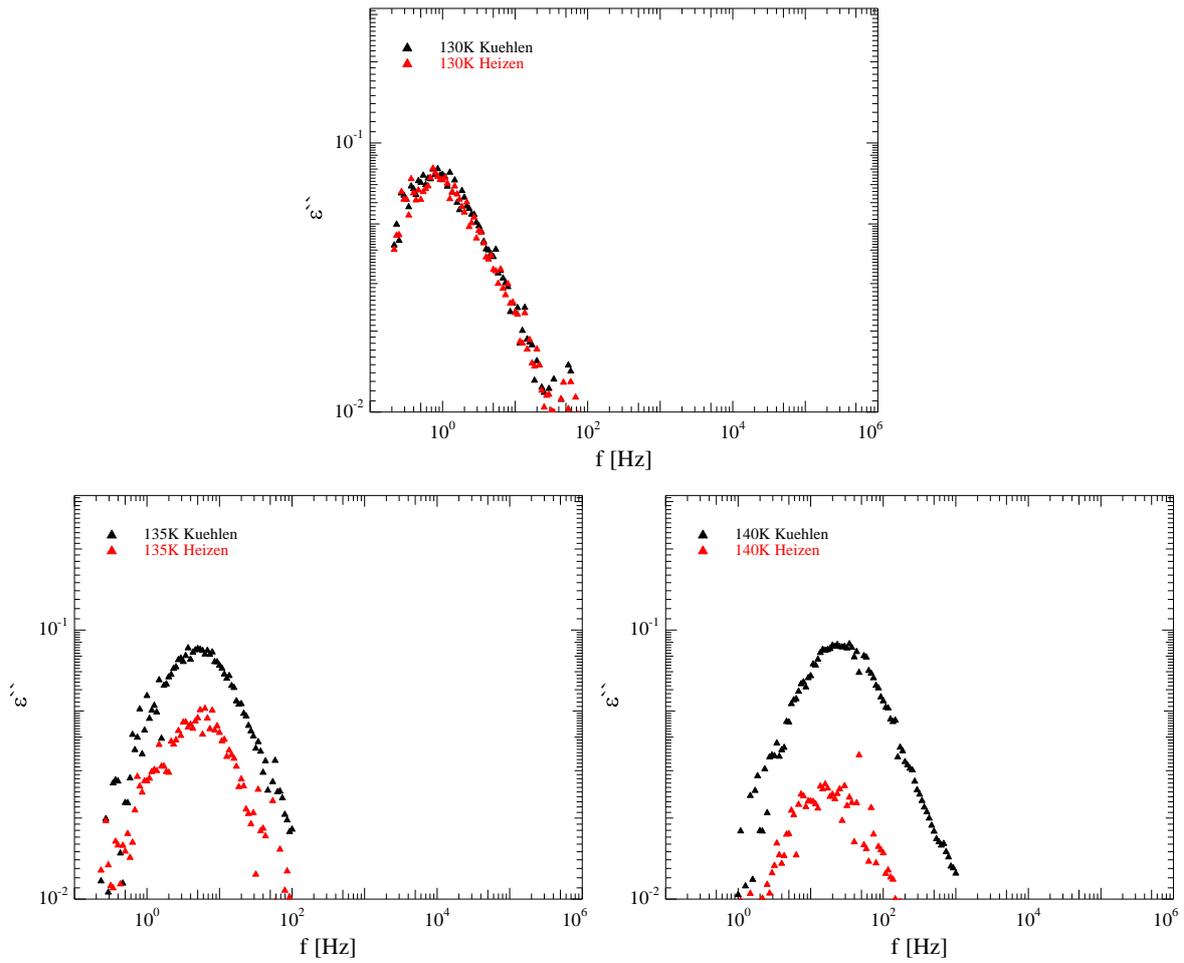


Abbildung 3.82: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens(schwarz)/Heizens(rot) bei 130K(oben), 135K(links) und 140K(rechts) von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei  $0.04 \frac{K}{min}$  bis 100K

Auch wenn in Abbildung 3.81 die Fehlerbalken bei 185K bereits zunehmend größer werden, bestätigt sich das oben angesprochene Schmelzverhalten, wenn man in Abbildung 3.83 die Relaxationspeaks während des Kühlens und Heizens vergleicht. Liegt das Material bei 165K (oben) noch maximal kristallin vor, so erkennt man, dass bei 180K (links) bereits ein großer Teil des Pentanols geschmolzen ist, bis bei 185K (rechts) das gesamte Material wieder flüssig ist. Im Vergleich mit der vorherigen Messung, bei der lediglich bis 145K abgekühlt wurde, ist jedoch die Peakhöhe vor dem Schmelzen wesentlich kleiner, der kristalline Anteil demnach deutlich größer. Auch der dort beobachtete Effekt, dass die Relaxationsstärke während des Heizens zeitweise über der während des Kühlens liegt, konnte bei dieser Messung (auch bei Temperaturen, die in Abbildung 3.83 nicht explizit dargestellt sind) nicht beobachtet werden, was für einen einfachen Messfehler spricht.

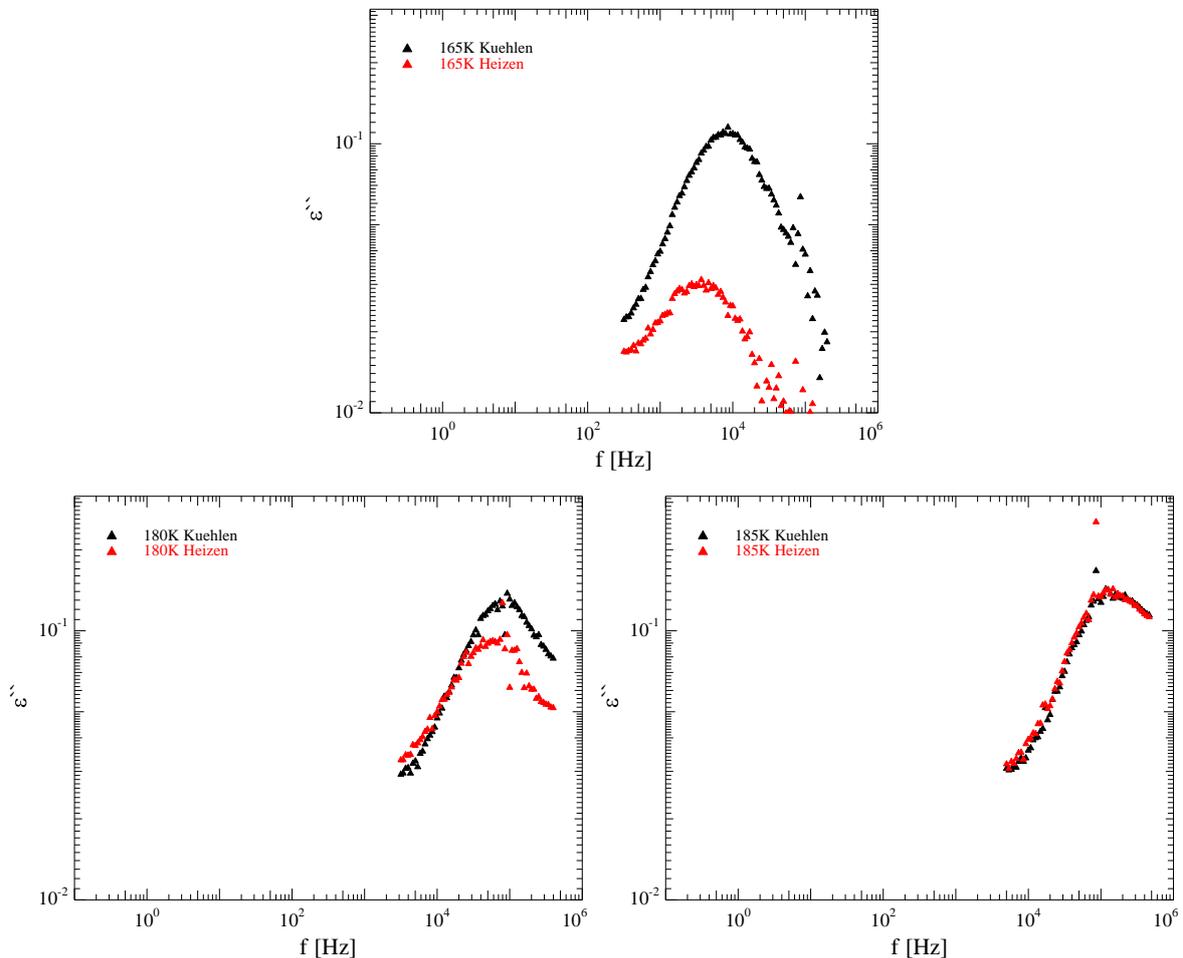


Abbildung 3.83: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens(schwarz)/Heizens(rot) bei 165K(oben), 180K(links) und 185K(rechts) von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei  $0.04 \frac{K}{min}$  bis 100K

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Da Bulk-Pentanol wesentlich besser kristallisiert als Bulk-Butanol, wurden im Anschluss Messreihen mit reduzierter Kühlrate gefahren, um gegebenenfalls auch im Confinement eine Kristallisation des Pentanols zu beobachten. In Abbildung 3.84 sind die dielektrischen Spektren während des Abkühlens von 200K auf 146K (Messung 3) mit einer Rate von  $0.02 \frac{K}{min}$  dargestellt. Wie man sieht, hat eine Halbierung der Kühlrate von  $0.04 \frac{K}{min}$  auf  $0.02 \frac{K}{min}$  auf den ersten Blick keinen Einfluss auf das Kristallisationsverhalten des porenkondensierten Pentanol, bei keiner Temperatur ist ein Einbrechen der Relaxationsstärke zu beobachten.

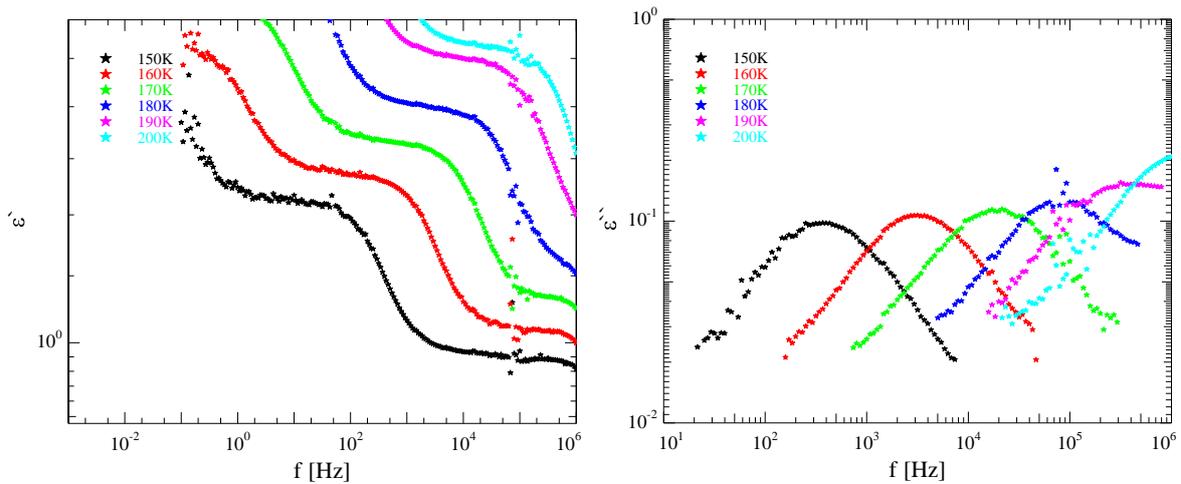


Abbildung 3.84: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 200K auf 146K mit  $0.02 \frac{K}{min}$  in 2K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede fünfte Messung zwischen 150K und 200K aufgetragen.

Dieser Eindruck bestätigt sich, wenn man in Abbildung 3.85 die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke betrachtet, auch hier findet bei keiner Temperatur eine sprunghafte Änderung statt.

Auch der VFT-Fit (siehe Arrhenius-Plot in Abbildung 3.86) zeigt keinen gravierenden Unterschied zur schnelleren Messung, es ergibt sich mit etwa 118K praktisch die gleiche Glasübergangstemperatur wie bei der vorigen Messung.

Zuletzt wurde die Kühlrate ein weiteres Mal halbiert, so dass mit einer Rate von etwa  $0.01 \frac{K}{min}$  abgekühlt wurde (Messung 4). Wie man in Abbildung 3.87 an den dielektrischen Spektren dieser Messung erkennen kann, ist auch hier die Kristallisation unterdrückt.

Die in Abbildung 3.88 dargestellte Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke bestätigt die Annahme eines Glasübergangs, sie zeigt praktisch den gleichen Verlauf wie bei den Messungen zuvor. Demnach findet, selbst bei einer Verkleinerung der Kühlrate um einen Faktor 10 gegenüber der Bulk-Messung, bei Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren ein Glasübergang statt. Eine Kristallisation während des Kühlens wurde bei keiner dieser Messungen beob-

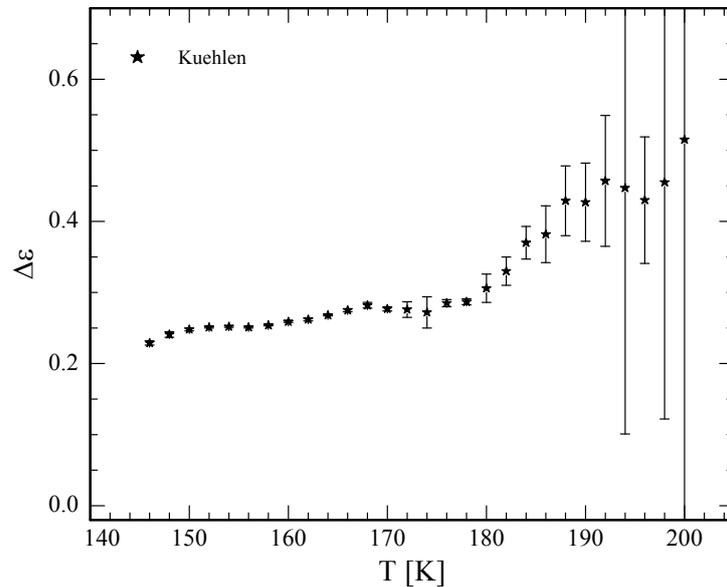


Abbildung 3.85: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit einer Rate von  $0.02 \frac{K}{min}$  bis 146K

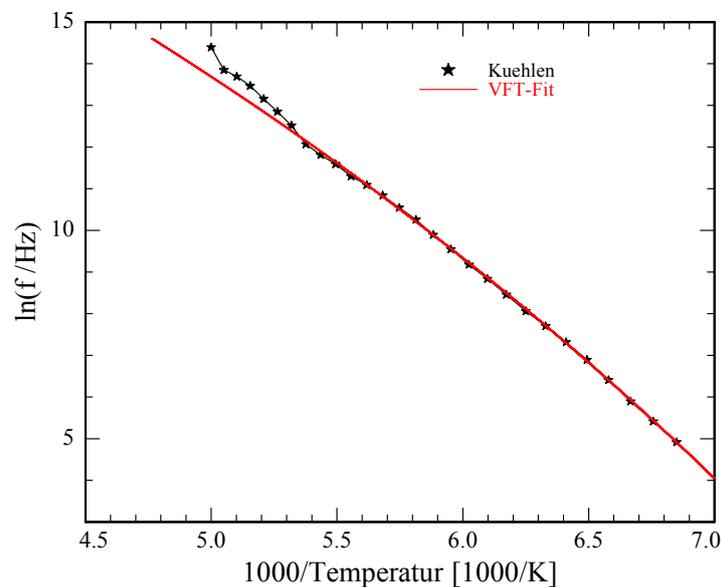


Abbildung 3.86: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei einer Kühlrate von  $0.02 \frac{K}{min}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 180K und 146K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 31.12$  und  $f_{0,VFT} = 8.3 \cdot 10^{11} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 61.33 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 118K

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

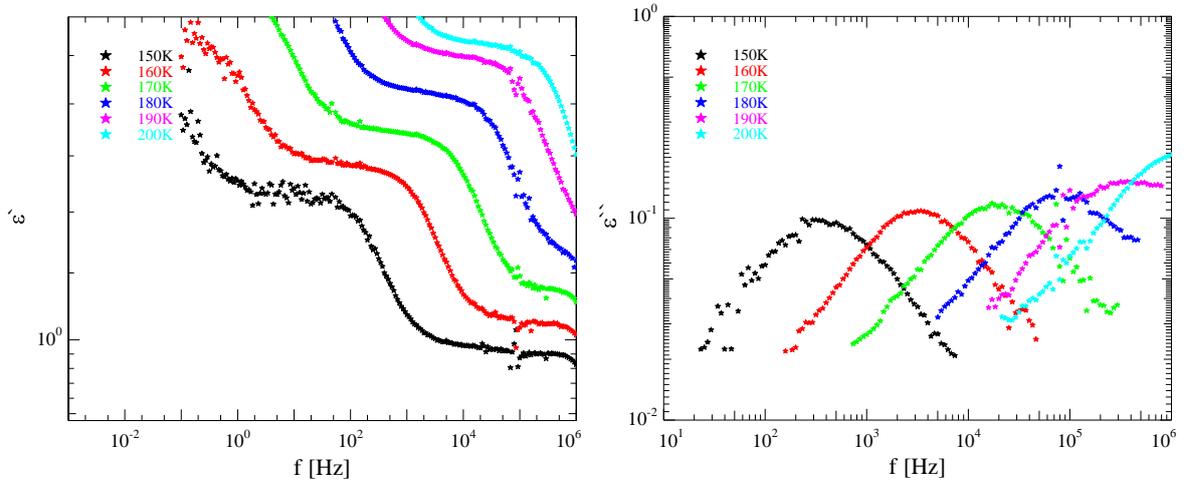


Abbildung 3.87: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 200K auf 146K mit  $0.01 \frac{K}{min}$  in 2K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede fünfte Messung zwischen 150K und 200K aufgetragen.

achtet, obwohl Bulk-Pentanol, gerade im Vergleich zu Bulk-Butanol, während des Abkühlens sehr leicht kristallisiert. Im Arrhenius-Plot (Abbildung 3.89) dieser Messung wurde die Glasübergangstemperatur mit Hilfe eines VFT-Fits zu etwa 119K bestimmt. Damit liegen die Glasübergangstemperaturen der hier betrachteten Messungen alle zwischen 117K und 120K, was gut mit dem Literaturwert von etwa 120K[16][32] übereinstimmt.

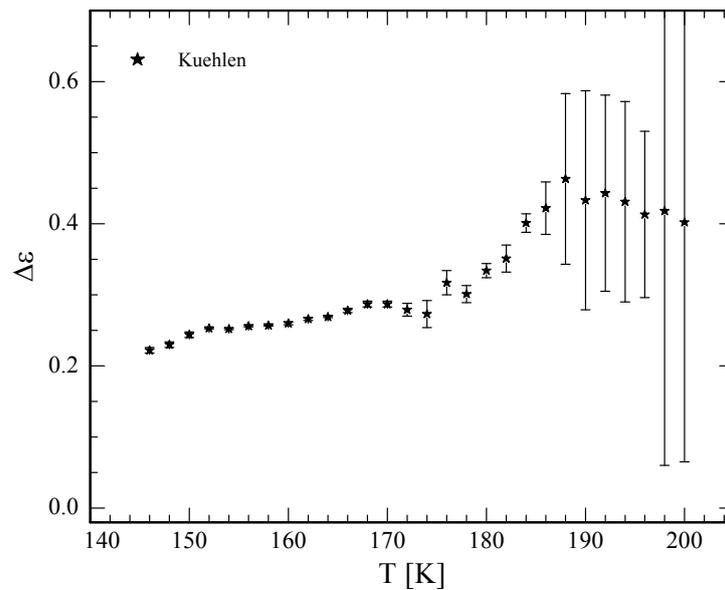


Abbildung 3.88: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit einer Rate von  $0.01 \frac{K}{min}$  bis 146K

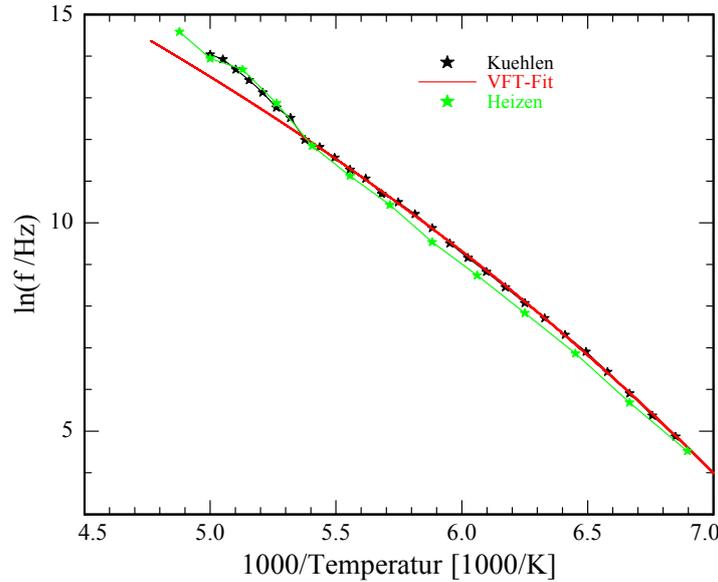


Abbildung 3.89: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei einer Kühlrate von  $0.01 \frac{K}{min}$  sowie einer Heizrate von  $0.04 \frac{K}{min}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 180K und 146K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 22.75$  und  $f_{0,VFT} = 1.4 \cdot 10^{11} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 69.75 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 119K.

In Abbildung 3.90 werden die temperaturabhängigen Relaxationsstärken während des Abkühlens auf 145K bzw. 146K bei verschiedenen Kühlraten -  $0.04 \frac{K}{min}$  (hier erhielt Messung 2 den Vorzug vor Messung 1, da dort ein eventueller Messfehler nicht ausgeschlossen werden kann, vgl. Abb. 3.81),  $0.02 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.85) sowie  $0.01 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.88) - miteinander verglichen. Wie sich bereits angedeutet hat, unterscheiden sich die drei Verläufe nur unwesentlich voneinander, unabhängig von der Kühlrate vollzieht das Pentanol in 3.7nm-pSiO einen Glasübergang.

Dieses Verhalten wird durch einen direkten Vergleich der Relaxationspeaks der unterschiedlichen Kühlraten bei verschiedenen Temperaturen in Abbildung 3.91 bestätigt. Hier kann man sehr gut erkennen, dass die Relaxationsstärke während des Abkühlens tatsächlich unabhängig von der Kühlrate ist, die Relaxationspeaks liegen für alle Temperaturen exakt aufeinander.

Messung 4 wurde nach dem langsamen Abkühlen fortgeführt, indem zunächst etwa zwölf Stunden gewartet wurde und dann mit  $0.04 \frac{K}{min}$  bis 210K geheizt wurde. In diesem Fall ist allerdings, wie man in Abbildung 3.92 erkennt, im Vergleich zu Messung 1 keinerlei Kristallisation zu erkennen, oberhalb etwa 165K scheint jedoch ein Schmelzprozess stattzufinden.

Bestätigt wird dies durch Abbildung 3.93, wo die Relaxationsstärke während des Heizens zunächst deutlich unter der während des Kühlens liegt, ohne jedoch, im Gegensatz zu Messung 1 (Abbildung 3.76), weiter einzubrechen. Oberhalb etwa 170K nähern sich Heiz- und Kühlkurve wieder an, das Pentanol schmilzt also.

Auch in Abbildung 3.94 erkennt man, dass bereits bei 150K (links oben) ein erheblicher

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

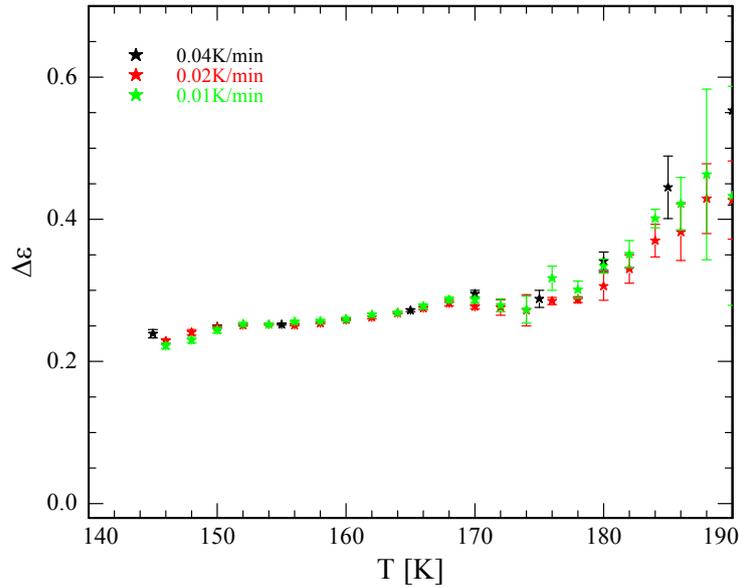


Abbildung 3.90: Vergleich der Relaxationsstärken in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens mit  $0.04 \frac{K}{min}$  (Messung 2, schwarz),  $0.02 \frac{K}{min}$  (rot) und  $0.01 \frac{K}{min}$  (grün) von Pentanol in 3.7nm-pSiO

Teil des Pentanols kristallisiert ist. Bei 170K (rechts oben) ist die Situation ähnlich, während bei 180K (links unten) bereits das meiste des vorher kristallinen Materials wieder geschmolzen ist. Hier ähnelt das Verhalten eher dem der ersten, als dem der zweiten Messung. Bei 190K (rechts unten) liegen die Relaxationspeaks des Heizens und Kühlens wieder aufeinander, sämtliches Propanol liegt demnach flüssig vor. Ein Vergleich bei Temperaturen zwischen den hier genannten ist leider schwer möglich, da die Schrittweite während des Kühlens 2K, während des Heizens jedoch 5K betrug, so dass lediglich alle 10K bei derselben Temperatur gemessen wurde. Aus diesem Grund, sowie aufgrund der Tatsache, dass der kristalline Anteil deutlich geringer ist als in Messung 2, ist Messung 4 nur bedingt zur Bestimmung einer Schmelztemperatur geeignet.

Abschließend wurde eine weitere Messung (Messung 5) durchgeführt, bei der zwischen 210K und 145K mit einer Kühl-/Heizraten von etwa  $0.04 \frac{K}{min}$  gemessen wurde, allerdings wurde hier die niedrigste Temperatur (145K) etwa sechs Tage gehalten. Abbildung 3.95 zeigt zunächst wieder die dielektrischen Spektren während des Abkühlens. Wie zu erwarten, zeigt sich das gleiche Verhalten, wie in Abbildung 3.73 bereits beobachtet, man erkennt keinerlei Anzeichen einer Kristallisation, sondern auch hier macht das Pentanol einen Glasübergang.

Im Arrhenius-Plot zu dieser Messung (Abbildung 3.96) zeigt sich wieder, zumindest während des Abkühlens zwischen 145K und 180K, ein VFT-Verlauf der Relaxationsfrequenz. Die aus diesem Fit ermittelte Glasübergangstemperatur liegt mit etwa 117K auch hier im gleichen Bereich, in dem die Ergebnisse der vorherigen Messungen lagen. Die Heizkurve liegt für kleinere Temperaturen deutlich unter der Kühlkurve, was an deutlich kleineren Relaxationspeaks und

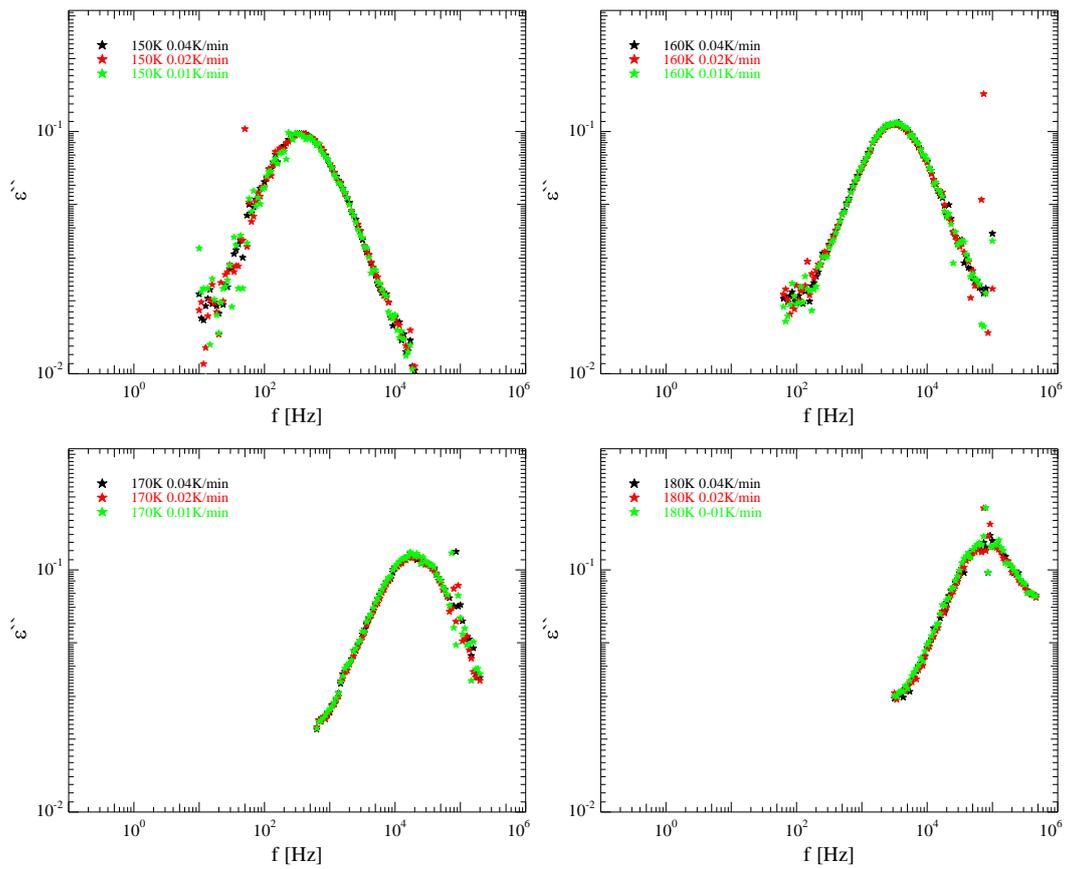


Abbildung 3.91: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens mit  $0.04 \frac{K}{min}$  (Messung 2, schwarz),  $0.02 \frac{K}{min}$  (rot) sowie  $0.01 \frac{K}{min}$  (grün) bei 150K(links oben), 160K(rechts oben), 170K(links unten) und 180K(rechts unten) von Pentanol in 3.7nm-pSiO

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

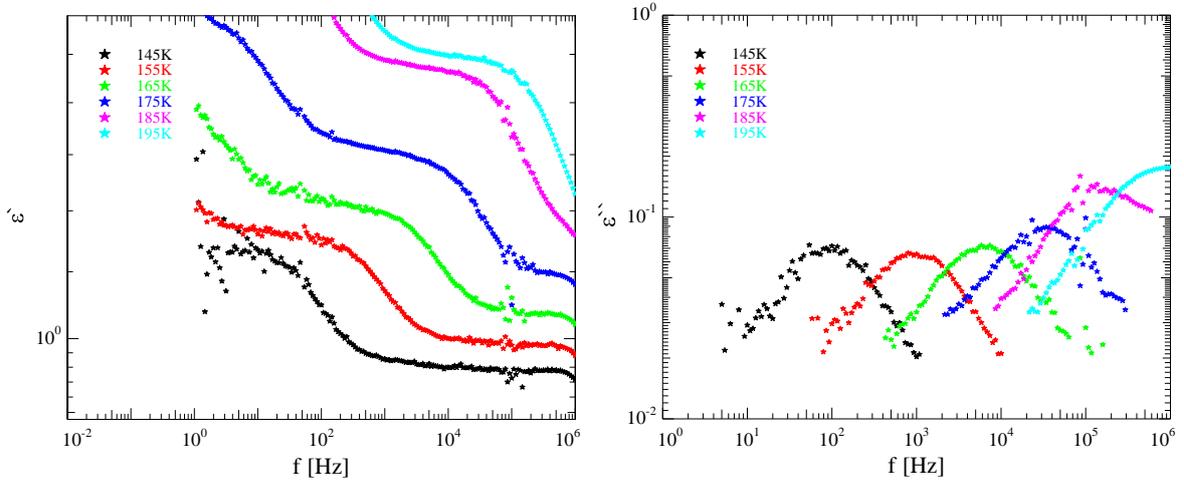


Abbildung 3.92: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 145K auf 210K mit  $0.04 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 145K und 195K aufgetragen.

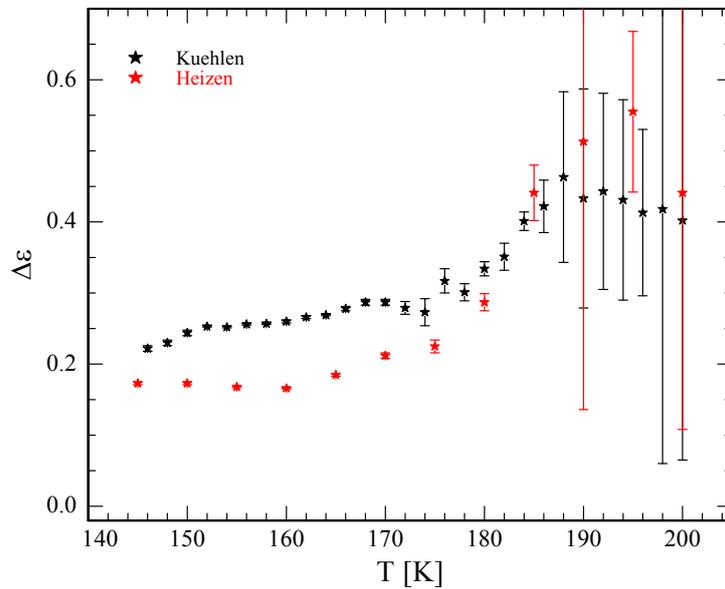


Abbildung 3.93: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit einer Rate von  $0.01 \frac{K}{min}$  (Kühlen) bzw.  $0.04 \frac{K}{min}$  (Heizen) bis 145K

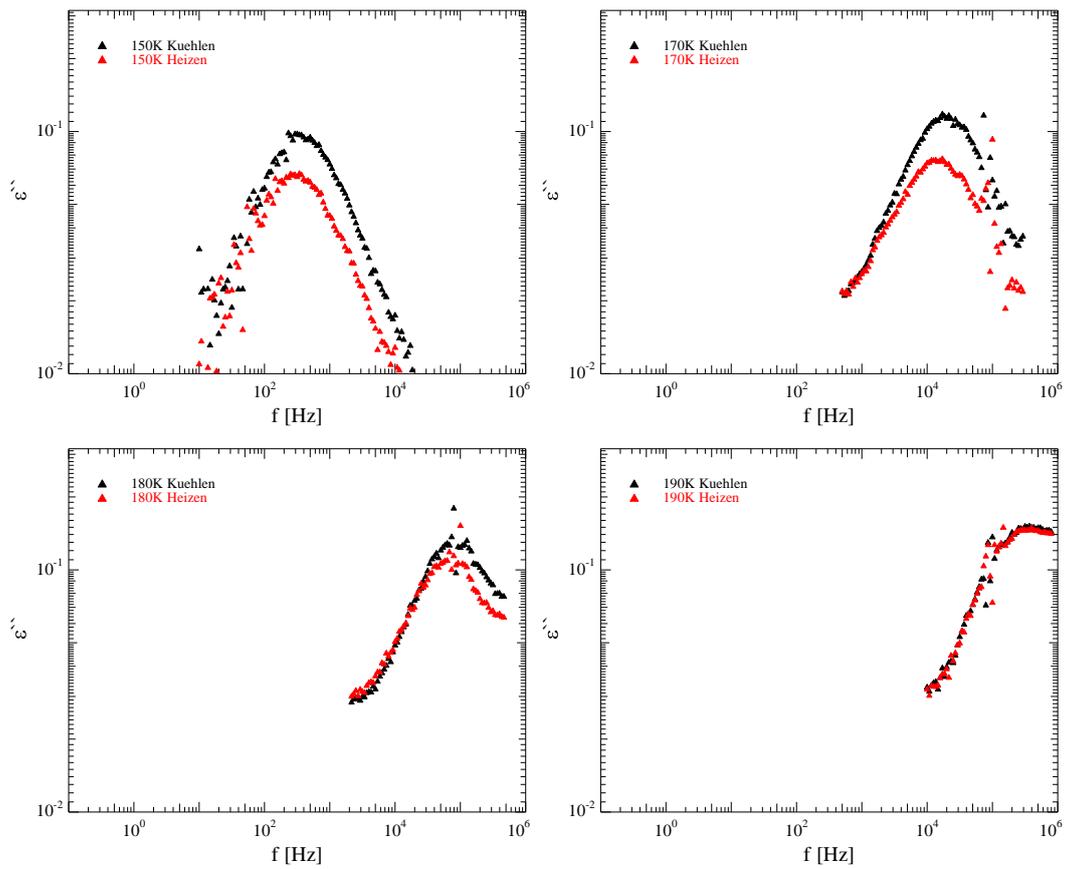


Abbildung 3.94: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens ( $0.01 \frac{K}{min}$ , schwarz)/Heizens ( $0.04 \frac{K}{min}$ , rot) bei 150K (links oben), 170K (rechts oben), 180K (links unten) und 190K (rechts unten) von Pentanol in 3.7nm-pSiO

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

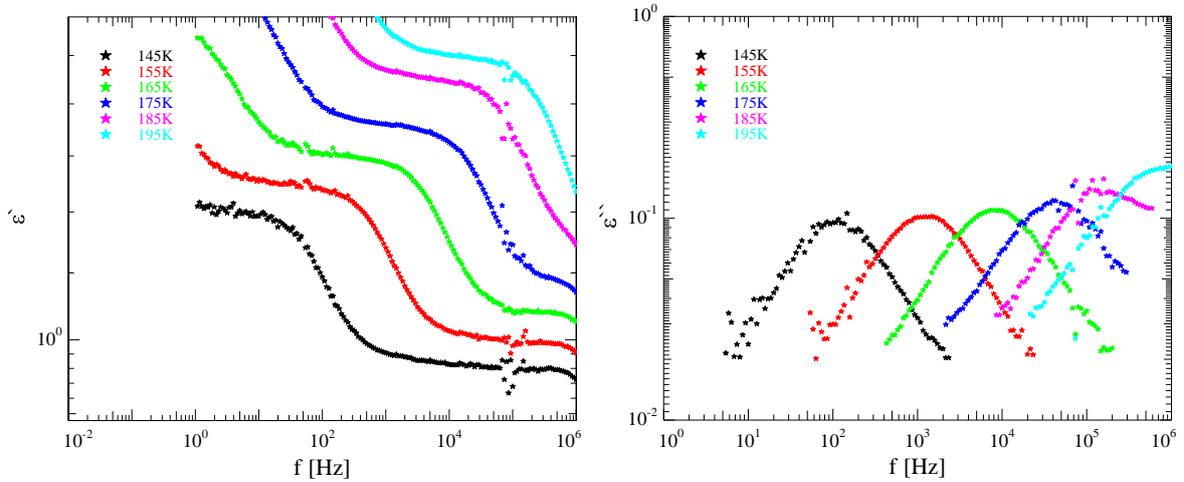


Abbildung 3.95: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 210K auf 145K mit  $0.04 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 145K und 195K aufgetragen.

dem damit einhergehenden, größeren systematischen Fehler liegt. Auch erkennt man hier, wie bei allen anderen Messungen an Pentanol in 3.7nm-Poren, dass die Relaxationsfrequenz in dem Bereich, in dem die Relaxationsstärke klein ist, zu kleineren Frequenzen verschoben ist, genauso, wie es bei Butanol in 5nm-Poren der Fall ist.

In Abbildung 3.97 sind die dielektrischen Spektren dargestellt, die bei einer konstanten Temperatur von 145K aufgenommen wurden. Hier kann man bereits erkennen, dass die Relaxationsstärke anfangs noch relativ schnell zurückgeht, nach spätestens 130 Stunden jedoch annähernd konstant bleibt.

Noch deutlicher wird dieses Verhalten in Abbildung 3.98, wo die Relaxationsstärke gegen die Zeit aufgetragen ist. Man erkennt sehr gut die anfangs schnelle und mit der Zeit immer langsamere Abnahme der Relaxationsstärke, wobei man den Eindruck hat, dass selbst nach 140 Stunden der Kristallisationsprozess noch nicht komplett abgeschlossen ist. Allerdings sieht es auch nicht so aus, als ob der bis dahin erreichte Wert von  $\Delta\epsilon = 0.07$  deutlich unterschritten werden würde, wenn man noch wesentlich länger wartet.

Im Anschluss wurde wieder mit einer Rate von  $0.04 \frac{K}{min}$  geheizt, Abbildung 3.99 zeigt die dazugehörigen dielektrischen Spektren. Auch hier ist wieder keinerlei weitere Rekrystallisation während des Heizens zu beobachten und oberhalb 165K schmilzt der gefrorene Anteil offensichtlich wieder.

Dieses Verhalten wird in Abbildung 3.100, wo die Relaxationsstärke gegen die Temperatur aufgetragen ist, bestätigt, zwischen 165K und 185K geht sie wieder auf ihren Wert beim Abkühlen zurück.

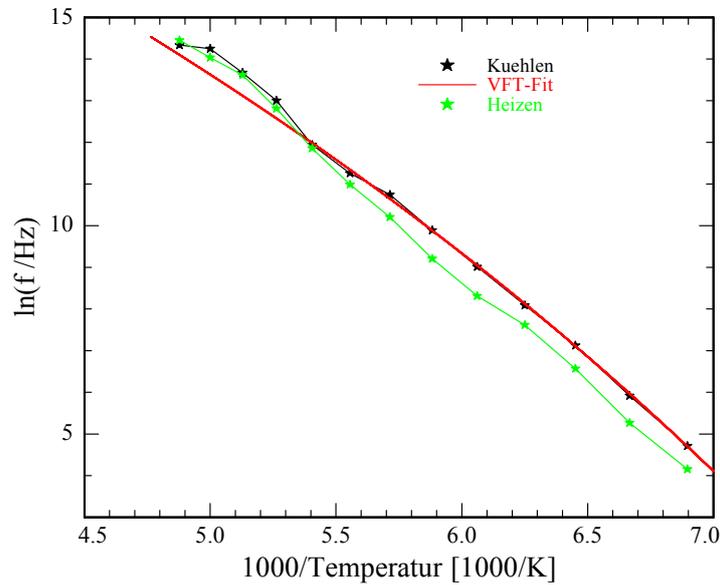


Abbildung 3.96: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei einer Heiz-/Kühlrate von  $0.04 \frac{K}{min}$  (Messung 5). Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 180K und 145K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 30.19$  und  $f_{0,VFT} = 6.1 \cdot 10^{11} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 61.83 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 117K.

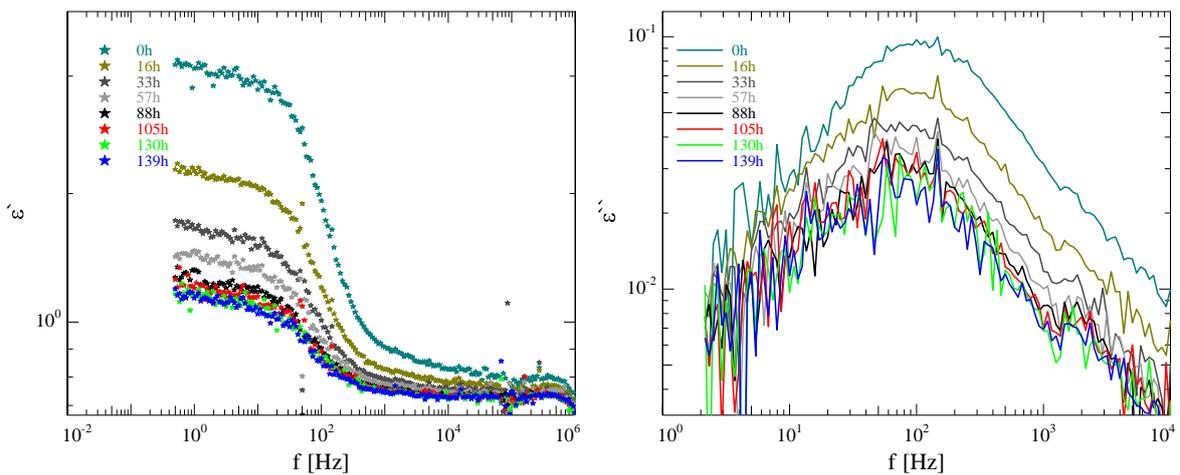


Abbildung 3.97: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren bei konstant 145K zu verschiedenen Zeiten.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

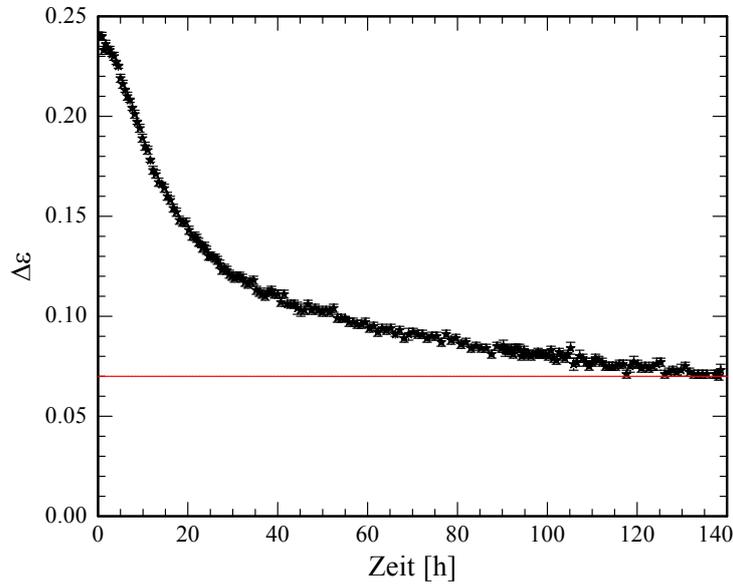


Abbildung 3.98: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Zeit von Pentanol in 3.7nm-pSiO-Poren bei einer konstanten Temperatur von 145K nach Abkühlen mit  $0.04 \frac{K}{min}$

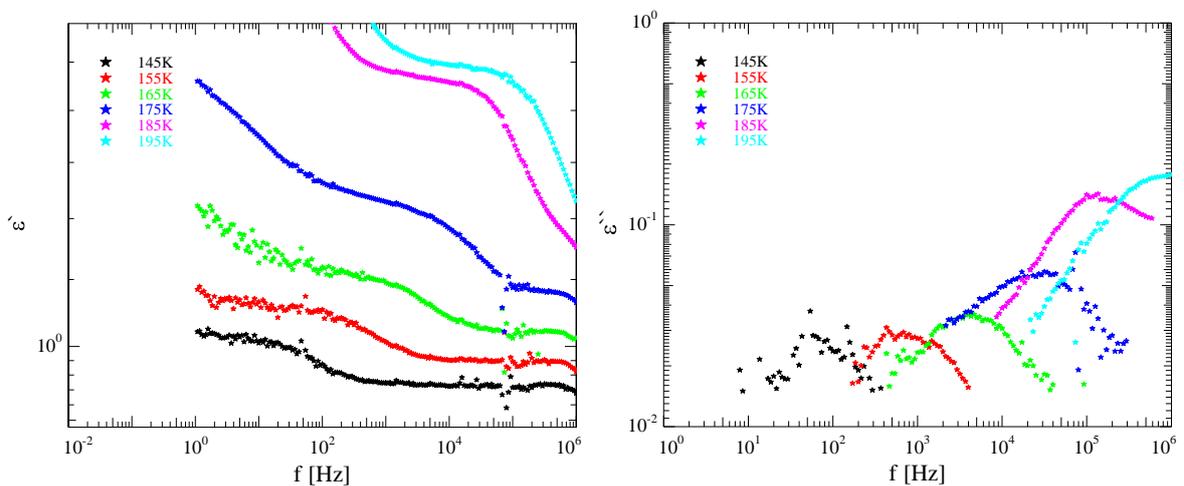


Abbildung 3.99: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 145K auf 210K nach Halten der Temperatur mit  $0.04 \frac{K}{min}$  in 5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede zweite Messung zwischen 145K und 195K aufgetragen.

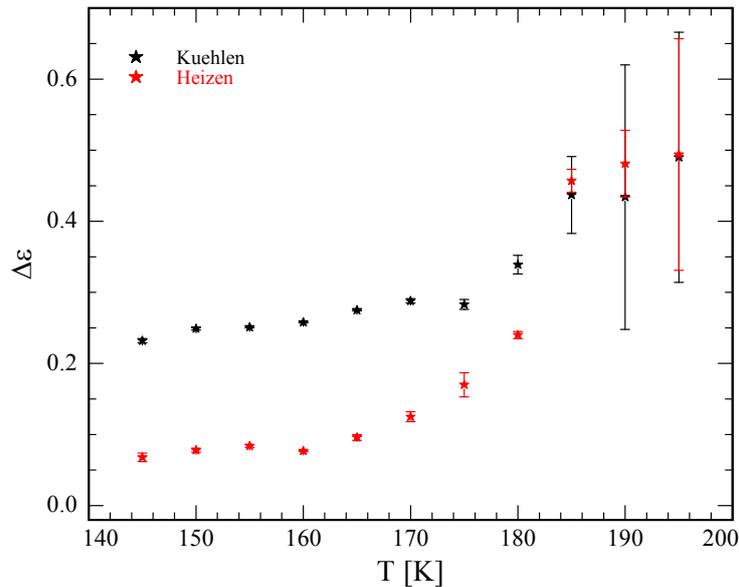


Abbildung 3.100: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit einer Rate von  $0.04 \frac{K}{min}$  mit zwischenzeitigem Warten bei 145K

Bemerkenswert ist hier, dass, wie man auch in Abbildung 3.101 (links unten) gut sieht, bei 180K noch ein erheblicher Teil des Pentanols kristallin vorliegt, erst bei 185K ist alles geschmolzen.

In Abbildung 3.102 sind die Relaxationsstärken während des Abkühlens bis 100K (Messung 2) sowie während des Heizens bei allen hier betrachteten Messungen gegen die Temperatur aufgetragen. Man kann gut erkennen, dass der Schmelzprozess bei etwa 165K beginnt und bei 185K abgeschlossen ist. Wenn man die Messungen betrachtet, bei denen die Probe bis 145K abgekühlt wurde (Messungen 1, 4, 5), wird deutlich, dass der maximale Kristallisationsgrad umso größer ist, je länger bei der niedrigsten Temperatur gewartet wurde, was nicht wirklich erstaunlich ist. Wesentlich interessanter ist an dieser Stelle, dass bei Messung 1, bei der bei 145K gar nicht gewartet wurde, die Relaxationsstärke während des anschließenden Heizens einbricht, während sie dies bei den anderen beiden Messungen nicht bzw. nicht so deutlich tut. Bei Messung 5 (mit ca. sechs Tagen Wartezeit) ist die Erklärung dafür denkbar einfach, vor Beginn des Heizvorgangs ist der Alkohol bereits nahezu komplett kristallisiert, die Relaxationsstärke kann demnach gar nicht mehr signifikant einbrechen. Bei Messung 4 (mit zwölf Stunden Wartezeit) ist es jedoch so, dass nach dem Warten immer noch ein großer Teil des Pentanols amorph vorliegt, es gäbe demnach noch genug Material das kristallisieren könnte, wobei man hier, im Vergleich zu Messung 5, zumindest noch eine leichte Tendenz zur Rekristallisation erkennen kann.

In Abbildung 3.90 kann man sehr gut erkennen, dass die Relaxationsstärke bereits während des Abkühlens leicht abnimmt, obwohl keine Kristallisation stattfindet. Eine Rekristallisation

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

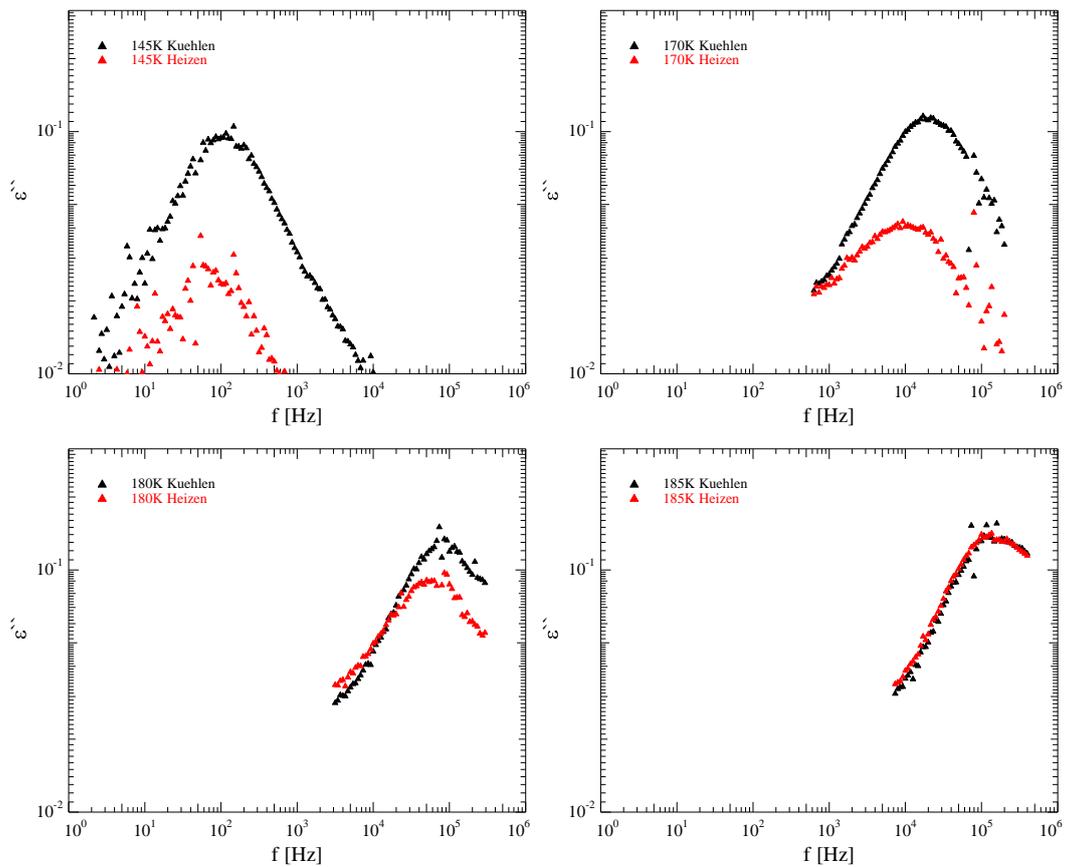


Abbildung 3.101: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens(schwarz)/Heizens(rot) mit  $\frac{K}{min}$  (Messung 5) bei 145K(links oben), 170K(rechts oben), 180K(links unten) und 185K(rechts unten) von Pentanol in 3.7nm-pSiO

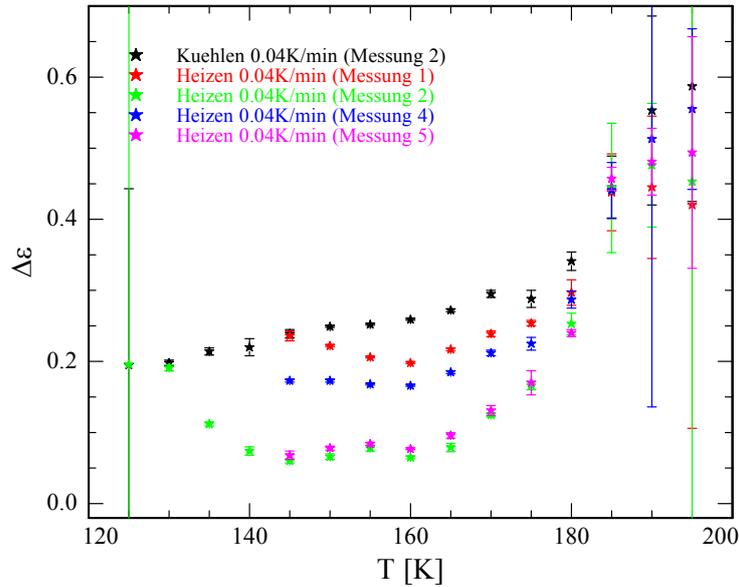


Abbildung 3.102: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (Rest) von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit einer Rate von  $0.04 \frac{K}{min}$  der verschiedenen Messungen

wird dann besonders offensichtlich, wenn man die Relaxationsstärke während des Heizens im Verhältnis zur der während des Abkühlens bei der entsprechenden Temperatur betrachtet. Dies ist in Abbildung 3.103 dargestellt, wo das Verhältnis der Relaxationsstärken während des Heizens der einzelnen Messungen zu der während des Abkühlens bei Messung 2 gegen die Temperatur aufgetragen ist. Messung 2 wurde in diesem Fall für jede der Messungen als Referenz herangezogen, da dort mit der gleichen Rate gekühlt wurde, mit der bei allen Messungen geheizt wurde ( $0.04 \frac{K}{min}$ ), die Spektren wurden also jeweils bei den gleichen Temperaturen aufgenommen. Außerdem wurde bereits in Abbildung 3.90 gezeigt, dass die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke unabhängig von der Kühlrate ist, weshalb diese Verallgemeinerung zulässig ist. Messung 1 wurde auch in diesem Fall nicht benutzt, da dort ein eventueller Messfehler nicht ausgeschlossen werden kann (vgl. Abb. 3.77). Betrachtet man das Verhältnis  $\frac{\Delta\epsilon_{Heiz}}{\Delta\epsilon_{Kuehl}}$  der vier Messungen, so erkennt man bei den Messungen 1 und 4 eine eindeutige Rekristallisation zwischen 145K und 160K, wobei diese, wie bereits erwähnt, bei Messung 1 noch wesentlich deutlicher ausfällt. Eine qualitative Erklärung hierfür kann man in Abbildung 3.98 erkennen. Die absolute Kristallisationsrate ist am Anfang, wenn das gesamte Material noch amorph vorliegt, am größten und wird dann mit der Zeit kleiner. Nun ist bei Messung 1 bei 145K deutlich mehr amorphes Material vorhanden, als das bei Messung 4 der Fall ist, was bedeutet, dass während des Heizens, in der verbleibenden Zeit, in der das System noch bei Temperaturen ist, bei denen Kristallisation stattfinden kann, bei Messung 1 mehr Material kristallisieren kann. Allen Messungen gemein ist hingegen, dass ab 165K das Verhältnis  $\frac{\Delta\epsilon_{Heiz}}{\Delta\epsilon_{Kuehl}}$  wieder ansteigt, bis es bei 185K den Wert 1 erreicht hat, das Material also komplett

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

geschmolzen ist. Des Weiteren erhält man hier, wie bereits in Abbildung 3.102, den Eindruck, dass bei 180K die Relaxationsstärke bei Messung 2 bereits über derjenigen von Messung 5 liegt, wobei die Werte noch innerhalb der Fehlerbalken liegen.

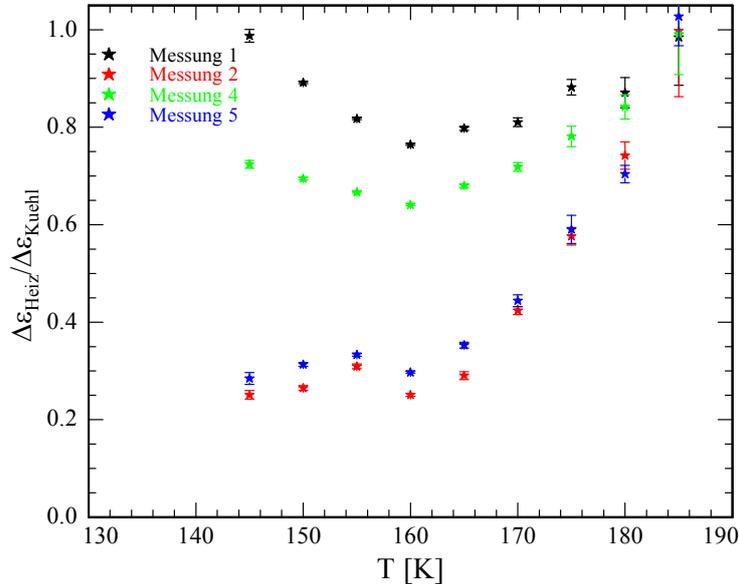


Abbildung 3.103: Verhältnis  $\frac{\Delta \epsilon_{Heiz}}{\Delta \epsilon_{Kuehl}}$  der Relaxationsstärken während des Heizens der verschiedenen Messungen zu der während des Abkühlens bei Messung 2 von Pentanol in 3.7nm-pSiO

Zur Verifizierung dieses Verhaltens werden in Abbildung 3.104 wieder die Relaxationspeaks der verschiedenen Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen direkt miteinander verglichen. So ist bei 160K (links oben), wenn der kristalline Anteil bei allen Messungen maximal ist, dieser Anteil bei Messung 2 deutlich größer als bei Messung 5 und bei Messung 4 deutlich größer als bei Messung 1. Nach dem Aufheizen auf 170K (rechts oben) erkennt man, dass die Unterschiede zwischen Messung 2 und 5 kleiner werden, während die Peaks von Messung 1 und 4 noch deutlich auseinander liegen. Nach weiterem Heizen auf 180K (links unten) scheinen die Relaxationspeaks von Messung 2 und 5 bereits aufeinander zu liegen, obwohl noch ein deutlicher Teil des Materials kristallin vorliegt, erst bei 185K (recht unten) ist das Pentanol bei allen Messungen komplett geschmolzen.

Abbildung 3.105 zeigt einen vergrößerten Ausschnitt der Relaxationspeaks bei 180K. Hier bestätigt sich der Eindruck, dass zwischen Messung 1 und 4 immer noch ein Unterschied besteht, während die Peaks von Messung 2 und 5 exakt aufeinander liegen. Das lässt sich dadurch erklären, dass sich der in Messung 2, im Vergleich zu Messung 5, zusätzliche kristalline Anteil in den kleineren Poren befindet, da dort die Schmelztemperatur weiter erniedrigt ist als in den großen Poren (vgl. Gleichung 3.1), dieses Material demnach bis 180K bereits geschmolzen ist. Dies ist insofern plausibel, als dass wir uns bei Messung 5, während des Wartens bei 145K, in dem Bereich befinden, in dem das Kristallwachstum gegenüber der Keimbildung dominiert (vgl. z.B. Abb. 3.102). Demnach wird voraussichtlich das komplette in einer Pore befindliche

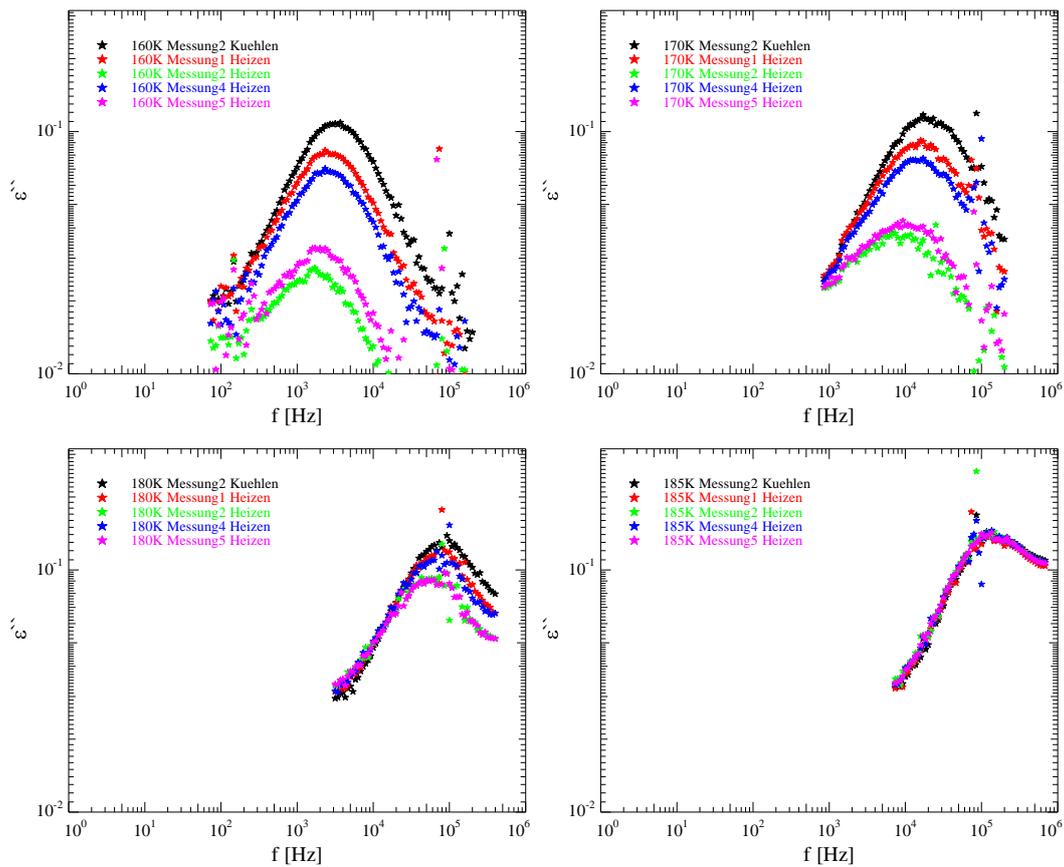


Abbildung 3.104: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens (Messung 2, schwarz) sowie während des Heizens (Messungen 1, rot; Messung 2, grün; Messung 4, blau; Messung 5, lila) mit  $0.04 \frac{K}{min}$  bei 160K(links oben), 170K(rechts oben), 180K(links unten) und 185K(rechts unten) von Pentanol in 3.7nm-pSiO

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Material kristallisieren, sobald sich in dieser Pore ein Keim gebildet hat. Da es statistisch unwahrscheinlicher ist, dass sich in kleinen Poren ein Keim bildet, ist es am wahrscheinlichsten, dass die Kristallisation in eben diesen kleinen Poren nicht stattgefunden hat. Bei Messung 2, bei der bis 100K abgekühlt wurde, befindet sich das System zwischenzeitlich in dem Bereich, bei dem die Keimbildung dominiert, hier ist es also wahrscheinlicher, dass sich in allen Poren Keime bilden, die später wachsen können, auch wenn bei dieser Messung die Probe lediglich etwa 38 Stunden unterhalb von 145K war, während diese Temperatur bei Messung 5 für etwa 140 Stunden gehalten wurde. Bei den Messungen 1 und 4 wurde jeweils nur bis etwa 145K abgekühlt, wobei bei Messung 4 noch 12 Stunden bei der geringsten Temperatur gewartet wurde. Aufgrund der Wartezeit kristallisiert bei letzterer zwar mehr Material, allerdings ist die Verteilung, in welchen Poren überhaupt Kristallisation stattfindet, aufgrund der praktisch gleichen Temperatur, bei beiden Messungen identisch. Aus diesem Grund schmilzt das Pentanol in beiden Fällen auch gleichmäßiger, als das beim Vergleich von Messung 2 und 5 der Fall ist, der Relaxationspeak ist bei Messung 1 bei jeder Temperatur höher als bei Messung 4.

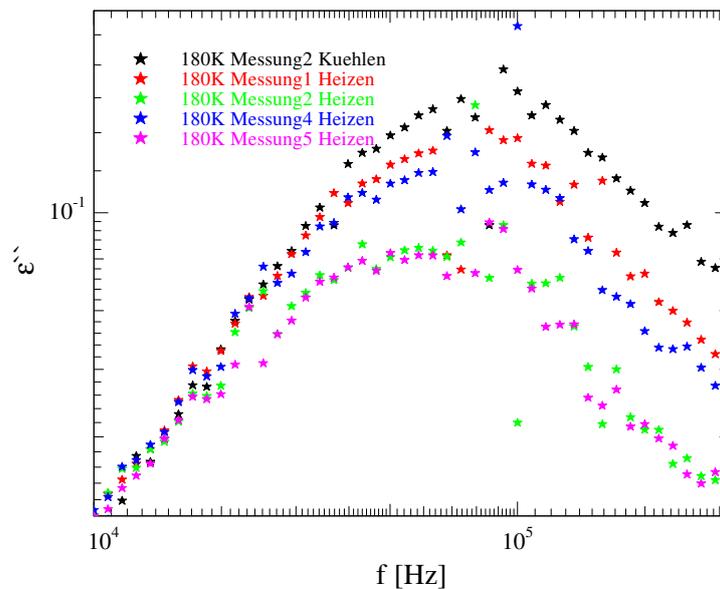


Abbildung 3.105: Detailansicht des Relaxationspeaks der verschiedenen Messungen während des Heizens von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei 180K

Messung 1	Kühlen/Heizen mit $0.04 \frac{K}{min}$ 210K-145K-210K
Messung 2	Kühlen/Heizen mit $0.04 \frac{K}{min}$ 210K-100K-210K
Messung 3	Kühlen mit $0.02 \frac{K}{min}$ 200K-146K
Messung 4	Kühlen mit $0.01 \frac{K}{min}$ 210K-146K, 12h warten, Heizen mit $0.04 \frac{K}{min}$ 145K – 210K
Messung 5	Kühlen mit $0.04 \frac{K}{min}$ 210K-145K, 140h warten, Heizen mit $0.04 \frac{K}{min}$ 145K – 210K

Tabelle 3.1: Übersicht über Kühl-/Heizraten und Wartezeiten der einzelnen dielektrischen Messungen von Pentanol in 3.7nm-pSiO

### pSiO groß

Außer den Messungen an porösem Siliziumoxid mit einem mittleren Porenradius von 3.7nm wurden noch Messungen an 7.1nm großen Poren durchgeführt. Hier hat sich leider nach einiger Zeit herausgestellt, dass während der Messungen Material verlorenging. Die wahrscheinlichste Variante ist, dass es ein Leck zwischen Probenzelle und Isoliervakuum gab, so dass zunehmend Material aus den Poren abgesaugt wurde. Eine andere Möglichkeit wäre ein Temperaturgradient innerhalb der Probenzelle, der das Pentanol aus der Probe desorbiert und an anderer Stelle wieder kondensieren lässt. Allerdings ist dieser Effekt bei den Messungen mit Butanol nie aufgetreten, obwohl dort die Kühlraten, und damit die Gefahr eines Gradienten, noch deutlich größer waren, was diese Variante unwahrscheinlich macht. Der Vollständigkeit halber sollen in diesem Abschnitt trotzdem alle, mehr oder weniger, brauchbaren Messungen präsentiert werden. Zunächst wurde ein Kühl-/Heizzyklus in 2.5K-Schritten zwischen 205K und 100K bei einer Rate von etwa  $0.035 \frac{K}{min}$  gefahren. Abbildung 3.106 zeigt die dielektrischen Spektren während des Abkühlens zwischen 200K und 130K. Im Gegensatz zur 3.7nm-Probe erkennt man hier bereits während des Abkühlens ein deutliches Einbrechen der Relaxationsstärke. Dies beginnt bei etwa 170K und setzt sich zumindest bis 130K fort. Dort kann man noch immer einen Rest-Peak erkennen, wobei ein Großteil der linken Flanke bereits nicht mehr im Messbereich liegt.

Abbildung 3.107 zeigt den Arrhenius-Plot dieses Abkühlvorgangs zwischen 200K und 130K. Im Gegensatz zu den Relaxationsstärken zeigen die Relaxationsfrequenzen in den großen Poren ein ähnliches Verhalten wie in den kleinen. Mit etwa 120K ist auch hier die Glasübergangstemperatur nahe an den Literaturwerten ( $\approx 120K$ ) bzw. an den Werten der kleinen Probe ( $\approx 117K - 120K$ ).

Die dielektrischen Spektren, die während des anschließenden Aufheizens aufgenommen wurden, sind in Abbildung 3.108 dargestellt. Hier fällt zunächst der ungleichmäßige, abgehackte

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

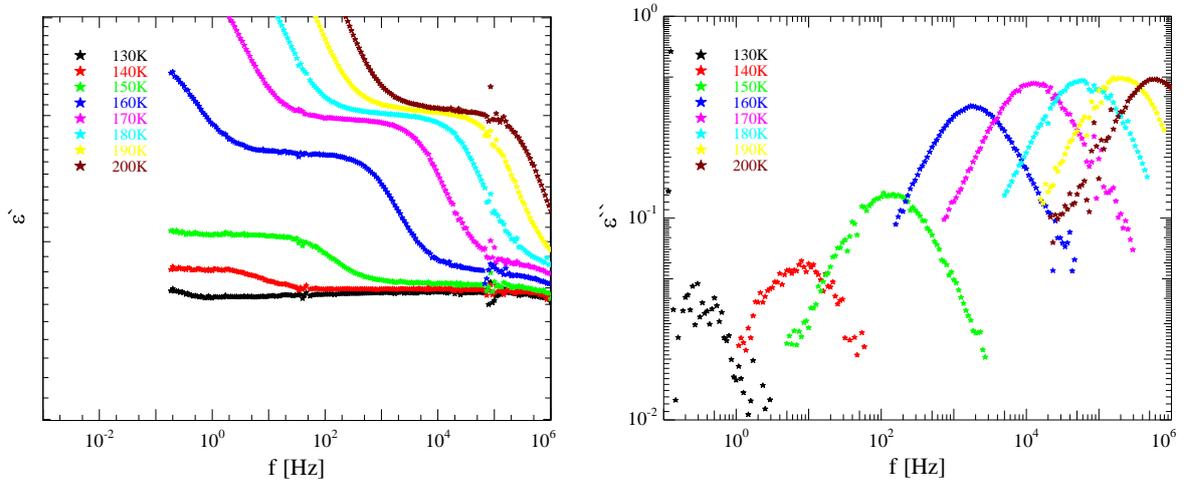


Abbildung 3.106: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 7.1nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 205K auf 100K mit  $0.035 \frac{K}{min}$  in 2.5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede vierte Messung zwischen 130K und 200K aufgetragen.

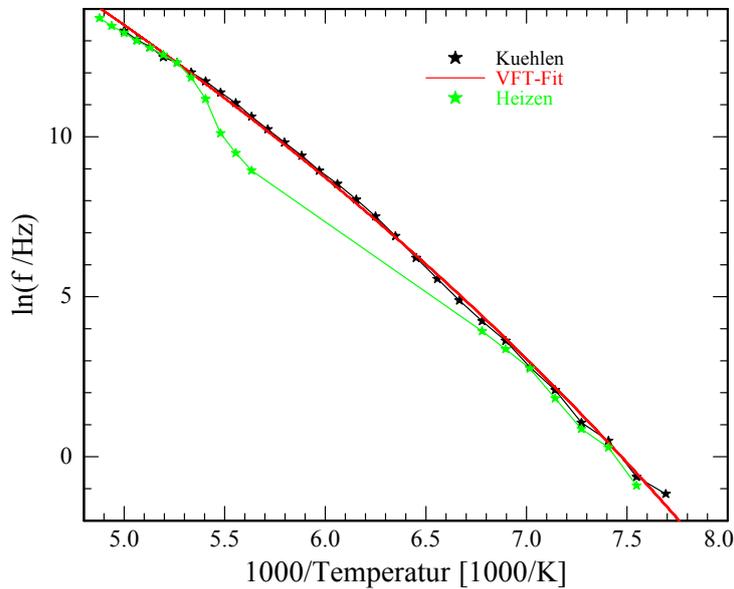


Abbildung 3.107: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Pentanol in 7.1nm-pSiO bei einer Heiz-/Kühlrate von  $0.035 \frac{K}{min}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 200K und 130K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 40.08$  und  $f_{0,VFT} = 5.1 \cdot 10^{12} Hz$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 56.49K$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 120K

Verlauf des Realteils (links) auf, wobei die Ursache hierfür unbekannt ist. Da diese Messung jedoch die einzige ist, bei der dieser Effekt aufgetreten ist, soll hier nicht näher darauf eingegangen werden. Auch wird der Realteil lediglich zur Veranschaulichung genutzt, die Anpassungen zur Bestimmung der Relaxationsstärke werden jeweils am Relaxationspeak des Imaginärteils durchgeführt, und die Tatsache, dass das Pentanol ab etwa 180K wieder schmilzt lässt sich qualitativ auch hier erkennen. Betrachtet man den Imaginärteil, so sieht man, dass der Peak bei 130K noch schwächer ist als während des Abkühlens, und praktisch nicht mehr als solcher erkennbar ist. Der 140K-Peak ist zwar auch wesentlich schwächer als während des Abkühlens, aber durchaus noch als solcher zu erkennen und auch anzupassen. Anders sieht es dann wiederum bei 150K aus, hier verschwindet der Peak beinahe komplett im Rauschen und eine Anpassung ist nicht mehr möglich. Demnach ist während des Abkühlens mit anschließendem Aufheizen auf 140K noch nicht alles Pentanol gefroren, ein kleiner Rest kristallisiert erst oberhalb von 140K. Auch hier kann man erkennen, dass erst ab ca. 180K der Schmelzprozess beginnt.

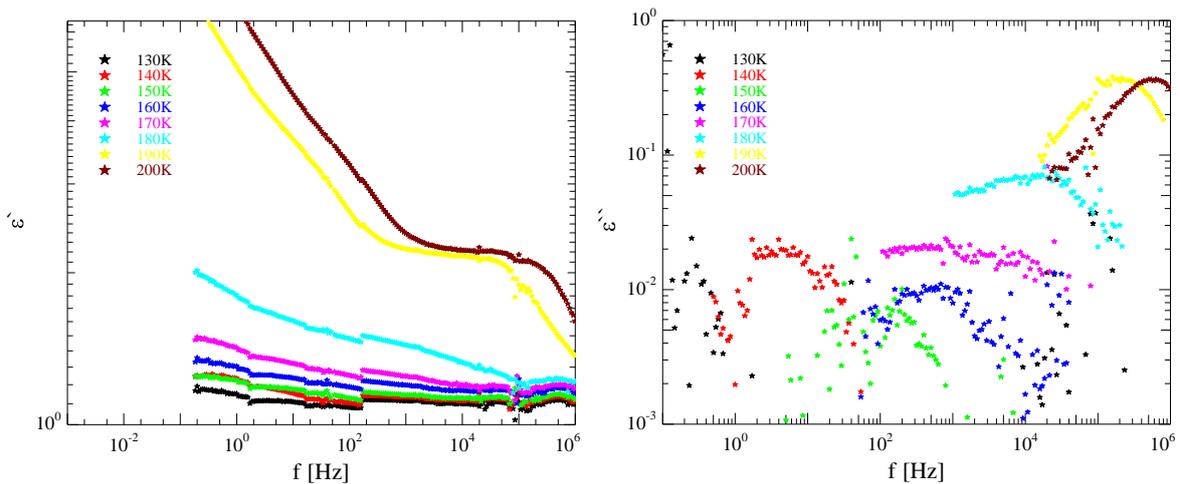


Abbildung 3.108: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 7.1nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 100K auf 205K mit  $0.035 \frac{K}{min}$  in 2.5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede vierte Messung zwischen 130K und 200K aufgetragen.

Zusammenfassend sind in Abbildung 3.109 die an den Relaxationspeak des Imaginärteils angepassten Relaxationsstärken während des Kühlens und Heizens gegen die Temperatur aufgetragen. Zwischen 150K und 175K war der Relaxationspeak während des Heizens so schwach, dass keine Anpassung daran vorgenommen werden konnte, hier wurde die Relaxationsstärke auf null gesetzt. Sehr deutlich wird hier das oben bereits angesprochene Problem eines Lecks. Bei hohen Temperaturen ist die Relaxationsstärke nach dem Heizen deutlich kleiner als vor dem Abkühlen, es muss also irgendwo Material verlorengegangen sein. Der Einfrierprozess ist

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

hier auf einen Temperaturbereich zwischen 165K und etwa 140K ausgedehnt, wobei die Kristallisationsrate zu kleineren Temperaturen hin deutlich abnimmt, was daran liegen kann, dass das zur Kristallisation zur Verfügung stehende Material immer weniger wird. Der Schmelzprozess beginnt hier bei 177.5K und ist bis 190K abgeschlossen. Im Vergleich zu Pentanol in 3.7nm-Poren, das etwa zwischen 165K und 185K schmilzt, ist der Temperaturbereich, über dem das Material schmilzt, etwas schmaler und um etwa 10K zu höheren Temperaturen verschoben.

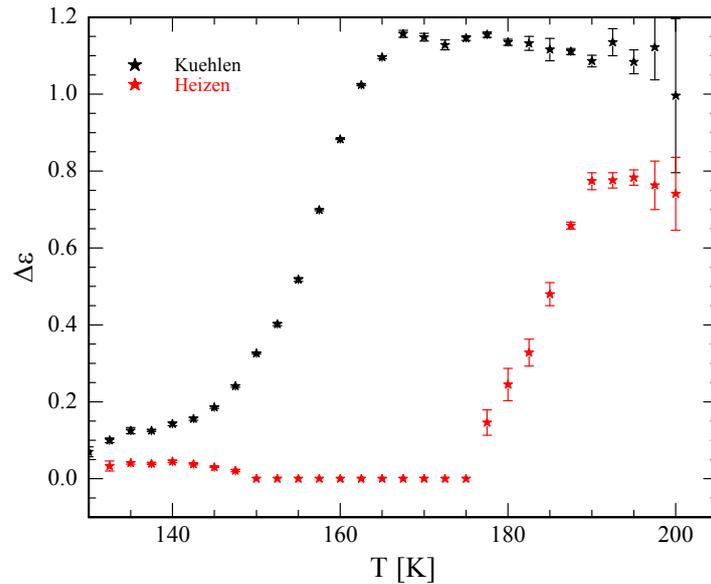


Abbildung 3.109: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Pentanol in 7.1nm-pSiO mit einer Rate von  $0.035 \frac{K}{min}$

In Abbildung 3.110 werden die Relaxationspeaks während des Heizens und Kühlens bei niedrigen Temperaturen verglichen. Bei 140K (oben) kann man sehr gut auch während des Heizens noch einen Peak erkennen, der sich sogar mit einem Havriliak-Negami-Fit anpassen lässt. Auch wird eindeutig, dass der Peak während des Abkühlens noch deutlich höher war als während des Heizens, allerdings muss bei dieser Messung nicht zwangsläufig eine Kristallisation unterhalb von 140K ursächlich für diese Differenz sein. Da bei dieser Messung relativ viel Material verloren ging, ist es auch möglich, dass die Abnahme des Relaxationspeaks dadurch bedingt ist. Sowohl durch eine Kristallisation als auch durch den Verlust von Pentanol lässt die Relaxationsstärke nach, da hierzu lediglich vorhandenes, amorphes Material beiträgt. Betrachtet man die Situation bei 150K bzw. 160K, so wird die Differenz zwischen Kühlen und Heizen immer größer. Mit etwas gutem Willen kann man in beiden Fällen auch während des Heizens noch einen Peak erkennen, dieser ist aber jeweils deutlich niedriger als bei 140K und geht so weit im Rauschen unter, dass er sich nicht mehr anpassen lässt.

Die Relaxationspeaks während des Kühlens sowie Heizens im Schmelzbereich werden in Ab-

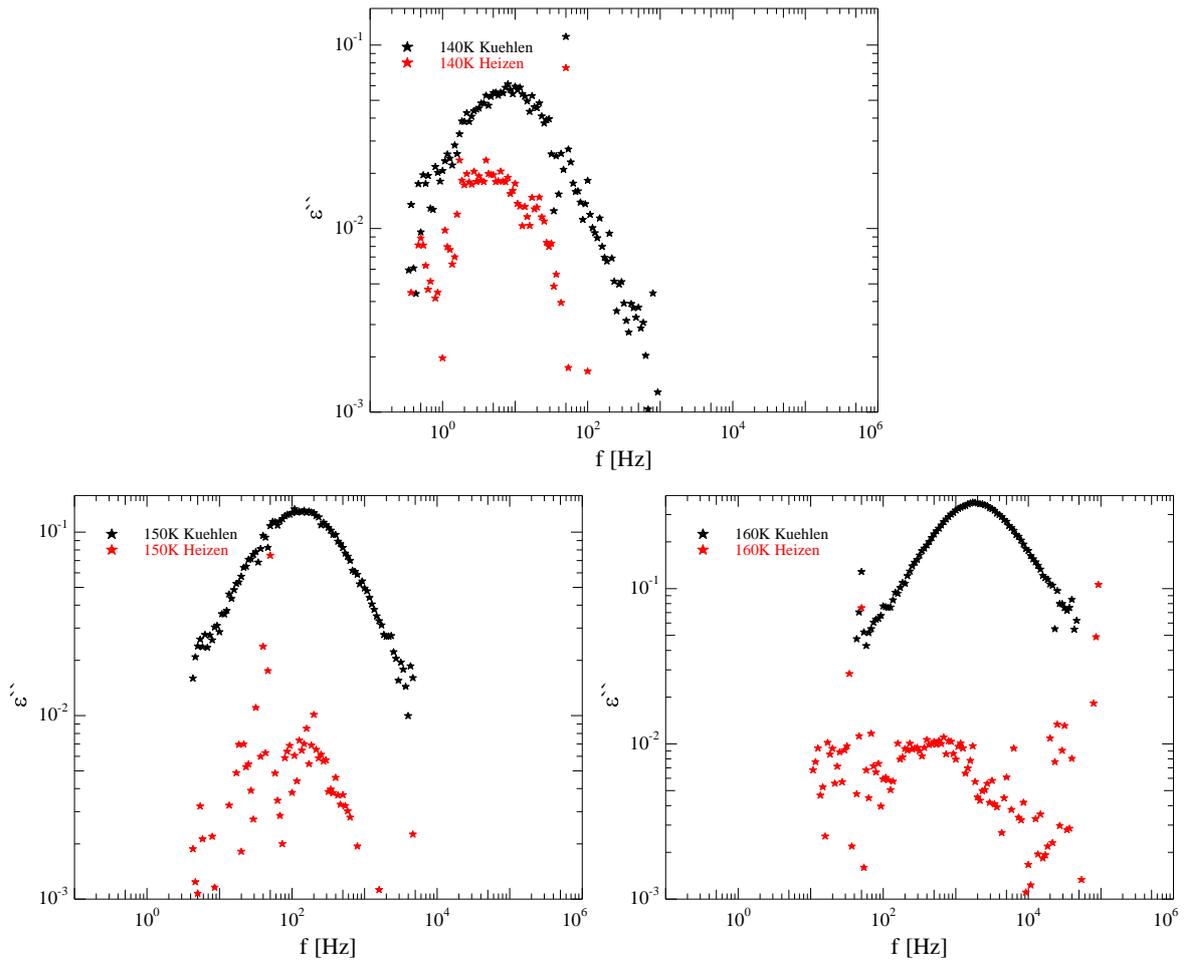


Abbildung 3.110: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens(schwarz)/Heizens(rot) bei 140K(oben), 150K(links) und 160K(rechts) von Pentanol in 7.1nm-pSiO bei  $0.035 \frac{K}{min}$

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

bildung 3.111 miteinander verglichen. Hier sieht man, dass bei 175K (links oben) während des Heizens praktisch noch kein auswertbarer Peak vorhanden ist. Erst bei 180K (rechts oben) beginnt sich der Peak wieder aus dem Hintergrund auszubilden. Nachdem dieser bei 185K (links unten) bereits wesentlich deutlicher ist, ist selbst bei 190K (rechts unten), wenn sämtliches Pentanol wieder geschmolzen ist, noch ein deutlicher Unterschied zwischen Abkühlen und Aufheizen zu beobachten. Demnach ist tatsächlich während dieses Kühl-/Heizzyklus eine nennenswerte Menge des Alkohols verloren gegangen.

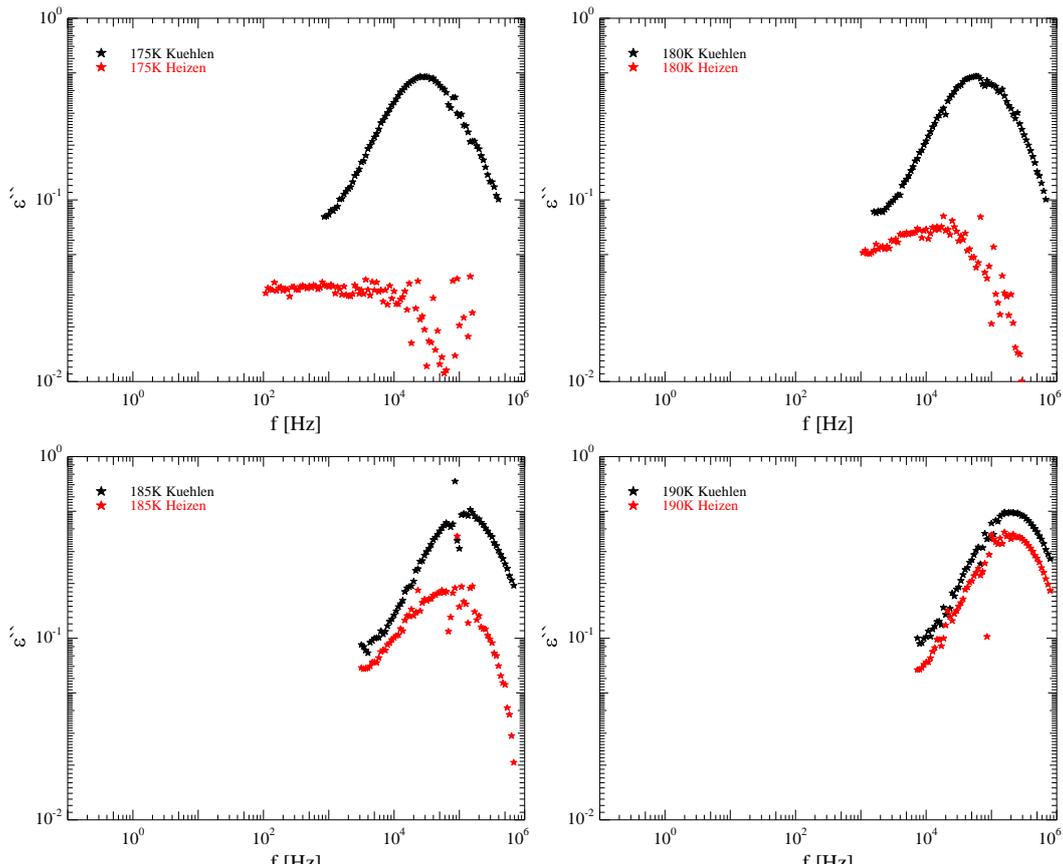


Abbildung 3.111: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens (schwarz) sowie während des Heizens (rot) mit  $0.035 \frac{K}{min}$  bei 175K (links oben), 180K (rechts oben), 185K (links unten) und 190K (rechts unten) von Pentanol in 7.1nm-pSiO

Im Anschluss an diese Messungen wurde der gleiche Temperaturgang, zwischen 205K und 100K mit einer Schrittweite von 2.5K, mit einer Kühl-/Heizrate von etwa  $0.06 \frac{K}{min}$  durchgeführt. Betrachtet man die dielektrischen Spektren in Abbildung 3.112 während des Abkühlens, so erkennt man auch bei diesen Kühlraten eindeutig eine Kristallisation unterhalb von etwa 170K. Obwohl die Rate beinahe verdoppelt wurde, friert zumindest ein großer Teil des Pentanols während des Kühlens ein. Außerdem scheinen die Peaks im Vergleich zur vorherigen Messung zu etwas kleineren Frequenzen verschoben zu sein, das Maximum des Peaks bei 130K, das zuvor noch gerade so im Messbereich war, ist hier schon nicht mehr zu erkennen. Bemer-

kenswert an diesem Kühlprozess ist allerdings eher die Tatsache, dass, wie man besonders gut am Realteil (Abb. 3.112 links) erkennen kann, offensichtlich zwischen 180K und 170K die Relaxationsstärke leicht ansteigt. Dieses Verhalten wurde bisher nur bei Bulk-Alkoholen beobachtet (prinzipiell gilt  $\varepsilon \propto P \propto \frac{1}{T}$ , vgl. GL. (2.43)), jedoch noch nicht bei porenkondensiertem Alkohol. Da es äußerst unwahrscheinlich ist, dass während des Abkühlens zusätzliches amorphes Material in die Probe gelangt, ist es an dieser Stelle am wahrscheinlichsten, dass sich zwischen zwei Messungen der Luftspalt verkleinert hat, wodurch die Permittivität steigt. Eine Verringerung des Luftspalts während einer Messung würde sich auch dahingehend äußern, dass die Relaxationsstärke am Ende größer ist als am Anfang. Da aber bei dieser Messung unglücklicherweise eine unbekannte Menge Alkohol durch ein Leck verloren ging, lässt sich dies nicht bestätigen.

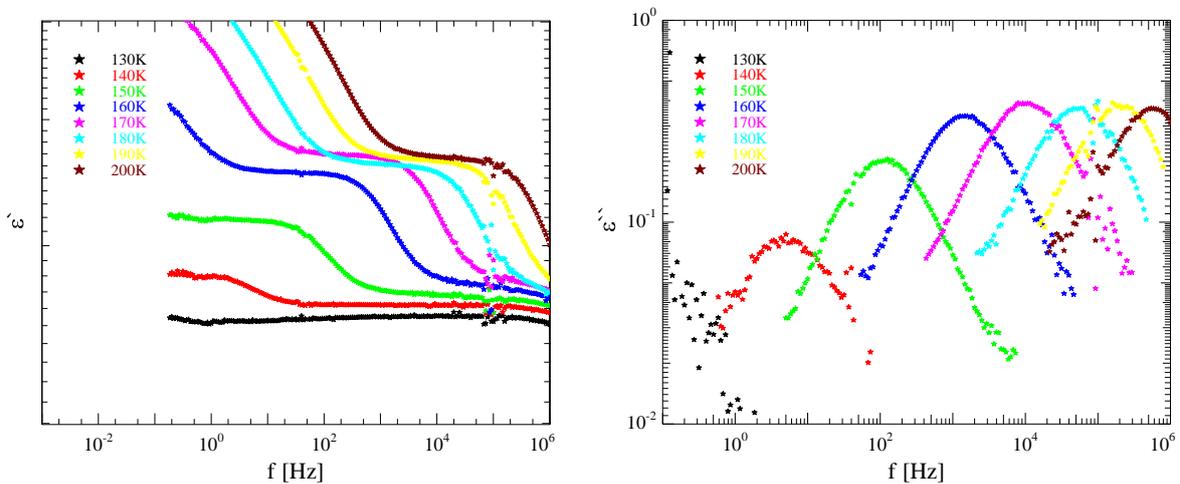


Abbildung 3.112: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 7.1nm großen pSiO-Poren während des Kühlens von 205K auf 100K mit  $0.06 \frac{K}{min}$  in 2.5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede vierte Messung zwischen 130K und 200K aufgetragen.

Betrachtet man den Temperaturverlauf der Relaxationsfrequenz in einem Arrhenius-Plot (Abb. 3.113), so erkennt man wieder einen Vogel-Fulcher-Tammann-artigen Verlauf. Die daraus extrapolierte Glasübergangstemperatur liegt mit etwa 123K zwar erstmals bei diesen Messungen oberhalb des Literaturwertes für Bulk-Pentanol, die Abweichung von etwa 3K liegt aber dennoch im Bereich des bisher beobachteten. Qualitativ zeigt sich bei der großen Probe das gleiche Verhalten wie bei der kleinen, in den Bereichen, in denen die Relaxationsstärke einbricht, ist die Relaxationsfrequenz zu kleineren Werten verschoben.

Auch bei dieser Messung findet bei dem anschließenden Aufheizen eine weitere Kristallisation des bis dahin noch nicht gefrorenen Materials statt. Wie man an den dielektrischen Spektren in Abbildung 3.114, vor allem am Imaginärteil, sehr gut erkennt, ist der Relaxati-

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

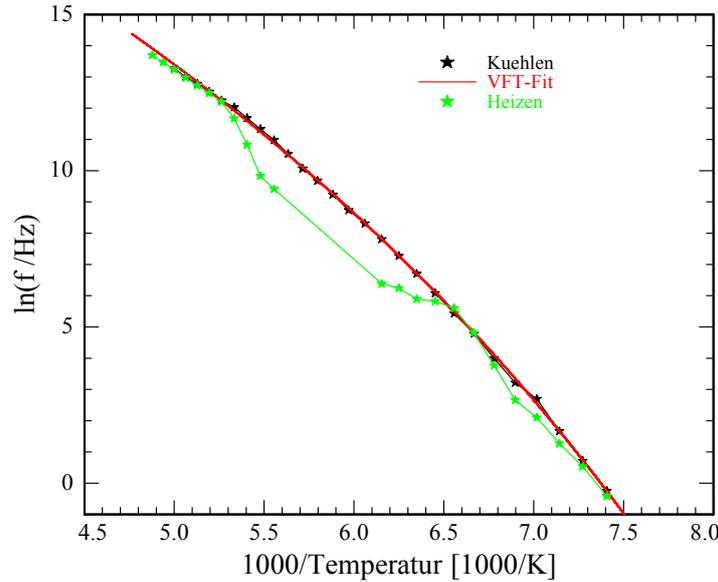


Abbildung 3.113: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Pentanol in 7.1nm-pSiO bei einer Heiz-/Kühlrate von  $0.06 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 200K und 135K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 27.17$  und  $f_{0,VFT} = 8.2 \cdot 10^{11} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 68.17\text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 123K

onspeak bei 140K noch deutlich höher, als das bei 150K der Fall ist, es kristallisiert demnach noch weiteres Material. Oberhalb von 170K beginnt dann der Schmelzprozess, der auch hier bei 190K weitestgehend abgeschlossen scheint. Im Gegensatz zur letzten Messung mit  $0.035 \frac{\text{K}}{\text{min}}$ , bei der bereits bei 150K keine Anpassung an den Relaxationspeak mehr möglich war, lässt sich bei dieser Messung noch bei 162.5K eine Anpassung durchführen, bevor der verbleibende Restpeak im, mit höherer Temperatur ansteigendem, diffusen Untergrund verschwindet. Erst bei 180K ist der Schmelzprozess soweit vorangeschritten, dass der Peak wieder auftaucht und ein Havriliak-Negami-Fit durchgeführt werden kann.

Zusammengefasst ist dies in Abbildung 3.115, wo die Relaxationsstärke, sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufheizen, gegen die Temperatur aufgetragen ist. Wie schon bei der langsameren Messung findet die Kristallisation während des Abkühlens zwischen 165K und 140K statt, wobei in diesem Fall die Kristallisationsrate vergleichsweise konstant ist. Da die Probe bei der vorherigen Messung mehr Zeit zur Kristallisation hatte, konnte bei höheren Temperaturen (bis etwa 150K) bereits mehr Pentanol gefrieren, so dass bis 140K nur noch ein kleiner Rest übrig war. In diesem Fall ist es so, dass bei jeder Temperatur noch genügend flüssiges/amorphes Material vorhanden ist, was sich in einem beinahe linearen Verlauf äußert. Beim Aufheizen zeigt sich auch hier oberhalb 140K nochmals eine deutliche Rekristallisation des verbliebenen amorphen Rests, und auch der Schmelzprozess findet wieder etwa im Bereich von 180K bis 190K statt. Man erkennt hier, dass bei Temperaturen über 190K, also in der

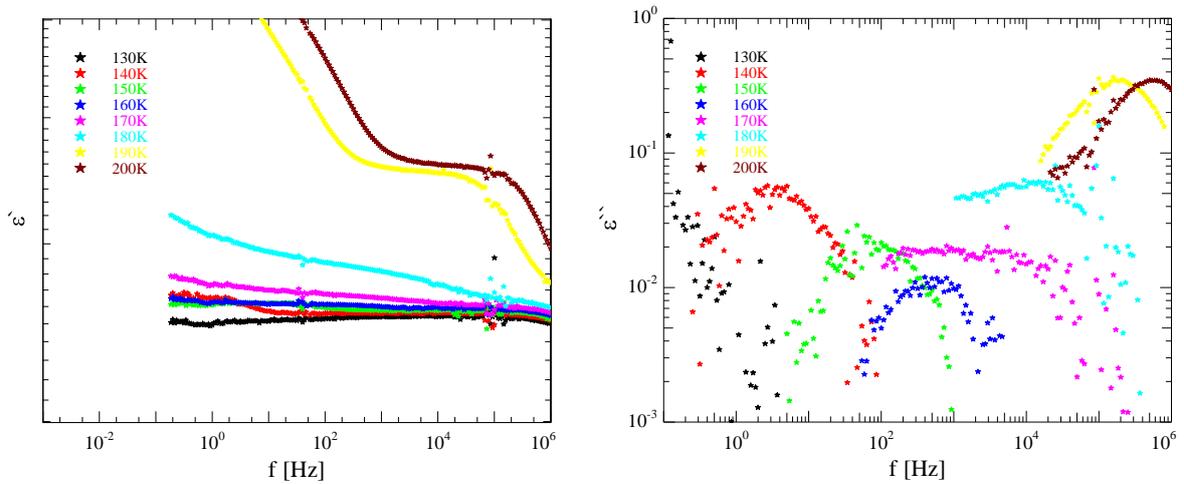


Abbildung 3.114: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 7.1nm großen pSiO-Poren während des Heizens von 100K auf 205K mit  $0.06 \frac{K}{min}$  in 2.5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede vierte Messung zwischen 130K und 200K aufgetragen.

flüssigen Phase, ein Unterschied zwischen Kühlen und Heizen besteht, der auf ein Leck zurückzuführen ist. Dieser Unterschied ist zwar deutlich geringer als in Abbildung 3.109, allerdings war die Kühl-/Heizrata bei der letzten Messung auch beinahe doppelt so groß.

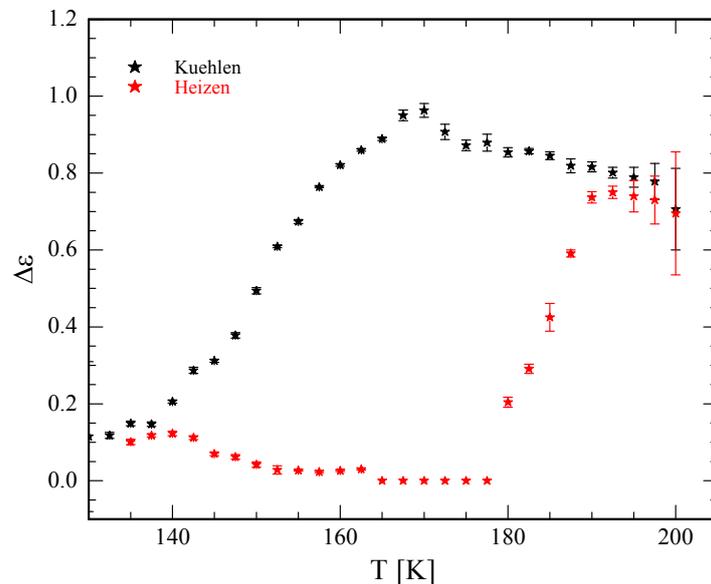


Abbildung 3.115: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Pentanol in 7.1nm-pSiO mit einer Rate von  $0.06 \frac{K}{min}$

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Ein Unterschied zeigt sich jedoch in Abbildung 3.116, wo die Relaxationspeaks während des Kühlens und Heizens im Bereich der Kristallisation direkt miteinander verglichen werden. Bei 140K (links oben) ist die Differenz zwischen Kühlen und Heizen deutlich geringer als das in der vorherigen Messung der Fall war (vgl. Abb. 3.110). Das Problem hierbei ist der Verlust von relativ viel Material während der ersten Messung, so dass man nicht sagen kann, ob bei der ersten Messung unterhalb von 140K mehr Material kristallisiert oder verlorengegangen ist. Auch kann man in Abbildung 3.116 bei 150K und 160K während des Heizens noch deutlich einen Peak erkennen, der sich auch anpassen lässt, erst bei 165K verschwindet dieser im temperaturabhängigen Hintergrund.

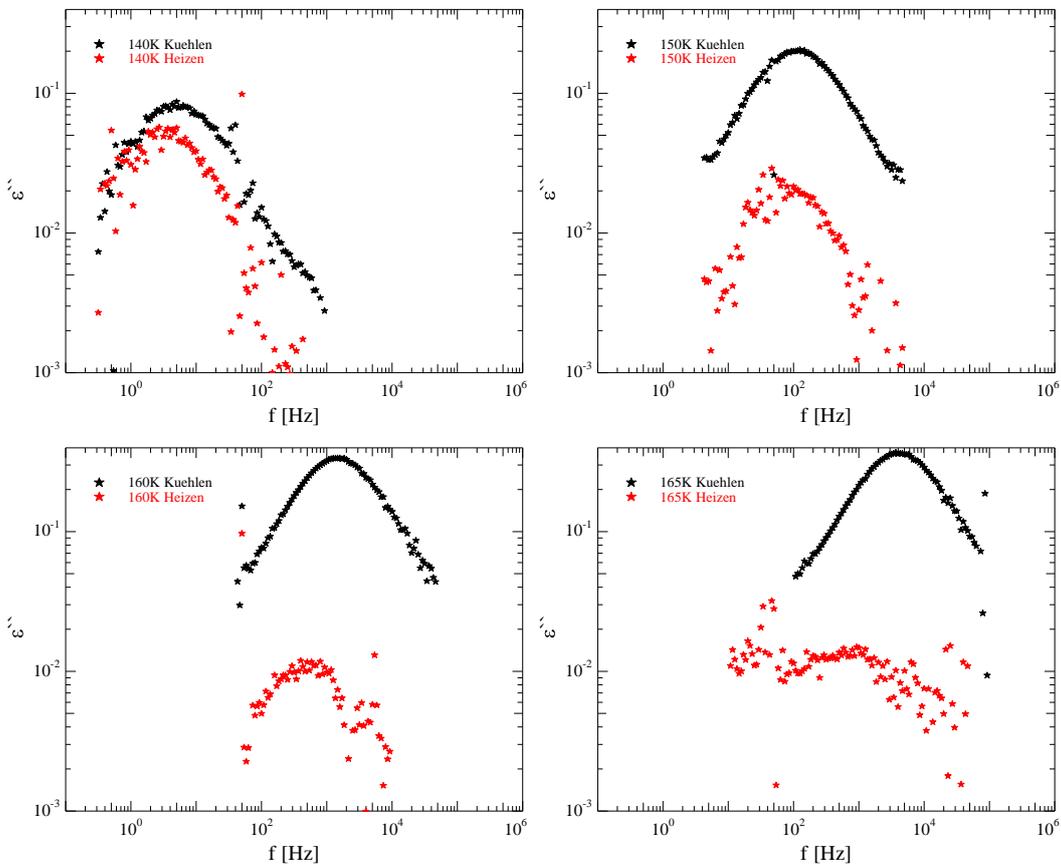


Abbildung 3.116: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens (schwarz) sowie während des Heizens (rot) mit  $0.06 \frac{K}{min}$  bei 140K(links oben), 150K(rechts oben), 160K(links unten) und 165K(rechts unten) von Pentanol in 7.1-nm-pSiO

In Abbildung 3.117 werden die Kühl- und Heizpeaks im Schmelzbereich miteinander verglichen: bei 175K (links oben) ist der Heizpeak noch nicht zu erkennen und demnach auch nicht anzupassen, erst bei 180K (rechts oben) tritt er deutlich zu Tage, um dann weiter anzusteigen, bis bei 190K (rechts unten) schließlich das gesamte Pentanol wieder flüssig vorliegt. Auch hier kann man erkennen, dass die Relaxationsstärke nach dem Heizen etwas geringer ist als vor dem Kühlen, dass also während dieser Messung Teile des Alkohols verloren gingen.

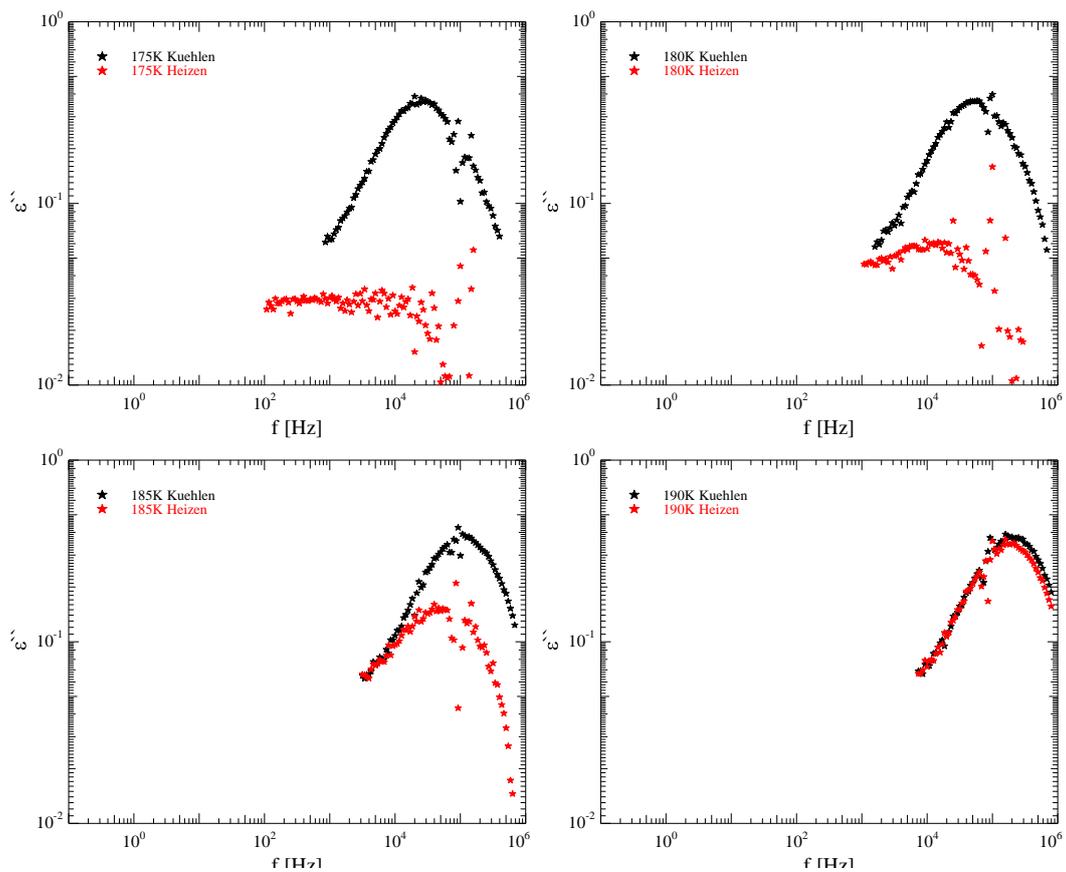


Abbildung 3.117: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens (schwarz) sowie während des Heizens (rot) mit  $0.06 \frac{K}{min}$  bei 175K (links oben), 180K (rechts oben), 185K (links unten) und 190K (rechts unten) von Pentanol in 7.1nm-pSiO

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Auf einen weiteren Vergleich der Relaxationsstärken dieser beiden Messungen untereinander soll an dieser Stelle verzichtet werden, da eine Vergleichbarkeit aufgrund des Lecks ohnehin nicht gegeben zu sein scheint. Die einzige wirkliche Erkenntnis, die man hieraus ziehen kann ist die, dass im Vergleich zur kleinen Probe das Pentanol in der großen Probe, auch bei höheren Kühlraten, während des Abkühlens zumindest größtenteils kristallisiert. Ein positiver Nebeneffekt dieses Lecks ist, dass eventuell bis zum Rand gefüllte (oder sogar überfüllte), trichterförmige Porenenden, die noch bei den Messungen mit Butanol als wahrscheinlichster Grund für eine Kristallisation während des Abkühlens identifiziert wurden, hier nicht für die Kristallisation verantwortlich sein können, da sich diese bei einem Leck zuerst leeren. In diesem Fall ist tatsächlich die Vergrößerung des Porenradius von 3.7nm auf 7.1nm ursächlich für die Kristallisation während des Kühlens. Des Weiteren ist die Relaxationsstärke bei 140K, auch während des Heizens, bei der Messung mit  $0.06 \frac{K}{min}$  größer als bei der Messung mit  $0.035 \frac{K}{min}$ . Die naheliegendste und plausibelste Erklärung hierfür ist, dass das Pentanol während des schnellen Abkühlens weniger Zeit zum Kristallisieren hat, weswegen nach dem Abkühlen mehr amorphes Material übrig bleibt. Das würde darauf hindeuten, dass hier eine weitere, moderate Erhöhung der Kühlrate dazu führen könnte, dass das Pentanol auch in den 7.1nm großen Poren einen Glasübergang vollzieht.

#### VYCOR®

Außer an selbst hergestelltem porösem Siliziumoxid wurden weitere Kühl-/Heizzyklen auch an Pentanol in kommerziell erhältlichem VYCOR®-Glas mit einem mittleren Porenradius von 4.44nm durchgeführt. Damit besitzt es einen etwa 20% größeren Porenradius als das bei den kleinen pSiO-Proben der Fall ist. Auch dieses poröse Glas wurde nach mehrtägigem Ausheizen über die Gasphase befüllt, um Verunreinigungen weitestgehend zu vermeiden. Außerdem wurde die VYCOR®-Probe mit Gold besputtert, weshalb bei diesen Messungen keinerlei Luftspalt auftritt. Zunächst wurde mit einer durchschnittlichen Rate von etwa  $0.06 \frac{K}{min}$  von 205K auf 100K in 2.5K-Schritten abgekühlt und anschließend wieder aufgeheizt. Die dielektrischen Spektren des Abkühlprozesses sind in Abbildung 3.118 dargestellt. Im Gegensatz zu Pentanol in porösem Siliziumoxid mit einem vergleichbaren mittleren Porenradius (vgl. z.B. Abb. 3.78) findet hier bereits beim Abkühlen eine Kristallisation statt. Unterhalb von 165K erkennt man hier ein eindeutiges Einbrechen der Relaxationsstärke, bis bei 135K kaum noch ein Peak zu erkennen ist. Der Arrhenius-Plot dieser Messung ist in Abbildung 3.119 dargestellt. Die Anpassung eines Vogel-Fulcher-Tammann-Fits an die Messwerte zwischen 145K und 200K ergibt eine Glasübergangstemperatur von etwa 122K, was gut mit den bisherigen Ergebnissen übereinstimmt. Da während des Heizens erst ab 175K ein Peak anpassbar ist, sind auch nur für diesen Bereich Relaxationsfrequenzen bestimmbar. Dieser vorhandene Verlauf weist aber wieder auf ein, wie auch schon in den pSiO-Proben beobachtetes, Verhalten hin, dass, bedingt durch einen systematischen Fehler, die Frequenzen zu kleineren Werten verschoben sind.

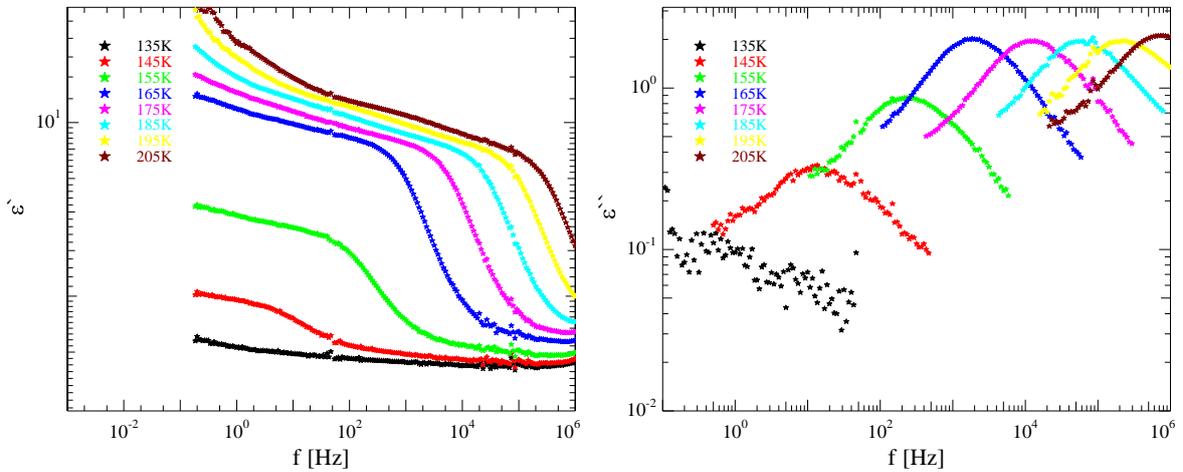


Abbildung 3.118: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> während des Kühlens von 205K auf 100K mit  $0.06 \frac{K}{min}$  in 2.5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede vierte Messung zwischen 135K und 205K aufgetragen.

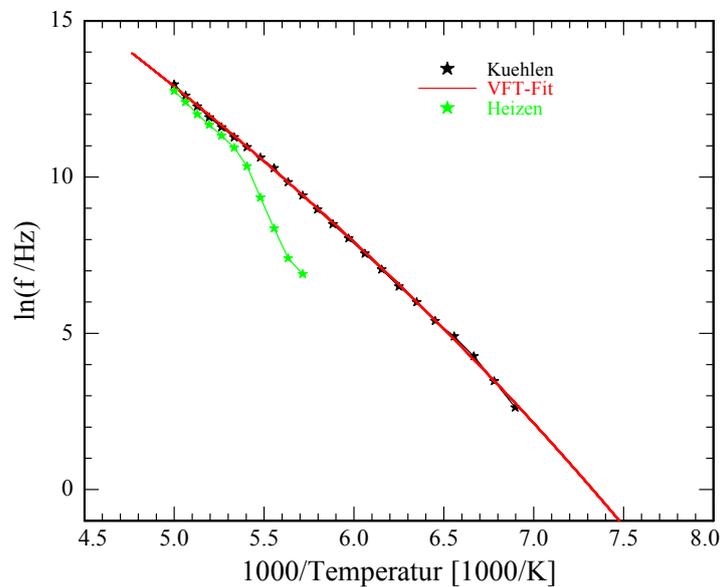


Abbildung 3.119: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> bei einer Kühl-/Heizrate von  $0.06 \frac{K}{min}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 200K und 145K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 47.79$  und  $f_{0,VFT} = 9.9 \cdot 10^{12} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 52.56 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 122K

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

In Abbildung 3.120, wo die dielektrischen Spektren während des Heizens dargestellt sind, ist bei dieser Messung keinerlei Rekristallisation zu erkennen. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da, wie wir in Abbildung 3.118 beobachten konnten, bereits während des Abkühlens praktisch das komplette Pentanol einfriert. In Abbildung 3.120 erkennt man am Imaginärteil (rechts), dass zunächst mit steigender Temperatur auch der diffuse Hintergrund anwächst, bis schließlich bei 175K zumindest ansatzweise wieder ein Relaxationspeak zu erkennen ist. Dieser wächst im Anschluss an, bis bei 195K wieder etwa der Ausgangswert erreicht ist, das gesamte Porenkondensat also wieder flüssig vorliegt.

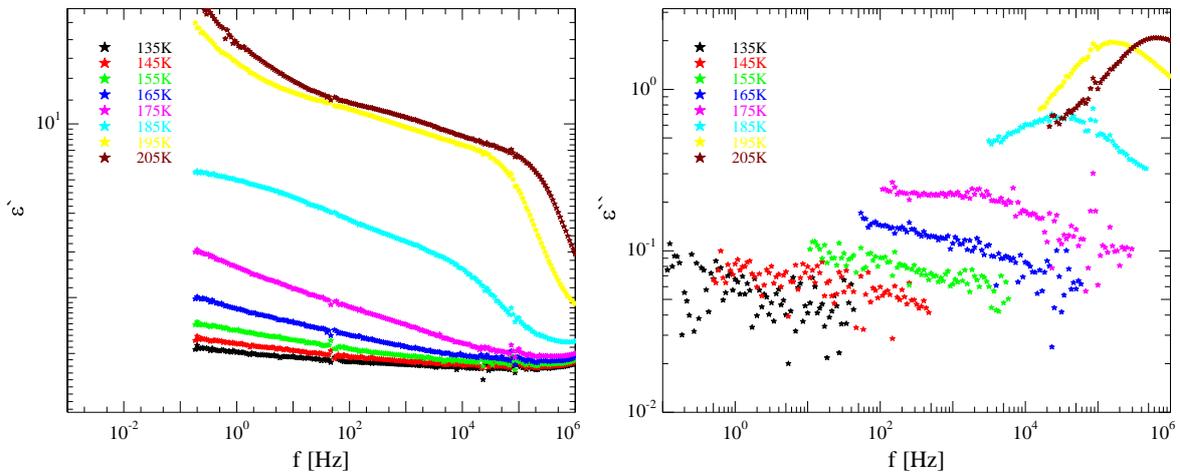


Abbildung 3.120: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> während des Heizens von 100K auf 205K mit  $0.06 \frac{K}{min}$  in 2.5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede vierte Messung zwischen 135K und 205K aufgetragen.

Zusammengefasst sind die Ergebnisse des Abkühlens und anschließenden Aufheizens in Abbildung 3.121, wo die durch einen Havriliak-Negami-Fit am Imaginärteil bestimmten Relaxationsstärken gegen die Temperatur aufgetragen sind. Man kann sehr deutlich erkennen, dass bereits während des Abkühlens eine Kristallisation stattfindet. Ab 160K beginnt die Relaxationsstärke einzubrechen, bis etwa 150K tut sie das relativ schnell, danach wesentlich langsamer. Ab 135K ist es nicht mehr vernünftig möglich, eine Anpassung durchzuführen, da zum einen das Signal immer schwächer wird, zum Anderen auch der Peak aus dem Messbereich wandert. Während des Aufheizens ist es dann bis 172.5K nicht möglich, einen Relaxationspeak anzufitten, weshalb die Relaxationsstärke in diesem Bereich manuell auf null gesetzt wurde, erst bei 175K taucht ein Peak aus dem Hintergrund auf, der sich anpassen lässt. Ab dort steigt die Relaxationsstärke an, bis sie etwa bei 192.5K den Wert vor dem Abkühlen erreicht, wenn das ganze Material wieder geschmolzen ist.

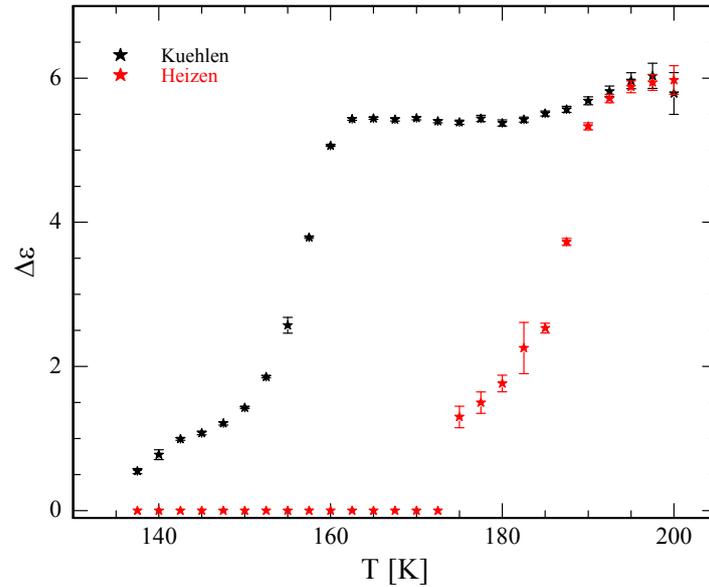


Abbildung 3.121: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> mit einer Rate von  $0.06 \frac{K}{min}$

In den Abbildungen 3.122 und 3.123 sind die Relaxationspeaks während des Kühlens und während des Heizens bei verschiedenen Temperaturen jeweils direkt miteinander verglichen. In Abbildung 3.122 ist zunächst links oben die Situation bei 137.5K dargestellt. Während des Abkühlens (schwarz) ist gerade noch ein Peak zu erkennen, wobei bereits der größte Teil der linken Flanke nicht mehr im Messbereich ist. Betrachtet man die Situation während des Heizens (rot), so ist kein Peak mehr zu erkennen. Vielmehr scheint es zwar so zu sein, dass dort eventuell noch eine Relaxation stattfindet, allerdings ist diese zu kleineren Frequenzen verschoben, da das Maximum offensichtlich nicht im Messbereich liegt. Ähnlich verhält es sich auch bei 140K (rechts oben), wobei hier der Peak während des Abkühlens noch wesentlich deutlicher ist, als das bei 137.5K der Fall ist, obwohl immer noch ein Teil der linken Flanke fehlt. Während des Heizens ist auch hier die rechte Flanke zumindest angedeutet, wobei das Maximum immer noch außerhalb des Messbereichs liegt, eine Anpassung ist nicht möglich. Bei 145K (links unten) ist es so, dass der Peak während des Kühlens komplett vorhanden ist. Während des Heizvorganges ist zwar, mit etwas gutem Willen, qualitativ noch der Ansatz eines Peaks zu erkennen, allerdings geht er soweit in dem für kleine Frequenzen üblichen Rauschen unter, dass auch er nicht angepasst werden kann. Des Weiteren erscheint auch die Peakhöhe etwas niedriger zu sein als noch bei 140K. So sind die Maximalwerte des  $\epsilon''$  beim Heizen bei 140K leicht oberhalb von  $10^{-1}$ , während sie bei 145K leicht darunter zu sein scheinen. Die Unterschiede sind in diesem Fall jedoch so gering, dass es vermessen wäre, hier von einer Rekristallisation während des Heizens zu sprechen, es kann lediglich als Hinweis darauf dienen, dass auch in VYCOR<sup>®</sup>, eventuell bei höheren Kühl-/Heizraten, ein zumindest partieller

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Glasübergang mit Rekristallisation während des Heizens möglich ist. Bei 150K (rechts unten) lässt sich beim Heizen endgültig kein Peak mehr erkennen, wobei es nicht eindeutig ist, ob weiteres Material kristallisiert, woraufhin das Signal kleiner wird, oder ob ein ohnehin schon sehr kleiner Peak im mit steigender Temperatur dominanteren Untergrund verschwindet.

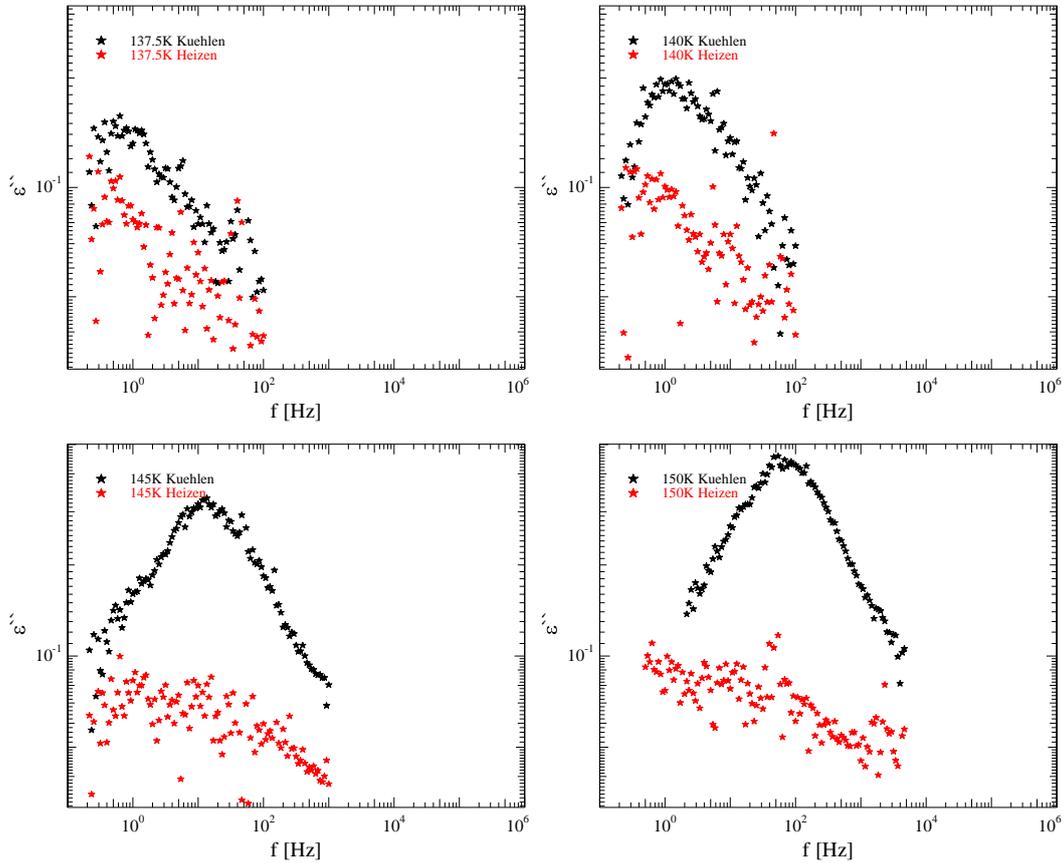


Abbildung 3.122: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens (schwarz) sowie während des Heizens (rot) mit  $0.06 \frac{K}{min}$  bei 137.5K(links oben), 140K(rechts oben), 145K(links unten) und 150K(rechts unten) von Pentanol in VYCOR®

Abbildung 3.123 zeigt den Vergleich der Relaxationspeaks im Schmelzbereich, bei Temperaturen zwischen 170K und 195K. Die Höhe der Peaks während des Abkühlens ist bei allen hier betrachteten Temperaturen praktisch identisch, da das porenkondensierte Pentanol erst ab etwa 160K gefriert. Betrachtet man den Heizvorgang, dann kann man bei 170K (links oben) zwar ansatzweise bereits so etwas wie einen Peak erkennen, allerdings ist dieser im Vergleich zum Untergrund immer noch zu schwach um vernünftig angepasst zu werden. Erst ab 175K (rechts oben) wird er stark genug, um tatsächlich angepasst zu werden. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität des Peaks zu, bis bei 190K (links unten) bereits ein Großteil des Alkohols wieder flüssig vorliegt. Allerdings kann man hier noch eine kleine Differenz der Peakhöhen beobachten, welche dann bei 195K (rechts unten) endgültig verschwunden ist. Auch die Verschiebung zu kleineren Frequenzen während des Heizens, die bei niedrigeren

Temperaturen lediglich vermutet wurde, lässt sich bei 190K bzw. 195K, wo die Peakhöhen beim Kühlen sowie beim Heizen praktisch identisch sind, bestätigen. In diesem Fall scheint ein Temperaturgradient als Ursache durchaus plausibel, da die VYCOR<sup>®</sup>-Probe wesentlich dicker ist als die pSiO-Proben. Sind die selbst geätzten porösen Siliziumoxid-Proben zwischen  $100\mu\text{m}$  und  $300\mu\text{m}$  dick, hat die hier verwendete VYCOR<sup>®</sup>-Probe eine Dicke von etwa 1mm. Aufgrund der Tatsache, dass Glas ein relativ schlechter Wärmeleiter ist, kann es vorkommen, dass das Innere der Probe während des Kühlens noch bei etwas höheren, während des Heizens jedoch bei etwas niedrigeren Temperaturen ist, woraus die leicht unterschiedliche Relaxationsfrequenz resultiert. Auf der anderen Seite scheint die Differenz der Relaxationsfrequenzen mit zunehmender Temperatur kleiner zu werden, was wiederum gegen einen Gradienten spricht, da dieser nicht von der absoluten Temperatur, sondern vielmehr von der Kühl-/Heizrate abhängt und demnach bei allen Messungen etwa gleich sein sollte. Dies deutet wiederum doch auf einen Verlauf der Relaxationsfrequenz hin, wie er schon bei Butanol in 5nm-Poren beobachtet wurde, allerdings ist der Effekt bei dieser Messung zu gering, um eindeutige Aussagen machen zu können.

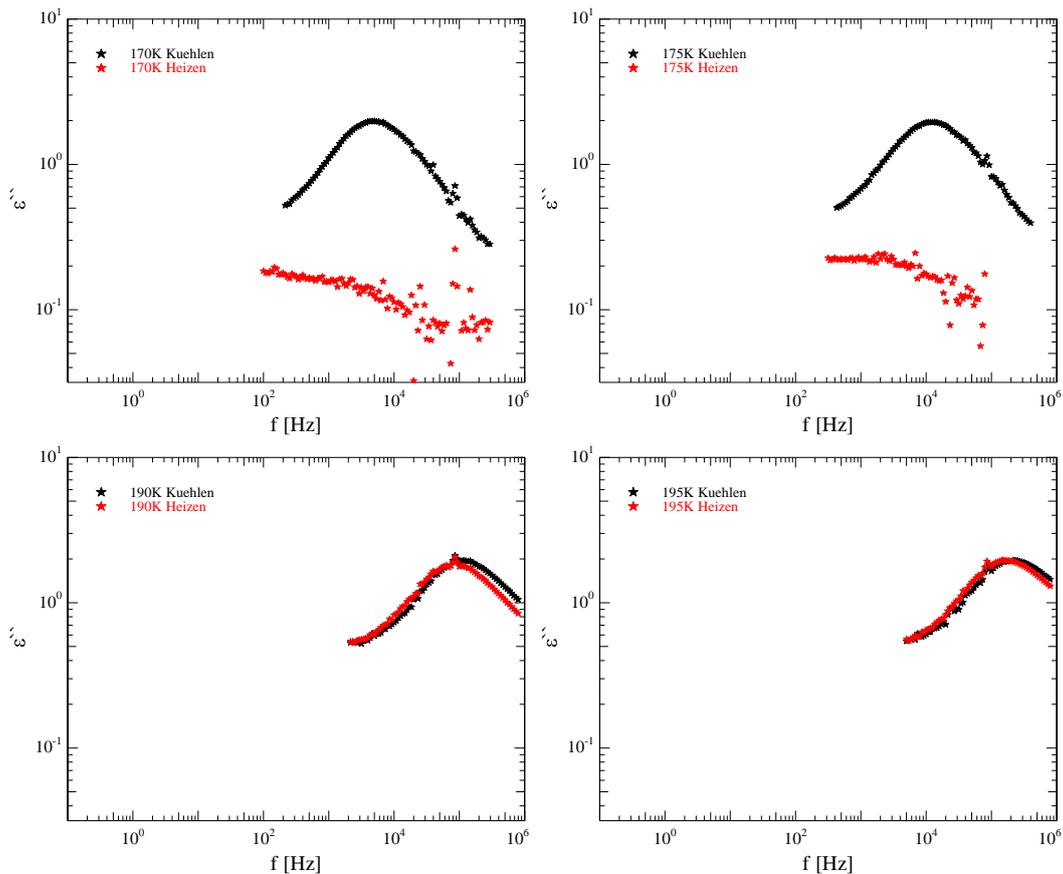


Abbildung 3.123: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens (schwarz) sowie während des Heizens (rot) mit  $0.06 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  bei 170K(links oben), 175K(rechts oben), 190K(links unten) und 195K(rechts unten) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup>

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Im Anschluss wurde eine weitere Messung im gleichen Temperaturbereich durchgeführt. Dort wurde die Kühlrate auf  $0.11 \frac{K}{min}$  erhöht, um gegebenenfalls auch in dieser Probe einen Glasübergang zu beobachten. In Abbildung 3.124 sind die Spektren während des Kühlens dargestellt, auch hier beobachtet man eine Kristallisation beim Abkühlen. Unterhalb von 165K erkennt man einen deutlichen Rückgang der Peakhöhe im Imaginärteil und eine damit verbundene Abnahme der Relaxationsstärke. Diese setzt sich auch hier fort, zumindest so lange der Peak noch im Messbereich ist, wobei sie in diesem Fall deutlich schwächer ausfällt, als das bei einer Kühlrate von  $0.06 \frac{K}{min}$  der Fall war (vgl. Abb. 3.118). So ist bei jeder Temperatur, bei der das Peakmaximum noch im Messbereich liegt, auch ein Relaxationspeak zu erkennen. Im Arrhenius-Plot in Abbildung 3.125 beobachtet man einen deutlich Vogel-Fulcher-Tammann-artigen Verlauf der Relaxationsfrequenz während des Abkühlens. Die mit Hilfe eines VFT-Fits extrapolierte Glasübergangstemperatur liegt mit etwa 126K, im Vergleich zu den bisherigen Messungen, erstaunlich deutlich über dem Literaturwert von 120K [27] [51] bzw. 120.75K [47]. Interessant ist dieses Verhalten auch in Hinblick auf die weiter oben erwähnte Annahme eines Temperaturgradienten innerhalb der relativ dicken VYCOR<sup>®</sup>-Probe. Dieser Gradient sollte umso größer werden, je größer die Kühlrate ist, wobei ein größerer Temperaturgradient die Kühlkurve in Abbildung 3.125 nach oben bzw. nach rechts, und damit zu einer kleineren Glasübergangstemperatur, schieben müsste. Demnach spielt auch bei VYCOR<sup>®</sup> ein Temperaturgradient eine eher untergeordnete Rolle. Während des Aufheizens kann man bei dieser Messung bereits bei kleinen Temperaturen, bei denen die Relaxationspeaks noch vorhanden sind, eine deutliche Differenz zu den Frequenzen während des Abkühlens erkennen, was in diesem Fall nahelegt, dass es sich um eine Überlagerung der beiden Effekte (systematischer Fehler, sich auflösende Keime) handelt.

Die dielektrischen Spektren während des anschließenden Aufheizens sind in Abbildung 3.126 dargestellt. Hier kann man, vor allem am Imaginärteil, sehr schön erkennen, dass auch nach dem Abkühlen bis 100K und dem Heizen bis 145K noch ein deutlicher Anteil des Porenkondensats amorph vorliegt. Dabei sieht man, obwohl die rechte Flanke bei 135K nur teilweise im Messbereich liegt, dass bereits zwischen 135K und 145K ein Teil des verbliebenen amorphen Rests gefriert. Während des weiteren Aufheizens verschwindet der Peak bis spätestens 155K komplett, bis dahin ist die Probe völlig durchkristallisiert. Demnach genügt eine Kühlrate von  $0.11 \frac{K}{min}$ , um die Kristallisation während des Abkühlens zumindest teilweise zu unterdrücken. Wie bei der langsameren Messung zuvor schon beobachtet, bewirkt ein weiteres Aufheizen zunächst, dass der diffuse Hintergrund anwächst, bis schließlich ab etwa 175K wieder ein erkennbarer und vor allem auch anpassbarer Relaxationspeak auftaucht, der daraufhin bis etwa 195K wieder zu seiner ursprünglichen Höhe anwächst, das Schmelzverhalten scheint demnach in etwa dem der langsameren Messung zu entsprechen.

Abbildung 3.127 zeigt die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke sowohl beim Abkühlen als auch beim Aufheizen. Wie bereits bei der vorherigen Messung mit  $0.06 \frac{K}{min}$  nimmt

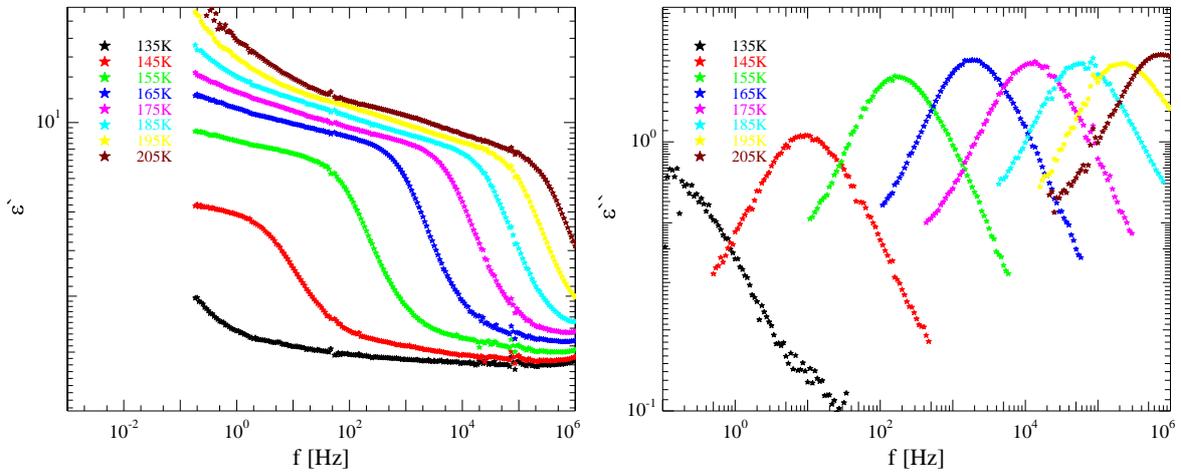


Abbildung 3.124: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> während des Kühlens von 205K auf 100K mit  $0.11 \frac{K}{min}$  in 2.5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede vierte Messung zwischen 135K und 205K aufgetragen.

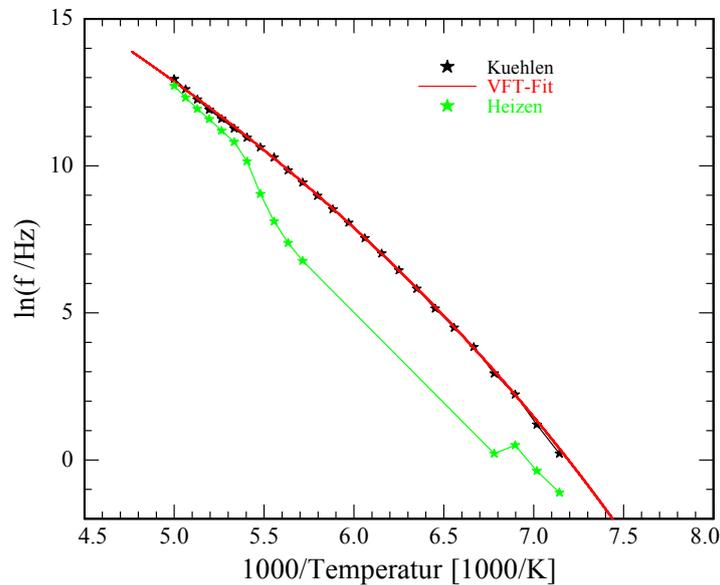


Abbildung 3.125: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> bei einer Kühl-/Heizrate von  $0.11 \frac{K}{min}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 200K und 145K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 24.96$  und  $f_{0,VFT} = 5.1 \cdot 10^{11} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 72.22 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 126K

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

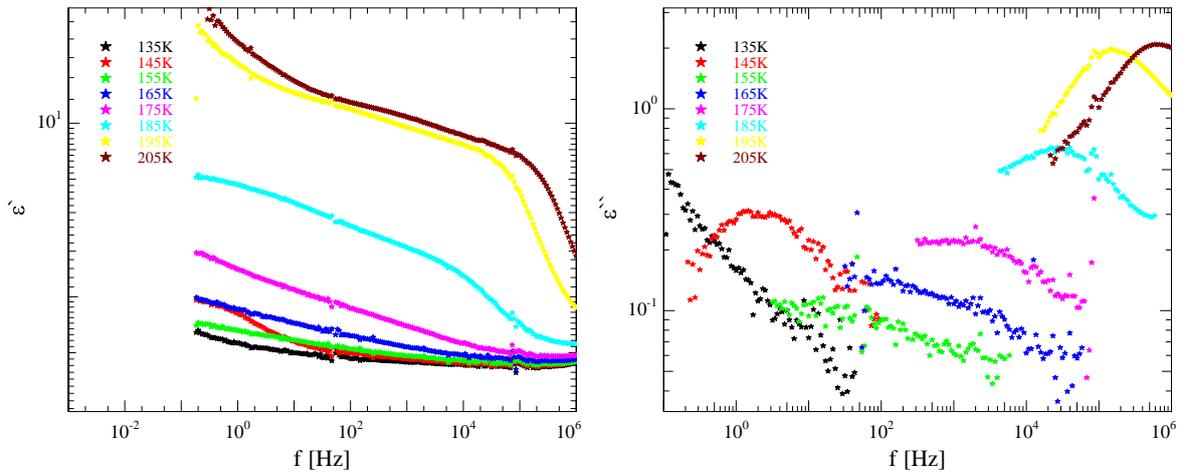


Abbildung 3.126: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> während des Heizens von 100K auf 205K mit  $0.11 \frac{K}{min}$  in 2.5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede vierte Messung zwischen 135K und 205K aufgetragen.

auch hier während des Abkühlens unterhalb von 160K die Relaxationsstärke ab, dieses Mal aber deutlich langsamer. So erkennt man hier bei den niedrigsten auswertbaren Temperaturen, dass noch ein großer Teil des Pentanols flüssig bzw. amorph vorliegt. Während des Heizens ist, im Gegensatz zu der langsameren Messung, ein deutlich messbarer Anteil amorphen Materials übrig, der bis 150K jedoch völlig durchkristallisiert. Zwischen 150K und 172.5K ist der Relaxationspeak komplett verschwunden bzw. geht im diffusen Hintergrund unter. Hier wurde die Relaxationsstärke manuell auf null gesetzt, auch wenn dies bei den höheren Temperaturen dieses Bereichs nicht mehr unbedingt der Fall sein muss. Aufgrund des zunehmenden Hintergrunds ist es schlichtweg nicht möglich, eine Anpassung durchzuführen. Ab 175K ist wieder ein auswertbarer Peak vorhanden, der kontinuierlich anwächst, bis er bei etwa 195K den Ausgangswert vor dem Einfrieren erreicht hat, das gesamte Material also wieder flüssig vorliegt.

Ein direkter Vergleich der Relaxationspeaks während des Kühlens und Heizens bei verschiedenen Temperaturen im Bereich der Kristallisation ist in Abbildung 3.128 dargestellt. Auch hier fällt auf, dass, wie bereits bei der langsameren Messung beobachtet, die Peakpositionen während des Heizens zu kleineren Frequenzen verschoben sind, was wiederum für eine Überlagerung der beiden frequenzreduzierenden Effekte spricht. Bei 137.5K (links oben) kann man noch nicht mit Sicherheit sagen, dass bei tieferen Temperaturen weiteres Material kristallisiert ist, da der Heiz-Peak außerhalb des Messbereichs liegt. Betrachtet man nur die rechte Flanke, so besteht immer noch die Möglichkeit, dass die Peakhöhen, und damit die Relaxationsstärken, während des Kühlens und Heizens identisch sind. Bei 140K (rechts oben) ist das

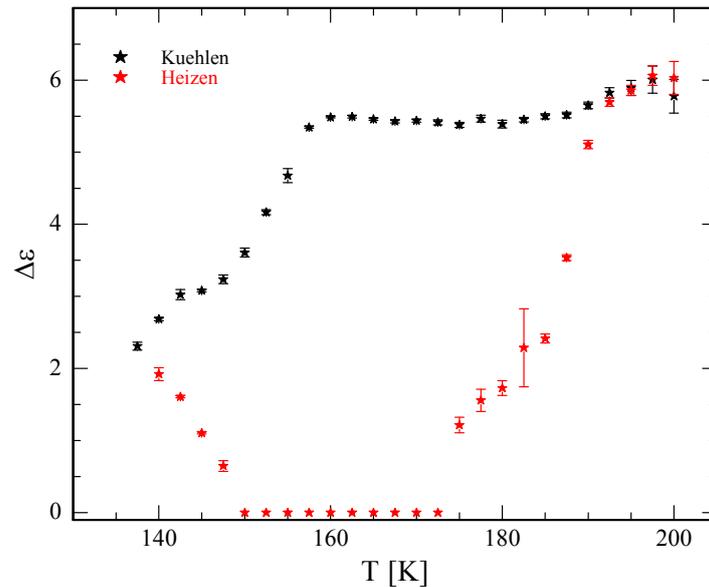


Abbildung 3.127: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> mit einer Rate von  $0.11 \frac{K}{min}$

Maximum des Peaks schließlich im Messbereich, hier erkennt man, dass während des Heizens außer einer Verschiebung der Position des Peaks zu kleineren Frequenzen auch eine deutliche Abnahme der Peakhöhe stattgefunden hat. Bei weiterem Aufheizen beobachtet man weiterhin im Vergleich zum Abkühlen eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen bei immer weiter abnehmender Relaxationsstärke (145K, links unten), bis bei 150K (rechts unten) schließlich sämtliches Material kristallin vorliegt, hier ist keinerlei Peak mehr zu erkennen.

In Abbildung 3.129 ist der Vergleich der Relaxationspeaks während des Kühlens/Heizens im Schmelzbereich zwischen 170K und 195K dargestellt. Während bei 170K (links oben) während des Heizens ein Peak allenfalls erahnbar ist, tritt dieser ab etwa 175K (rechts oben) deutlicher heraus und ist dort wieder anpassbar. Bei 185K (links unten) ist bereits genügend Material geschmolzen, so dass man wieder die Verschiebung der Relaxationsfrequenzen während des Heizens eindeutig beobachten kann, wobei diese deutlich kleiner auszufallen scheint, als das bei kleineren Temperaturen (siehe Abb. 3.128) der Fall ist. Bei 195K (rechts unten) sind die Peakhöhen beim Kühlen sowie beim Heizen identisch, was dadurch bedingt ist, dass bis dahin alles Pentanol wieder geschmolzen ist. Auch kann man hier eine Peakverschiebung beobachten, die zwar eindeutig, im Vergleich zu den niedrigeren Temperaturen jedoch wesentlich kleiner ist.

Zuletzt wurde an dieser Probe noch eine weitere Messung durchgeführt, wobei die Kühl-/Heizrate hier  $0.21 \frac{K}{min}$  beträgt, und damit im Vergleich zur letzten Messung noch einmal beinahe verdoppelt wurde. Im Gegensatz zu den anderen Kühlraten kann man bei dieser Messung keinen eindeutigen Einbruch der Relaxationsstärke beobachten, lediglich zwischen

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

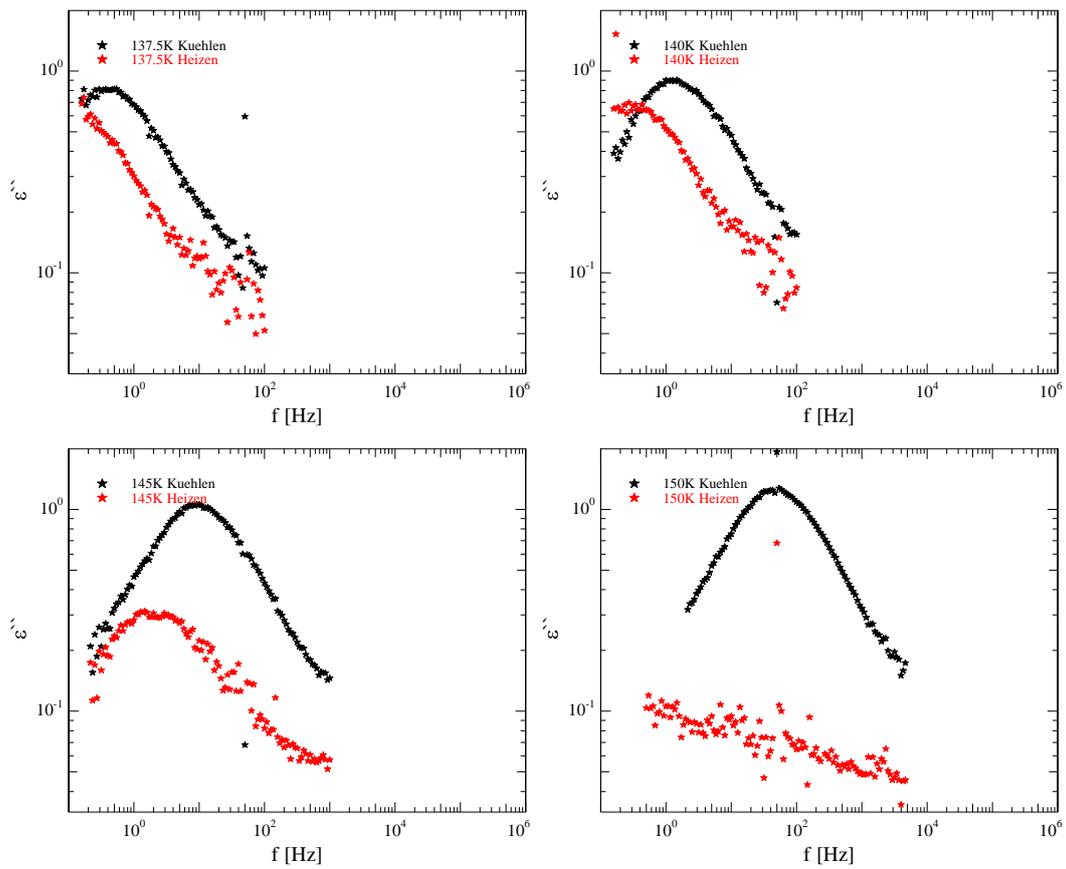


Abbildung 3.128: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens (schwarz) sowie während des Heizens (rot) mit  $0.11 \frac{K}{min}$  bei 137.5K(links oben), 140K(rechts oben), 145K(links unten) und 150K(rechts unten) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup>

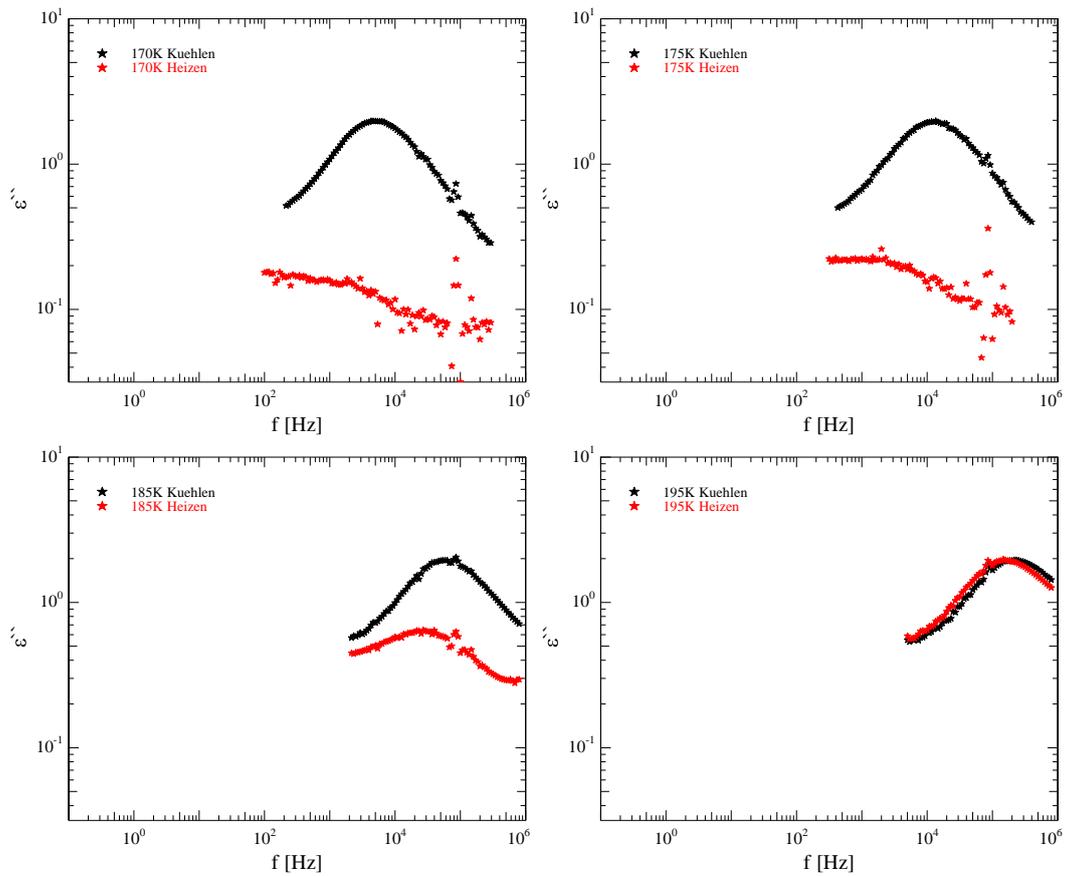


Abbildung 3.129: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens (schwarz) sowie während des Heizens (rot) mit  $0.11 \frac{K}{min}$  bei 170K (links oben), 175K (rechts oben), 185K (links unten) und 195K (rechts unten) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup>

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

145K und 155K scheint sie in Abbildung 3.130 leicht zurückzugehen. Demnach scheint hier mit  $0.21 \frac{K}{min}$  eine Kühlrate erreicht zu sein, bei der Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> einen Glasübergang vollzieht.

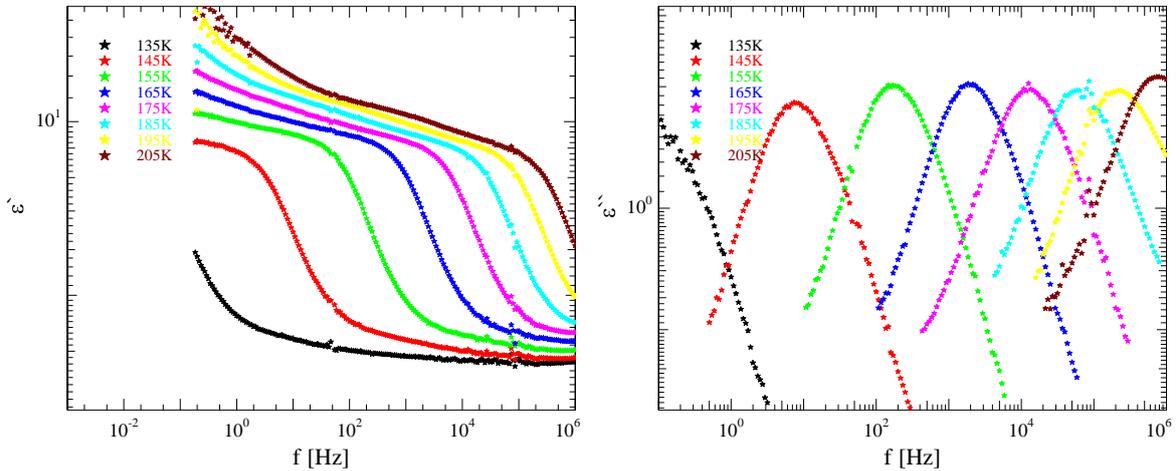


Abbildung 3.130: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> während des Kühlens von 205K auf 100K mit  $0.21 \frac{K}{min}$  in 2.5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede vierte Messung zwischen 135K und 205K aufgetragen.

Wie auch bei den vorherigen Messungen liefert die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz im Arrhenius-Plot in Abbildung 3.131 einen deutlich VFT-artigen Verlauf, wobei die Glasübergangstemperatur mit etwa 128K nochmals leicht höher ist als bei den bisherigen Messungen von Pentanol in Vycor. Da diese jeweils mittels einer Extrapolation des VFT-Fits gewonnen werden, ist eine Abweichung von einigen wenigen Kelvin an dieser Stelle jedoch nicht verwunderlich. Spätestens bei dieser Messung wird deutlich, dass zum einen die Frequenz während des Aufheizens auf dem gesamten Temperaturbereich im Vergleich zum Abkühlen erniedrigt ist, wobei dieser Effekt bei niedrigeren Temperaturen, wie schon bei Butanol in 2.8nm-Poren, deutlicher ist. Zum anderen ist sie aber in dem Bereich, in dem ein Großteil des Alkohols gefroren ist, nochmals zusätzlich erniedrigt, es liegt demnach eine Überlagerung dieser beiden Effekte vor.

Die dielektrischen Spektren des anschließenden Heizprozesses sind in Abbildung 3.132 dargestellt. Auch hier kann man sehr gut erkennen, dass nach dem Abkühlen mit anschließendem Aufheizen zwischen 135K und 100K, wo der Relaxationspeak nicht im Messbereich liegt, noch ein großer Teil des Pentanols amorph vorliegt. Im weiteren Verlauf dieses Aufheizens kristallisiert das Pentanol vollständig, spätestens bei 155K ist, vor allem im Imaginärteil, keinerlei Relaxation mehr zu erkennen. Ab etwa 175K ist wieder ein Peak zu erkennen und anzupassen, welcher bis ca. 195K weiter anwächst, dann liegt sämtliches Pentanol wieder flüssig vor.

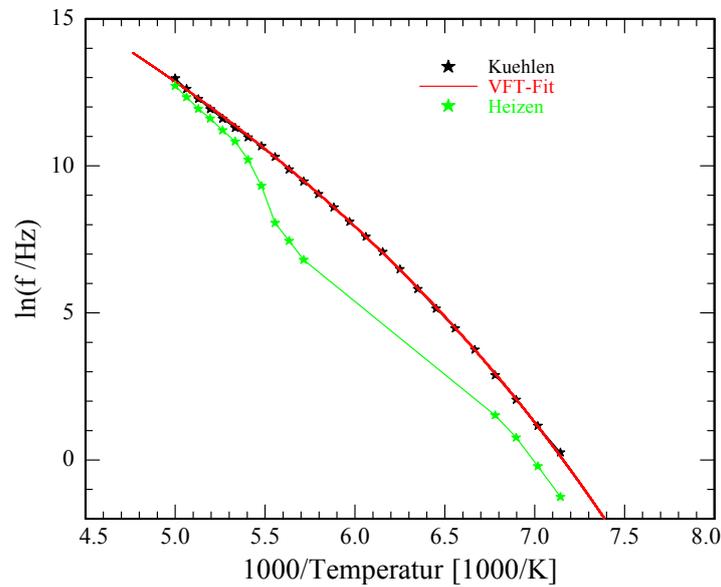


Abbildung 3.131: Arrhenius-Plot der Relaxationsfrequenz von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> bei einer Kühl-/Heizrata von  $0.21 \frac{K}{min}$ . Der VFT-Fit wurde an die Messwerte während des Abkühlens zwischen 200K und 145K angepasst. Die Werte der Konstanten betragen  $D = 19.92$  und  $f_{0,VFT} = 1.7 \cdot 10^{11} \text{Hz}$ . Die VFT-Temperatur ist  $T_0 = 78.90 \text{K}$ . Die nach Gleichung (2.52) bestimmte Glasübergangstemperatur  $T_G$  beträgt etwa 128K.

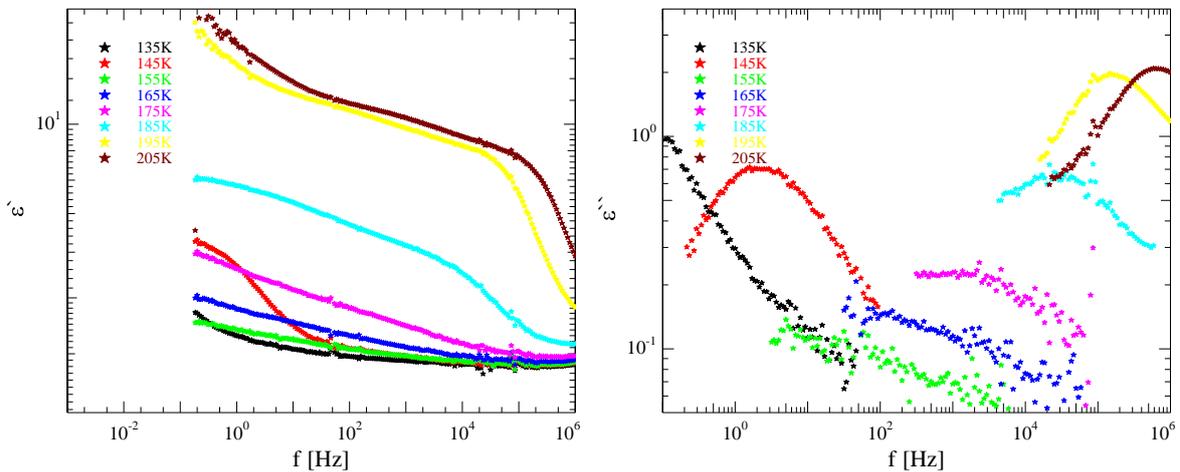


Abbildung 3.132: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> während des Heizens von 100K auf 205K mit  $0.21 \frac{K}{min}$  in 2.5K-Schritten. Im Sinne einer besseren Übersichtlichkeit wurde nur jede vierte Messung zwischen 135K und 205K aufgetragen.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

In Abbildung 3.133 sind zusammenfassend die, mit Hilfe eines Havriliak-Negami-Fits am Relaxationspeak des Imaginärteils, während des Kühlens sowie Heizens gewonnenen Relaxationsstärken gegen die Temperatur aufgetragen. Hier bestätigt sich der Eindruck, dass Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> bei einer Kühlrate von  $0.21 \frac{K}{min}$  einen Glasübergang vollzieht, zumindest weitestgehend. Unterhalb von 160K, wo bei den kleineren Kühlraten die Relaxationsstärke mehr oder weniger stark einbricht, ist hier lediglich ein leichtes Abknicken zu beobachten, was als beginnende Kristallisation interpretiert werden kann. Erst unterhalb von 145K scheint die Relaxationsstärke deutlich abzunehmen, was auf eine Kristallisation hindeutet. Allerdings wurde auch bei einigen der früheren Messungen - z.B. Pentanol in 7.1nm pSiO (Abb. 3.115), Butanol sowohl in 2.8nm als auch in 5nm pSiO (Abb. 3.52 bzw. 3.33) sowie bei Propanol in 4.6nm pSiO (Abb. 3.23) - sogar während des Heizens eine leichte Zunahme der Relaxationsstärke bei den kleinsten Temperaturen beobachtet. Da dies physikalisch jedoch sinnfrei ist, da bei diesen Temperaturen die jeweiligen Alkohole nicht schmelzen sollten, ist dieser Effekt offensichtlich der Tatsache geschuldet, dass bei den kleinsten Temperaturen die linke Flanke des Relaxationspeaks zunehmend aus dem Messbereich wandert, was zu einem systematischen Fehler in der Bestimmung der Relaxationsstärke durch einen Havriliak-Negami-Fit führt. Allerdings ist dieser Effekt bei den anderen Messungen deutlich geringer als bei der aktuell betrachteten, so dass hier auch eine Überlagerung des systematischen Fehlers mit einer tatsächlichen Kristallisation in Frage kommt.

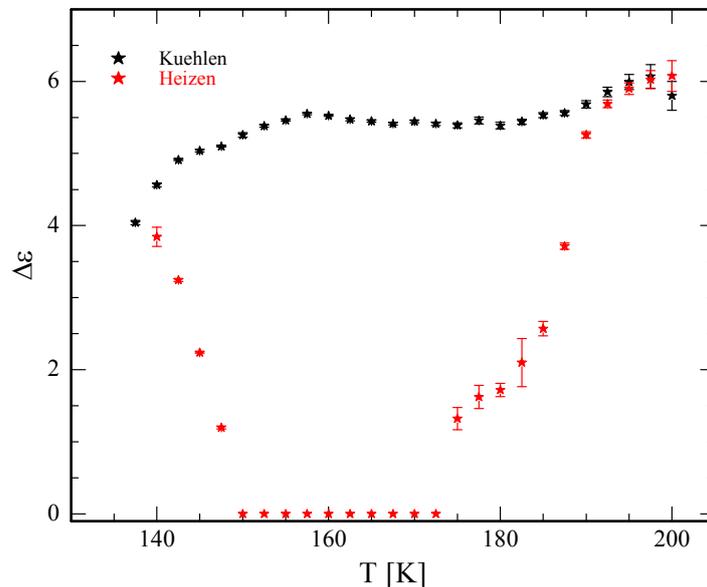


Abbildung 3.133: Relaxationsstärke in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens (schwarz) und während des Heizens (rot) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> mit einer Rate von  $0.21 \frac{K}{min}$

Bestätigt wird diese Annahme mit einem Blick auf Abbildung 3.134, wo die Relaxationspeaks während dem Kühlen und Heizen bei Temperaturen zwischen 137.5K und 150K

direkt miteinander verglichen werden. Hier kann man mit bloßem Auge erkennen, dass während des Abkühlens zwischen 145K und 137.5K die Peakhöhe, und damit auch die Relaxationsstärke, zurückgeht. Es findet also eine partielle Kristallisation statt, wobei die Abnahme zwischen 145K und 140K wesentlich größer zu sein scheint als zwischen 140K und 137.5K. Dies widerspricht der Aussage von Abbildung 3.133, dort scheint der Sprung der Relaxationsstärke von 145K auf 140K etwa genauso groß zu sein wie der zwischen 140K und 137.5K, was wiederum durch den oben erwähnten systematischen Fehler begründet sein dürfte. Die Frage, ob während des weiteren Abkühlens mit anschließendem Aufheizen zwischen 137.5K und 100K weiteres Material kristallisiert, lässt sich an dieser Stelle nicht beantworten, da die Peakpositionen auch bei dieser Messung während des Heizens, im Vergleich zum Kühlen, zu kleineren Frequenzen verschoben sind. So ist bei 137.5K (Abb. 3.134 links oben) das Peakmaximum während des Kühlens noch im Messbereich, wohingegen beim Heizen nur die rechte Flanke teilweise zu sehen ist, aus deren Verlauf sich nicht eindeutig bestimmen lässt, ob die Peakhöhe sich zwischenzeitlich verändert hat. Erst bei 140K (rechts oben) ist auch das Maximum des Heiz-Peaks wieder im Messbereich, und man kann eine kleine, aber eindeutige, Abnahme der Relaxationsstärke beobachten, wobei nicht gesagt werden kann, ob diese Abnahme bei tieferen Temperaturen, oder doch erst während des Aufheizens zwischen 137.5K und 140K stattgefunden hat. Beim weiteren Heizen findet jedoch eindeutig eine Kristallisation statt. Bei 145K (links unten) ist schon ein großer Teil des Pentanols kristallisiert und bei 150K (rechts unten) ist es bereits schwierig, überhaupt noch einen Peak zu erkennen, geschweige denn ihn anzupassen. Bis dahin ist, wie auch bei den vorherigen Messungen mit kleinerer Kühl-/Heizrate, der gesamte Alkohol eingefroren.

In Abbildung 3.135 sind die Relaxationspeaks während des Heizens und Kühlens im Schmelzbereich, bei Temperaturen zwischen 170K und 195K, im direkten Vergleich aufgetragen. Sie zeigen praktisch das gleiche Verhalten wie bei den Messungen mit  $0.06 \frac{K}{min}$  (Abb. 3.123) bzw.  $0.11 \frac{K}{min}$  (Abb. 3.129), also bei 170K (links oben) beim Heizen nur ein ansatzweise zu erahrender Peak, der bei 175K (rechts oben) deutlicher und vor allem anpassbar wird und bei 185K (links unten) schon sehr deutlich als solcher zu erkennen ist, bis er bei 195K schließlich die ursprüngliche Höhe vor dem Abkühlen erreicht hat. Auch hier sind die Frequenzen während des Heizens kleiner als während des Kühlens, wobei dieser Effekt, wie schon bei den langsameren Messungen, bei höheren Temperaturen deutlich geringer ausfällt als bei den niedrigen.

Vergleicht man die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärke während des Abkühlens mit verschiedenen Kühlraten (Abbildung 3.136), so zeigt sich bis 162.5K ein von der Kühlrate unabhängiger, praktisch konstanter Verlauf des  $\Delta\varepsilon$ . Erst bei 160K zeigt sich ein Unterschied dahingehend, dass bei der langsamsten Messung, mit  $0.06 \frac{K}{min}$ , die Relaxationsstärke einbricht. Eine Erhöhung der Kühlrate auf  $0.11 \frac{K}{min}$  verschiebt diesen Einbruch zum einen zu kleineren Temperaturen (dieser beginnt erst langsam bei 157.5K), zum anderen fällt er wesentlich schwächer aus. Bei einer Kühlrate von  $0.21 \frac{K}{min}$  ist zunächst kein wirklicher Einbruch zu beobachten,

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

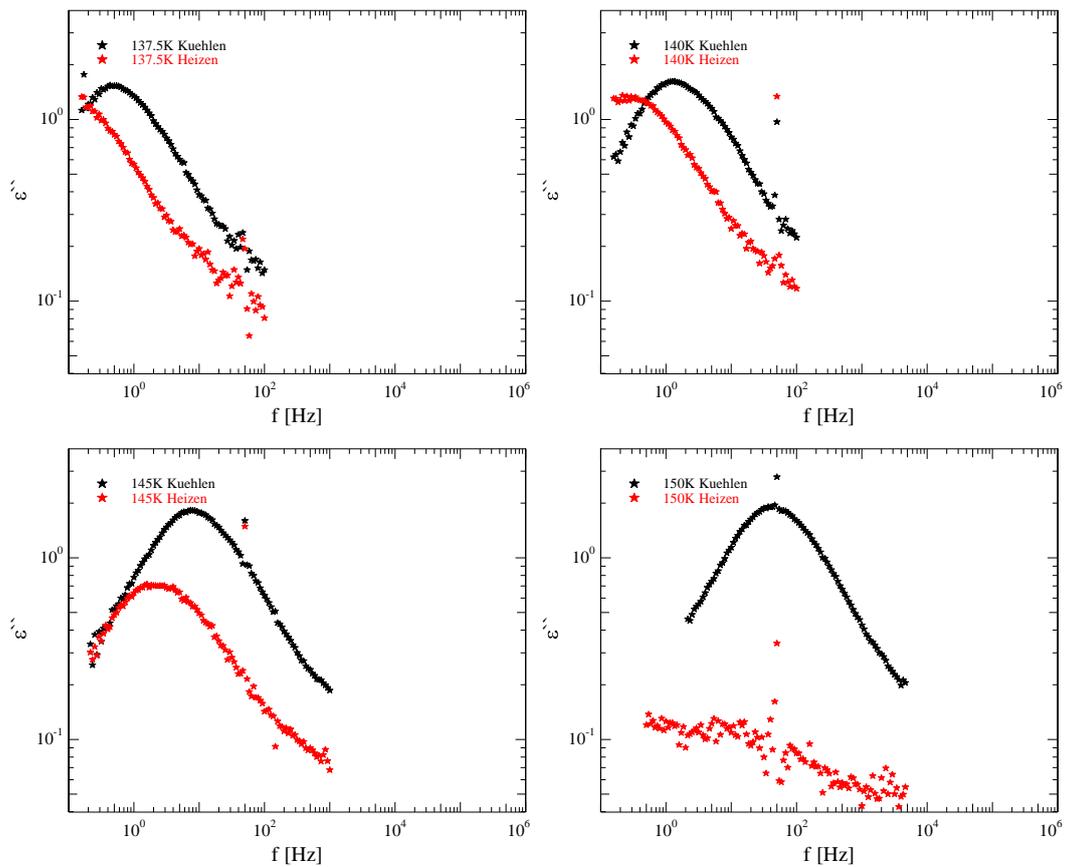


Abbildung 3.134: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens (schwarz) sowie während des Heizens (rot) mit  $0.21 \frac{K}{min}$  bei 137.5K(links oben), 140K(rechts oben), 145K(links unten) und 150K(rechts unten) von Pentanol in VYCOR®

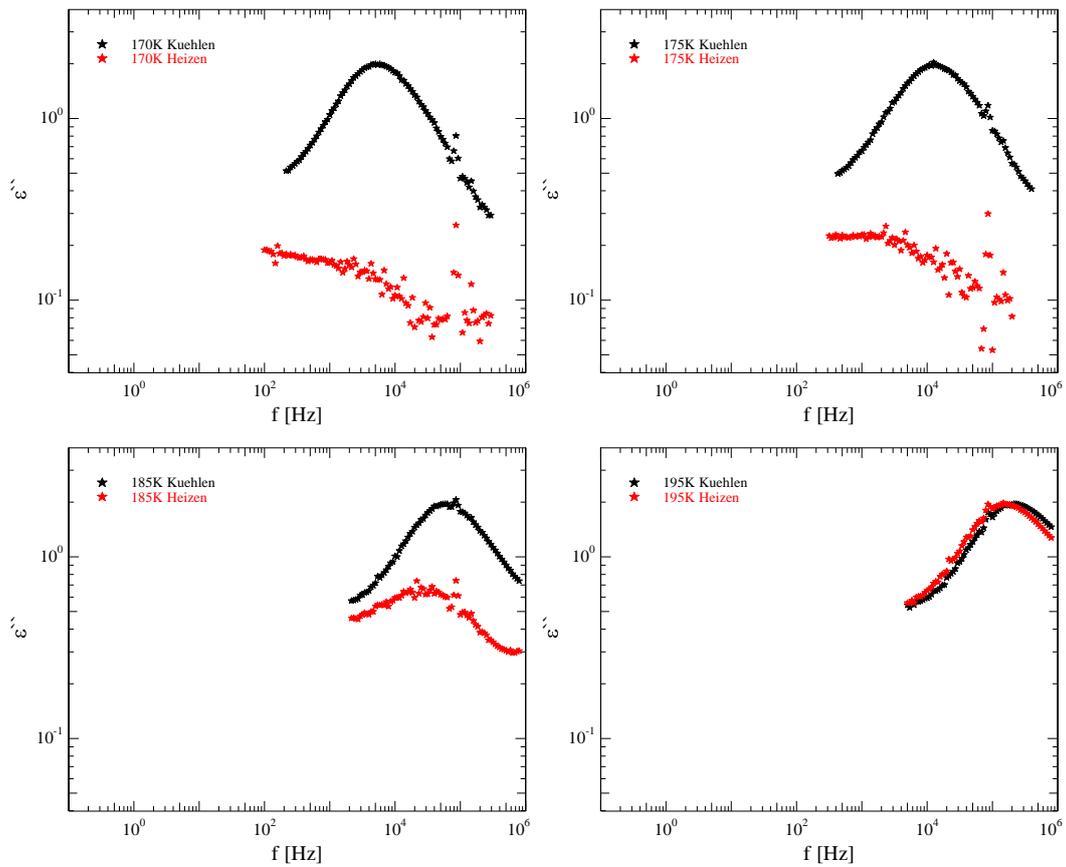


Abbildung 3.135: Vergleich des Relaxationspeaks während des Kühlens (schwarz) sowie während des Heizens (rot) mit  $0.21 \frac{K}{min}$  bei 170K (links oben), 175K (rechts oben), 185K (links unten) und 195K (rechts unten) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup>

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

der Verlauf der Relaxationsstärke zeigt vielmehr lediglich einen leichten Knick mit einem anschließenden moderaten Rückgang. Ab etwa 150K wird diese Abnahme, zumindest bei den beiden langsameren Kühlraten, zunächst geringer, bis sie unterhalb von 145K bei allen drei Messreihen wieder deutlich ansteigt. Dieser Effekt ist bei der schnellsten Messung am deutlichsten und bei der langsamsten am wenigsten ausgeprägt, was daran liegt, dass zu diesem Zeitpunkt umso weniger amorphes Material zur Verfügung steht, je langsamer zuvor abgekühlt wurde. Allerdings kann an dieser Stelle nicht endgültig geklärt werden, ob dies ein echter Effekt ist, oder ob es sich hierbei, wie bereits oben erwähnt, um einen systematischen Fitfehler handelt, bedingt durch das Herauswandern des Peaks aus dem Messbereich. Allerdings ist die Abnahme am unteren Ende des Messbereichs deutlich größer als z.B. bei Pentanol in 3.7nm pSiO (vgl. z.B. Abb. 3.85), was gegen die Annahme eines systematischen Fehlers als einzige Ursache für den beobachteten Verlauf spricht. Dies würde demnach bedeuten, dass es in Abhängigkeit von der Temperatur zwei Bereiche gibt, in denen die Kristallisation relativ schnell stattfindet (zum einen etwa zwischen 160K und 150K, zum anderen bei etwa 140K), separiert durch einen Bereich mit einer relativ kleinen Kristallisationsgeschwindigkeit. Dieses Verhalten soll in Kapitel 4 genauer betrachtet werden, wo die Kristallisationsrate in Abhängigkeit von der Temperatur quantitativ bestimmt wird.

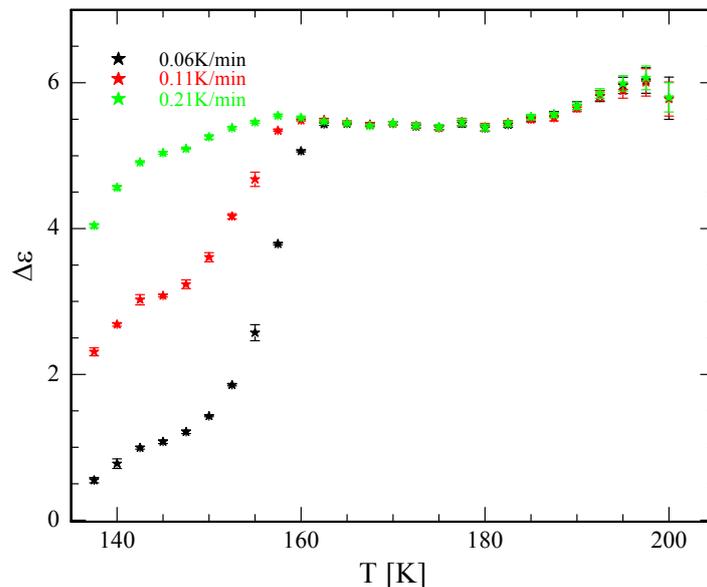


Abbildung 3.136: Vergleich der Relaxationsstärken in Abhängigkeit von der Temperatur während des Kühlens mit  $0.06 \frac{K}{min}$  (schwarz),  $0.11 \frac{K}{min}$  (rot) und  $0.21 \frac{K}{min}$  (grün) von Pentanol in VYCOR®

Betrachtet man in Abbildung 3.137 den Heizprozess bei den unterschiedlichen Raten, so zeigt sich ein prinzipiell ratenunabhängiger Verlauf. Bei kleinen Temperaturen, zwischen 140K, wenn der Peak wieder im Messbereich auftaucht, und 150K unterscheiden sich die Kurven zwar noch, was aber alleine durch die Menge des bei dieser Temperatur noch vorhandenen amorphen

Materials bedingt ist. Da bei einer Rate von  $0.06 \frac{K}{min}$  bereits während des Kühlens sämtliches Pentanol gefriert, ist beim Heizen keinerlei Kristallisation zu beobachten, während bei den schnelleren Messungen in diesem Bereich das nach dem Abkühlen noch amorphe Material kristallisiert. Der einzige Unterschied zwischen den Messungen mit  $0.11 \frac{K}{min}$  bzw.  $0.21 \frac{K}{min}$  ist die Menge des noch zur weiteren Kristallisation verbleibenden Alkohols, in beiden Fällen nimmt die Relaxationsstärke linear ab, bis bei 150K keine Relaxation mehr zu beobachten ist. Der Schmelzprozess ist bei allen drei Heizraten praktisch identisch. Zwischen 150K und 172.5K ist zunächst kein Peak beobachtbar bzw. nicht anpassbar, bis bei 175K erstmals wieder eine Anpassung eines Havriliak-Negami-Fits an den Relaxationspeak möglich ist. Von da an wächst die Relaxationsstärke zunächst bis 185K langsam an, um dann zwischen 185K und 190K sprunghaft anzusteigen. Oberhalb von 190K schmelzen noch kleinere Reste, bis bei etwa 195K alles Material wieder flüssig vorliegt. Dieser Verlauf lässt sich qualitativ durch die auch bei VYCOR<sup>®</sup> gegebene Porenradienverteilung (vgl. Abb. 2.22) erklären. Bei kleinen Temperaturen schmilzt zunächst das Material in den kleinsten Poren, bis ab 185K der Alkohol auch in den Poren mit den am häufigsten vorkommenden Porenradien schmilzt. Oberhalb von 190K schmilzt schließlich auch das Material in den größten vorkommenden Poren. Der nahezu heizratenunabhängige Verlauf während des Schmelzens deutet weiterhin darauf hin, dass ein Temperaturgradient innerhalb der Probe bzw. der Probenzelle nicht bemerkbar auftritt.

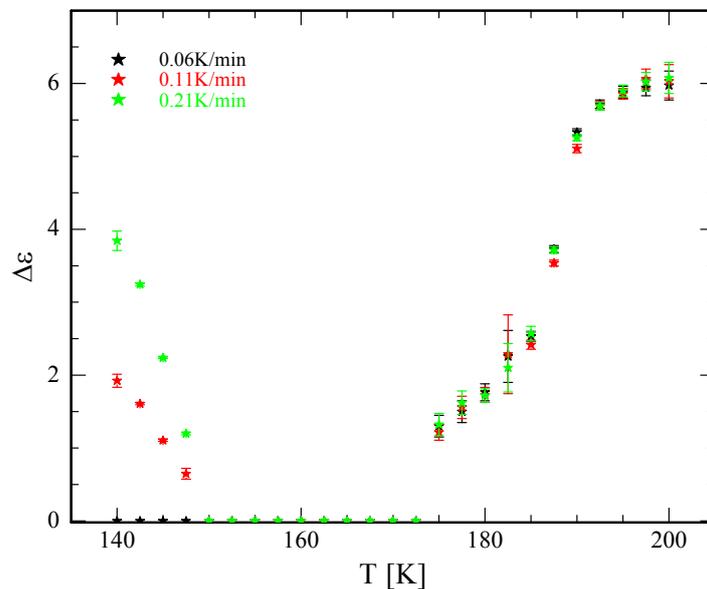


Abbildung 3.137: Vergleich der Relaxationsstärken in Abhängigkeit von der Temperatur während des Heizens mit  $0.06 \frac{K}{min}$  (schwarz),  $0.11 \frac{K}{min}$  (rot) und  $0.21 \frac{K}{min}$  (grün) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup>

Diese Annahme wird durch einen Vergleich der Relaxationsfrequenzen während des Kühlens bei den verschiedenen Raten im Arrhenius-Plot in Abbildung 3.138 bestätigt. Hier liegen die drei Kurven, zumindest für hohe Temperaturen, exakt aufeinander, gäbe es irgendwo einen

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Temperaturgradienten, so müssten die Kurven während des schnelleren Abkühlens oberhalb derer des langsamen liegen. Bemerkenswert ist an dieser Stelle die Tatsache, dass bei Temperaturen unterhalb von 160K, wo bei der langsamsten Messung die Kristallisation einsetzt, die Relaxationsfrequenzen eben dieser Messung oberhalb derer der schnelleren Messungen liegen. Vergleicht man jedoch die Messungen mit Kühlraten von  $0.11 \frac{K}{min}$  bzw.  $0.21 \frac{K}{min}$ , bei denen die langsamere Messung im Vergleich ebenfalls deutlich mehr kristallisiert, so ist dieser Effekt allenfalls erahnbar, aber nicht annähernd so ausgeprägt, wie dies bei der langsamsten Messung der Fall ist. Auch die Richtung der Abweichung, dass die Frequenzen bei der kleineren Kühlrate oberhalb derer der größeren Kühlraten liegen, widerspricht den naheliegendsten Erklärungen. So würde sowohl ein Temperaturgradient, als auch der mit abnehmender Peakhöhe zunehmende systematische Fehler (siehe Abb. 3.1), dafür sorgen, dass die Relaxationsfrequenz bei dieser Messung geringer ist als bei den anderen.

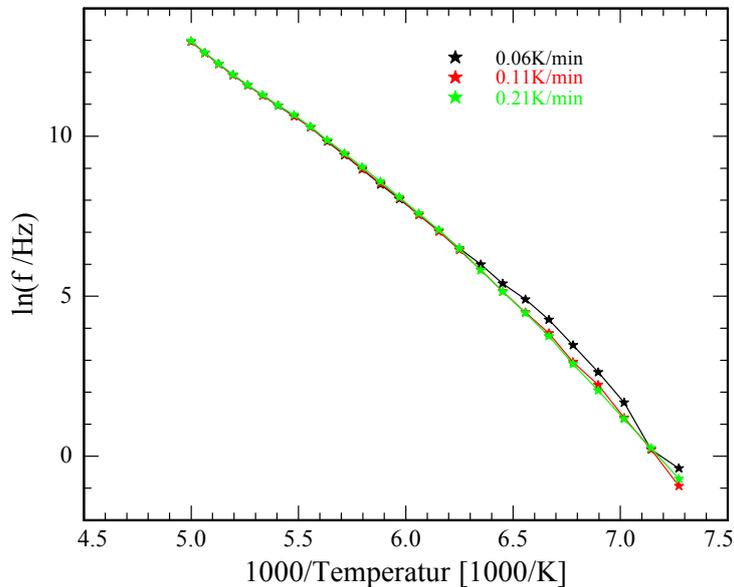


Abbildung 3.138: Vergleich der Relaxationsfrequenzen im Arrhenius-Plot während des Kühlens mit  $0.06 \frac{K}{min}$  (schwarz),  $0.11 \frac{K}{min}$  (rot) und  $0.21 \frac{K}{min}$  (grün) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup>

Um einen zufälligen Fit-Fehler auszuschließen, werden in Abbildung 3.139 die Relaxationspeaks der verschiedenen Kühlraten bei unterschiedlichen Temperaturen direkt miteinander verglichen, wobei sie zur Verdeutlichung jeweils auf ihr Maximum normiert sind. So erkennt man bei höheren Temperaturen, 185K (links oben) und 165K (rechts oben), bevor eine Kristallisation einsetzt, praktisch keinen Unterschied zwischen den verschiedenen Kühlraten. Bei 155K (links unten), wenn zumindest bei der kleinsten Kühlrate ( $0.06 \frac{K}{min}$ ) bereits ein nennenswerter Teil des Alkohols gefroren ist, erkennt man, dass der Peak eben dieser langsamsten Messung leicht, aber doch eindeutig, zu höheren Frequenzen verschoben ist. Bei 145K (rechts unten) ist schließlich auch der Peak der Messung mit  $0.11 \frac{K}{min}$  gegenüber der schnellsten Messung zu höheren Frequenzen verschoben.

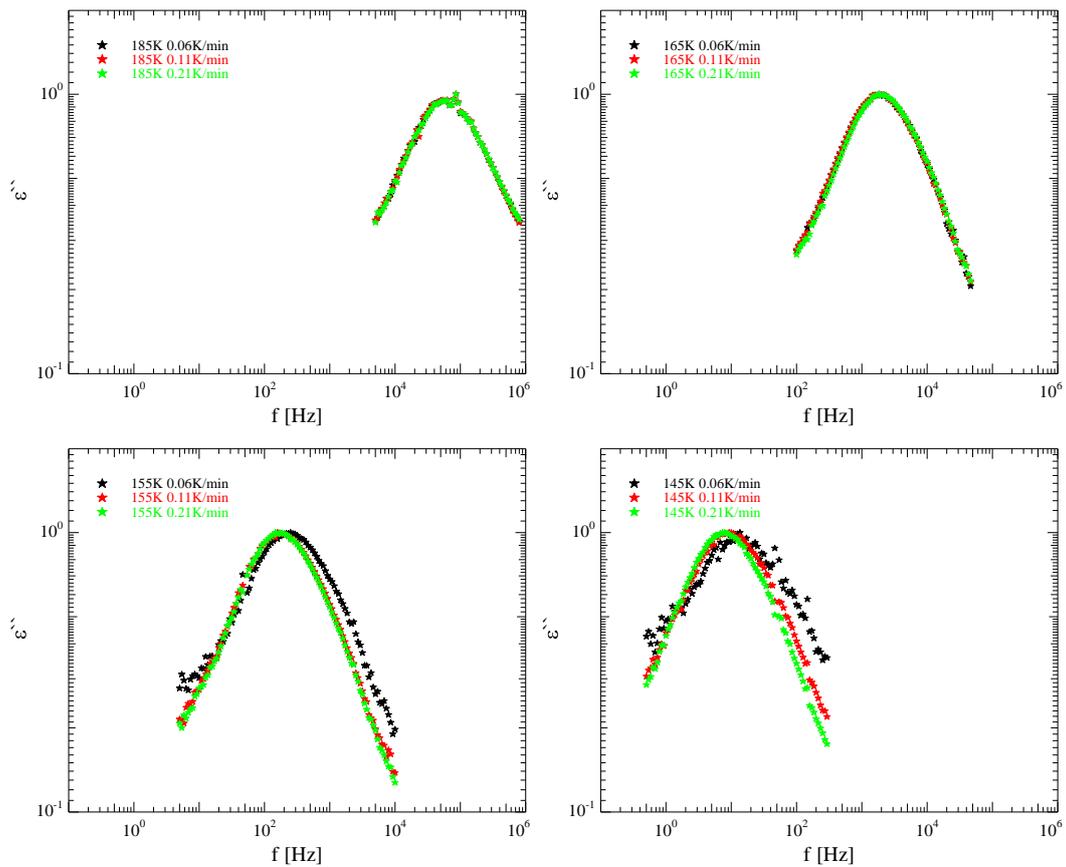


Abbildung 3.139: Vergleich der normierten Relaxationspeaks während des Abkühlens mit  $0.06 \frac{K}{min}$  (schwarz),  $0.11 \frac{K}{min}$  (rot) und  $0.21 \frac{K}{min}$  (grün) bei 185K (links oben), 165K (rechts oben), 155K (links unten) sowie 145K (rechts unten) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup>

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Da die Gefriertemperatur porengrößenabhängig ist, der Alkohol also in größeren Poren bereits bei höheren Temperaturen gefriert, bleibt noch die Möglichkeit einer porengrößenabhängigen Relaxationsfrequenz. Im Gegensatz zu den Ergebnissen in [14], wo die Relaxationsfrequenz in kleineren Poren kleiner war, ist bei den Messungen dieser Arbeit, wie man in Abbildung 3.140, wo die Relaxationsfrequenzen der Messungen von Pentanol in 3.7nm bzw. 7.1nm bei vergleichbaren Kühlraten miteinander verglichen werden, die Relaxationsfrequenz umso größer, je kleiner der Porenradius ist. Demnach ist in Abbildung 3.138 die Verschiebung zu höheren Frequenzen bei den langsamen Messungen dadurch zu erklären, dass zunächst das Pentanol in den größeren Poren gefriert und demnach nur noch das in den kleineren zu einer Relaxation beiträgt. Da der einzige augenscheinliche Unterschied zwischen den Messungen in dieser Arbeit und denen in [14] der Reinigungs- bzw. Befüllvorgang ist, legt das die Vermutung nahe, dass die Interaktion des Porenkondensats oder gegebenenfalls vorkommender Verunreinigungen mit eventuell vorkommenden Wasser-Wandlagen die Relaxationsfrequenz zu kleineren Werten verschiebt, da in kleineren Poren der relative Anteil dieser Wandlagen größer ist als in großen. Um dies zu verifizieren, sollte man allerdings Vergleichsmessungen durchführen, bei denen der Reinigungs- und Befüllvorgang tatsächlich der einzige Unterschied ist.

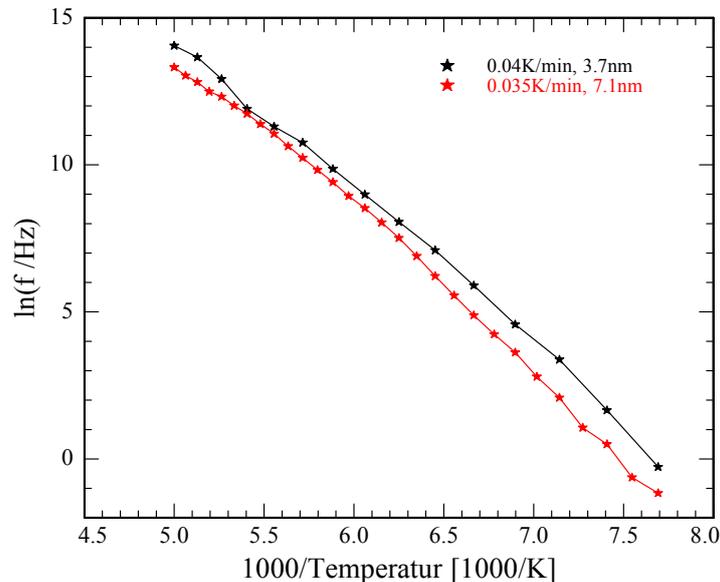


Abbildung 3.140: Vergleich der Relaxationsfrequenzen von Pentanol im Arrhenius-Plot während des Kühlens mit  $0.04 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  in  $3.7 \text{ nm}$  pSiO (schwarz) bzw. mit  $0.035 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  in  $7.1 \text{ nm}$  pSiO

Eine Abschätzung, unterhalb welcher Porenradien keine Kristallisation mehr stattfindet, ist bei Pentanol schwierig. Im Gegensatz zu den Messungen an porenkondensiertem Butanol bleibt lediglich bei der  $3.7 \text{ nm}$  pSiO-Probe noch ein auswertbarer Peak übrig, in der  $7.1 \text{ nm}$  pSiO-Probe bzw. auch in VYCOR<sup>®</sup> gefriert das Pentanol zumindest soweit ein, dass es nicht mehr möglich ist, eine Relaxationsstärke auszuwerten. In Abbildung 3.141 ist der Desorptions-

ast der Isotherme der 3.7nm-Probe, sowie horizontal der aus Messung 2 bestimmte amorphe relative Rest von 0.275 eingezeichnet. Der analog zu den Messungen mit Butanol bestimmte minimale Radius für eine Kristallisation liegt in diesem Fall bei 2.95nm. In den anderen Proben lässt sich dieser Radius nicht bestimmen, da der Anteil an Poren, die kleiner sind, verschwindend gering ist. Was bei der 7.1nm pSiO-Probe noch plausibel erscheint, da der mittlere Radius beinahe doppelt so groß ist, ist bei VYCOR<sup>®</sup> nicht mehr so eindeutig, da dessen mittlerer Porenradius unwesentlich größer als der der kleinen Probe ist. Jedoch ist die Porenradienverteilung in VYCOR<sup>®</sup> wesentlich schmäler (vgl. Abb. 2.22), so dass auch hier praktisch keine Poren mit einem Radius kleiner als 3nm auftauchen. Allerdings beträgt in VYCOR<sup>®</sup>-Poren, ausgehend von einer Dicke des Alkoholdurchmessers von 0.4nm, der Anteil einer Monolage am Porenquerschnitt bereits etwa 20%, wobei beispielsweise bei der Messung mit  $0.11 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.127) noch Relaxationsstärken ausgewertet werden konnten, die deutlich unterhalb von 20% des Maximalwertes liegen. Ähnliches gilt für die 7.1nm-pSiO-Probe z.B. bei  $0.06 \frac{K}{min}$ , hier sollte eine Monolage etwa 11% des Porenvolumens ausmachen, wobei auch hier Relaxationsstärken gemessen werden, die deutlich geringer sind als 11% des Maximalwertes (vgl. Abb. 3.115). Dies deutet darauf hin, dass die Wandlagen nicht zwangsläufig im flüssigen/amorphen Zustand verbleiben, sondern zusammen mit dem Porenkondensat kristallisieren.

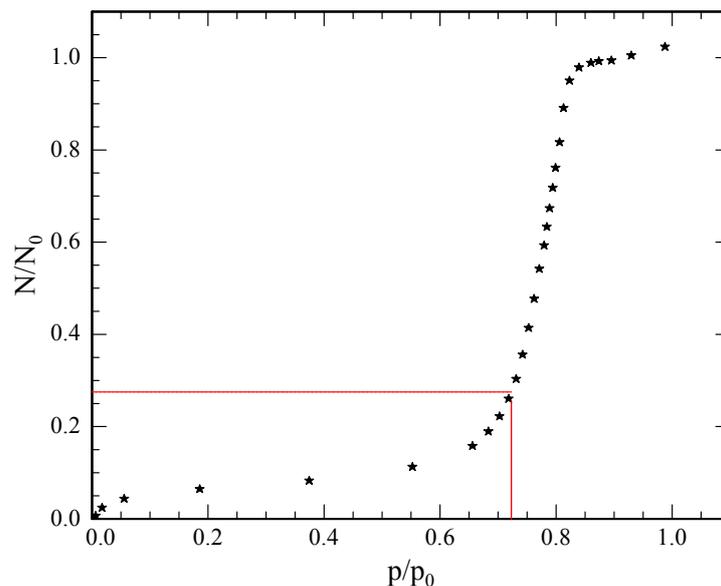


Abbildung 3.141: Desorptionsast der Stickstoff-Isotherme der 3.7nm pSiO-Probe. Eingezeichnet ist der bei Messung 2 verbliebene amorphe Rest (0.275) sowie der entsprechende Dampfdruck (0.723)

### 3.2.3.2 Zusammenfassung Pentanol im Confinement

Ähnlich wie Butanol zeigt auch Pentanol im Confinement im Vergleich zum Bulk-Material ein deutlich verändertes Gefrierverhalten. So ist in der kleinen pSiO-Probe, mit einem mittleren

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Porenradius von etwa 3.7nm, während des Abkühlens keinerlei Kristallisation zu beobachten, unabhängig von den betrachteten Kühlraten. Verwendet man jedoch größere Poren, hier mit einem Radius von etwa 7.1nm, kann man, sogar bei im Vergleich zu der kleinen Probe erhöhten Kühlraten, bereits während des Abkühlens zumindest eine teilweise Kristallisation beobachten, wobei der Grad der Kristallisation kühlratenabhängig zu sein scheint. Noch deutlicher wird dieser Effekt, wenn man Pentanol in porösem VYCOR<sup>®</sup> betrachtet. Obwohl der mittlere Porenradius in etwa dem der kleinen pSiO-Proben entspricht, kristallisiert der Alkohol selbst bei Kühlraten, die leicht oberhalb der größten am kleinen pSiO verwendeten liegen, vollständig. Erst eine weitere Erhöhung der Kühlrate führt dazu, dass nach dem Abkühlen ein amorpher Rest verbleibt, der umso größer ist, je schneller abgekühlt wird. Die im Vergleich zu den etwa gleichgroßen pSiO-Poren vollständigere Kristallisation ist der Tatsache geschuldet, dass die Porenradienverteilung in VYCOR<sup>®</sup> im Vergleich zu pSiO deutlich enger ist (vgl. Abbildungen 2.18 und 2.22, rechts), weshalb Poren mit Radien, die für eine Kristallisation zu klein sind ( $\approx 2.95nm$ ), praktisch keinen Anteil am gesamten Porenvolumen haben. Gründe für eine bevorzugte Kristallisation, die in VYCOR<sup>®</sup> bereits während des Abkühlens aufgetreten ist, wären zum einen untereinander verbundene Poren, die zumindest das Kristallwachstum fördern, oder einfach die durch den Herstellungsprozess bedingten im VYCOR<sup>®</sup> deutlicheren Verschmutzungen, die wiederum als Keime für eine Kristallisation dienen können. Die über alle jeweiligen Messungen gemittelten Glasübergangstemperaturen liegen bei etwa 118K für 3.7nm-pSiO, 121.5K für 7.1nm-pSiO sowie 125K für VYCOR<sup>®</sup>, wobei zumindest die Ergebnisse der selbst hergestellten Proben gut mit den Literaturwerten von 120K [27] [51] bzw. 120.75K [47], sowie der Annahme, dass  $T_G$  mit abnehmender Temperatur ebenfalls abnimmt [12][60], übereinstimmen. In den kleinen pSiO-Proben konnte während des Abkühlens keinerlei Kristallisation beobachtet werden, weshalb hier auch kein Gefrierbereich bestimmt werden konnte. In den großen pSiO-Proben lässt sich bereits beim Abkühlen eine deutliche Kristallisation erkennen, die jedoch kühlratenabhängig ist. So setzt der Kristallisationsprozess bei beiden betrachteten Kühlraten bei etwa 165K ein, bei der langsamen Messung ist der größte Teil des Pentanols bis 150K eingefroren, während bei der schnelleren Messung ein vergleichbarer Anteil erst bei 140K kristallin vorliegt. Ein ähnliches Verhalten zeigt das Pentanol auch in VYCOR<sup>®</sup>. Hier beginnt die Kristallisation etwa bei 160K, woraufhin die Relaxationsstärke bis etwa 150K schnell abnimmt. Auf einen Bereich mit langsamen Kristallisationsraten folgt bei etwa 140K eine weitere steilere Abnahme, die sich dann bis zum Ende des Messbereichs durchzieht, was an dieser Stelle bereits auf zwei unterschiedliche Kristallisationsmechanismen hinweist, worauf in Kapitel 4 genauer eingegangen werden soll. Der Bereich, innerhalb dessen das Pentanol während des Aufheizens kristallisiert, variiert bei der kleinen Probe, da hier nicht nur Kühl-/Heizraten variiert wurden, sondern auch die unterste gemessene Temperatur, sowie gegebenenfalls eine Wartezeit bei ebendieser. So findet die Kristallisation für den Fall, dass vorher bis 100K abgekühlt wurde, zwischen 130K und 140K statt. Wurde jedoch nur bis

### 3.3 Zusammenfassung Kristallisation vs. Glasübergang

145K abgekühlt, so konnte der Alkohol im Bereich bis 160K kristallisieren, falls dies nicht bereits während des Wartens bei 145K geschehen ist. In der großen Probe ist dieser Bereich schwer zu bestimmen, da bei den betrachteten Messungen bereits der größte Teil gefroren ist, bevor der Heizprozess beginnt. Bei VYCOR<sup>®</sup> ist es im Gegensatz zu den anderen Messungen, auch an Butanol, so, dass unabhängig von der Heizrate bis 150K sämtliches Material kristallin vorliegt. Der Schmelzprozess ist bei allen drei Proben praktisch unabhängig von den Heizraten. In der kleinen Probe variiert zwar der maximale Anteil an gefrorenem Material, allerdings schmilzt das, was vorhanden ist, in allen Fällen zwischen 165K und 185K. In den großen Poren lag jeweils das gesamte Pentanol gefroren vor, und der Schmelzprozess findet etwa zwischen 175K und 190K statt. Auch in VYCOR<sup>®</sup> lag sämtlicher Alkohol zu Beginn des Schmelzprozesses kristallin vor, auch hier fand das Schmelzen hauptsächlich zwischen 175K und 190K statt. So sind wie bei porenkondensiertem Butanol auch bei Pentanol Schmelz- und Gefriertemperaturen mehr oder weniger deutlich niedriger als die experimentell bestimmte Bulk-Schmelztemperatur von etwa 195K, die in diesem Fall auch dem Literaturwert entspricht[27][73].

### 3.3 Zusammenfassung Kristallisation vs. Glasübergang

Bereits als Bulk-Material zeigen die drei in dieser Arbeit betrachteten n-Alkohole (Propanol, Butanol und Pentanol) ein deutlich unterschiedliches Gefrierverhalten. Während Propanol bei den in dieser Arbeit betrachteten Kühlraten ( $\geq 0.04 \frac{K}{min}$ ) keinerlei Anzeichen einer Kristallisation zeigt (Abb. 3.142, links), friert Pentanol bei Erreichen der Gefrieretemperatur bei allen Raten ( $\leq 0.1 \frac{K}{min}$ ) schlagartig komplett ein (Abb. 3.142, rechts). Im Gegensatz dazu zeigt Butanol ein etwas undeutlicheres Bild, zwar friert auch dieses bei allen betrachteten Raten komplett ein, allerdings ist der Gefrierbereich abhängig von der Kühlrate verbreitert (Abb. 3.142, Mitte).

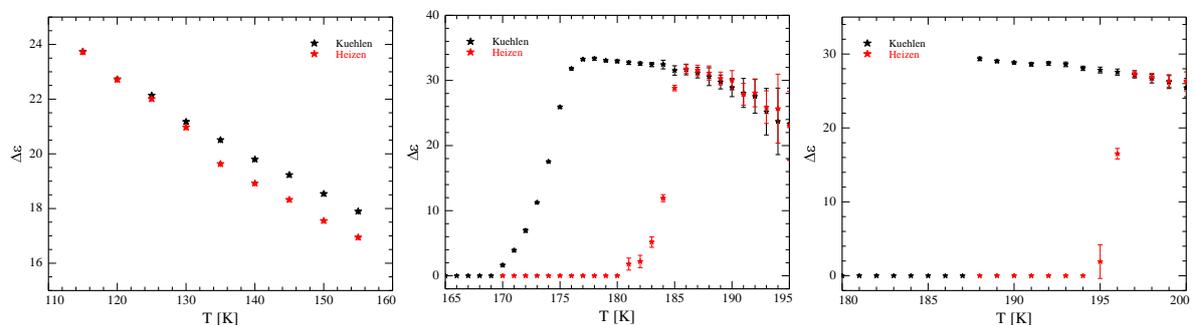


Abbildung 3.142: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärken der Bulk-Alkohole; links: Bulk-Propanol bei einer Kühl-/Heizrate von  $0.04 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.4); Mitte: Bulk-Butanol bei  $0.099 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.9); rechts: Bulk-Pentanol bei  $0.099 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.15)

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Bestätigt wird dieses Verhalten, wenn man in Abbildung 3.143 die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen im Arrhenius-Plot betrachtet. Hier zeigt Propanol (links) einen für Glasbildner typischen, gekrümmten Vogel-Fulcher-Tammann-artigen Verlauf während Pentanol (rechts) einen linearen, Arrhenius-artigen Verlauf zeigt, der für Kristallbildner typisch ist. Nicht ganz eindeutig ist das Verhalten von Butanol (Mitte). Obwohl es im Laufe der Messung einfriert, zeigen die Frequenzen im Arrhenius-Plot einen leicht gekrümmten Verlauf, was, wie der verbreiterte Gefrierbereich, darauf hindeutet, dass auch Butanol bei etwas größeren Kühlraten einen Glasübergang vollziehen würde. Die beiden Alkohole, die einfrieren (Butanol und Pentanol), zeigen weiterhin eine deutliche Gefrier-Schmelz-Hysterese, wobei auch die Schmelztemperatur bei den meisten Messungen leicht unterhalb des Literaturwertes liegt. Die Schmelzpunktniedrigung ist in diesem Fall auf Verunreinigungen zurückzuführen, während die Hysterese bei Alkoholen nicht ungewöhnlich ist.

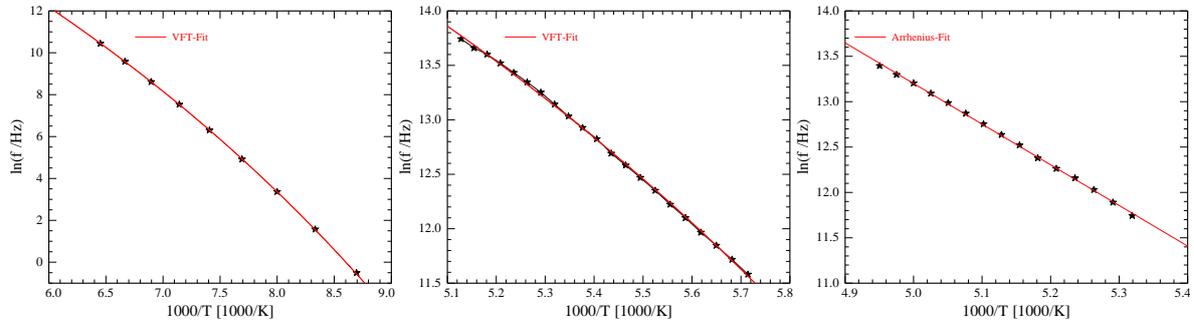


Abbildung 3.143: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenzen der Bulk-Alkohole im Arrhenius-Plot; links: Bulk-Propanol bei einer Kühl-/Heizraten von  $0.04 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 2.10); Mitte: Bulk-Butanol bei  $0.099 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.10); rechts: Bulk-Pentanol bei  $0.099 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.16)

Betrachtet man die Alkohole im Confinement, so ist aufgrund der beschränkten Geometrien damit zu rechnen, dass sich das Schmelz- und Gefrierverhalten gegenüber dem Bulk-Material verändert. Da diese Beschränkungen allerdings eine Kristallisation eher unterdrücken als fördern, kann man bei Propanol, wie erwartet, keinen Unterschied beobachten, auch das Porenkondensat vollzieht einen Glasübergang. Lediglich die Glasübergangstemperatur ist etwa 3K unter der für Bulk-Propanol experimentell bestimmten und entspricht damit ziemlich genau dem Literaturwert. Butanol zeigt jedoch im Confinement ein deutlich anderes Verhalten als das im Bulk der Fall ist. So ist bei den dielektrischen Messungen an der 5nm-pSiO-Probe während des Abkühlens mit verschiedenen Raten keinerlei Kristallisation zu erkennen (Abbildung 3.144, links), auch bei Kühlraten, bei denen Bulk-Butanol schon längst eingefroren wäre. Erst während des anschließenden Aufheizens ist eine beginnende Kristallisation zu beobachten, wobei diese heizratenabhängig ist, je größer die Heizrate, desto höher die Temperatur bei der der Gefrierprozess stattfindet. Dies liegt daran, dass bei langsamerem Aufheizen auch bei

### 3.3 Zusammenfassung Kristallisation vs. Glasübergang

Temperaturen, bei denen die Kristallisationsrate relativ gering ist, bereits ein erwähnenswerter Anteil an Porenkondensat gefriert. Der Schmelzprozess hingegen ist heizratenunabhängig. Der Temperaturbereich auf dem dieser stattfindet ist einerseits durch eine Porenradienverteilung innerhalb der Probe bedingt, andererseits zeigen auch die Bulk-Alkohole bereits einen verbreiterten Schmelzbereich. Auch bleibt, im Gegensatz zum Bulk-Material, in jedem Fall ein amorpher Rest übrig, so dass bei jeder Temperatur noch ein auswertbarer Relaxationspeak vorhanden ist. Betrachtet man Butanol in 2.8nm-pSiO (Abbildung 3.144, Mitte), so erkennt man, dass in diesem Fall, wenn die Kühlraten klein genug sind, eine Kristallisation während des Abkühlens stattfindet, obwohl das, aufgrund der im Vergleich zur vorherigen Messung kleineren Poren, widersinnig erscheint. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Probe bei dieser Messung voller war als bei den vorherigen, und das dadurch die trichterförmigen Porenenden weiter gefüllt sind, wodurch sich das Porenkondensat immer bulkähnlicher verhält. Die Tatsache, dass der Schmelzpunkt in den größeren Poren entgegen den Voraussagen weiter erniedrigt ist als in den kleinen, lässt sich nur durch Verunreinigungen erklären. Auch in dieser Probe bleibt unabhängig von den Kühl-/Heizraten in jedem Fall ein amorpher Rest übrig. Im Vergleich dieser beiden Proben hat sich gezeigt, dass in Poren mit einem Radius kleiner als etwa 2.4nm keinerlei Kristallisation von Butanol stattfindet. Bei den Neutronenstreuexperimenten (Abbildung 3.144, rechts), bei denen aus Zeitgründen jeweils nur eine Heizrate pro Probe untersucht werden konnte, hat sich das Kristallisationsverhalten während des Aufheizens bestätigt.

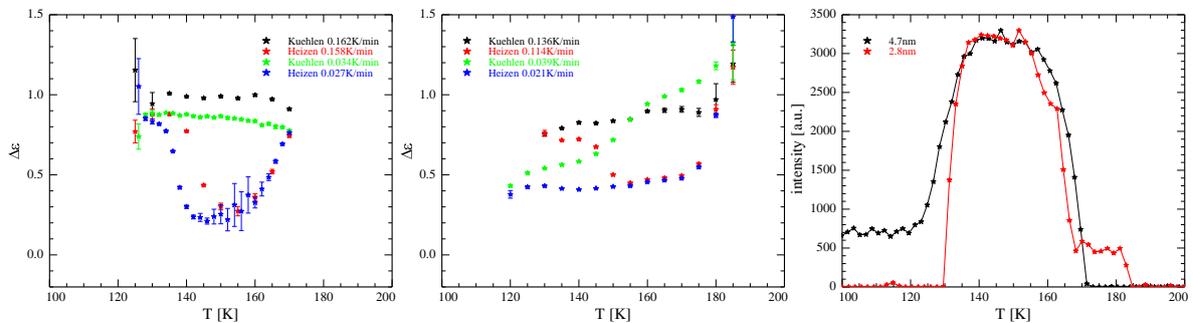


Abbildung 3.144: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärken (links, Mitte) und der integrierten Intensitäten der Neutronenstreuexperimente (rechts) von Butanol im Confinement; links: Butanol in 5nm-pSiO bei verschiedenen Kühl-/Heizraten (vgl. Abb. 3.43); Mitte: Butanol in 2.8nm-pSiO bei verschiedenen Kühl-/Heizraten (vgl. Abb. 3.56); rechts: Butanol in pSi-Poren verschiedener Größe während des Heizens (vgl. Abb. 3.71, links).

Betrachtet man die Arrhenius-Plots der beiden dielektrisch vermessenen Proben in Abbildung 3.145, so fällt ein weiterer Unterschied auf. In den 5nm-Poren (links) liegen die Heiz- und Kühlkurve für große bzw. kleine Temperaturen aufeinander, lediglich in dem Bereich, in dem während des Heizens Material kristallin vorliegt, weichen die Kurven deutlich voneinander ab.

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

Dies ist dadurch bedingt, dass in dieser Probe ein Großteil des Porenkondensats gefriert, wodurch der noch anpassbare Peak an die Grenzen der Anpassbarkeit gelangt, weshalb der am Anfang dieses Kapitels angesprochene systematische Fit-Fehler an Gewicht gewinnt. In den kleineren Poren (rechts) ist es so, dass auch bei maximaler Kristallisation noch ein deutlicher Peak übrig bleibt, so dass der Fit-Fehler nicht im selben Maße auftritt, wie dies bei der großen Probe der Fall ist. Allerdings erkennt man hier, dass die Kühl- und die Heizkurve umso weiter auseinander driften, je niedriger die Temperatur ist. Dies liegt daran, dass auch in den kleinen Poren, in denen keine Kristallisation stattfindet, sich bei niedrigen Temperaturen Keime verschiedener Größe bilden, die dann jedoch nicht weiter wachsen können. In diesen ist die Doppellagenstruktur jedoch nicht vollständig ausgebildet, weshalb die äußeren Moleküle mit einer reduzierten Frequenz weiterhin zur Relaxation beitragen können. Mit einer ähnlichen Argumentation könnten auch benachbarte Flüssigkeitsmoleküle schwach gebunden sein und sich daher mit einer leicht reduzierten Relaxationsfrequenz im äußeren Feld ausrichten. Beim Aufheizen fallen immer mehr dieser Keime unter den laut Gleichung 2.63 temperaturabhängigen kritischen Radius und lösen sich auf, bis bei Erreichen der Schmelztemperatur keinerlei Keime mehr vorhanden sind.

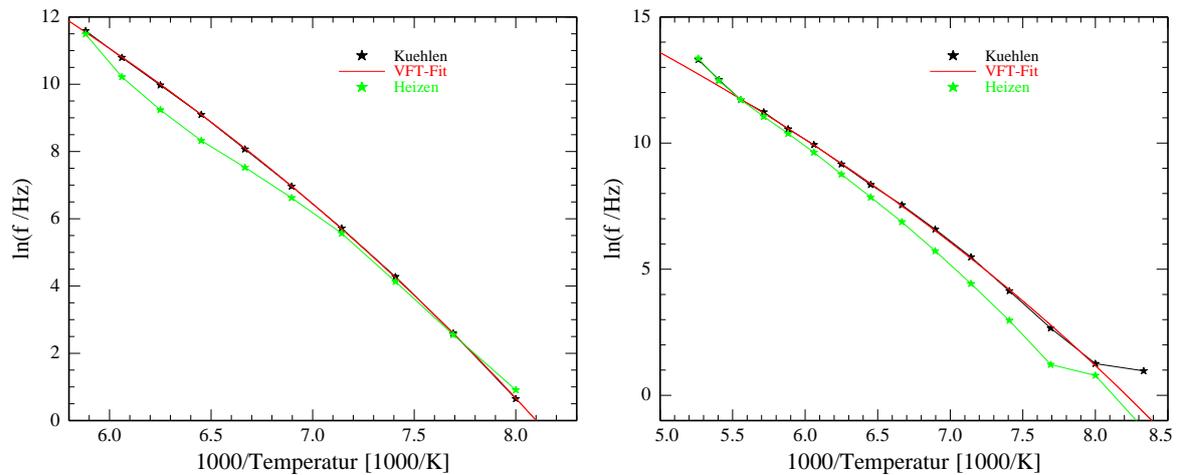


Abbildung 3.145: Arrhenius-Plots der Relaxationsfrequenz von Butanol in pSiO mit VFT-Fit während des Kühlens; links: in 5nm-pSiO-Poren mit  $0.162 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  (vgl. Abb. 3.34); rechts: in 2.8nm-pSiO-Poren mit  $0.136 \frac{\text{K}}{\text{min}}$  (vgl. Abb. 3.48)

Auch Pentanol zeigt im Confinement ein deutlich anderes Verhalten als das Bulk-Material. Während Bulk-Pentanol bei allen in dieser Arbeit betrachteten Kühlraten innerhalb kürzester Zeit komplett einfriert, ist die Kristallisation in 3.7nm-pSiO (Abbildung 3.146, links) bei allen betrachteten Raten während des Abkühlens vollständig unterdrückt. Erst während des anschließenden Aufheizens kommt es zu einer partiellen Kristallisation, wobei der maximale Anteil kristallinen Materials umso größer ist, je weiter abgekühlt wurde bzw. je länger

### 3.3 Zusammenfassung Kristallisation vs. Glasübergang

bei der tiefsten Temperatur gewartet wurde. In erster Linie scheint demnach die Nukleation den Kristallisationsprozess zu bestimmen, je mehr Keime gebildet werden, desto größer ist der maximale Anteil des gefrorenen Alkohols, wobei bei keiner Messung das gesamte Porenkondensat einfriert. Vergleicht man den minimal verbleibenden amorphen Rest mit einer Stickstoff-Isotherme, so kommt man in diesem Fall zu dem Schluss, dass Pentanol in Poren mit einem Radius kleiner als 2.95nm nicht kristallisieren kann (vgl. Abb. 3.141). Einen deutlichen Unterschied erkennt man auch, wenn man Pentanol in 7.1nm-pSiO betrachtet (Abbildung 3.146, Mitte). Hier kann man bei jeder betrachteten Kühlrate bereits während des Abkühlens eine beinahe komplette Kristallisation beobachten. Der maximale Grad der Kristallisation scheint kühlratenabhängig zu sein, allerdings gibt es lediglich zwei verwertbare Messungen an Pentanol in 7.1nm-pSiO, wobei auch bei der schnelleren der beiden (mit  $0.06 \frac{K}{min}$ ) der amorphe Rest nach dem Abkühlen lediglich 10%-15% beträgt. Beim anschließenden Aufheizen kristallisiert das verbleibende Material bei jeder Heizrate zumindest soweit, dass eine Anpassung eines Havriliak-Negami-Fits an die Messwerte nicht mehr möglich ist. Dies ist in soweit konsistent mit den Ergebnissen der kleinen Probe, als dass der Anteil von Poren mit einem Radius  $\leq 2.95nm$  in dieser Probe vernachlässigbar ist. Allerdings würde eine liegende Monolage Alkohol bereits über 10% des Porenvolumens ausfüllen, was den Schluss nahelegt, dass in dieser Probe auch die Wandlagen spätestens während des Aufheizens kristallisieren. Betrachtet man Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> (Abbildung 3.146, rechts), so erkennt man, obwohl der mittlere Porenradius von VYCOR<sup>®</sup> mit 4.44nm eher dem der kleinen pSiO-Probe entspricht, deutliche Parallelen zum Verhalten in 7.1nm-Poren. So liegt nach dem Abkühlen mit einer Rate von  $0.06 \frac{K}{min}$  praktisch alles Pentanol kristallin vor, während bei einer Kühlrate von  $0.21 \frac{K}{min}$  nicht einmal die Hälfte des Porenkondensats gefriert. Wie in der großen pSiO-Probe ist der Kristallisationsgrad nach dem Abkühlen deutlich kühlratenabhängig. Eine weitere Gemeinsamkeit ist die vollständige Kristallisation, auch in VYCOR<sup>®</sup> ist spätestens während des Aufheizens das Anpassen eines Fits an die Messwerte nicht mehr möglich. Ein deutlicher Unterschied zeigt sich allerdings am Gefrierprozess während des Abkühlens selbst: während Pentanol in 7.1nm-pSiO relativ gleichmäßig, bzw. mit zunehmendem Kristallisationsgrad langsamer, kristallisiert, erkennt man in VYCOR<sup>®</sup> zwei Bereiche mit einer relativ schnellen Kristallisationsdynamik, die von einem Bereich unterbrochen sind, in dem die Kristallisation beinahe zum Erliegen kommt. Dies deutet auf zwei unterschiedliche Kristallisationsmechanismen hin, auf die in Kapitel 4 näher eingegangen werden soll.

Betrachtet man in Abbildung 3.147 die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsfrequenz, so erkennt man sowohl bei der kleinen (links) als auch bei der großen (Mitte) pSiO-Probe ein Verhalten ähnlich dem von Butanol in 5nm-Poren. In beiden Fällen liegen die Relaxationsfrequenzen während des Kühlens und Heizens für große und kleine Temperaturen aufeinander, lediglich bei Temperaturen, bei denen das Porenkondensat (teilweise) kondensiert ist, ist während des Aufheizens eine Verschiebung zu kleineren Frequenzen zu beobachten. Betrachtet

### 3 Kristallisation vs. Glasübergang

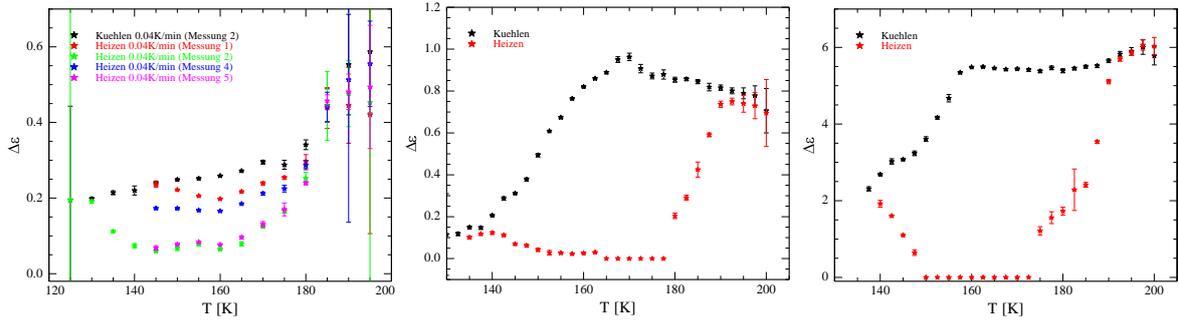


Abbildung 3.146: Temperaturabhängigkeit der Relaxationsstärken von Pentanol im Confinement; links: Pentanol in 3.7nm-pSiO bei  $0.04 \frac{K}{min}$  mit verschiedenen Tiefsttemperaturen und Wartezeiten (vgl. Abb. 3.102); Mitte: Pentanol in 7.1nm-pSiO bei  $0.06 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.115); rechts: Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> bei  $0.11 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.127)

man den Arrhenius-Plot des in VYCOR<sup>®</sup> kondensierten Pentanols, so kann man diese Abweichung zwar auch beobachten, zusätzlich dazu erkennt man allerdings auch das von Butanol in 2.8nm-pSiO-Poren bekannte Verhalten, dass die Relaxationsfrequenz während des Heizens mit abnehmender Temperatur zunehmend zu kleineren Frequenzen verschoben ist. In VYCOR<sup>®</sup> kann man demnach eine Überlagerung dieser beiden Effekte beobachten.

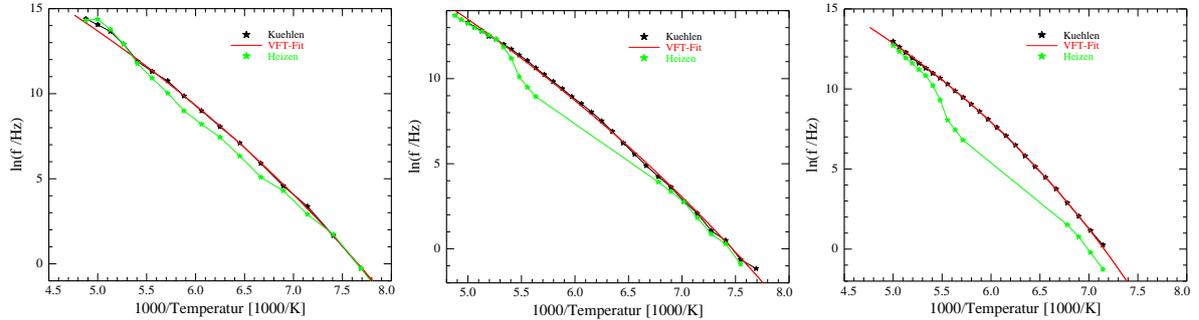


Abbildung 3.147: Arrhenius-Plots der Relaxationsfrequenz von Pentanol im Confinement; links: Pentanol in 3.7nm-pSiO bei  $0.04 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.79); Mitte: Pentanol in 7.1nm-pSiO bei  $0.035 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.107); rechts: Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> bei  $0.21 \frac{K}{min}$  (vgl. Abb. 3.131)

## 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

In diesem Kapitel soll die Kristallisationsdynamik bei fester Temperatur von Pentanol in 3.7nm-pSiO, sowie in VYCOR<sup>®</sup> dielektrisch untersucht werden. Die Messungen an VYCOR<sup>®</sup> wurden im Rahmen der Diplomarbeit von Cynthia Schaefer durchgeführt [66]. Zu diesem Zweck werden die Proben von Temperaturen knapp oberhalb der Schmelztemperatur, mit der maximalen Kühlrate von etwa  $1.5 \frac{K}{min} - 2 \frac{K}{min}$ , auf verschiedene Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes abgekühlt. Daraufhin wartet man, unter kontinuierlicher Messung dielektrischer Spektren, bis die Kristallisation abgeschlossen ist. Dies wird für verschiedene Temperaturen durchgeführt, wobei für jede Temperatur, unter Verwendung von Gleichung (2.73) bzw. (2.74), die 'Halbwertszeit', also die Zeit, die es benötigt, bis die Hälfte des Alkohols kristallin vorliegt, bestimmt wird. Der Kehrwert dieser Halbwertszeit wird daraufhin als 'Kristallisationsrate' aufgefasst, wobei auch hier die Absolutwerte relativ uninteressant sind. Aufgrund der mehr oder weniger unbekanntenen Proportionalitätskonstanten in Gleichung (2.72) für  $I_K(T)$  ist lediglich die Temperaturabhängigkeit von Interesse. Ursprünglich sollte dieses Kapitel mit Messungen an Bulk-Pentanol beginnen, allerdings kristallisiert dieses derart schnell, dass mit dem zur Verfügung stehenden Messaufbau die Kristallisationsdynamik nicht aufgelöst werden kann (siehe Kapitel 3.1.3, Abbildung 3.14).

### 4.1 pSiO

Zunächst wurden die Messungen an der 3.7nm-pSiO-Probe durchgeführt, wobei ein Temperaturbereich von 125K bis 160K abgedeckt wurde. Temperaturen oberhalb von 160K wurden nicht mehr betrachtet, da es bei dieser Temperatur bereits etwa drei Wochen gedauert hat, bis der Kristallisationsprozess weitestgehend abgeschlossen war, und es absehbar war, dass es bei höheren Temperaturen noch wesentlich länger dauert. Messungen bei Temperaturen unterhalb von 125K waren aufgrund der Tatsache, dass der dielektrische Relaxationspeak aus dem Messbereich wandert, unmöglich. Bereits bei 125K war praktisch die ganze linke Flanke außerhalb des Messbereichs, weshalb bei dieser Messung die Anpassung nicht, wie bei allen anderen, mit Hilfe eines Havriliak-Negami-, sondern mit einem Debye-Fit durchgeführt wurde. Darunter leidet zwar die Vergleichbarkeit mit den anderen Messungen (ein Debye-Fit produziert systematisch kleinere Werte für die Relaxationsstärke als das bei einem Havriliak-Negami-Fit der Fall ist), allerdings liegt das Augenmerk hier hauptsächlich auf der relativen zeitlichen Änderung der Relaxationsstärke, die unabhängig von den Absolutwerten sein sollte.

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

Allerdings wurden in diesem Abschnitt aufgrund des nicht zu vernachlässigenden Luftspalts die Relaxationsstärken gemäß Gleichung (2.57) korrigiert.

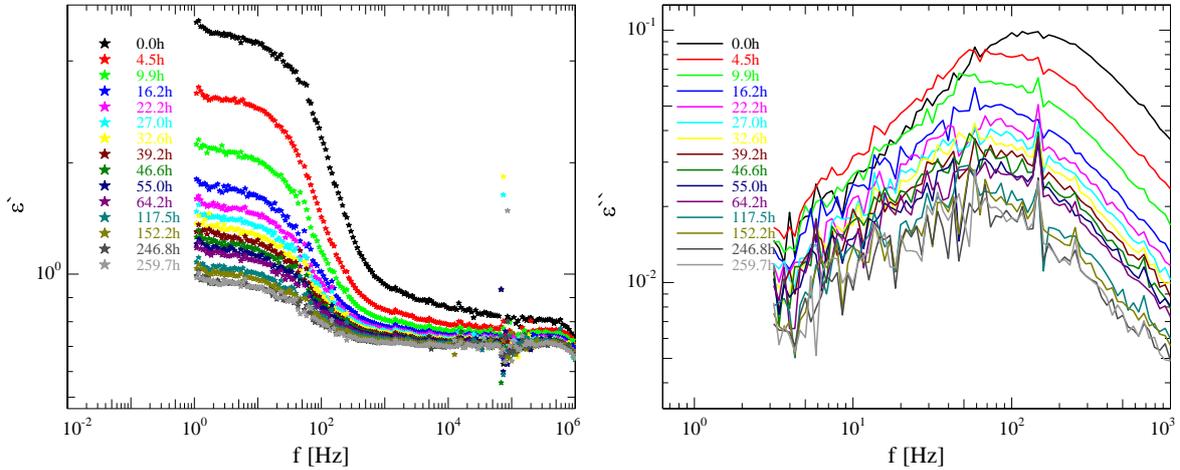


Abbildung 4.1: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während der Kristallisation bei 145K

Abbildung 4.1 zeigt beispielhaft Real- (links) sowie Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion während der Kristallisation bei 145K. Hier kann man bereits sehr gut erkennen, dass die Relaxationsstärke anfangs noch relativ schnell, später dann immer langsamer abnimmt. Wie man am Imaginärteil deutlich sehen kann, ist die Relaxation bei der ersten Messung noch zu höheren Frequenzen verschoben. In diesem Fall ist dieser Effekt eindeutig auf einen Temperaturgradienten zurückzuführen, da die Probe mit maximaler Kühlrate abgekühlt und auf eine Wartezeit vor der ersten Messung verzichtet wurde. Auch nach über zehn Tagen, wenn sich die Spektren praktisch nicht mehr verändern, ist, sowohl im Real- als auch im Imaginärteil, immer noch eine deutliche Relaxation vorhanden. Es verbleibt demnach analog zu den Beobachtungen in Kapitel 3.2.3.1 ein Rest amorphes Material in der Probe.

Verdeutlicht wird dies in Abbildung 4.2 (links), wo die Relaxationsstärke gegen die Zeit aufgetragen ist. Sie nimmt von ihrem Startwert  $\Delta\varepsilon_{max} \approx 1.15$  zunächst schnell ab, um sich daraufhin langsam einem Endwert  $\Delta\varepsilon_{min} \approx 0.21$  zu nähern. Geht man davon aus, dass zu Beginn der Messung noch der gesamte Alkohol amorph vorliegt, während am Ende zumindest alles, was überhaupt kristallisieren kann, auch kristallisiert ist, so ergibt sich für den Kristallisationsgrad des nichtamorphen Porenkondensats:

$$K(t) = 1 - \frac{\Delta\varepsilon(t) - \Delta\varepsilon_{min}}{\Delta\varepsilon_{max} - \Delta\varepsilon_{min}} \quad (4.1)$$

Der zeitliche Verlauf des Kristallisationsgrades bei 145K ist in Abbildung 4.2 auf der rechten Seite zusammen mit einem Avrami-Fit nach Gleichung (2.73) dargestellt. In Abbildung 4.3 ist

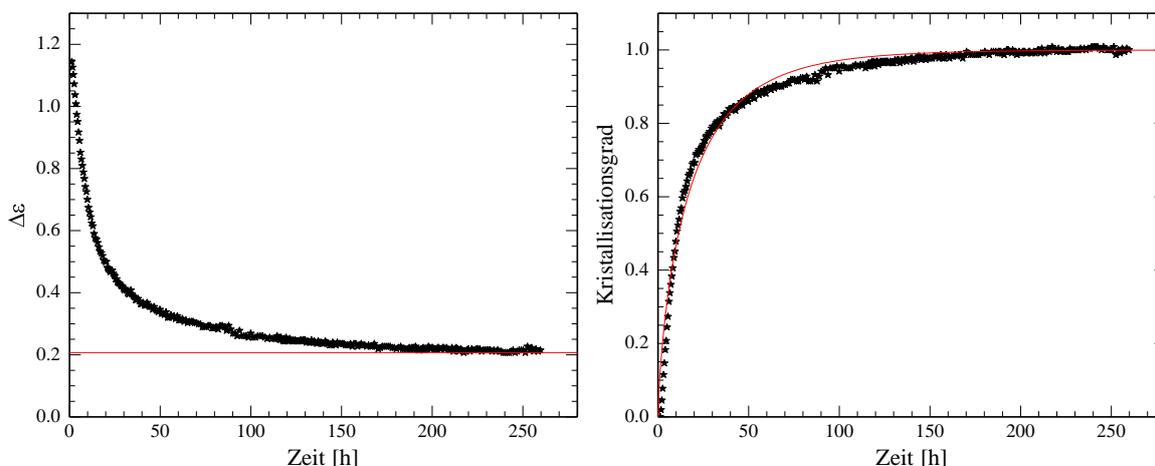


Abbildung 4.2: Zeitabhängigkeit der Relaxationsstärke (links) sowie dem daraus resultierenden Kristallisationsgrad mit Avrami-Fit (rechts) von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren während der Kristallisation bei 145K

der Verlauf des Kristallisationsgrades für verschiedene Temperaturen dargestellt. Hier kann man, vor allem bei 125K (links oben) sowie 155K (links unten), erkennen, dass ein Avrami-Fit über den gesamten Bereich (rot) vor allem im Anfangsbereich relativ deutlich von den Messwerten abweicht. Daher wurde eine zweite Anpassung (grün) am Anfangsbereich bis zu einem Kristallisationsgrad von etwa 0.5 durchgeführt, wobei diese dann bei höheren Kristallisationsgraden dementsprechend schlechter wird, die Kristallisationsrate nimmt schneller ab, als es in Anbetracht des Anfangsbereichs zu erwarten wäre. Die einzige Ausnahme ist die Messung bei 160K (rechts unten), bei der praktisch kein Unterschied zwischen den beiden Fits zu erkennen ist.

In Abbildung 4.4 sind die Fitparameter  $k$  (links) und  $n$  (rechts), jeweils für die Anpassung über den gesamten (schwarz) bzw. nur über den Anfangsbereich (rot) gegen die Temperatur dargestellt. Der Verlauf der Konstanten  $k$  sollte qualitativ in etwa dem Verlauf der Kristallisationsrate entsprechen, was, wie sich später zeigen wird (vgl. Abb. 4.5), zumindest für die über den ganzen Bereich ermittelten Werte relativ gut passt. Die lediglich über dem Anfangsbereich bestimmten Werte sind deutlich kleiner, was hauptsächlich daran liegt, dass die entsprechenden Werte für den Exponenten  $n$  deutlich größer sind. Dieser sollte theoretisch temperaturunabhängig, bedingt durch die geometrischen Einschränkungen (das Kristallwachstum ist lediglich in einer Dimension einigermaßen ungehindert möglich), einen Wert von  $n \approx 2$  annehmen. Betrachtet man lediglich den Anfangsbereich, so stimmt das mit Ausnahme der Ergebnisse für 125K bzw. 160K, die mit etwa 2.7 bzw. 3.2 deutlich zu groß sind, und einem Ausrutscher bei 150K ( $n \approx 0.9$ ), bei Werten zwischen 1.4 und 2.2 noch relativ gut überein, wobei diese im Mittel etwas zu niedrig sind. Betrachtet man allerdings den gesamten Bereich,

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

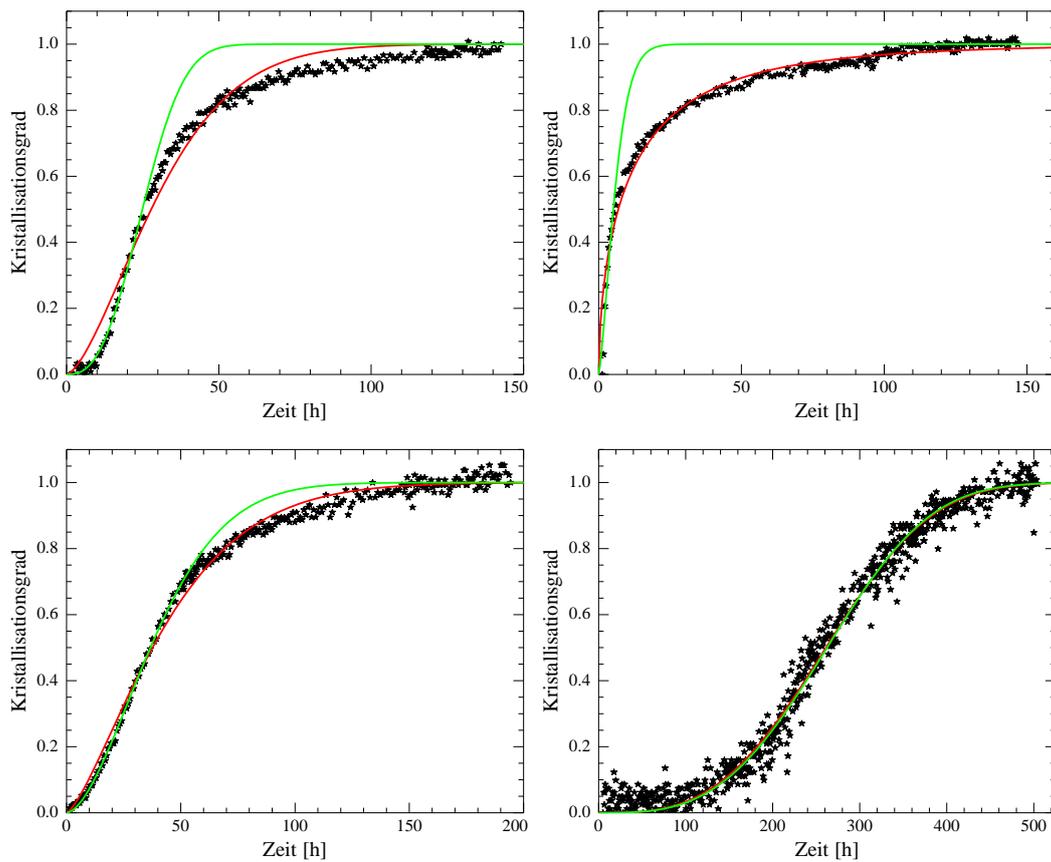


Abbildung 4.3: Zeitabhängigkeit des Kristallisationsgrads mit Avrami-Fit über den gesamten Bereich (rot) bzw. bis zu einem Kristallisationsgrad von etwa 0.5 (grün) bei 125K (links oben), 140K (rechts oben), 155K (links unten) sowie 160K (rechts unten) von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren

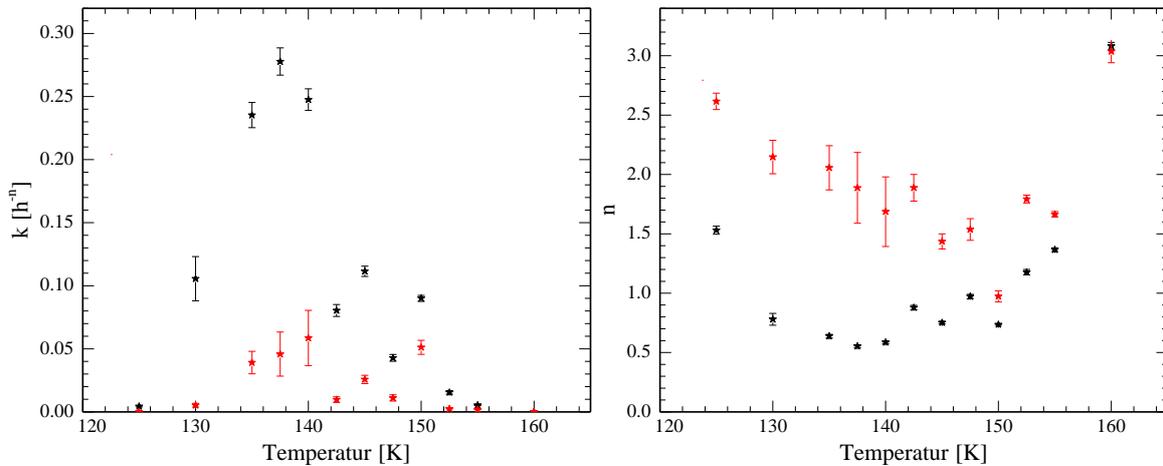


Abbildung 4.4: Auftragung der Konstanten  $k$  (links) und des Avrami-Exponenten  $n$  (rechts) aus Gleichung (2.73) jeweils bei Anpassung über den gesamten Bereich (schwarz) bzw. über den Anfangsbereich (rot) gegen die Temperatur

so äußert sich die, schneller als nach dem Beginn erwartet, abnehmende Kristallisationsrate in einem deutlich kleineren  $n$ . Ignoriert man auch hier zunächst die Ergebnisse für 125K und 160K, so ergeben sich Werte zwischen 0.5 und 1.4. Da diese Messung, selbst wenn man nur den Anfangsbereich betrachtet, tendenziell Ergebnisse mit  $n < 2$  liefert, ist das ein Anzeichen dafür, dass die Nukleation gegenüber dem Kristallwachstum bevorzugt ist, da dieser Exponent ein Maß für die Anzahl der Raumrichtungen ist, in denen der Kristall wachsen kann, dass also das Volumen der Nukleationskeime einen messbaren Anteil am gesamten Kristallvolumen liefert (vgl. Kap. 2.4.4).

Zur Bestimmung der Halbwertszeit gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten. Man kann sie zum einen mit Gleichung (2.74) aus den mittels der beiden Avrami-Fits bestimmten Werten für  $k$  und  $n$  ermitteln, zum anderen kann man auch manuell die Zeit ablesen, zu der der Kristallisationsgrad 0.5 beträgt. In Abbildung 4.5 sind die auf diese Arten bestimmten Halbwertszeiten (links) bzw. Kristallisationsraten (rechts) gegen die Temperatur aufgetragen. Wie man sehr gut erkennen kann, sind die mittels Avrami-Fit auf dem Anfangsbereich, sowie die manuell bestimmten Halbwertszeiten (Kristallisationsraten) beinahe identisch, gegenüber den über dem gesamten Bereich ermittelten allerdings zu kleineren (größeren) Werten verschoben. Obwohl die manuell und die über dem Anfangsbereich bestimmten Werte sehr gut übereinstimmen, sollen im Folgenden, vor allem in den Abbildungen, die über dem gesamten Bereich bestimmten Werte genutzt werden, da diese eine Art Mittelung über dem schnellen Anfangs- und langsamen Endbereich darstellen. Der Vollständigkeit wegen werden auch die Ergebnisse vorgestellt, die auf den anderen beiden Verfahren beruhen. In jedem Fall erkennt man aber, dass es eine Temperatur gibt, bei der die Halbwertszeit (Kristallisationsrate) minimal (ma-

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

ximal) wird, was bei etwa 137.5K der Fall ist. Vor allem am Verlauf der Kristallisationsrate kann man des Weiteren erkennen, dass der Peak sehr asymmetrisch ist, die rechte Flanke ist deutlich flacher als die linke, was der Theorie widerspricht (vgl. Abb. 2.29).

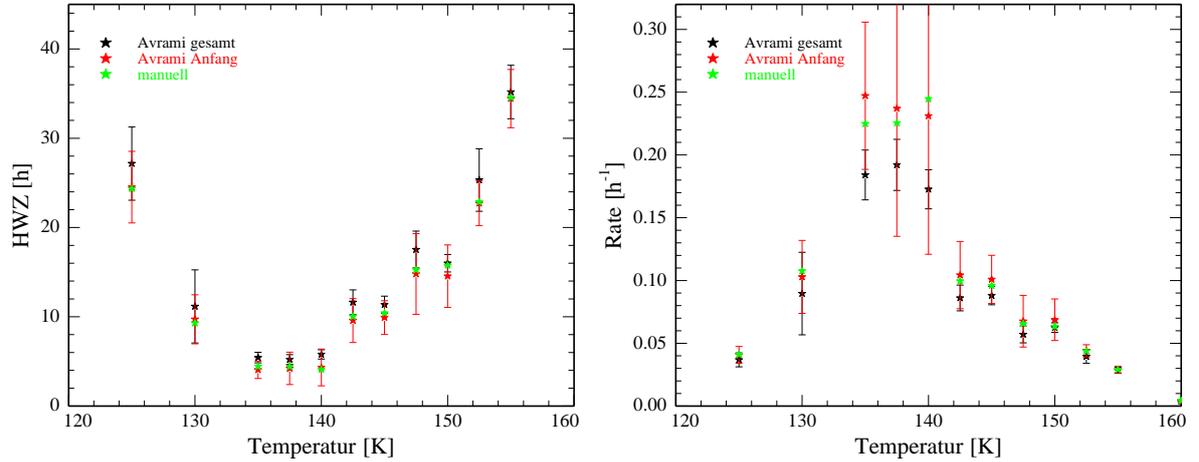


Abbildung 4.5: Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit (links) sowie der daraus resultierenden Kristallisationsrate (rechts), bestimmt jeweils mittels Avrami-Fit über den gesamten (schwarz) bzw. den Anfangsbereich (rot) sowie manuell (grün) von Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren

Eine mögliche Erklärung liefert Abbildung 4.6, wo der Start- sowie Endwert der Relaxationsstärke (links) sowie der daraus bestimmte maximale Anteil kristallinen Pentanols (rechts) gegen die Temperatur aufgetragen ist. Betrachtet man den Startwert, so ist dieser bei abnehmender Temperatur annähernd konstant, er nimmt allenfalls leicht ab, was den Ergebnissen in Kapitel 3.2.3.1 entspricht. Die Werte bei 125K sind sowohl zu Beginn als auch am Ende der Messung, wie bereits erwähnt, nicht vergleichbar, da sie mittels eines Debye-Fits zustande kamen. Betrachtet man jedoch den maximal erreichten Endwert, so fällt auf, dass dieser oberhalb von 150K stark ansteigt. Dies ist dadurch bedingt, dass es eine endliche Verteilung der Porenradien in der pSiO-Probe (vgl. Abb. 2.18) sowie eine radienabhängige Gefriertemperatur (vgl. Gl. (3.1)) gibt. Das bedeutet, dass oberhalb von 150K in den kleinsten Poren, in denen bei niedrigeren Temperaturen noch eine Kristallisation stattfindet, dies nicht mehr der Fall ist. Ausgehend davon, dass die Kristallisation umso weiter verlangsamt ist, je kleiner die Poren sind, erklärt dies eine bei höheren Temperaturen erhöhte Kristallisationsrate, da dann nur noch das Material in den größeren Poren zu einer Kristallisation beiträgt.

Trotzdem soll als nächstes versucht werden, Gleichung (2.72) an die Messwerte anzupassen. Aus dieser ergibt sich zusammen mit Gleichung (2.61) und (2.64):

$$I_K(T) = B e^{-\frac{E_0}{k_B T}} e^{-\frac{16\pi\Omega(T)^2\sigma(T)^3 N_A^2 T_m^2}{3\Delta H(T)^2(T_m-T)^2}} \left(1 - e^{-\frac{\Delta H(T)(T_m-T)}{N_A T_m k_B T}}\right) \quad (4.2)$$

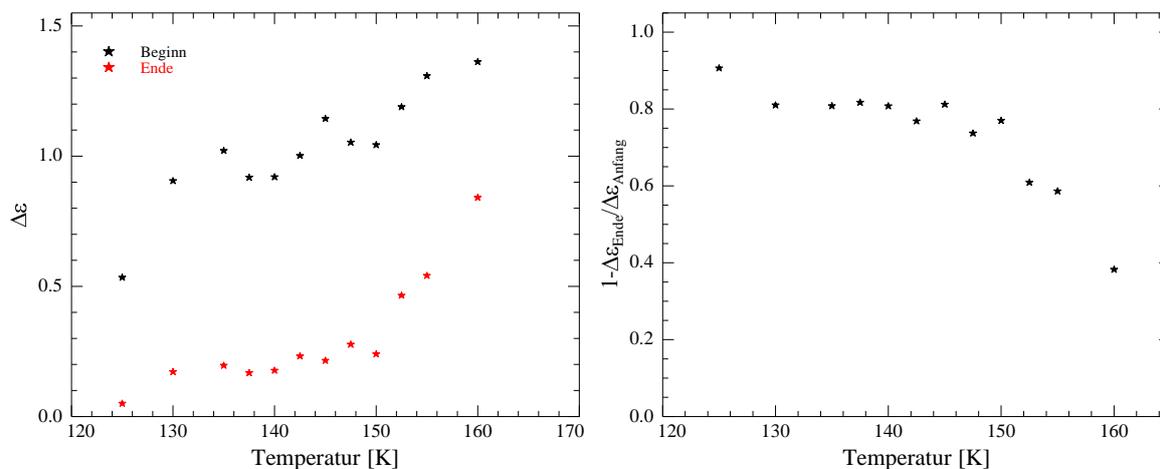


Abbildung 4.6: Anfangs- (rot) sowie Endwert (schwarz) der Relaxationsstärke (links) sowie maximaler Anteil kristallinen Alkohols (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur für Pentanol in 3.7nm großen pSiO-Poren. Die Werte für 125K wurden mit Hilfe eines Debye-Fits ermittelt und sind daher systematisch kleiner als die der anderen Messungen

In diesem Fall entspricht  $E_0$  der Summe der Aktivierungsenergien der Nukleation und des Wachstums,  $E_N + E_G$ , da diese beim Anpassen nicht auseinandergehalten werden können. Nach [20] sollte die Aktivierungsenergie proportional zur Schmelzenthalpie und maximal genauso groß sein. Geht man davon aus, dass  $E_N \approx E_G$  ist, so sollte der Parameter  $E_0$  nicht wesentlich größer sein als  $2\Delta H$ , wobei diese Annahmen für Bulk-Materialien gelten. Aussagen, wie sich diese Aktivierungsenergien im Confinement verhalten, sind in der einschlägigen Literatur nicht zu finden, im Folgenden sollen sie aber unabhängig von der Temperatur sein. Der Parameter B ist eine einfache Proportionalitätskonstante, wobei der funktionale Zusammenhang, wie bereits in Kapitel 2.4 erwähnt, nicht eindeutig ist, weshalb der Absolutwert an dieser Stelle uninteressant ist.

Etwas komplizierter wird es, wenn man die Fest-Flüssig-Grenzflächenenergie  $\sigma$  betrachtet. Im Vergleich zur Oberflächenspannung ist sie experimentell nicht so einfach zu bestimmen, wobei, auch heute noch, die Bestimmung über den Nukleations-[11][75] bzw. Schmelzprozess[37] häufig genutzte Verfahren sind. Aufgrund des experimentellen Aufwands gibt es keine expliziten Literaturwerte für Alkohole, allerdings wurde in [74] ein allgemeiner empirischer Zusammenhang zwischen Grenzflächenenergie auf der einen und spezifischem Volumen/Schmelzenthalpie auf der anderen Seite gefunden:

$$\sigma(T) = \alpha \frac{\Delta H(T)}{N_A \Omega(T)^{\frac{2}{3}}} \quad (4.3)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  lag dort ungefähr zwischen 0.32 und 0.5, wobei Metalle eher

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

am oberen, Nichtmetalle eher am unteren Ende dieses Bereichs anzusiedeln sind. Allerdings scheint die Grenzflächenenergie auch vom Porenradius abhängig zu sein. So wurde in [37] bei der Beobachtung organischer Moleküle in Nanoporen eine Erniedrigung gegenüber dem nach Gleichung (4.3) bestimmten Bulk-Wert, in der Regel um etwa 25%, im Einzelfall um bis zu 75%, gemessen, weshalb dieser Proportionalitätsfaktor  $\alpha$  im Folgenden jeweils einer der Fit-Parameter sein soll. Betrachtet man die Abhängigkeit der Grenzflächenenergie vom spezifischen Volumen, so fällt auf, dass sich letztere herauskürzt, wenn man Gleichung (4.3) in Gleichung (4.2) einsetzt, zumindest der exponentielle Anteil der Kristallisationsrate ist demnach unabhängig vom spezifischen Volumen. Damit bleibt als temperaturabhängiger Parameter lediglich die Schmelzenthalpie übrig, für die gilt [61]:

$$\Delta H(T) = \frac{\Delta H_0}{T_0} T - T \int_T^{T_0} \frac{(C_l - C_s) dT}{T} \quad (4.4)$$

Hier ist  $\Delta H_0 = 10502 \frac{J}{mol}$  [23] die Bulk-Schmelzenthalpie bei der Bulk-Schmelztemperatur  $T_0 = 195K$ ,  $C_l$  und  $C_s$  sind die Wärmekapazitäten der flüssigen bzw. festen Phase. Die in diesem Kapitel betrachteten Messungen fanden ausschließlich unterhalb der Bulk-Schmelztemperatur statt, allerdings sind Werte für die Wärmekapazität der flüssigen Phase in der Literatur lediglich für Temperaturen oberhalb  $T_0$  zu finden, weshalb diese extrapoliert werden müssen. Daher sind in Abbildung 4.7 (links) die aus [23] übernommenen Werte für die Wärmekapazität zusammen mit einem Fit an die Werte der flüssigen Phase gegen die Temperatur aufgetragen. Für den Fit wurde ein Polynom 10. Ordnung ohne Achsenabschnitt an die Werte angepasst, auf der rechten Seite von Abbildung 4.7 ist schließlich die daraus resultierende Schmelzenthalpie im für die Messungen dieses Kapitels interessanten Bereich aufgetragen.

Des weiteren gibt es auch hier eine Abhängigkeit vom Porenradius. Obwohl es auch Arbeiten gibt, die darauf hindeuten, dass die Schmelzenthalpie in Poren konstant bleibt [62] oder sogar zunimmt [55], wird in den meisten Arbeiten eine deutliche Abnahme beobachtet [37] [48] [71]. Die Schmelzenthalpie eines kleinen Kristalliten mit Radius  $r$  ist laut [71] gegeben durch:

$$\Delta H(r) = \Delta H_0 - \frac{2\sigma\Omega N_A}{r} = \beta\Delta H_0 \quad (4.5)$$

Geht man davon aus, dass der Porenradius eine obere Grenze für die Kristallitgröße ist, so ergibt sich daraus bei Raumtemperatur mit Gleichung (4.3) bei einem Proportionalitätsfaktor  $\alpha = 0.32$  (für Nichtmetalle) und einem spezifischen Volumen  $\Omega \approx 1.6 \cdot 10^{-28} m^3$  [28] für einen Porenradius von etwa 3.7nm der Vorfaktor der Schmelzenthalpie zu  $\beta \approx 0.9$ , und damit eine Obergrenze für die Schmelzenthalpie von  $\Delta H(3.7nm) = 0.9\Delta H_0 \approx 9452 \frac{J}{mol}$ . Entweder soll dieser Wert zusammen mit der oben angesprochenen Temperaturabhängigkeit der Schmelzenthalpie bei den anzupassenden Fits verwendet werden, sowohl für die Schmelzenthalpie  $\Delta H(r, T)$  selbst, als auch für die Berechnung der Grenzflächenenergie  $\sigma$  nach Gleichung (4.3), oder aber der Vorfaktor  $\beta$  selbst ist ebenfalls ein Fitparameter.

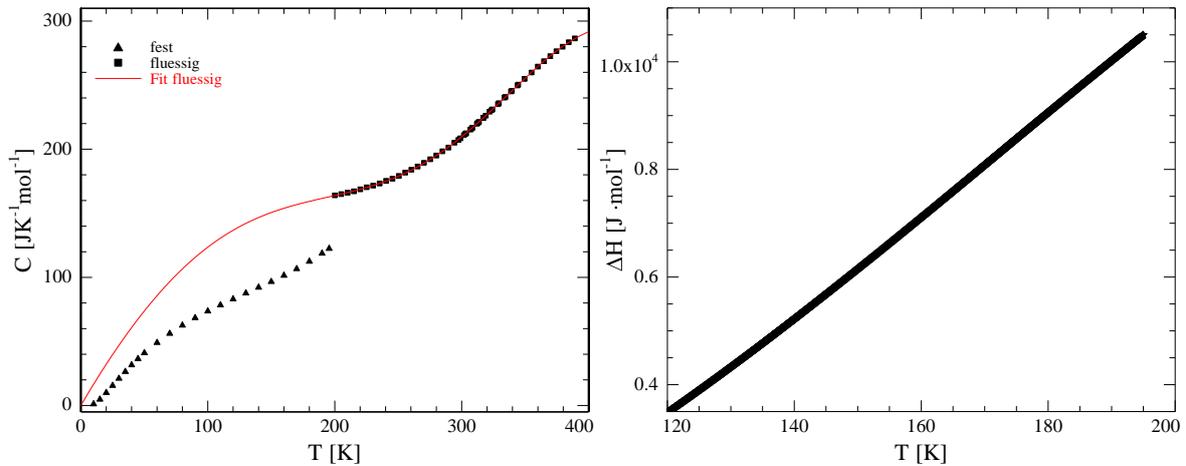


Abbildung 4.7: Wärmekapazität der festen sowie der flüssigen Phase (mit Fit) von Pentanol in Abhängigkeit von der Temperatur nach [23] (links) sowie die daraus nach Gleichung (4.4) resultierende Schmelzenthalpie (rechts)

Ein weiterer problematischer Parameter ist die Schmelztemperatur  $T_m$ , da, wie man in Kapitel 3.2.3.1 gesehen hat, das Pentanol im Confinement über einem gewissen Bereich schmilzt. Eine Möglichkeit wäre demnach, die Schmelztemperatur bei der Anpassung als freien Parameter zu betrachten, oder aber man setzt sie auf einen sinnvollen festen Wert, wie zum Beispiel die Mitte des Schmelzbereichs. Bei dem 3.7nm-pSiO wären dies etwa 175K.

In Abbildung 4.8 ist die mit einem Avrami-Fit über den gesamten Bereich bestimmte Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO gegen die Temperatur aufgetragen, jeweils mit einem Fit nach Gleichung(4.2), wobei links die Schmelztemperatur ein Fitparameter ist, während sie rechts bei 175K festgehalten ist. Die weiteren Fitparameter sind bei beiden Abbildungen der Proportionalitätsfaktor  $B$ , die Aktivierungsenergie  $E_0$  sowie der Vorfaktor  $\alpha$  der Grenzflächenenergie. Die Werte für die Schmelztemperatur sind links auf einen Bereich  $160\text{K} \leq T_m \leq 195\text{K}$  beschränkt, da zum einen bei niedrigeren Temperaturen eine Kristallisation beobachtet werden konnte, zum anderen Schmelztemperaturen oberhalb der Bulk-Schmelztemperatur sinnfrei wären.

In beiden Fällen kann man bei höheren Temperaturen deutlich die Abweichung des Fits von den Messdaten erkennen, während die linke Flanke des Peaks in Abbildung 4.8 links etwas besser angepasst wird als rechts. Die zu diesen Fits gehörenden Parameter (sowie die auf Grundlage eines Fits über dem Anfangsbereich bzw. manuell bestimmter Halbwertszeiten) sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Die Proportionalitätskonstante  $B$  variiert, zum einen zwischen den beiden Fits, zum anderen auch zwischen entsprechenden Fits an unterschiedlich gewonnenen Halbwertszeiten, um mehrere Größenordnungen. Aufgrund der prinzipiellen theoretischen Unsicherheit, wie diese Konstante auszusehen hat, soll darauf allerdings nicht weiter einge-

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

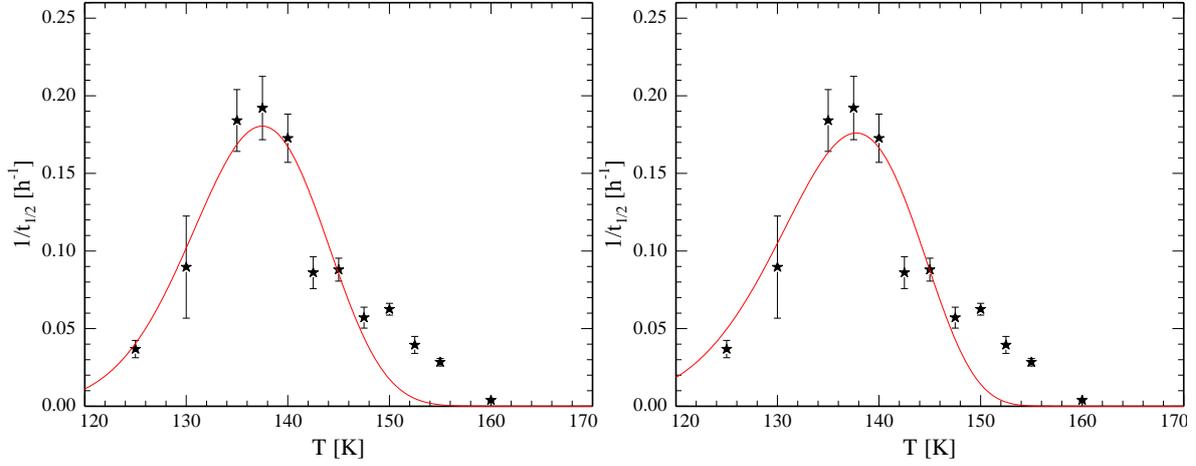


Abbildung 4.8: Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit Anpassung von Gleichung (4.2); links mit Schmelztemperatur als Fit-Parameter, rechts mit  $T_m = 175K$  (siehe Text)

	Anpassung	$B[h^{-1}]$	$E_0[10^{-20}J]$	$\alpha$	$T_m[K]$	$\chi^2[10^{-3}]$
links	Gesamt	$1.67 \cdot 10^{22}$	8.60	0.21	195	6.7851897
	Anfang	$5.44 \cdot 10^{22}$	8.75	0.21	195	10.7155237
	manuell	$3.83 \cdot 10^{22}$	8.70	0.21	195	10.2238003
rechts	Gesamt	$4.50 \cdot 10^{13}$	5.60	0.13	175 (fest)	8.1228940
	Anfang	$1.26 \cdot 10^{18}$	7.29	0.14	175 (fest)	12.4000506
	manuell	$3.29 \cdot 10^{17}$	7.07	0.14	175 (fest)	11.6296457

Tabelle 4.1: Übersicht über die Fitparameter zu Abbildung 4.8; B: Proportionalitätsfaktor,  $E_0$ : Aktivierungsenergie,  $\alpha$ : Vorfaktor Grenzflächenenergie,  $T_m$ : Schmelztemperatur (Confinement),  $\chi^2$ : quadratische Abweichung des Fits; Angegeben sind die Ergebnisse, die auf Avrami-Fits des gesamten (siehe Abb. 4.8) bzw. des Anfangsbereichs sowie auf manuell bestimmten Halbwertszeiten beruhen

gangen werden. Für die Aktivierungsenergie  $E_0$  ergeben sich Werte zwischen  $8.60 \cdot 10^{-20} J$  und  $8.75 \cdot 10^{-20} J$  (Schmelztemperatur als Fitparameter) bzw.  $5.60 \cdot 10^{-20} J$  und  $7.29 \cdot 10^{-20} J$  (Schmelztemperatur fest), was zunächst etwas zu groß erscheint, da sie damit etwa 3-5 mal so groß ist wie die Bulk-Schmelzenthalpie  $\Delta H_0$ . Allerdings ist es offensichtlich so, dass die Kristallisationsrate im Confinement deutlich geringer ist als im Bulk, in letzterem konnte die Kristallisation mit den gegebenen Messmethoden zeitlich überhaupt nicht aufgelöst werden. Die Aktivierungsenergie  $E_0$  (bzw. ihre Komponenten  $E_N$  und  $E_G$ ) beschreibt die Energiebarriere, die überwunden werden muss, um von einer Phase in die andere zu gelangen, ist demnach also ein Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit und damit auch für die Kristallisationsrate. Der, im Vergleich zum Bulk, sehr deutlich erhöhte Wert wäre demnach Ausdruck für die durch die geometrischen Einschränkungen bedingte Abnahme der Mobilität von einer Phase in die andere. Die Werte für den Vorfaktor der Grenzflächenenergie  $\alpha$  liegen ungefähr bei 0.21 bzw. 0.14 und damit etwa 34% bzw. 56% unter dem Wert von 0.32 für Bulk-Nichtmetalle [74], also in dem Bereich, der auch in [37] für porenkondensierte organische Moleküle bestimmt wurde. Zuletzt sind noch die quadratischen Abweichungen der Fits ( $\chi^2 = \sum(y - fit(x))^2$ ), die ein Maß für die Qualität der Anpassungen sind, angegeben. Durch die Variation der Schmelztemperatur erhält man eine Verringerung des  $\chi^2$  um etwa 10%-20% gegenüber dem Fit mit einer plausiblen Schmelztemperatur, was, vor allem in Anbetracht der Tatsache, dass die links bestimmte Schmelztemperatur am äußersten Ende des erlaubten Bereichs und damit nicht besonders glaubwürdig ist, keine besonders signifikante Verbesserung darstellt. Vergleicht man die auf dem gesamten Bereich basierenden Werte für  $\chi^2$  mit den manuell bestimmten und den auf dem Anfangsbereich basierenden, so sind erstere 30%-35% kleiner.

In Abbildung 4.9 sind die gleichen Fits wie in Abbildung 4.8 dargestellt, wobei in diesem Fall allerdings nur an die Messwerte unter 150K angepasst wurde, um die Abweichungen ab 150K zu ignorieren. Betrachtet man die resultierenden Fit-Parameter in Tabelle 4.2, so sind die Unterschiede zu den Ergebnissen in Tabelle 4.1 nicht besonders signifikant. Zwar sind die Werte der Proportionalitätskonstanten  $B$  nochmals drei bis fünf Größenordnungen größer, als das vorher der Fall war, die anderen Werte sind allerdings nur leicht erhöht ( $E_0, \alpha$ ) oder identisch ( $T_m$ ). Das Abweichungsquadrat  $\chi^2$  scheint im zweiten Fall bis zu etwa zwei Drittel kleiner zu sein, bedenkt man allerdings, dass  $\chi^2$  einfach die Abweichungen summiert und die Anpassung nur noch an acht von zwölf Messpunkten durchgeführt wurde, so ergibt sich eine Abnahme der Abweichung um maximal etwa 50%.

Bis jetzt wurde lediglich eine porenradienabhängige Kristallisationsrate als Ursache für die Abweichung der Messwerte bei hohen Temperaturen in Betracht gezogen. Dies ist insofern schwierig, als dass der Zusammenhang zwischen Porenradius und Kristallisationsrate quantitativ völlig unbestimmt ist. Es ist zwar nach der Betrachtung dieser Arbeit mehr als naheliegend, dass die Rate mit abnehmendem Radius ebenfalls abnimmt, allerdings lassen die Daten auch keine explizitere Aussage zu diesem Verhalten zu. Es ist also nicht sicher, dass eine Variation

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

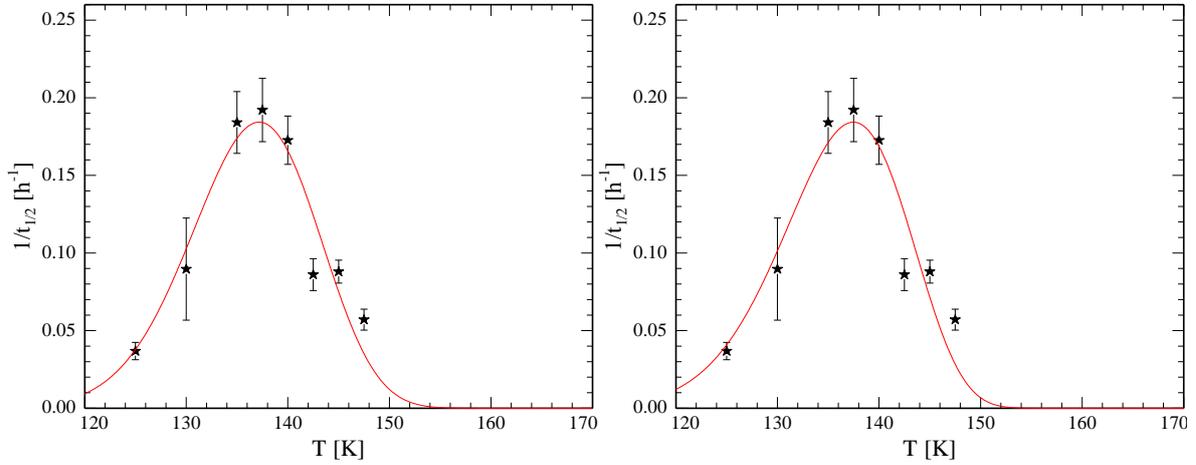


Abbildung 4.9: Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO unter 150K mit Anpassung von Gleichung (4.2); links mit Schmelztemperatur als Fit-Parameter, rechts mit  $T_m = 175K$  (siehe Text)

	Anpassung	$B[h^{-1}]$	$E_0[10^{-20}J]$	$\alpha$	$T_m[K]$	$\chi^2[10^{-3}]$
links	Gesamt	$5.03 \cdot 10^{24}$	9.51	0.22	195	2.4862809
	Anfang	$8.26 \cdot 10^{28}$	11.05	0.23	195	4.8001441
	manuell	$1.39 \cdot 10^{28}$	10.77	0.23	195	5.1502204
rechts	Gesamt	$1.33 \cdot 10^{17}$	6.94	0.14	175 (fest)	3.0560945
	Anfang	$1.62 \cdot 10^{20}$	8.10	0.15	175 (fest)	5.7229945
	manuell	$3.92 \cdot 10^{19}$	7.87	0.15	175 (fest)	5.7430761

Tabelle 4.2: Übersicht über die Fitparameter zu Abbildung 4.9; B: Proportionalitätsfaktor,  $E_0$ : Aktivierungsenergie,  $\alpha$ : Vorfaktor Grenzflächenenergie,  $T_m$ : Schmelztemperatur (Confinement),  $\chi^2$ : quadratische Abweichung des Fits; Angegeben sind die Ergebnisse, die auf Avrami-Fits des gesamten (siehe Abb. 4.9) bzw. des Anfangsbereichs sowie auf manuell bestimmten Halbwertszeiten beruhen

der Porenradien in dem Maße, in dem das in pSiO der Fall ist, die beobachteten Abweichungen in der Kristallisationsrate erklärt. Eine alternative Erklärung ist, dass man an dieser Stelle bereits sowohl homogene als auch heterogene Nukleation beobachten kann, wobei hier der eigentliche Peak durch homogene Nukleation bedingt ist, während die asymmetrische rechte Flanke durch heterogene Nukleation zustande kommt. Für einen Fit bedeutet dies, dass die Superposition zweier Kristallisationspeaks nach Gleichung (2.72) bzw. (4.2) an die Messdaten angepasst werden muss. Da es in jedem Fall Pentanol ist, welches in 3.7nm-pSiO kristallisiert, sind die meisten Parameter bei homogener sowie heterogener Nukleation identisch. Lediglich die Proportionalitätskonstante  $B$ , die von der Anzahl möglicher Kristallisationskeime abhängt, sowie die kritische Energie unterscheiden sich bei den beiden Mechanismen. Für letztere gilt (vgl. Gl. (2.67)):

$$W_{crit,heter} = \gamma W_{crit,hom} \quad (4.6)$$

mit  $0 \leq \gamma \leq 1$ .

In Abbildung 4.10 sind zwei Anpassungen dieser Superposition von homogener und heterogener Nukleation dargestellt. Auf der linken Seite werden die Schmelztemperatur sowie der Vorfaktor  $\beta$  der Schmelzenthalpie bei plausiblen 175K bzw. 0.9 festgehalten, während sie rechts ebenfalls Fit-Parameter sind, wobei  $T_m$  auch hier zwischen 160K und 195K,  $\beta$  zwischen 0 und 1 variiert wurde. Bemerkenswert ist hier, neben der Tatsache, dass diese Fits, nicht nur bei hohen Temperaturen, augenscheinlich wesentlich besser passen als die aus Abbildung 4.8, dass sie sich auch untereinander praktisch nicht unterscheiden.

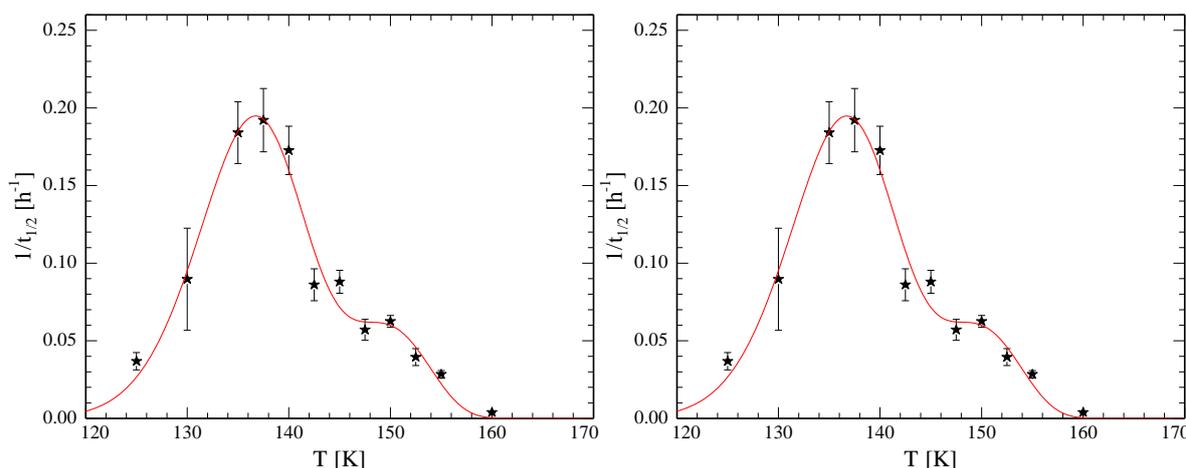


Abbildung 4.10: Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit Anpassung von Gleichung (4.2) mit homogener und heterogener Nukleation; links mit  $T_m = 175K$  und  $\beta = 0.9$ , rechts mit  $T_m, \beta$  als Fit-Parameter (siehe Text)

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

	Anpassung	$\frac{B_{hom}}{B_{het}}$	$E_0[10^{-20} J]$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$T_m[K]$	$\chi^2[10^{-3}]$
links	Gesamt	$4.18 \cdot 10^3$	10.45	0.17	0.9 (fest)	0.23	175 (fest)	1.1658829
	Anfang	$8.46 \cdot 10^3$	11.58	0.17	0.9 (fest)	0.24	175 (fest)	2.4267097
	manuell	$5.54 \cdot 10^3$	10.63	0.17	0.9 (fest)	0.23	175 (fest)	3.6075374
rechts	Gesamt	$4.00 \cdot 10^3$	10.39	0.16	0.957	0.23	174.74	1.1658927
	Anfang	$6.68 \cdot 10^3$	11.24	0.16	1.000	0.23	173.83	2.4287859
	manuell	$1.09 \cdot 10^3$	8.71	0.15	0.525	0.13	166.40	3.5117492

Tabelle 4.3: Übersicht über die Fitparameter zu Abbildung 4.10; B: Proportionalitätsfaktor,  $E_0$ : Aktivierungsenergie,  $\alpha$ : Vorfaktor Grenzflächenenergie,  $\beta$ : Vorfaktor Schmelzenthalpie,  $\gamma$ : Vorfaktor kritische Arbeit,  $T_m$ : Schmelztemperatur (Confinement),  $\chi^2$ : quadratische Abweichung des Fits; Angegeben sind die Ergebnisse, die auf Avrami-Fits des gesamten (siehe Abb. 4.10) bzw. des Anfangsbereichs sowie auf manuell bestimmten Halbwertszeiten beruhen

Verdeutlicht wird dies mit einem Blick auf Tabelle 4.3, wo sich, zumindest wenn man die über dem ganzen Bereich ermittelten Halbwertszeiten betrachtet, keiner der ermittelten Parameter zwischen den beiden Fits signifikant ändert, wohingegen die anderen beiden Datensätze weniger eindeutige Ergebnisse liefern. Im Gegensatz zu den Fits mit nur einem Peak sind hier die Proportionalitätskonstanten  $B_{hom}$  und  $B_{het}$  nicht explizit angegeben, sondern lediglich deren Verhältnis  $\frac{B_{hom}}{B_{het}}$ . Ausgehend davon, dass tatsächlich der einzige Unterschied im Vorfaktor zwischen homogener und heterogener Nukleation die Teilchenzahldichte potentieller Keime ist, bedeutet das in diesem Fall, dass es etwa 1000 bis 10000-mal so viele Keime für homogene wie für heterogene Nukleation gibt. Das würde bedeuten, dass, wenn homogene Nukleation an allen Teilchen beginnen kann, maximal 0.1% der Teilchen heterogene Keime sein können. Da unter Annahme eines Porenradius von 3.7nm und einer minimalen Ausdehnung der Pentanol-Moleküle von 0.4nm (Durchmesser) eine Wandlage bereits etwa 20% des Porenvolumens ausmacht, wäre in diesem Fall eine heterogene Nukleation an den Porenwänden ausgeschlossen, da dann 20% der Moleküle die Wand berühren und einen potentiellen Nukleationskeim darstellen. Demnach würde die heterogene Nukleation an Verunreinigungen stattfinden, die maximal etwa 0.1% des Porenkondensats ausmachen, was der vom Hersteller angegebenen Reinheit von  $\geq 98\%$  (vgl. Tab. 2.3) zumindest nicht widerspricht. An dieser Stelle soll allerdings darauf hingewiesen werden, dass der Parameter B, im Gegensatz zu allen anderen Parametern, die exponentiell in die Kristallisationsrate eingehen, diese nur linear beeinflusst. Das hat zur Folge, dass eine kleine Variation in den übrigen Parametern große

Änderungen der Proportionalitätskonstante verursacht. Dies kann man sehr schön in Tabelle 4.1 ablesen, wo sich  $B$  zwischen den beiden Fits um bis zu acht Größenordnungen ändert, während sich die anderen Parameter noch nicht mal um einen Faktor zwei ändern. Das macht Aussagen, die aufgrund dieses Parameters getroffen werden, zumindest prinzipiell schwierig und fragwürdig.

Die Aktivierungsenergie  $E_0$  ist bei diesen Fits mit etwa  $9 \cdot 10^{-20} J$  bis  $12 \cdot 10^{-20} J$  nochmals etwas größer, als das bei der Ein-Peak-Lösung der Fall war, allerdings ist der Unterschied nicht besonders gravierend, so dass weiterhin die Erklärung mittels einer reduzierten Mobilität bestehen bleibt.

Für den Vorfaktor  $\alpha$  der Grenzflächenenergie ergeben sich bei allen Fits ähnliche Werte zwischen 0.15 und 0.17, was in etwa der Hälfte des bei Bulk zu erwartenden Wertes entspricht, und damit recht gut in das Bild von porenkondensiertem Alkohol passt.

Der Vorfaktor der Schmelzenthalpie,  $\beta$ , der bei dem linken Fit noch festgehalten wurde, liefert, wenn er ein freier Fit-Parameter ist (rechts), in Abhängigkeit der betrachteten Datensätze wesentlich unterschiedlichere Ergebnisse. Betrachtet man den gesamten Bereich, so ergibt sich  $\beta$  bei Anpassung an die Messwerte zu 0.957, was erstaunlich nahe an dem zuvor verwendeten Wert von 0.9 liegt. Zu dieser Annahme passt auch das Ergebnis bei Anpassung an die manuell ermittelten Halbwertszeiten, wobei der resultierende Wert von 0.525 doch deutlich unter der oberen Grenze liegt. Betrachtet man wiederum lediglich jeweils den Anfangsbereich, so ergibt sich der Vorfaktor der Schmelzenthalpie zu  $\beta = 1$ , was dem Maximum der bei dieser Anpassung erlaubten Werte und damit der Bulk-Schmelzenthalpie entspricht. Diese Ergebnisse suggerieren, dass die Halbwertszeiten, die mit einem Avrami-Fit über den gesamten Bereich ermittelt wurden und damit eine Art Mittelung aus dem schnellen Anfangs- und langsameren Endbereich darstellt, am ehesten der Realität entsprechen.

Der Vorfaktor der kritischen Arbeit,  $\gamma$ , beträgt hier zwischen 0.13 und 0.24. Dieser Wert lässt sich schwer interpretieren, da unbekannt ist, welche Art von Verunreinigungen für die heterogene Nukleation verantwortlich ist. Man kann sich zwar theoretisch mit Gleichung (2.67) den Winkel ausrechnen, dem dieser Wert bei Keimbildung an glatten, planaren Porenwänden entsprechen würde ( $\approx 57^\circ - 69^\circ$ ), allerdings deuten die Proportionalitätskonstanten der homogenen bzw. heterogenen Nukleation, wie oben erwähnt, darauf hin, dass an den Porenwänden keinerlei Nukleation stattfindet.

Betrachtet man die Schmelztemperatur  $T_m$  ebenfalls als Fit-Parameter, so ergibt sich für diese, wenn man die über dem gesamten Bereich ermittelten Halbwertszeiten betrachtet, ein Wert von 174.9K, was erstaunlich nahe am für plausibel erachteten Wert von 175K liegt. Auch die über dem Anfangsbereich bestimmten Werte liefern mit 175.5K ein erstaunlich gut passendes Ergebnis, wobei bei dieser Anpassung der Parameter  $\beta$  das erlaubte Maximum annimmt und die quadratische Abweichung auch deutlich größer ist. Betrachtet man die manuell bestimmten Halbwertszeiten, so ergibt sich eine Schmelztemperatur von 169.3K, was zwar etwas

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

kleiner ist als erwartet, aber immer noch im Schmelzbereich zwischen 165K und 185K liegt (vgl. z.B. Abb.3.103).

Der subjektive Eindruck, dass die Interpretation sowohl mit homogener als auch mit heterogener Nukleation jener mit lediglich homogener überlegen ist, bestätigt sich bei einem Blick auf die Abweichungsquadrate  $\chi^2$ . Bei Anpassung von zwei Peaks ist dieses, im Vergleich zu nur einem Peak (über dem gesamten Temperaturbereich), um bis zu einem Faktor fünf reduziert und damit noch wesentlich besser als die Variante, bei der die Werte bei hohen Temperaturen ignoriert werden.

Zu guter Letzt soll nochmals ein Blick auf den Avrami-Exponent  $n$  (siehe Abb. 4.4, rechts) geworfen werden. Dieser nimmt, je nachdem über welchen Bereich angepasst wird, Werte entweder knapp oder recht deutlich unterhalb von zwei an, was, wie weiter oben bereits angedeutet, darauf hindeutet, dass allein die Nukleation bereits einen erheblichen Anteil an der gesamten Kristallisation ausmacht.

In Abbildung 4.11 ist eine Anpassung lediglich der Nukleationsrate (vgl. Gl. (2.66)) an die Messwerte dargestellt. Auch diese Anpassung scheint recht gut zu den Messwerten zu passen, wobei der Unterschied zum Fit der gesamten Kristallisationsrate zum einen der letzte Faktor in Gleichung (4.2)  $((1 - e^{-\frac{\Delta H(T)(T_m - T)}{N_A T_m k_B T}}))$  ist, zum anderen die Tatsache, dass der Parameter  $E_0$  in diesem Fall lediglich der Aktivierungsenergie der Nukleation ( $E_N$ ) entspricht. Vergleicht man die Ergebnisse dieses Fits (siehe Tabelle 4.4) mit denen, die durch Anpassung sowohl der Nukleation als auch des Kristallwachstums erhalten wurden (siehe Tabelle 4.3), so erkennt man praktisch keinen Unterschied. Auch der Wert für  $\chi^2$ , also für die Qualität des Fits, variiert um weniger als 2%. Es ist also in Anbetracht dieser Ergebnisse durchaus möglich, dass die Nukleation die gesamte Kristallisation dominiert, dass also ein ein Polykristall entsteht, der praktisch nur aus Nukleationskeimen besteht (vgl. Abb. 4.12, rechts). Die beiden in Abbildung 4.12 dargestellten Endzustände lassen sich jedoch mit dielektrischen Messungen nicht auseinanderhalten, da in beiden Fällen praktisch alle Moleküle an einer Relaxation gehindert werden und daher keinen Beitrag mehr zu einer dielektrischen Relaxation liefern. Lediglich an den Korngrenzen kann es weiterhin zu Relaxationen kommen, von denen es in der rechten Abbildung mehr gibt als links, allerdings sind es in beiden Fällen nicht genug, um ein verwertbares dielektrisches Signal zu produzieren. Um diese Unterschiede aufzulösen würde man strukturabbildende Messverfahren für die Größenordnung von einigen nm, wie zum Beispiel Kleinwinkelröntgen- oder -neutronenstreuung, benötigen.

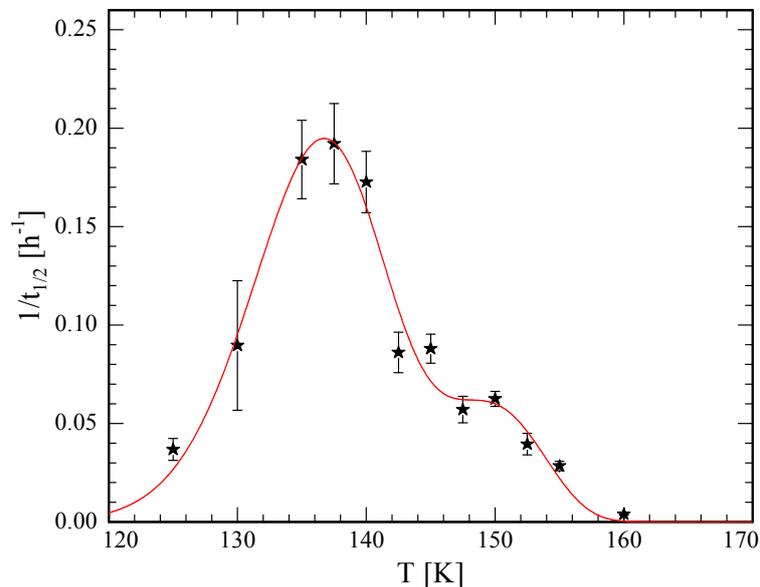


Abbildung 4.11: Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit Anpassung von Gleichung (2.66) mit homogener und heterogener Nukleation ohne Wachstumsterm

Anpassung	$\frac{B_{hom}}{B_{het}}$	$E_0[10^{-20}J]$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$T_m[K]$	$\chi^2[10^{-3}]$
Gesamt	$4.21 \cdot 10^3$	10.32	0.17	0.936	0.24	174.91	1.1836403
Anfang	$9.78 \cdot 10^3$	11.64	0.17	1.000	0.25	175.53	2.4286690
manuell	$1.57 \cdot 10^3$	8.83	0.15	0.649	0.19	167.65	3.5201132

Tabelle 4.4: Übersicht über die Fitparameter zu Abbildung 4.11; B: Proportionalitätsfaktor,  $E_0$ : Aktivierungsenergie,  $\alpha$ : Vorfaktor Grenzflächenenergie,  $\beta$ : Vorfaktor Schmelzenthalpie,  $\gamma$ : Vorfaktor kritische Arbeit,  $T_m$ : Schmelztemperatur (Confinement),  $\chi^2$ : quadratische Abweichung des Fits; Angegeben sind die Ergebnisse, die auf Avrami-Fits des gesamten (siehe Abb. 4.11) bzw. des Anfangsbereichs sowie auf manuell bestimmten Halbwertszeiten beruhen

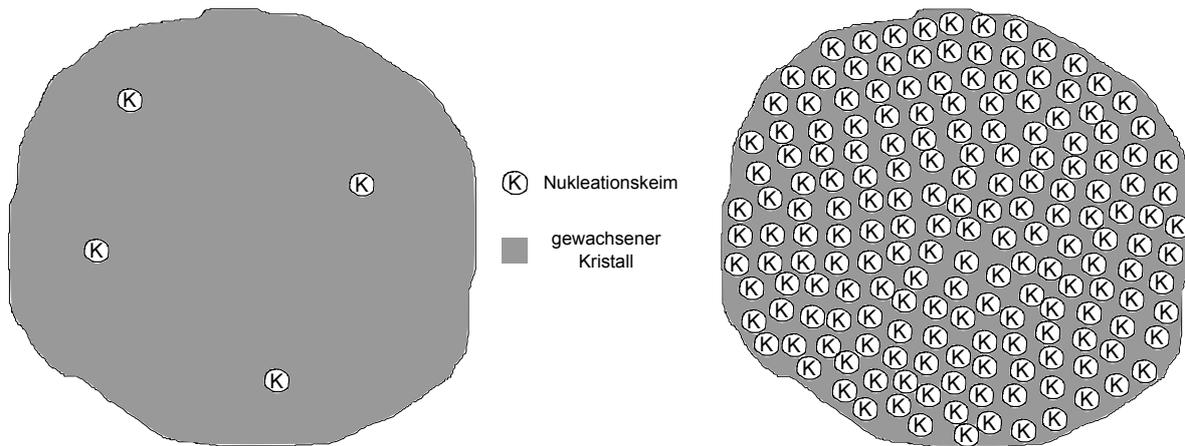


Abbildung 4.12: Schematischer Vergleich des Endzustandes des Kristalls, links mit wesentlichem Anteil des Wachstumsterms, rechts dominiert durch Nukleation

## 4.2 VYCOR

Entsprechende Messungen wurden auch an Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> durchgeführt, wobei hier, aus den gleichen Gründen wie bei der pSiO-Probe, der Bereich zwischen 137.5K und 170K betrachtet wurde, wobei bei 170K selbst nach etwa drei Wochen die Kristallisation noch nicht endgültig abgeschlossen war, die Messung aber aufgrund äußerer Einflüsse abgebrochen wurde. In diesem Fall sind beispielhaft in Abbildung 4.13 Real- (links) sowie Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion während der Kristallisation bei 150K dargestellt. Im Vergleich zu Pentanol in porösem Siliziumoxid bei 145K (vgl. Abb. 4.1) kann man hier jedoch einige Unterschiede ausmachen. So findet die Kristallisation in VYCOR<sup>®</sup> bei 150K deutlich schneller statt, die Relaxationsstärke ändert sich bereits nach sechs Stunden praktisch nicht mehr, wobei dies in pSiO erst nach etwa zehn Tagen der Fall war. Diese deutlich schnellere Kristallisation in VYCOR<sup>®</sup> entspricht auch den Ergebnissen aus Kapitel 3.2.3.1, wo bei Kühl-/Heizraten, bei denen das Pentanol in pSiO erst während des Heizens kristallisiert, dies in VYCOR<sup>®</sup> bereits beim Abkühlen geschieht (vgl. Abb. 3.81, 3.121). Auch ist der verbleibende, amorphe Rest in pSiO wesentlich größer. Betrachtet man Abbildung 4.13 (rechts), so kann man ab etwa sechs Stunden einen echten Peak im Imaginärteil nur noch erahnen, auch das entspricht den Ergebnissen aus Kapitel 3.2.3.1.

In Abbildung 4.14 (links) ist die aus dem Relaxationspeak des Imaginärteils (vgl. Abb. 4.13 (rechts)) bestimmte Relaxationsstärke gegen die Zeit aufgetragen. Auch hier erkennt man, dass sich, im Vergleich zu Pentanol in pSiO, die Relaxationsstärke von einem Startwert von  $\Delta\varepsilon_{max} \approx 5.77$  relativ schnell dem Endwert von  $\Delta\varepsilon_{min} \approx 0.69$  annähert. Auf der rechten Seite von Abbildung 4.14 ist der mittels Gleichung (4.1) aus der Relaxationsstärke bestimmte Kristallisationsgrad sowie ein mittels Gleichung (2.73) angepasster Avrami-Fit gegen die Temperatur aufgetragen. Hier kann man bereits, wie schon bei Pentanol in pSiO (vgl. Abb. 4.2,

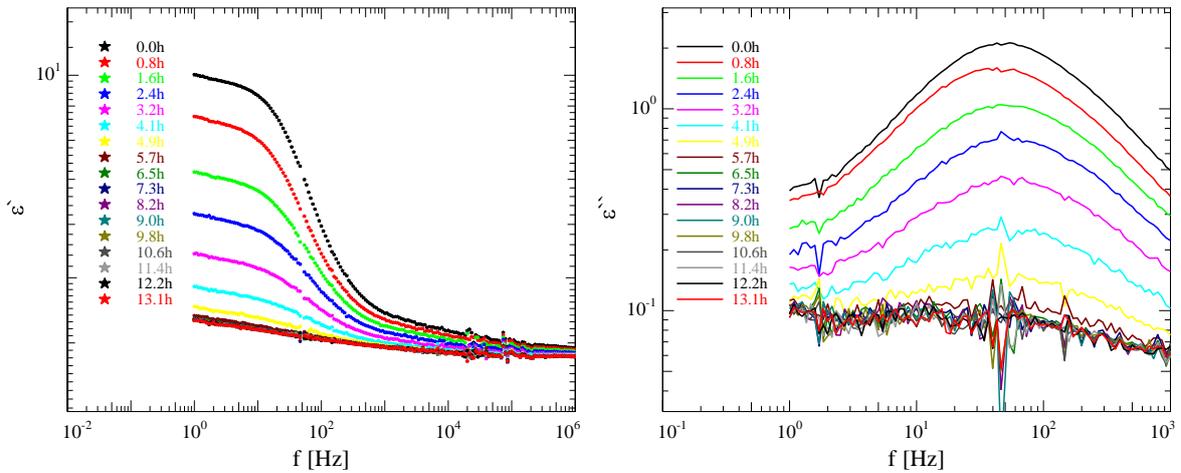


Abbildung 4.13: Realteil (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> während der Kristallisation bei 150K

4.3), erkennen, dass die Anpassung, besonders im Anfangsbereich, leichte Abweichungen von den Messwerten zeigt.

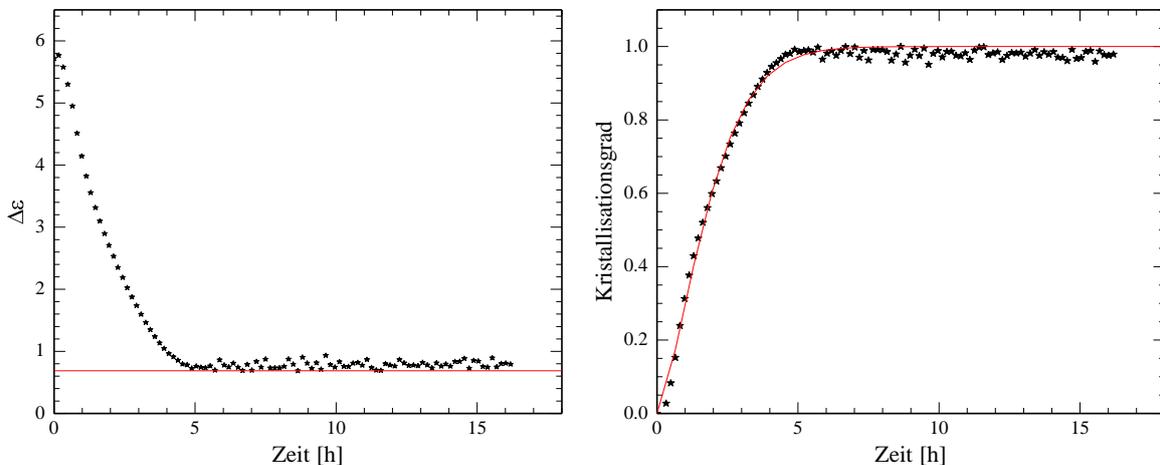


Abbildung 4.14: Zeitabhängigkeit der Relaxationsstärke (links) sowie dem daraus resultierenden Kristallisationsgrad mit Avrami-Fit (rechts) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> während der Kristallisation bei 150K

Deutlicher wird dies in Abbildung 4.15, wo für verschiedene Temperaturen der Kristallisationsgrad sowie Avrami-Fits, sowohl über den gesamten Bereich (rot), als auch nur bis zu einem Kristallisationsgrad von 0.5 (grün), gegen die Temperatur aufgetragen sind. Man erkennt deutlich, dass mit zunehmender Temperatur der Unterschied dieser beiden Fits immer

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

größer wird, was jedoch im Vergleich zu den Messungen an Pentanol in pSiO das genau gegensätzliche Verhalten ist, bei letzteren wird der Unterschied zwischen den Anpassungen geringer, je größer die Temperatur ist (vgl. Abb. 4.3).

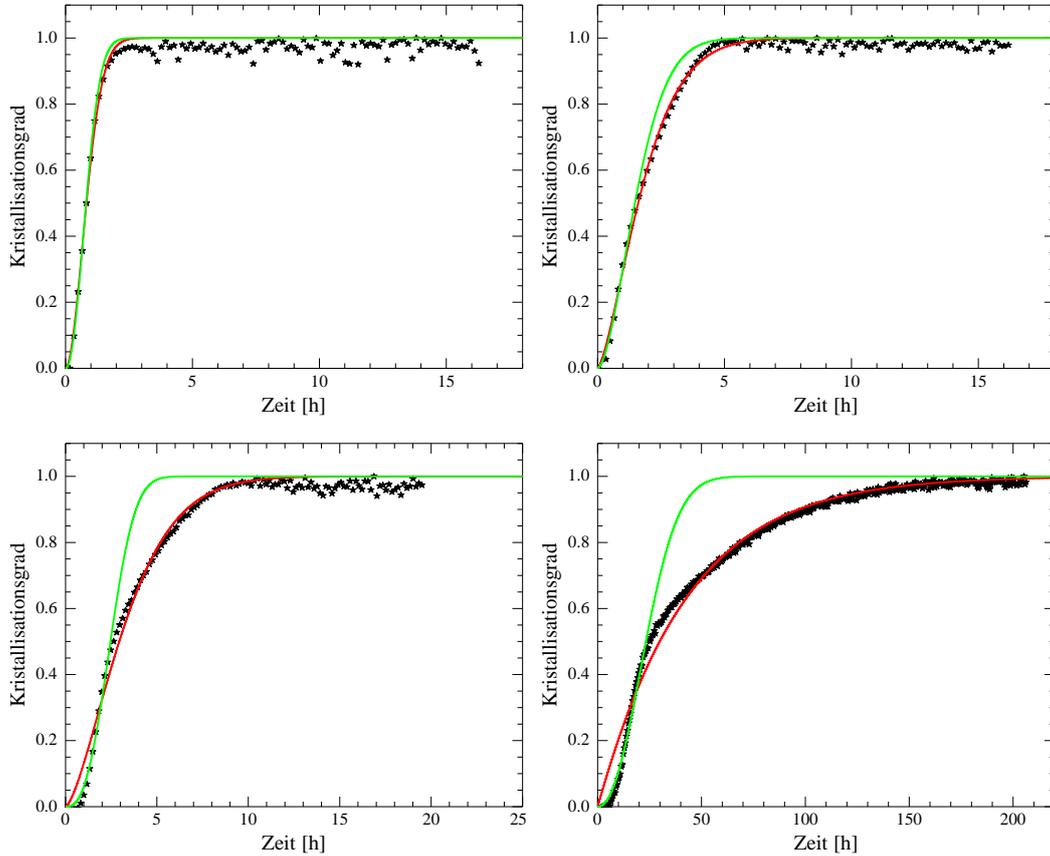


Abbildung 4.15: Zeitabhängigkeit des Kristallisationsgrads mit Avrami-Fit über den gesamten Bereich (rot) bzw. bis zu einem Kristallisationsgrad von etwa 0.5 (grün) bei 140K (links oben), 150K (rechts oben), 162.5K (links unten) sowie 167.5K (rechts unten) von Pentanol in VYCOR®

Die Ergebnisse dieser Anpassungen, also die Konstante  $k$  (links) und der Avrami-Exponent  $n$  (rechts) aus Gleichung (2.73), sind, sowohl für den Fit über dem gesamten Bereich (schwarz) als auch für den über dem Anfangsbereich (rot), in Abbildung 4.16 gegen die Temperatur aufgetragen. Der Verlauf von  $k$  ähnelt grob, wie es bereits an der pSiO-Probe zu beobachten war, der resultierenden Kristallisationsrate (vgl. Abb. 4.17, rechts). Betrachtet man den Avrami-Exponenten  $n$ , so nimmt dieser, ebenfalls wie schon an pSiO beobachtet, bei Anpassung über dem Anfangsbereich zum Teil deutlich größere Werte an, als das bei einem Fit über dem gesamten Bereich der Fall ist. Allerdings sind die Werte hier insgesamt zu etwas höheren Werten verschoben, so ergibt sich für die Bestimmung über den Anfangsbereich ein  $n$  knapp oberhalb von 2, während die Bestimmung über dem gesamten Bereich Werte in der Größenordnung von etwa 1.5 liefert. Dies könnte zum einen dem im Vergleich zum pSiO etwas größeren Po-

renradius geschuldet sein, zum anderen aber auch der Tatsache, dass die Poren in VYCOR<sup>®</sup> miteinander verbunden sind und das Kristallwachstum damit nicht mehr zwangsläufig auf nur eine Pore beschränkt ist.

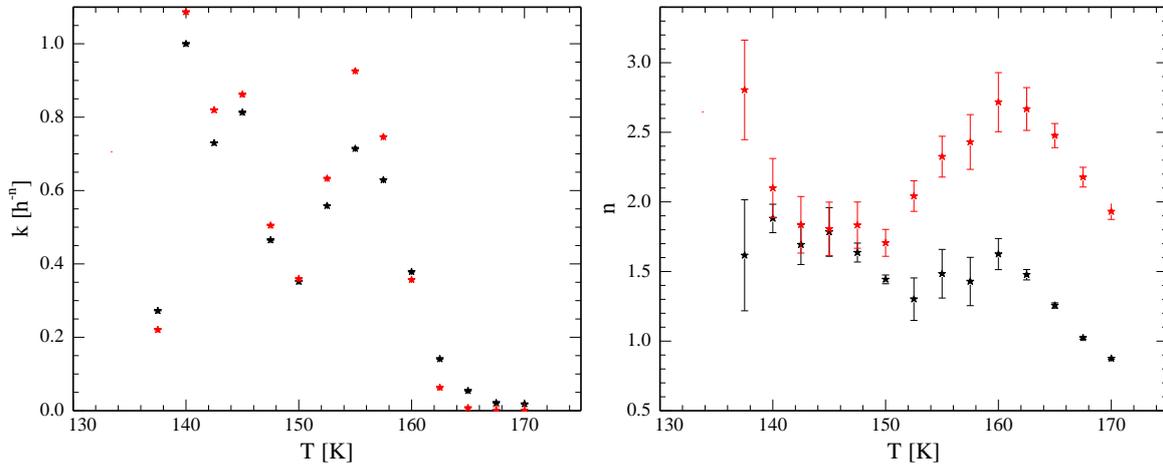


Abbildung 4.16: Auftragung der Konstanten  $k$  (links) und des Avrami-Exponenten  $n$  (rechts) aus Gleichung (2.73) jeweils bei Anpassung über den gesamten Bereich (schwarz) bzw. über den Anfangsbereich (rot) gegen die Temperatur

Die Halbwertszeit kann man, analog zu den Messungen an pSiO, über einen Avrami-Fit, entweder lediglich über dem Anfangs- oder über dem gesamten Bereich, oder aber manuell bestimmen. In Abbildung 4.17 sind die derart bestimmten Halbwertszeiten (links) und Kristallisationsraten (rechts) gegen die Temperatur aufgetragen. Wie bei den pSiO-Messungen sind die über dem Anfangsbereich (rot) bzw. manuell (grün) ermittelten Halbwertszeiten (Kristallisationsraten) im Vergleich zu den über dem gesamten Bereich (schwarz) bestimmten zu kleineren (größeren) Werten verschoben, wobei bei der VYCOR<sup>®</sup>-Messung die Unterschiede, vor allem im Bereich der Maxima, etwas geringer sind. Zur graphischen Darstellung sollen auch hier im Folgenden lediglich die auf dem gesamten Bereich beruhenden Halbwertszeiten/Kristallisationsraten verwendet werden. Im Gegensatz zum porösen Silizium, bei dem man lediglich einen Peak mit einer asymmetrischen rechten Flanke erkennen konnte, sieht man hier eindeutig zwei Peaks. Betrachtet man in Abbildung 4.18 den Verlauf der Relaxationsstärken am Anfang und am Ende einer Messung, sowie deren Verhältnis (bzw. den maximalen Kristallisationsgrad), so scheiden eine porengrößenabhängige Schmelztemperatur in Verbindung mit einer porengrößenabhängigen Kristallisationsrate, wie es noch bei pSiO als Grund für die Asymmetrie vermutet wurde, als Grund für den zweiten Peak aus, da der Endwert der Relaxationsstärke bei VYCOR<sup>®</sup>, zumindest im betrachteten Temperaturbereich, praktisch temperaturunabhängig ist. Daher wurde bei VYCOR<sup>®</sup> direkt eine Anpassung der Kristallisationsrate mit zwei Peaks (homogen und heterogen) nach Gleichung (4.2) durchgeführt.

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

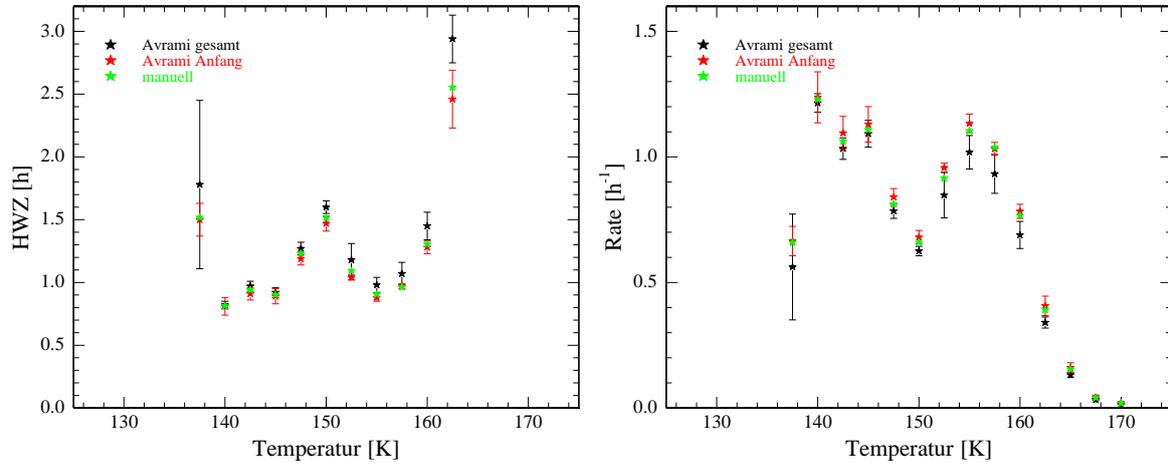


Abbildung 4.17: Temperaturabhängigkeit der Halbwertszeit (links) sowie der daraus resultierenden Kristallisationsrate (rechts), bestimmt jeweils mittels Avrami-Fit über den gesamten (schwarz) bzw. den Anfangsbereich (rot) sowie manuell (grün) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup>

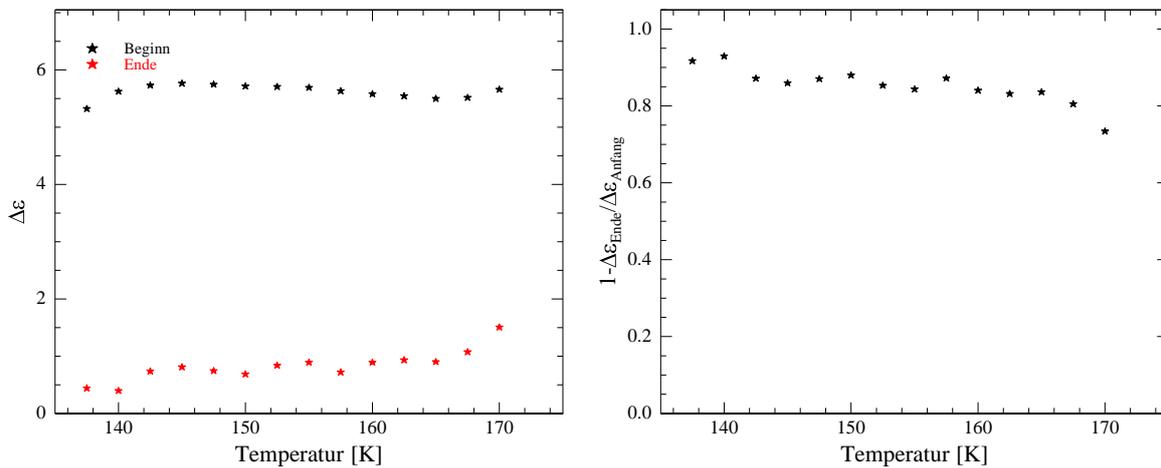


Abbildung 4.18: Anfangs- (rot) sowie Endwert (schwarz) der Relaxationsstärke (links) sowie maximaler Anteil kristallinen Alkohols (rechts) in Abhängigkeit von der Temperatur für Pentanol in VYCOR<sup>®</sup>

In Abbildung 4.19 sind die Fits dargestellt, wobei auf der linken Seite neben den Parametern  $B_{hom,het}$ ,  $E_0$ ,  $\alpha$ ,  $\gamma$  und  $\beta$  (zwischen 0 und 1) auch die Confinement-Schmelztemperatur  $T_m$  (zumindest zwischen 170K, der höchsten Temperatur bei der eine Kristallisation beobachtet wurde, und 195K, der Bulk-Schmelztemperatur) variiert wurde, während sie auf der rechten Seite bei 182.5K, was der Mitte des in Kapitel 3.2.3.1 bestimmten Schmelzbereichs entspricht, festgehalten wurde. Auf den ersten Blick erkennt man kaum einen Unterschied zwischen diesen beiden Fits, lediglich bei höheren Temperaturen scheint die variable Schmelztemperatur besser zu den Messwerten zu passen. Vergleicht man allerdings die in Tabelle 4.5 aufgeführten Fit-Parameter, so zeigen sich deutliche Unterschiede.

Das Verhältnis der Proportionalitätskonstanten, das durch den Anteil der Kristallisationskeime für heterogene Kristallisation bestimmt ist, variiert hier um einen Faktor 20 und ist wesentlich höher als bei den Messungen in pSiO, wobei letzteres dadurch bedingt sein könnte, dass bei den Messungen in VYCOR<sup>®</sup> der reinere Alkohol verwendet wurde.

Die Aktivierungsenergien  $E_0$  unterscheiden sich um etwa 30%, wobei auch diese deutlich größer sind als in der pSiO-Probe. Dies ist jedoch plausibel, da diese Aktivierungsenergie als ein Maß für die Mobilität der Alkohole gedeutet wird und es intuitiv nachvollziehbar ist, dass es den Alkoholmolekülen in parallelen, nahezu zylindrischen Poren (pSiO) leichter fällt ihren Platz in den wachsenden Keimen/Kristalliten zu finden, als in den krummen und verästelten VYCOR<sup>®</sup>-Poren. Allerdings bedeutet ein größeres  $E_0$  eine geringere Übergangswahrscheinlichkeit und damit eine geringere Kristallisationsrate, was den Beobachtungen eindeutig widerspricht, wobei es im Vergleich zu porösem Silizium auch einige Faktoren gibt (etwas größere, verbundene Poren sowie ein, vermutlich dadurch bedingter, größerer Avrami-Exponent  $n$ ), die eine beschleunigte Kristallisation erklären.

Auch die Ergebnisse für den Vorfaktor  $\alpha$  der Grenzflächenenergie variieren um etwa 30%, wobei sie beide kleiner sind als der erwartete Bulk-Wert von 0.32, somit also im prinzipiell plausiblen Bereich.

Schwieriger wird es allerdings bei dem Vorfaktor  $\beta$  der Schmelzenthalpie, der nach Gleichung (4.5) bei einem Radius von 4.4nm etwa 0.92 betragen sollte. Davon abgesehen, dass sich die Ergebnisse zwischen den beiden Fits um einen Faktor 5-6 unterscheiden, nimmt  $\beta$  bei Anpassung der Schmelztemperatur den maximal erlaubten Wert von 1 an, was prinzipiell gegen diesen Fit spricht. Das Ergebnis bei fester Schmelztemperatur ist zwar nur noch etwa 20% des errechneten Wertes von 0.92, da dieser allerdings eine obere Grenze darstellt, wäre dieser Wert prinzipiell noch plausibel.

Über die Werte für den Vorfaktor  $\gamma$  der kritischen Energie lässt sich auch hier, wegen der Unkenntnis über die Art der heterogenen Nukleationskeime, nicht abschließend urteilen, Werte von 0.31 bzw. 0.21 entsprächen nach Gleichung (2.67) einem Kontaktwinkel von etwa 75° bzw. 66°. Bei der Anpassung mit der Schmelztemperatur als freiem Parameter ergibt sich eine Schmelztemperatur von 195K, was der Bulk-Schmelztemperatur bzw. der oberen Grenze

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

für diesen Fit entspricht, und damit nicht besonders glaubwürdig ist.

Betrachtet man die Abweichungsquadrate  $\chi^2$ , also die Qualität der Fits, so verringert sich dieser Wert um etwa 15% wenn man die Schmelztemperatur variiert, was in Anbetracht der Tatsache, dass vor allem die Werte für die Schmelzenthalpie und die Schmelztemperatur relativ unglaublich sind, keine besonders deutliche Verbesserung darstellt. Im Gegensatz zu den Messungen an pSiO, wo die Anpassung an die über dem gesamten Bereich bestimmten Werte die geringste Abweichung zeigte, scheinen hier die manuell bestimmten Werte das beste Ergebnis zu liefern. Allerdings beträgt der Unterschied bei VYCOR<sup>®</sup> lediglich etwa 30%, während die Ergebnisse in pSiO um bis zu einem Faktor 3 variieren, was die qualitative Beobachtung, dass die Ergebnisse untereinander in VYCOR<sup>®</sup> konsistenter sind als in pSiO, quantitativ verifiziert.

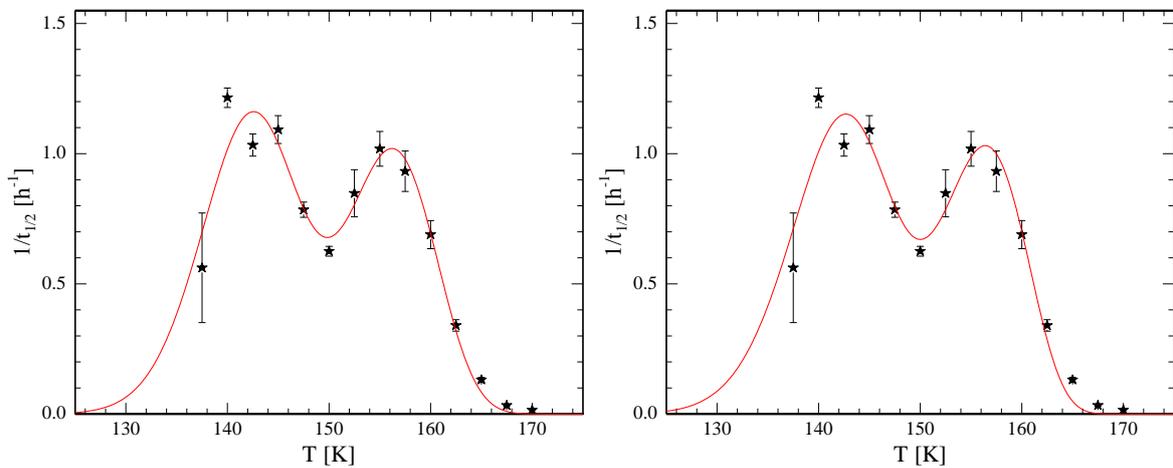


Abbildung 4.19: Kristallisationsrate von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> mit Anpassung von Gleichung (4.2) mit homogener und heterogener Nukleation; links mit  $T_m$  als Fit-Parameter, rechts mit  $T_m = 182.5K$  (siehe Text)

Da der Avrami-Exponent  $n$  in VYCOR<sup>®</sup>, wenn auch nicht ganz so deutlich wie in pSiO, im Durchschnitt kleiner ist als 2, soll auch hier eine weitere Anpassung ohne den Wachstumsterm durchgeführt werden. Abbildung 4.20 zeigt diese Anpassungen, zum einen mit der Schmelztemperatur als Fitvariable (links), zum anderen mit einer Schmelztemperatur von 182.5K (rechts). Wie auch bei Anpassung mit Wachstumsterm stimmen die Fits augenscheinlich gut überein, lediglich bei hohen Temperaturen scheint die Variation der Schmelztemperatur ein etwas besseres Ergebnis zu liefern.

Allerdings geht auch in diesem Fall (siehe Tabelle 4.6), wie schon bei pSiO, eine kleine Verbesserung des Fits ( $\chi^2$  wird um etwa 25% verringert) damit einher, dass sowohl die Schmelzenthalpie als auch die Schmelztemperatur ihren mehr oder weniger unglaublichen Maximalwert erreichen. Legt man die Schmelztemperatur jedoch auf 182.5K fest, so nehmen

	Anpassung	$\frac{B_{hom}}{B_{het}}$	$E_0[10^{-20}J]$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$T_m[K]$	$\chi^2[10^{-2}]$
links	Gesamt	$2.57 \cdot 10^5$	17.58	0.23	1.000	0.31	195	8.87565240
	Anfang	$1.35 \cdot 10^5$	16.44	0.23	1.000	0.31	195	6.92286044
	manuell	$1.83 \cdot 10^5$	16.78	0.23	1.000	0.31	195	6.75611869
rechts	Gesamt	$1.24 \cdot 10^4$	13.45	0.30	0.180	0.21	182.5 (fest)	10.43093503
	Anfang	$6.95 \cdot 10^3$	12.45	0.30	0.171	0.20	182.5 (fest)	8.66426453
	manuell	$8.61 \cdot 10^3$	12.69	0.30	0.173	0.20	182.5 (fest)	8.22414532

Tabelle 4.5: Übersicht über die Fitparameter zu Abbildung 4.19; B: Proportionalitätsfaktor,  $E_0$ : Aktivierungsenergie,  $\alpha$ : Vorfaktor Grenzflächenenergie,  $\beta$ : Vorfaktor Schmelzenthalpie,  $\gamma$ : Vorfaktor kritische Arbeit,  $T_m$ : Schmelztemperatur (Confinement),  $\chi^2$ : quadratische Abweichung des Fits; Angegeben sind die Ergebnisse, die auf Avrami-Fits des gesamten (siehe Abb. 4.19) bzw. des Anfangsbereichs sowie auf manuell bestimmten Halbwertszeiten beruhen

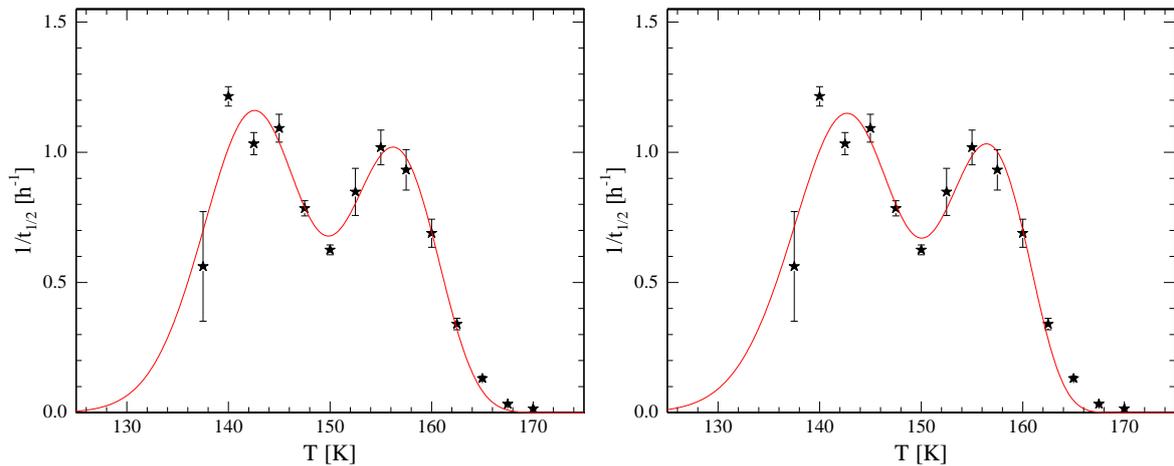


Abbildung 4.20: Kristallisationsrate von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> mit Anpassung von Gleichung (2.66) mit homogener und heterogener Nukleation ohne Wachstumsterm; links mit  $T_m$  als Fit-Parameter, rechts mit  $T_m = 182.5K$  (siehe Text)

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

	Anpassung	$\frac{B_{hom}}{B_{het}}$	$E_0[10^{-20} J]$	$\alpha$	$\beta$	$\gamma$	$T_m[K]$	$\chi^2[10^{-2}]$
links	Gesamt	$2.54 \cdot 10^5$	17.53	0.23	1.000	0.32	195	8.91140178
	Anfang	$1.34 \cdot 10^5$	16.39	0.23	1.000	0.31	195	6.96069896
	manuell	$1.81 \cdot 10^5$	16.73	0.23	1.000	0.31	195	6.78550750
rechts	Gesamt	$1.21 \cdot 10^4$	13.16	0.18	0.873	0.22	182.5 (fest)	10.66338122
	Anfang	$6.71 \cdot 10^3$	12.15	0.18	0.850	0.21	182.5 (fest)	8.94282758
	manuell	$8.34 \cdot 10^3$	12.39	0.18	0.859	0.21	182.5 (fest)	8.45552906

Tabelle 4.6: Übersicht über die Fitparameter zu Abbildung 4.20; B: Proportionalitätsfaktor,  $E_0$ : Aktivierungsenergie,  $\alpha$ : Vorfaktor Grenzflächenenergie,  $\beta$ : Vorfaktor Schmelzenthalpie,  $\gamma$ : Vorfaktor kritische Arbeit,  $T_m$ : Schmelztemperatur (Confinement),  $\chi^2$ : quadratische Abweichung des Fits; Angegeben sind die Ergebnisse, die auf Avrami-Fits des gesamten (siehe Abb. 4.20) bzw. des Anfangsbereichs sowie auf manuell bestimmten Halbwertszeiten beruhen

nicht nur die Vorfaktoren  $\alpha$  (Grenzflächenenergie) und  $\gamma$  (kritische Arbeit) mit 0.18 bzw. 0.21 plausible Werte an, auch der Vorfaktor  $\beta$  der Schmelzenthalpie nimmt bei dieser Anpassung erstmals für Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> einen glaubwürdigen Wert an. Vergleicht man diese Ergebnisse mit den entsprechenden von Pentanol in pSiO (siehe Abbildung 4.11 und Tabelle 4.4) zeigen sich deutliche Übereinstimmungen, zumindest bei den Parametern, die in erster Linie vom Pentanol beeinflusst werden. Vergleicht man exemplarisch die Ergebnisse, die auf den mittels Fit über dem gesamten Bereich ermittelten Halbwertszeiten beruhen, so ergibt sich für den Vorfaktor der Grenzflächenenergie  $\alpha$  bei pSiO ein Wert von 0.17, bei VYCOR<sup>®</sup> 0.18. Für den Vorfaktor  $\beta$  der Schmelzenthalpie ergeben die Anpassungen ohne Wachstumsterm Werte von 0.936 (pSiO) bzw. 0.873 (VYCOR<sup>®</sup>), was zwar einem Unterschied von etwa 7% in die falsche Richtung entspricht (laut (4.5) sollte  $\beta$  mit zunehmendem Radius ebenfalls zunehmen), allerdings vor allem im Vergleich zu den Ergebnissen in VYCOR<sup>®</sup> mit Wachstumsterm (entweder  $\beta < 0.2$  oder  $\beta = 1$ , was dem erlaubten Maximum entspricht) eine signifikante Verbesserung darstellt. Auch für den Vorfaktor  $\gamma$  der kritischen Arbeit stimmen die Ergebnisse mit 0.24 (pSiO) bzw. 0.22 (VYCOR<sup>®</sup>) sehr gut überein, was die Vermutung nahelegt, dass zumindest die Art der Verunreinigungen in beiden Fällen die gleiche ist. Etwas deutlicher unterscheiden sich die Ergebnisse der Aktivierungsenergie  $E_0$  ( $10.32 \cdot 10^{-20} J$  in pSiO zu  $13.16 \cdot 10^{-20} J$  in VYCOR<sup>®</sup>, eine Differenz von etwa 30%), was durch die in den verästelten VYCOR<sup>®</sup>-Poren gegenüber den geraden pSiO-Poren noch weiter reduzierte Mobilität der Alkohol-Moleküle erklärt wird. Noch deutlicher unterscheiden sich die Verhältnisse der Pro-

proportionalitätskonstanten des homogenen und heterogenen Peaks  $\frac{B_{hom}}{B_{het}}$ , hier ergibt sich in pSiO ein Wert von  $4.22 \cdot 10^3$ , während dieser in VYCOR<sup>®</sup> mit  $1.21 \cdot 10^4$  knapp drei mal so groß ist. Da dieses Verhältnis der inversen Konzentration der heterogenen Nukleationskeime entspricht, ist der Unterschied dadurch bedingt, dass in VYCOR<sup>®</sup> der reinere Alkohol verwendet wurde, wobei, wie bereits weiter oben erwähnt, Ergebnisse, die auf der Proportionalitätskonstanten B beruhen, mit Vorsicht zu genießen sind. So würde man, aufgrund der Tatsache, dass der heterogene Peak hier im Vergleich zum homogenen deutlich größer ist als in pSiO, intuitiv davon ausgehen, dass es in VYCOR<sup>®</sup> mehr heterogene Nukleationskeime gibt. Allerdings ist, wie bereits erwähnt, auch die Aktivierungsenergie  $E_0$  etwa 30% größer, was wiederum dazu führt, dass die heterogene Nukleation, die bei wesentlich höheren Temperaturen stattfindet (bei denen die Energiebarriere leichter überwunden wird), bevorzugt wird.

Abschließend soll nochmals auf die Ergebnisse aus Kapitel 3.2.3.1 Bezug genommen werden. Dort wurden, während des kontinuierlichen Abkühlens mit verschiedenen Raten, unterschiedliche Temperaturbereiche identifiziert, in denen die Kristallisation unterschiedlich schnell stattfindet. In Abbildung 4.21 werden die Temperaturabhängigkeiten der Relaxationsstärken (oben, vgl. Abb. 3.136) sowie deren Änderungen (Mitte) eben jener Messungen denen der in diesem Kapitel ermittelten Kristallisationsraten (unten, vgl. Abb. 4.20) in VYCOR<sup>®</sup> gegenübergestellt. Betrachtet man die Änderungen der Relaxationsstärke, so erkennt man, zumindest bei kleineren Kühlraten, einen Peak mit Maximum etwa zwischen 155K und 160K, wobei er mit abnehmender Kühlrate zum einen zu höheren Temperaturen, zum anderen auch zu größeren Maximalwerten verschiebt. Bei der größten Kühlrate ( $0.21 \frac{K}{min}$ ) ist der Maximalwert bereits soweit reduziert, dass der Peak an dieser Stelle kaum noch als solcher zu erkennen ist. Dieses Verhalten ist einfach dadurch zu erklären, dass das Material eine gewisse Zeit benötigt, um zu kristallisieren. Bei hohen Kühlraten befindet sich das System nicht lange genug bei den entsprechenden Temperaturen, um in größerem Umfang zu kristallisieren, je größer die Rate ist, desto flacher wird der Peak in Abbildung 4.21 (Mitte). Verringert man die Kühlrate, so steht bei jedem Punkt mehr Zeit zur Kristallisation zur Verfügung, was den Peak höher und schmaler macht. Als Grenzwert für eine verschwindende Rate würde man einen Delta-Peak bei der Gefriertemperatur, und nicht etwa bei der Temperatur, bei der die Kristallisationsrate maximal ist, erwarten, in diesem Fall also zumindest oberhalb von 170K. Während dieser Peak der heterogenen Nukleation zugeordnet werden kann, gibt es bei kleineren Temperaturen einen erneuten Anstieg der Änderung der Relaxationsstärke, für den homogene Nukleation ursächlich ist, wobei in diesem Fall leider das Maximum des Peaks nicht mehr im Messbereich liegt, weshalb eine weitere Interpretation schwierig ist. Auch wurden hier die Graphen aus der oberen Abbildung lediglich numerisch abgeleitet, weshalb der Wert bei 137.5K bereits nicht mehr wirklich aussagekräftig ist. Auffällig ist allerdings, dass die absolute Änderung umso größer ist, je größer die Kühlrate ist, was jedoch lediglich dadurch bedingt ist, dass zu Beginn dieser zweiten Kristallisation umso weniger Material vorhanden ist, je langsamer vorher abge-

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

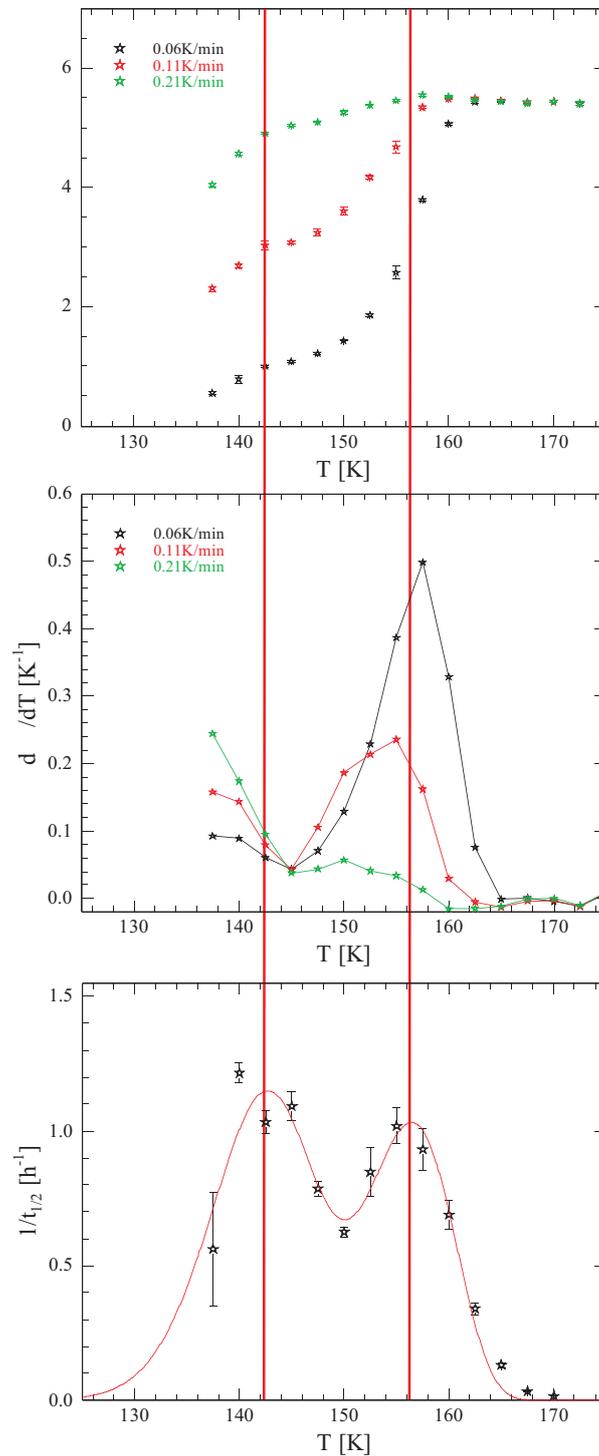


Abbildung 4.21: Vergleich der Temperaturabhängigkeiten der Relaxationsstärke (oben) und deren Änderung (Mitte) während des Abkühlens mit verschiedenen Kühlraten sowie der Kristallisationsrate (unten) von Pentanol in VYCOR<sup>®</sup>

kühlt wurde. Obwohl sich quantitative Schlüsse aus den Messungen mit konstanter Kühlrate nur bedingt ziehen lassen, kann man dort zumindest qualitativ sowohl den heterogenen als auch den homogenen Kristallisationsprozess beobachten, auch wenn die Temperaturbereiche, zumindest für die homogene Nukleation, nicht ganz übereinstimmen.

### 4.3 Zusammenfassung Kristallisationsdynamik von Pentanol

Da, wie wir in Kapitel 3 gesehen haben, die räumliche Beschränkung in porösen Systemen die Kristallisation von Alkoholen beeinträchtigt, ist es mit dem für diese Arbeit zur Verfügung stehenden Messaufbau möglich, die isotherme Kristallisation von Pentanol in porösem Siliziumoxid bzw. in VYCOR<sup>®</sup> über einem breiten Temperaturbereich (125K-160K bzw. 137.5K-170K) zu beobachten. Die Zeitskalen, auf denen eine vollständige Kristallisation stattfindet, variieren, abhängig von der porösen Matrix sowie von der Temperatur, von einigen Stunden bis hin zu wenigen Wochen (vgl. Abb. 4.3; 4.15; 4.22), während Bulk-Pentanol bei Erreichen der Gefriertemperatur innerhalb weniger Minuten komplett kristallisiert (vgl. Abb. 3.14). Aus dem Verlauf des Kristallisationsgrades lässt sich eine 'Halbwertszeit' bestimmen, also die Zeit die es benötigt, bis die Hälfte des Porenkondensats kristallisiert ist. Diese lässt sich manuell, also durch einfaches Ablesen, oder aber mit Hilfe eines Avrami-Fits nach Gleichung (2.73) aus Gleichung (2.74) bestimmen, wobei man diese Anpassung entweder über dem gesamten Bereich oder aber nur über dem Anfangsbereich durchführen kann, was zu leicht unterschiedlichen Ergebnissen führt (siehe Abb. 4.22).

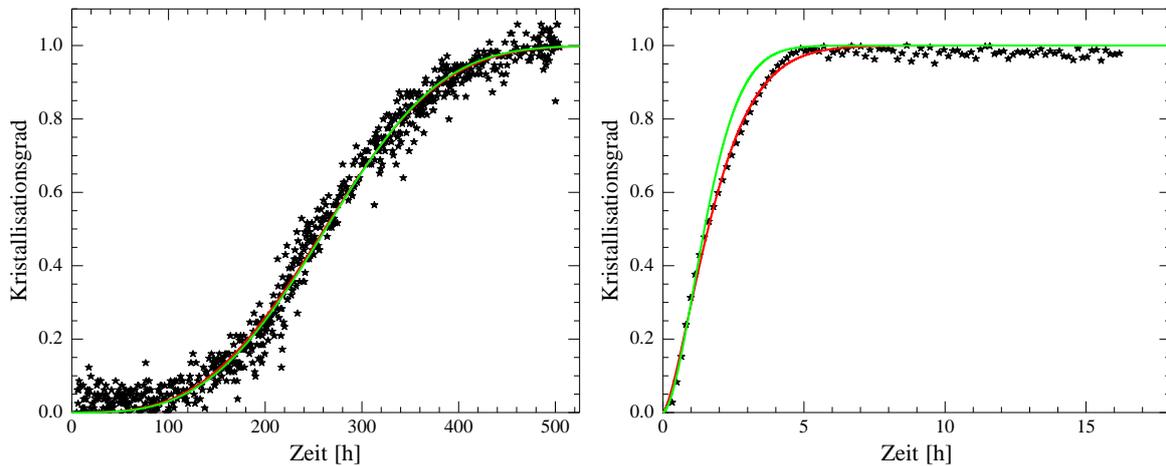


Abbildung 4.22: Kristallisationsgrad in Abhängigkeit der Temperatur mit Avrami-Fit über dem gesamten Bereich (rot) sowie bis zu einem Kristallisationsgrad von 0.5 (grün) von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei 160K (links) und in VYCOR<sup>®</sup> bei 150K (rechts)

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

Betrachtet man den Kehrwert der so bestimmten Halbwertszeit als Kristallisationsrate, so erhält man für Pentanol in pSiO einen dominanten Peak bei etwa 137.5K mit einer asymmetrischen rechten Flanke (vgl. Abb. 4.5, 4.23 (links)), während in VYCOR<sup>®</sup> eindeutig zwei etwa gleich hohe Peaks bei etwa 142.5K sowie 155K zu beobachten sind (vgl. Abb. 4.17, 4.23 (rechts)). Qualitativ käme, zumindest für Pentanol in pSiO, eine porenradienabhängige Gefriertemperatur sowie eine ebenso porenradienabhängige Kristallisationsrate als Erklärung für die Asymmetrie in Frage (vgl. Abb. 4.6). Nachdem dies aber für VYCOR<sup>®</sup> ausgeschlossen werden konnte (vgl. Abb. 4.18), hat sich vielmehr gezeigt, dass sich der Verlauf der Kristallisationsrate durch eine Überlagerung von homogener und heterogener Kristallisation beschreiben lässt. Bei Anpassung von Gleichung (2.72) bzw. (4.2) (jeweils für homogene und heterogene Nukleation) an die Messwerte ergeben sich mehr oder weniger plausible Werte für die Fit-Parameter. Die fest-flüssig-Grenzflächenenergie nimmt Werte an, die zum Teil wesentlich kleiner sind als theoretisch nach Gleichung (4.3) für Bulk-Pentanol zu erwarten wären, was allerdings den Beobachtungen an anderen organischen Molekülen in Nanoporen entspricht [37]. Für den Vorfaktor  $\beta$  der Schmelzenthalpie erhält man in pSiO, zumindest wenn man die Halbwertszeiten nutzt, die durch Anpassung an dem kompletten Kristallisationsvorgang erhalten wurden, ziemlich genau den Wert, der nach Gleichung (4.5) zu erwarten wäre (vgl. Tab. 4.3), während dieser bei Anpassung an die in VYCOR<sup>®</sup> erhaltenen Daten entweder den Maximalwert (entsprechend der Bulk-Schmelzenthalpie), oder aber nur etwa 20% des nach Gleichung (4.5) erwarteten Wertes liefert (vgl. Tab. 4.5). Der Vorfaktor  $\gamma$  der kritischen Arbeit bei heterogener Nukleation nimmt in jedem Fall plausible Werte an ( $<1$ ), die jedoch ob der unbekanntenen Ursache für jene heterogene Nukleation nicht näher diskutiert werden sollen/können. Ist die Schmelztemperatur ein Fit-Parameter, erhält man bei den Messungen an pSiO plausible Werte, die relativ genau in der Mitte des Bereichs liegen, in dem in Kapitel 3.2.3.1 der Schmelzvorgang beobachtet werden konnte. Betrachtet man allerdings die Messungen an VYCOR<sup>®</sup>, so nimmt die Schmelztemperatur bei Anpassung ihren maximal erlaubten Wert von 195K (Bulk-Schmelztemperatur) an, und auch der Vorfaktor  $\beta$  der Schmelzenthalpie nimmt in diesem Fall seinen Maximalwert von 1 an. Hält man die Schmelztemperatur jedoch bei 182.5K (was in etwa der Mitte des in Kapitel 3.2.3.1 bestimmten Schmelzbereichs liegt) fest, so nimmt auch  $\beta$  Werte an, die deutlich niedriger sind als die nach Gleichung (4.5) obere Grenze von 0.92, also zumindest etwas plausibler als bei freier Anpassung der Schmelztemperatur. Für die Energiebarriere  $E_0 = E_N + E_G$ , die bei Übergang der Alkoholmoleküle von der flüssigen in die feste Phase überwunden werden muss und die nach [20], zumindest im Bulk, maximal das Doppelte der Schmelzenthalpie betragen sollte, erhält man wesentlich größere Werte ( $5 \cdot \Delta H_0 \lesssim E_0 \lesssim 10 \cdot \Delta H_0$ ), wobei dies bei VYCOR<sup>®</sup> noch deutlicher ist als in pSiO. Der Grund hierfür liegt in der in porösen Materialien reduzierten Mobilität der Alkoholmoleküle, wobei diese in den krummen und verästelten VYCOR<sup>®</sup>-Poren noch weiter reduziert ist als in den parallelen pSiO-Poren. Bei der Proportionalitätskonstanten B (bzw. dem Ver-

### 4.3 Zusammenfassung Kristallisationsdynamik von Pentanol

hältnis  $\frac{B_{hom}}{B_{het}}$ ) ist die Variation zwischen den einzelnen Messungen am größten, nicht zuletzt deswegen sollen diese Ergebnisse mit Vorsicht genossen werden, lassen sich aber tendenziell dadurch erklären, dass in VYCOR<sup>®</sup> der reinere Alkohol verwendet wurde, da eine heterogene Nukleation an den Porenwänden unwahrscheinlich ist.

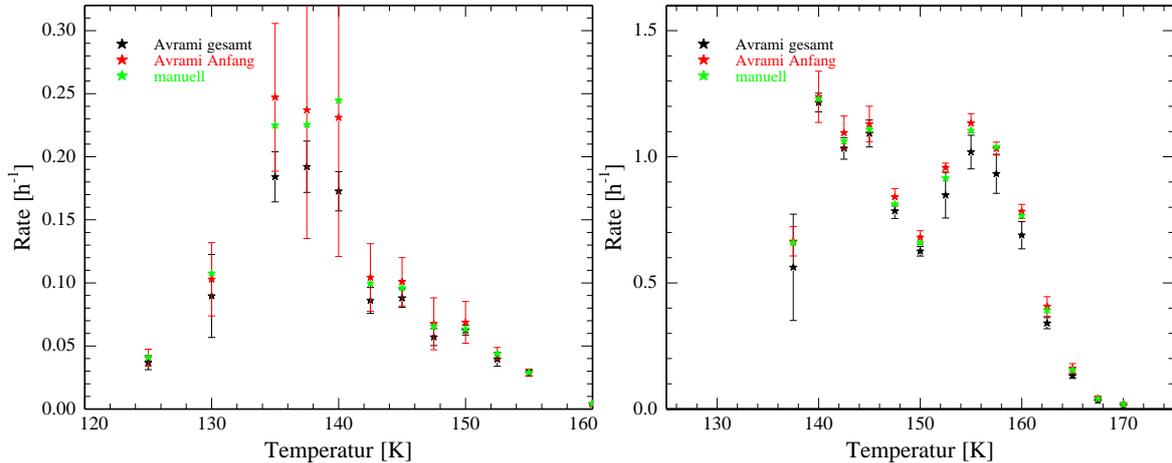


Abbildung 4.23: Kristallisationsrate in Abhängigkeit der Temperatur bestimmt durch Avrami-Fit über dem gesamten Bereich (schwarz) und bis zu einem Kristallisationsgrad von 0.5 (rot) sowie manuell (grün) von Pentanol in 3.7nm-pSiO (links) und in VYCOR<sup>®</sup> (rechts)

Eine Anpassung von Gleichung (2.73) an die Kristallisationsraten liefert sowohl für pSiO als auch für VYCOR<sup>®</sup> für den Avrami-Exponenten  $n$  Werte, die mehr oder weniger deutlich unterhalb von 2 liegen (vgl. Abb. 4.4, 4.16). Da dieser Exponent ein Maß für die Dimensionalität des Kristallwachstums ist (siehe Kapitel 2.4.3), wurde abschließend jeweils noch eine Anpassung ohne den Wachstumsterm, lediglich mit homogener und heterogener Nukleation durchgeführt (vgl. Abb. 4.24). Während sich für die pSiO-Probe beinahe die gleichen Werte ergeben wie mit Wachstum (vgl. Tab. 4.4), erhält man in VYCOR<sup>®</sup>, zumindest wenn man die Schmelztemperatur bei plausiblen 182.5K festhält, Ergebnisse, die wesentlich besser zur Theorie bzw. zu den an pSiO erhaltenen Werten passen (vgl. Tab. 4.6). Dies legt die Vermutung nahe, dass die Nukleation einen deutlichen, wenn nicht sogar dominanten, Anteil an der gesamten Kristallisation hat. Da diese Messungen jedoch lediglich dielektrisch durchgeführt wurden, gibt es leider keine Möglichkeit, diese Struktur zu bestätigen.

#### 4 Kristallisationsdynamik von Pentanol

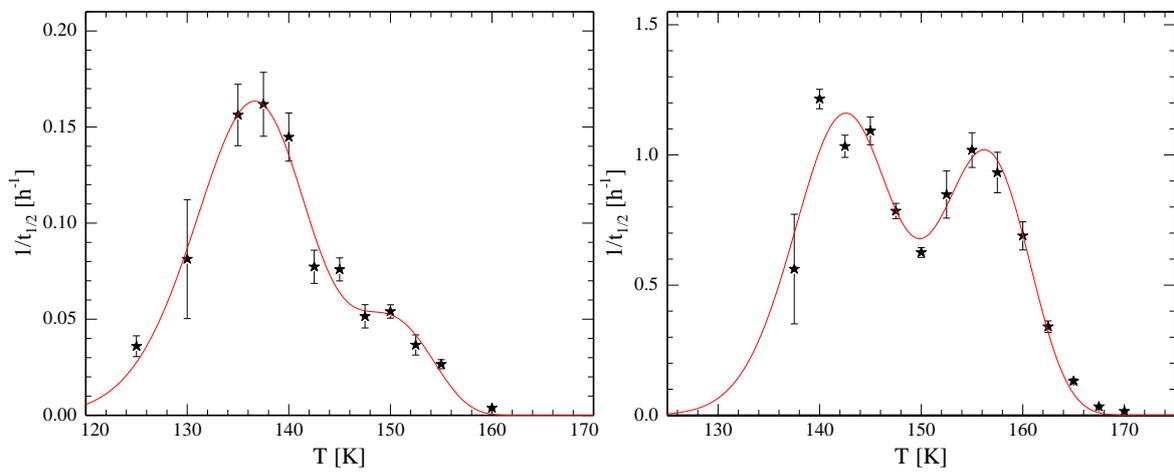


Abbildung 4.24: Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO (links) und VYCOR<sup>®</sup> (rechts) mit Anpassung von Gleichung (2.66) mit homogener und heterogener Nukleation ohne Wachstumsterm

# 5 Zusammenfassung und Ausblick

## 5.1 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Phasenverhalten von n-Propanol, n-Butanol und n-Pentanol sowohl im Bulk, als auch im Confinement untersucht. Hierbei gab es prinzipiell zwei unterschiedliche Herangehensweisen. Zum einen wurden die Proben, sowohl das Bulk-Material als auch das Porenkondensat, mit verschiedenen Raten gekühlt und geheizt, zum anderen wurde aus der flüssigen Phase auf Temperaturen unterhalb des Gefrierpunktes abgekühlt, um isotherm einen zeitabhängigen Kristallisationsgrad zu bestimmen.

Bei ersteren Messungen haben sich bereits bei den Bulk-Messungen deutliche Unterschiede zwischen den Alkoholen gezeigt. So wurde bei Propanol, selbst bei relativ kleinen Kühl-/Heizraten von etwa  $0.04 \frac{K}{min}$ , weder während des Abkühlens, noch während des Aufheizens eine Kristallisation beobachtet. Betrachtet man Pentanol, so zeigt dieses genau das gegensätzliche Verhalten: selbst bei der höchsten betrachteten Kühlrate von etwa  $0.1 \frac{K}{min}$  friert es bei Erreichen von 187K schlagartig ein. Butanol, dessen Kettenlänge zwischen denen der anderen beiden Alkohole liegt, zeigt ein etwas ambivalenteres Einfrierverhalten. Zwar friert es, wie auch das Pentanol, während des Abkühlens ein, allerdings ist der Gefrierbereich abhängig von der Kühlrate verbreitert. Dies ist konsistent mit anderen Messungen, bei denen bei Kühlraten oberhalb von etwa  $2 \frac{K}{min}$  ein Glasübergang beobachtet werden konnte[32]. Die Schmelztemperaturen dieser beiden Alkohole stimmen gut mit den Literaturwerten überein, während die Gefriertemperaturen einige Kelvin darunter liegen, wobei diese Gefrier-/Schmelzhysterese nicht ungewöhnlich für Alkohole ist[68].

Ein Vergleich mit den porenkondensierten Alkoholen zeigt, zumindest im Fall von Propanol, keinen signifikanten Unterschied. Dies ist nicht weiter verwunderlich, da das Confinement eine Kristallisation eher hemmt als fördert, daher wäre es erstaunlich, wenn das Propanol in den Poren plötzlich kristallisiert. Der einzige Unterschied ist eine im Vergleich zum Bulk um etwa 3K verringerte Glasübergangstemperatur.

Deutlich anders sieht dies für Butanol aus, zumindest in den 5nm-pSiO-Proben vollzieht der Alkohol bei allen betrachteten Kühlraten einen Glasübergang. Erst während des anschließenden Heizens kommt es zu einer Kristallisation, wobei der Gefrierbereich heizratenabhängig ist und auch immer ein Rest amorphes Material zurückbleibt. Der Schmelzprozess ist jedoch unabhängig von der Heizrate und findet immer zwischen 160K und 170K statt. Betrachtet man das Butanol in 2.8nm großen Poren, so ist zum einen die Glasübergangstemperatur et-

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

was niedriger als in der großen Probe, zum anderen ist es bei dieser Probe von der Kühlrate abhängig, ob ein Glasübergang stattfindet. Bei  $0.039 \frac{K}{min}$  findet bereits während des Abkühlens eine vollständige Kristallisation statt, bei  $0.136 \frac{K}{min}$  vollzieht das System zunächst einen Glasübergang um dann während des Heizens zu kristallisieren, der Schmelzvorgang ist jedoch bei beiden Heizraten identisch. Obwohl es zunächst widersinnig erscheint, dass der Alkohol bei vergleichbaren Kühlraten in der kleinen Probe kristallisiert, während er in der großen einen Glasübergang vollzieht, lässt sich dieser Effekt durch überfüllte Poren erklären. Aus dem Verhältnis der Relaxationsstärken vor und nach der Kristallisation lässt sich berechnen, dass diese in Poren kleiner als etwa 2.4nm nicht stattfindet. Unterschiedliche Relaxationsfrequenzen während des Kühlens und Heizens lassen sich entweder durch einen zunehmenden systematischen Fehler oder durch nicht wachsende Keime, die die Relaxationsfrequenz reduzieren, erklären. Des weiteren haben Neutronenstreuexperimente zumindest die Tendenz des Butanols, erst während des Heizens zu kristallisieren, bestätigt, und zeigen, dass es innerhalb der Poren praktisch keine Vorzugsrichtung für das Kristallwachstum gibt.

Auch bei porenkondensiertem Pentanol kann man deutliche Unterschiede zum Bulk-Material beobachten. In der kleinsten betrachteten pSiO-Probe ( $r_P \approx 3.7nm$ ) ist eine Kristallisation während des Abkühlens unabhängig von der Kühlrate unterdrückt. Hier kommt es erst während des Aufheizens zu einer Kristallisation, wobei der Bereich in dem dies geschieht sowie der maximale Kristallisationsgrad stark davon abhängen, wie weit zuvor abgekühlt wurde bzw. wie lange das System bei tiefen Temperaturen war, der Schmelzbereich ist in allen Fällen identisch. Weitere Messungen wurden an Pentanol in 7.1nm-Poren durchgeführt, wobei bei diesen leider ein Leck auftrat, weshalb lediglich zwei Messungen betrachtet werden können. Im Gegensatz zur kleinen Probe findet bei beiden betrachteten Messungen eine beinahe komplette Kristallisation bereits während des Kühlens statt, wobei der maximale Kristallisationsgrad leicht von der Kühlrate abzuhängen scheint. In beiden Fällen ist es so, dass während des anschließenden Heizens auch der letzte amorphe Rest noch kristallisiert, um daraufhin etwa zwischen 180K und 190K wieder zu schmelzen. Ähnlich verhält sich das Pentanol auch in VYCOR<sup>®</sup>, auch hier kann man bei allen betrachteten Kühlraten eine Kristallisation während des Abkühlens beobachten. Im Vergleich zu der großen pSiO-Probe lässt sich hier jedoch wesentlich besser die Kühlratenabhängigkeit des maximalen Kristallisationsgrades beobachten. So ist bei der langsamsten Messung bereits vor Beginn des Heizvorgangs sämtliches Porenkondensat kristallisiert, während bei der schnellsten nach dem Abkühlen noch mehr als die Hälfte des Materials amorph vorliegt. Die Gefrierbereiche sind bei allen Kühl-/Heizraten praktisch identisch, lediglich die Menge des kristallisierenden Materials ist von der Rate abhängig. Der Schmelzvorgang ist dabei völlig unabhängig von der Heizrate. Auch kann man während des Abkühlens zwei Temperaturbereiche bestimmen, in denen die Kristallisation, im Vergleich zu den Temperaturen dazwischen, relativ schnell von statten geht, was durch homogene bzw. heterogene Nukleation bedingt ist.

Die Unterscheidung zwischen homogener und heterogener Nukleation wird im zweiten Teil dieser Arbeit besonders deutlich. Hier wurde Pentanol, sowohl in 3.7nm-pSiO als auch in VYCOR<sup>®</sup>, von oberhalb der Schmelztemperatur mit der maximal möglichen Kühlrate von  $1.5 \frac{K}{min} - 2 \frac{K}{min}$  auf diverse Temperaturen unterhalb der Gefriertemperatur abgekühlt, um dort isotherm die Zeitabhängigkeit des Kristallisationsgrades (und damit auch eine temperaturabhängige Kristallisationsrate) zu bestimmen. Ursprünglich sollten diese Messungen auch an Bulk-Pentanol durchgeführt werden, allerdings kristallisiert dieses so schnell, dass die Kristallisation bei Erreichen der gewünschten Temperatur bereits abgeschlossen ist. Der zeitliche Verlauf des Kristallisationsgrades wird dann mit einem Avrami-Fit nach Gleichung (2.73) angepasst, aus den Fitparametern lässt sich anschließend eine Kristallisationsrate bestimmen.

Betrachtet man Pentanol in 3.7nm-pSiO, so ergibt sich für die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsrate ein deutlicher Peak mit einem Maximum bei etwa 136K und einer Schulter an der rechten Flanke. Dieser Verlauf lässt sich zwar qualitativ auch lediglich durch homogene ODER heterogene Nukleation in Verbindung mit porenradienabhängiger Gefriertemperatur sowie Kristallisationsrate erklären, allerdings liefert eine Anpassung mit homogener UND heterogener Nukleation sogar quantitativ zumindest plausible Werte für die angepassten Parameter. So erhält man für Schmelzenthalpie bzw. -temperatur Werte, die den theoretisch bestimmten bzw. abgelesenen Werten ausgesprochen nahe kommen. Für die Fest-Flüssig-Grenzflächenenergie ergibt sich etwa die Hälfte der nach Gleichung (4.3) für Bulk-Pentanol berechneten Energie, was gut mit anderen Messungen an porenkondensierten, organischen Molekülen übereinstimmt[37]. Die Summe der Aktivierungsenergien der Nukleation sowie des Kristallwachstums  $E_0 = E_N + E_G$  sollte nach [20] keinesfalls mehr als das Doppelte des Wertes für die Schmelzenthalpie annehmen, hier ist es aber deutlich mehr ( $E_0 \approx 6H_0$ ). Da diese Energien ein Maß für die Wahrscheinlichkeit sind, dass einzelne Moleküle aus der Flüssigkeit in den Kristallverband übergehen, ist diese Zunahme der Tatsache geschuldet, dass es in den beschränkten Geometrien für den Alkohol schwieriger ist, diesen Übergang zu vollziehen.

Die gleichen Messungen wurden auch an Pentanol in VYCOR<sup>®</sup> durchgeführt. Hier ergeben sich für die Temperaturabhängigkeit der Kristallisationsrate zwei vergleichbar hohe Peaks (etwa bei 140K und 155K), was nun nicht mehr durch porenradienabhängige Gefriertemperatur sowie Kristallisationsrate erklärt werden kann. In diesem Fall liefert eine Anpassung mit homogener und heterogener Nukleation, vor allem für die Schmelzenthalpie aber auch für die Grenzflächenenergie, wesentlich unpassendere Ergebnisse, als das noch bei Pentanol in pSiO der Fall war.

Es hat allerdings bei den Anpassungen der Avrami-Fits Hinweise darauf gegeben, dass die Keimbildung gegenüber dem Kristallwachstum bevorzugt ist, weshalb sowohl für die pSiO-Messung als auch für die an VYCOR<sup>®</sup> eine weitere Anpassung lediglich der Nukleationsrate, aber ohne den Wachstumsterm, durchgeführt wurde. Hierbei ergeben sich praktisch identische, also immer noch plausible, Ergebnisse für die pSiO-Probe, während für VYCOR<sup>®</sup> die Ergeb-

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

nisse deutlich von den vorherigen abweichen. Hier ist es so, dass, zumindest wenn man die Schmelztemperatur bei plausiblen 182.5K festhält, man für die übrigen Parameter plausible Werte erhält, die auch, mit Ausnahme der Aktivierungsenergie, gut mit den Ergebnissen an pSiO übereinstimmen. Die Aktivierungsenergie ist in VYCOR<sup>®</sup> nochmals deutlich höher als in pSiO, was dadurch erklärt werden kann, dass es die Alkoholmoleküle in den krummen und verästelten VYCOR<sup>®</sup>-Poren noch schwerer haben, ihren Platz im wachsenden Keim/Kristall zu finden, als das in den parallelen, geraden pSiO-Poren der Fall ist.

### 5.2 Ausblick

In dieser Arbeit wurde gezeigt, dass ein 2D-Confinement gravierende Auswirkungen auf das Phasenverhalten von Alkoholen, zumindest von n-Propanol, n-Butanol und n-Pentanol, hat, wobei jedoch noch genügend offene Fragestellungen übrig bleiben. So konnte zum Beispiel bei Propanol keinerlei Kristallisation beobachtet werden, wobei sich die Frage stellt, ob ein Confinement die Kristallisation komplett unterdrückt, oder ob sie einfach nur noch mehr Zeit benötigt. Auch gibt es starke Hinweise darauf, dass es eine untere Grenze für Porenradien gibt, unterhalb derer keine Kristallisation statt findet. Daher könnte man tendenziell noch kleinere Proben benutzen, um gegebenenfalls, abhängig vom betrachteten Alkohol, diese Grenzen noch genauer bestimmen zu können. Auch hat sich gezeigt, obwohl darauf geachtet wurde Verschmutzungen weitestgehend zu vermeiden, dass eben diese das Kristallisationsverhalten erheblich beeinflussen. Demnach könnte man versuchen, die Proben kontrolliert zu verunreinigen, um den Effekt quantitativ zu messen. Bezüglich der Messungen zur isothermen Kristallisationsdynamik wäre es interessant, gegebenenfalls mit anderen, schnelleren Messmethoden, auch Bulk-Pentanol zu vermessen, um einen Vergleich ziehen zu können. Es liegt auch nahe, diese Messungen mit anderen (kurzkettigen) Alkoholen durchzuführen. Für Butanol in pSiO und VYCOR<sup>®</sup> wurde dies bereits im Rahmen zweier Staatsexamensarbeiten untersucht[56][58], wobei bei diesen qualitativ lediglich ein einzelner Nukleationspeak beobachtet werden konnte. Da Verunreinigungen eine Ursache für heterogene Nukleation sind, wäre es sicher auch hier interessant, diese Messungen mit kontrollierten Verunreinigungen zu wiederholen.

# Literaturverzeichnis

- [1] *1255 HF Frequency Response Analyzer, Operating Manual*. Solartron Instruments Limited, 1991.
- [2] *Product Information VYCOR® Brand Porous Glas*. Corning Incorporated, 2001.
- [3] L. H. Adams. *Journal of the American Chemical Society*, **37**(3):481–496, 1915.
- [4] F. H. Allen, O. Kennard, D. G. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen and R. Taylor. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, S1–S19, 1987. doi:10.1039/P298700000S1.
- [5] D. Ambrose and C. Sprake. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, **2**(5):631–645, 1970.
- [6] C. A. Angell, J. M. Sare and E. J. Sare. *The Journal of Physical Chemistry*, **82**(24):2622–2629, 1978. doi:10.1021/j100513a016.
- [7] S. Arrhenius. *Z. Phys. Chem*, **4**:226–248, 1889.
- [8] M. Avrami. *The Journal of Chemical Physics*, **7**(12):1103–1112, 1939.
- [9] M. Avrami. *The Journal of Chemical Physics*, **8**(2):212–224, 1940.
- [10] M. Avrami. *The Journal of chemical physics*, **9**(2):177–184, 1941.
- [11] X.-M. Bai and M. Li. *The Journal of chemical physics*, **124**(12):124707, 2006.
- [12] G. Barut, P. Pissis, R. Pelster and G. Nimtz. *Physical review letters*, **80**(16):3543, 1998.
- [13] M. Bée. *Quasielastic Neutron Scattering* -. Adam Hilger, 1988.
- [14] R. Berwanger. *FT-Infrarot- und dielektrische Spektroskopie an Porenkondensaten in mesoporösem Silizium, Dissertation*. Freiburg i.B., 2010.
- [15] C. Biehl. *Kurzkettige Alkohole in nanoporösem Silizium: Von der Kristallisation zum Glasübergang*. Staatsexamensarbeit, Universität des Saarlandes, FR 7.2 Experimentalphysik, AG Prof. Dr. Rolf Pelster, 2010.
- [16] B. Bolshakov and A. Dzhonson. *Journal of non-crystalline solids*, **351**(5):444–454, 2005.

Literaturverzeichnis

- [17] A. Bondi. *The Journal of Physical Chemistry*, **68**(3):441–451, 1964. doi:10.1021/j100785a001.
- [18] A. Buchsteiner and N. Stüßer. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **598**(2):534–541, 2009. doi:http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2008.09.022.
- [19] B. Chen, J. J. Potoff and J. I. Siepmann. *The Journal of Physical Chemistry B*, **105**(15):3093–3104, 2001. doi:10.1021/jp003882x.
- [20] A. A. Chernov. *Modern Crystallography III - Crystal Growth*. Springer Berlin Heidelberg, 1984.
- [21] H. K. Christenson. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**(11):R95, 2001.
- [22] J. Counsell, J. Hales and J. Martin. *Trans. Faraday Soc.*, **61**:1869–1875, 1965.
- [23] J. Counsell, E. Lees and J. Martin. *Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical*, 1819–1823, 1968.
- [24] J. F. Counsell, E. B. Lees and J. F. Martin. *J. Chem. Soc. A*, 1819–1823, 1968. doi:10.1039/J19680001819.
- [25] V. V. Daniel. *Dielectric relaxation -*. Academic Press, Amsterdam, Boston, 1967.
- [26] P. Desclaux. *Dielektrische Analyse von Interphasen in Polymer-Kompositen*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, FR 7.2 Experimentalphysik, AG Prof. Dr. Rolf Pelster, 2008.
- [27] R. Fedors. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, **17**(11):719–722, 1979.
- [28] M. Frenkel, X. Hong, R. C. Wilhoit and K. R. Hall. *Densities of Alcohols · 2 Monoalcohols*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2000.
- [29] X. Ge and X. Wang. *Journal of solution chemistry*, **38**(9):1097–1117, 2009.
- [30] K. Gerthsen and H. Vogel. *Physik*. Springer-Verlag, 2013.
- [31] G. Halsey. *The Journal of Chemical Physics*, **16**(10):931–937, 1948.
- [32] M. Hassaine, R. J. Jiménez-Riobóo, I. V. Sharapova, O. A. Korolyuk, A. I. Krivchikov and M. A. Ramos. *The Journal of chemical physics*, **131**(17):174508, 2009.
- [33] A. Henschel, T. Hofmann, P. Huber and K. Knorr. *Physical Review E*, **75**(2):021607, 2007.
- [34] A. Henschel, P. Huber and K. Knorr. *Physical Review E*, **77**(4):042602, 2008.

- [35] A. Henschel, P. Kumar, T. Hofmann, K. Knorr and P. Huber. *Physical Review E*, **79**(3):032601, 2009.
- [36] M. Houssa, A. Stesmans, M. Naili and M. Heyns. *Applied Physics Letters*, **77**(9):1381–1383, 2000.
- [37] C. L. Jackson and G. B. McKenna. *The Journal of Chemical Physics*, **93**(12):9002–9011, 1990.
- [38] D. Kashchiev. *Nucleation - Basic Theory with Applications*. Butterworth Heinemann, 2000.
- [39] K. Kelton and A. L. Greer. *Nucleation in Condensed Matter - Applications in Materials and Biology*. Elsevier, Amsterdam, 1. Aufl. edn., 2010.
- [40] H. R. Kemme and S. I. Kreps. *Journal of Chemical and Engineering Data*, **14**(1):98–102, 1969.
- [41] A. I. Kingon, J.-P. Maria and S. Streiffer. *Nature*, **406**(6799):1032–1038, 2000.
- [42] R. J. Kirkpatrick. *American Mineralogist*, **60**(9-10):798–814, 1975.
- [43] K. Kopitzki and P. Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik* -. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2013.
- [44] F. Kremer and A. E. Schoenhals. *Broadband Dielectric Spectroscopy*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2003.
- [45] V. Lehmann and U. Gösele. *Applied Physics Letters*, **58**(8):856–858, 1991. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.104512>.
- [46] V. Lehmann, R. Stengl and A. Luigart. *Materials Science and Engineering: B*, **69-70**(0):11 – 22, 2000. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00286-X](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00286-X).
- [47] A. V. Lesikar. *The Journal of Chemical Physics*, **63**(6):2297–2302, 1975. doi:<http://dx.doi.org/10.1063/1.431680>.
- [48] G. G. Litvan. *Canadian Journal of Chemistry*, **44**(22):2617–2622, 1966.
- [49] S. Lowell, J. E. Shields, M. A. Thomas and M. Thommes. *Characterization of porous solids and powders: surface area, pore size and density*, vol. 16. Springer Science & Business Media, 2012.
- [50] V. Menon and S. Komarneni. *Journal of Porous Materials*, **5**(1):43–58, 1998.
- [51] K. Naito and A. Miura. *The Journal of Physical Chemistry*, **97**(23):6240–6248, 1993.

Literaturverzeichnis

- [52] F. Oehme. *Verlag Chemie, Weinheim, West Germany*, 110, 1962.
- [53] B. R. Pamplin. *Crystal Growth, second edition*. Pergamon Press Ltd., 1980.
- [54] S. H. Park, S. G. Lee and S. H. Kim. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **46**:11–18, 2013.
- [55] W. Patrick and W. Kemper. *The Journal of Physical Chemistry*, **42**(3):369–380, 1938.
- [56] C. Paulus. *Kristallisationsdynamik von Butanol in Nanoporen*. Staatsexamensarbeit, Universität des Saarlandes, FR 7.2 Experimentalphysik, AG Prof. Dr. Rolf Pelster, 2015.
- [57] R. Pelster. *Physical Review B*, **59**(14):9214, 1999.
- [58] S. Peter. *Zeitabhängige Kristallisation von Butanol in geordneten Nanoporen*. Staatsexamensarbeit, Universität des Saarlandes, FR 7.2 Experimentalphysik, AG Prof. Dr. Rolf Pelster, 2016.
- [59] B. K. Peterson and K. E. Gubbins. *Molecular Physics*, **62**(1):215–226, 1987. doi:10.1080/00268978700102151.
- [60] P. Pissis, A. Kyritsis, G. Barut, R. Pelster and G. Nimtz. *Journal of non-crystalline solids*, **235**:444–449, 1998.
- [61] B. R. Puri, D. Singh and Y. Myer. *Transactions of the Faraday Society*, **53**:530–534, 1957.
- [62] G. K. Rennie and J. Clifford. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **73**:680–689, 1977.
- [63] A. Rost. *Messung dielektrischer Stoffeigenschaften*. Akademie-Verlag, 1978.
- [64] J. Rouquerol, D. Avnir, C. Fairbridge, D. Everett, J. Haynes, N. Pernicone, J. Ramsay, K. Sing and K. Unger. *Pure and Applied Chemistry*, **66**(8):1739–1758, 1994.
- [65] K. Schappert and R. Pelster. *Phys. Rev. Lett.*, **110**:135701, 2013. doi:10.1103/PhysRevLett.110.135701.
- [66] C. Schäfer. *Kristallisation von n-Pentanol unter Einfluss einer Nanobegrenzung*. Diplomarbeit, Universität des Saarlandes, FR 7.2 Experimentalphysik, AG Prof. Dr. Rolf Pelster, 2014.
- [67] F. Schön. *Rekristallisation kurzketziger Alkohole in mesoporesem Silizium*. Staatsexamensarbeit, Universität des Saarlandes, FR 7.2 Experimentalphysik, AG Prof. Dr. Rolf Pelster, 2013.

- [68] I. Shmyt'ko, R. Jiménez-Riobóo, M. Hassaine and M. Ramos. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **22**(19):195102, 2010.
- [69] G. L. Squires. *Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering* -. Dover Publications, 1978.
- [70] N. Stüßer and M. Hofmann. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, **482**(3):744 – 751, 2002. doi:[http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002\(01\)01681-3](http://dx.doi.org/10.1016/S0168-9002(01)01681-3).
- [71] J. Sun and S. Simon. *Thermochimica Acta*, **463**(1):32–40, 2007.
- [72] C. Talón, M. Ramos, S. Vieira, I. Shmyt'ko, N. Afonikova, A. Criado, G. Madariaga and F. Bermejo. *Journal of non-crystalline solids*, **287**(1):226–230, 2001.
- [73] H. Tschamler, E. Richter and F. Wettig. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, **80**(6):749–758, 1949.
- [74] D. Turnbull. *Journal of Applied Physics*, **21**(10):1022–1028, 1950.
- [75] D. Turnbull and R. L. Cormia. *The Journal of Chemical Physics*, **34**(3):820–831, 1961.
- [76] D. Turnbull and J. C. Fisher. *The Journal of chemical physics*, **17**(1):71–73, 1949.
- [77] X. Zhang. *Journal Of The Electrochemical Society*, **151**(1):C69 – C80, 2004. doi:10.1149/1.1632477.



# Abbildungsverzeichnis

2.1	Bragg-Bedingung . . . . .	4
2.2	E6 schematisch . . . . .	6
2.3	Neutronendiffraktogramm Butanol, $r_p = 4.7\text{nm}$ , $T=145\text{K}$ . . . . .	7
2.4	Feldverteilung im Kondensator ohne/mit Dielektrikum . . . . .	9
2.5	Theoretischer Verlauf der Permittivität nach Debye . . . . .	13
2.6	Doppelmuldenpotential . . . . .	15
2.7	Einfluss von $\alpha$ auf die Permittivität . . . . .	17
2.8	Einfluss von $\beta$ auf die Permittivität . . . . .	17
2.9	Beispiel Arrhenius-Plot . . . . .	18
2.10	Beispiel Vogel-Fulcher-Tammann-Verlauf . . . . .	19
2.11	Schematischer Aufbau dielektrische Messungen . . . . .	21
2.12	zur Streukapazität . . . . .	22
2.13	Beispiel dielektrisches Spektrum . . . . .	23
2.14	Luftspalt schematisch . . . . .	23
2.15	Beispiel Korrektur Luftspalt $\epsilon$ . . . . .	25
2.16	Beispiel Korrektur Luftspalt Frequenz . . . . .	26
2.17	Beispiel Isotherme . . . . .	28
2.18	Beispiel Radienverteilung . . . . .	29
2.19	Ätzzelle schematisch . . . . .	30
2.20	Ätzzvorgang schematisch . . . . .	31
2.21	poröses Silizium vor und nach dem Oxidieren . . . . .	33
2.22	Stickstoffisotherme VYCOR <sup>®</sup> . . . . .	35
2.23	Schematische Darstellung Kohlenstoffkette . . . . .	35
2.24	Chemisches Potential vs. Temperatur . . . . .	38
2.25	potentielle Energie eines Keimes . . . . .	39
2.26	Theoretische Temperaturabhängigkeit der Nukleationsrate . . . . .	40
2.27	Freie Energie unterhalb $T_M$ . . . . .	42
2.28	Vergleich Temperaturabhängigkeit Nukleation/Wachstum . . . . .	43
2.29	Kristallisation als Produkt von Nukleation und Kristallwachstum . . . . .	44
3.1	Vergleich der Fits mit/ohne Gleichstromleitfähigkeit . . . . .	48
3.2	Abkühlen Bulk-Propanol . . . . .	49

Abbildungsverzeichnis

3.3	Heizen Bulk-Propanol . . . . .	50
3.4	Vergleich Relaxationsstärke Kühlen-Heizen Bulk-Propanol . . . . .	51
3.5	Abkühlen Bulk-Butanol $0.014 \frac{K}{min}$ . . . . .	52
3.6	Arrhenius-Plots Bulk-Butanol bei $0.014 \frac{K}{min}$ . . . . .	53
3.7	Heizen Bulk-Butanol $0.014 \frac{K}{min}$ . . . . .	53
3.8	Vergleich Kühlen-Heizen Bulk-Butanol bei $0.014 \frac{K}{min}$ . . . . .	54
3.9	Vergleich Kühlen-Heizen Bulk-Butanol bei $0.099 \frac{K}{min}$ . . . . .	55
3.10	Arrhenius-Plots Bulk-Butanol bei $0.099 \frac{K}{min}$ . . . . .	56
3.11	Kühlen Bulk-Pentanol $0.012 \frac{K}{min}$ . . . . .	57
3.12	Heizen Bulk-Pentanol $0.012 \frac{K}{min}$ . . . . .	57
3.13	Vergleich Kühlen-Heizen Bulk-Pentanol bei $0.012 \frac{K}{min}$ . . . . .	58
3.14	Kühlen Bulk-Pentanol $0.099 \frac{K}{min}$ . . . . .	59
3.15	Vergleich Kühlen-Heizen Bulk-Pentanol bei $0.099 \frac{K}{min}$ . . . . .	59
3.16	Arrhenius-Plot Bulk-Pentanol bei $0.099 \frac{K}{min}$ . . . . .	60
3.17	Befüllvorgang von Pentanol in pSiO . . . . .	62
3.18	Kühlen Propanol in 4.6nm-pSiO $0.13 \frac{K}{min}$ . . . . .	63
3.19	Arrhenius-Plot Propanol in 4.6nm-pSiO bei $0.13 \frac{K}{min}$ . . . . .	64
3.20	Heizen Propanol in 4.6nm-pSiO $0.13 \frac{K}{min}$ . . . . .	65
3.21	Vergleich Kühlen-Heizen Propanol in pSiO bei $0.13 \frac{K}{min}$ . . . . .	65
3.22	Vergleich $\epsilon''$ von Propanol in pSiO beim Kühlen/Heizen mit $0.13 \frac{K}{min}$ . . . . .	66
3.23	Vergleich Kühlen-Heizen Propanol in pSiO bei $0.08 \frac{K}{min}$ bzw. $0.04 \frac{K}{min}$ . . . . .	67
3.24	Vergleich Heizen Propanol in pSiO bei $0.08 \frac{K}{min}$ und $0.04 \frac{K}{min}$ . . . . .	67
3.25	Arrhenius-Plot Propanol in 4.6nm-pSiO bei $0.08 \frac{K}{min}$ und $0.04 \frac{K}{min}$ . . . . .	68
3.26	Diffraktogramme während des Kühlens und Heizens von Propanol in 2.8nm pSi . . . . .	69
3.27	Diffraktogramme Propanol in 2.8nm pSi während des Heizens . . . . .	70
3.28	Diffraktogramme während des Heizens von Propanol in 5nm pSi . . . . .	71
3.29	Zusammenfassung der Relaxationsstärken von Carsten Biehl . . . . .	72
3.30	Arrhenius-Plot der Messungen von Carsten Biehl . . . . .	73
3.31	Kühlen Butanol in 5nm-pSiO $0.162 \frac{K}{min}$ . . . . .	75
3.32	Heizen Butanol in 5nm-pSiO $0.158 \frac{K}{min}$ . . . . .	76
3.33	Vergleich Kühlen-Heizen Butanol in 5nm-pSiO bei $0.162 \frac{K}{min}$ . . . . .	76
3.34	Arrhenius-Plot Butanol in 5nm-pSiO bei $0.162 \frac{K}{min}$ . . . . .	77
3.35	Butanol in 5nm-pSiO $0.162 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen . . . . .	78
3.36	Kühlen Butanol in 5nm-pSiO $0.034 \frac{K}{min}$ . . . . .	79
3.37	Heizen Butanol in 5nm-pSiO $0.027 \frac{K}{min}$ . . . . .	80
3.38	Vergleich Kühlen-Heizen Butanol in 5nm-pSiO bei $0.034 \frac{K}{min}$ . . . . .	80
3.39	Arrhenius-Plot Butanol in 5nm-pSiO bei $0.034 \frac{K}{min}$ . . . . .	81
3.40	Butanol in 5nm-pSiO $0.034 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen . . . . .	82

3.41	Butanol in 5nm-pSiO während des Abkühlens; Vergleich verschiedene Temperaturen/Raten . . . . .	83
3.42	Butanol in 5nm-pSiO während des Aufheizens; Vergleich verschiedene Temperaturen/Raten . . . . .	84
3.43	Vergleich Kühlen-Heizen Butanol in 5nm-pSiO bei $0.162 \frac{K}{min}$ und $0.034 \frac{K}{min}$ . . . . .	85
3.44	Vergleich Arrhenius-Plot Kühlen mit $0.162 \frac{K}{min}$ und $0.034 \frac{K}{min}$ Butanol 5nm-pSiO . . . . .	86
3.45	Kühlen Butanol in 2.8nm-pSiO $0.136 \frac{K}{min}$ . . . . .	87
3.46	Heizen Butanol in 2.8nm-pSiO $0.114 \frac{K}{min}$ . . . . .	88
3.47	Vergleich Kühlen-Heizen Butanol in 2.8nm-pSiO bei $0.136 \frac{K}{min}$ . . . . .	89
3.48	Arrhenius-Plot Butanol in 2.8nm-pSiO bei $0.136 \frac{K}{min}$ . . . . .	89
3.49	Butanol in 2.8nm-pSiO $0.136 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen . . . . .	90
3.50	Kühlen Butanol in 2.8nm-pSiO $0.039 \frac{K}{min}$ . . . . .	91
3.51	Heizen Butanol in 2.8nm-pSiO $0.021 \frac{K}{min}$ . . . . .	92
3.52	Vergleich Kühlen-Heizen Butanol in 2.8nm-pSiO bei $0.039 \frac{K}{min}$ . . . . .	92
3.53	Arrhenius-Plot Butanol in 2.8nm-pSiO bei $0.039 \frac{K}{min}$ . . . . .	94
3.54	Schematischer Vergleich zwischen Kristall und Keim . . . . .	94
3.55	Butanol in 2.8nm-pSiO $0.039 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen . . . . .	95
3.56	Vergleich Kühlen-Heizen Butanol in 2.8nm-pSiO bei $0.136 \frac{K}{min}$ und $0.039 \frac{K}{min}$ . . . . .	96
3.57	Butanol in 2.8nm-pSiO während des Abkühlens; Vergleich verschiedene Temperaturen/Raten . . . . .	97
3.58	Butanol in 2.8nm-pSiO während des Heizens; Vergleich verschiedene Temperaturen/Raten . . . . .	98
3.59	Schematische Darstellung einer unvollständig gefüllten Probe . . . . .	100
3.60	Schematische Darstellung unterschiedlich befüllter Porenenden . . . . .	101
3.61	Desorptionsäste der Isothermen der Butanol-Proben, amorpher Anteil . . . . .	102
3.62	Diffraktogramme während des Kühlens und Heizens von Butanol in 2.8nm pSi . . . . .	104
3.63	Integrierte Intensität des 002-Peaks von Butanol im 2.8nm Poren . . . . .	105
3.64	Diffraktogramm Butanol in 2.8nm-Poren bei 144K mit Gauss-Fits . . . . .	105
3.65	Integrierte Intensität des Flüssigkeits-Peaks von Butanol in 2.8nm Poren . . . . .	107
3.66	$\omega$ -Scan des (002)-Peaks von Butanol in 2.8nm Poren bei 145K . . . . .	108
3.67	Diffraktogramme während des Kühlens und Heizens von Butanol in 4.7nm pSi . . . . .	109
3.68	Integrierte Intensität des 002-Peaks von Butanol im 4.7nm Poren . . . . .	109
3.69	Diffraktogramm Butanol in 4.7nm-Poren bei 145K mit Gauss-Fits . . . . .	110
3.70	Integrierte Intensität des Flüssigkeits-Peaks von Butanol im 4.7nm Poren . . . . .	111
3.71	Vergleich der Ergebnisse der Neutronenstreuexperimente in 2.8nm und 4.7nm Poren . . . . .	113
3.72	$\omega$ -Scans des (002)-Peaks von Butanol in 4.7nm sowie 2.8nm Poren bei 145K . . . . .	113
3.73	Kühlen Pentanol in 3.7nm-pSiO bis 145K $0.04 \frac{K}{min}$ . . . . .	116

Abbildungsverzeichnis

3.74	Arrhenius-Plot Pentanol in 3.7nm-pSiO bei $0.04 \frac{K}{min}$ bis 145K	117
3.75	Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO ab 145K $0.04 \frac{K}{min}$	118
3.76	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO bis 145K bei $0.04 \frac{K}{min}$	119
3.77	Pentanol in 3.7nm-pSiO $0.04 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen	120
3.78	Kühlen Pentanol in 3.7nm-pSiO bis 100K $0.04 \frac{K}{min}$	121
3.79	Arrhenius-Plot Pentanol in 3.7nm-pSiO bei $0.04 \frac{K}{min}$ bis 100K	122
3.80	Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO ab 100K $0.04 \frac{K}{min}$	122
3.81	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO bis 100K bei $0.04 \frac{K}{min}$	123
3.82	Pentanol in 3.7nm-pSiO $0.04 \frac{K}{min}$ bis 100K; Vergleich verschiedene Temperaturen während der Rekristallisation	124
3.83	Pentanol in 3.7nm-pSiO $0.04 \frac{K}{min}$ bis 100K; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Schmelzens	125
3.84	Kühlen Pentanol in 3.7nm-pSiO bis 146K $0.02 \frac{K}{min}$	126
3.85	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO bis 146K bei $0.02 \frac{K}{min}$	127
3.86	Arrhenius-Plot Pentanol in 3.7nm-pSiO bei $0.02 \frac{K}{min}$ bis 146K	127
3.87	Kühlen Pentanol in 3.7nm-pSiO bis 146K $0.01 \frac{K}{min}$	128
3.88	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO bis 146K bei $0.01 \frac{K}{min}$	128
3.89	Arrhenius-Plot Pentanol in 3.7nm-pSiO bei $0.01 \frac{K}{min}$ bis 146K	129
3.90	Vergleich Relaxationsstärken beim Kühlen Pentanol in 3.7nm-pSiO bei verschiedenen Kühlraten	130
3.91	Pentanol in 3.7nm-pSiO; Vergleich verschiedene Temperaturen und Kühlraten während des Kühlens	131
3.92	Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO $0.04 \frac{K}{min}$ (Messung 4)	132
3.93	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO bei (Messung 4)	132
3.94	Pentanol in 3.7nm-pSiO $0.01/0.04 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen	133
3.95	Kühlen Pentanol in 3.7nm-pSiO bis 145K $0.04 \frac{K}{min}$ mit anschließendem Halten der Temperatur	134
3.96	Arrhenius-Plot Pentanol in 3.7nm-pSiO bei $0.04 \frac{K}{min}$ bis 145K (Messung 5)	135
3.97	Pentanol in 3.7nm-pSiO bei konstant 145K	135
3.98	Zeitabhängige Relaxationsstärke von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei konstant 145K	136
3.99	Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO bis 145K $0.04 \frac{K}{min}$ nach Halten der Temperatur	136
3.100	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO bei $0.04 \frac{K}{min}$ (Messung 5)	137
3.101	Pentanol in 3.7nm-pSiO $0.04 \frac{K}{min}$ (Messung 5); Vergleich verschiedene Temperaturen	138
3.102	Vergleich Heizen Pentanol in 3.7nm-pSiO bei $0.04 \frac{K}{min}$ der verschiedenen Messungen	139
3.103	Verhältnis $\frac{\Delta \varepsilon_{Heiz}}{\Delta \varepsilon_{Kuehl}}$ Pentanol in 3.7nm-pSiO bei $0.04 \frac{K}{min}$ der verschiedenen Messungen	140

3.104	Pentanol in 3.7nm-pSiO; Vergleich verschiedene Temperaturen und Kühlraten während des Heizens	141
3.105	Detailansicht Vergleich Relaxationspeak bei 180K beim Heizen von Pentanol in 3.7nm-pSiO	142
3.106	Kühlen Pentanol in 7.1nm-pSiO bis 100K mit $0.035 \frac{K}{min}$	144
3.107	Arrhenius-Plot Pentanol in 7.1nm-pSiO bei $0.035 \frac{K}{min}$	144
3.108	Heizen Pentanol in 7.1nm-pSiO bis 100K mit $0.035 \frac{K}{min}$	145
3.109	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in 7.1nm-pSiO bei $0.035 \frac{K}{min}$	146
3.110	Pentanol in 7.1nm-pSiO $0.035 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Kristallisierens	147
3.111	Pentanol in 7.1nm-pSiO $0.035 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Schmelzens	148
3.112	Kühlen Pentanol in 7.1nm-pSiO bis 100K mit $0.06 \frac{K}{min}$	149
3.113	Arrhenius-Plot Pentanol in 7.1nm-pSiO bei $0.06 \frac{K}{min}$	150
3.114	Heizen Pentanol in 7.1nm-pSiO bis 100K mit $0.06 \frac{K}{min}$	151
3.115	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in 7.1nm-pSiO bei $0.06 \frac{K}{min}$	151
3.116	Pentanol in 7.1nm-pSiO $0.06 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Kristallisierens	152
3.117	Pentanol in 7.1nm-pSiO $0.06 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Schmelzens	153
3.118	Kühlen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bis 100K mit $0.06 \frac{K}{min}$	155
3.119	Arrhenius-Plot Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei $0.06 \frac{K}{min}$	155
3.120	Heizen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> mit $0.06 \frac{K}{min}$	156
3.121	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei $0.06 \frac{K}{min}$	157
3.122	Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> $0.06 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Kristallisierens	158
3.123	Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> $0.06 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Schmelzens	159
3.124	Kühlen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bis 100K mit $0.11 \frac{K}{min}$	161
3.125	Arrhenius-Plot Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei $0.11 \frac{K}{min}$	161
3.126	Heizen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> mit $0.11 \frac{K}{min}$	162
3.127	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei $0.11 \frac{K}{min}$	163
3.128	Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> $0.11 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Kristallisierens	164
3.129	Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> $0.11 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Schmelzens	165
3.130	Kühlen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> mit $0.21 \frac{K}{min}$	166
3.131	Arrhenius-Plot Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei $0.21 \frac{K}{min}$	167

Abbildungsverzeichnis

3.132	Heizen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> mit $0.21 \frac{K}{min}$ . . . . .	167
3.133	Vergleich Kühlen-Heizen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei $0.21 \frac{K}{min}$ . . . . .	168
3.134	Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> $0.21 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Kristallisierens . . . . .	170
3.135	Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> $0.21 \frac{K}{min}$ ; Vergleich verschiedene Temperaturen während des Schmelzens . . . . .	171
3.136	Vergleich Relaxationsstärken beim Kühlen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei verschie- denen Kühlraten . . . . .	172
3.137	Vergleich Relaxationsstärken beim Heizen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei verschie- denen Heizraten . . . . .	173
3.138	Vergleich Relaxationsfrequenzen beim Kühlen Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei ver- schiedenen Kühlraten . . . . .	174
3.139	Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> Vergleich verschiedener Kühlraten normiert . . . . .	175
3.140	Vergleich Relaxationsfrequenzen beim Kühlen Pentanol 3.7nm bzw. 7.1nm pSiO bei $0.04 \frac{K}{min}$ bzw. $0.035 \frac{K}{min}$ . . . . .	176
3.141	Desorptionsast der Isotherme der 3.7nm pSiO-Probe, amorpher Anteil . . . . .	177
3.142	Vergleich Relaxationsstärken Bulk-Alkohole . . . . .	179
3.143	Vergleich Relaxationsfrequenzen Bulk-Alkohole . . . . .	180
3.144	Relaxationsstärken und Intensitäten von porenkondensiertem Butanol . . . . .	181
3.145	Arrhenius-Plots von Butanol in pSiO . . . . .	182
3.146	Relaxationsstärken von porenkondensiertem Pentanol . . . . .	184
3.147	Arrhenius-Plots von porenkondensiertem Pentanol . . . . .	184
4.1	Dielektrische Spektren von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei 145K . . . . .	186
4.2	Zeitabhängige Relaxationsstärke und Kristallisationsgrad von Pentanol in 3.7nm- pSiO bei 145K . . . . .	187
4.3	Zeitabhängiger Kristallisationsgrad von Pentanol in 3.7nm-pSiO bei 125K, 140K 155K und 160K . . . . .	188
4.4	Fit-Parameter des Avrami-Fits von Pentanol in 3.7nm-pSiO . . . . .	189
4.5	Temperaturabhängige Halbwertszeit bzw. Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO . . . . .	190
4.6	Relaxationsstärke am Anfang bzw. Ende der Messungen sowie der maximale kristalline Anteil von Pentanol in 3.7nm-pSiO . . . . .	191
4.7	Temperaturabhängigkeit der Wärmekapazität sowie der Schmelzenthalpie von Pentanol . . . . .	193
4.8	Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit Ein-Peak-Fit . . . . .	194
4.9	Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit Ein-Peak-Fit unter 150K . . . . .	196
4.10	Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit Zwei-Peak-Fit . . . . .	197
4.11	Kristallisationsrate von Pentanol in 3.7nm-pSiO mit Nukleationsraten-Fit . . . . .	201

4.12	Vergleich gewachsener Kristalle . . . . .	202
4.13	Dielektrische Spektren von Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei 150K . . . . .	203
4.14	Zeitabhängige Relaxationsstärke und Kristallisationsgrad von Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei 150K . . . . .	203
4.15	Zeitabhängiger Kristallisationsgrad von Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> bei 140K, 150K 162.5K und 167.5K . . . . .	204
4.16	Fit-Parameter des Avrami-Fits von Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> . . . . .	205
4.17	Temperaturabhängige Halbwertszeit bzw. Kristallisationsrate von Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> . . . . .	206
4.18	Relaxationsstärke am Anfang bzw. Ende der Messungen sowie der maximale kristalline Anteil von Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> . . . . .	206
4.19	Kristallisationsrate von Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> mit Zwei-Peak-Fit . . . . .	208
4.20	Kristallisationsrate von Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> mit Nukleationsraten-Fit . . . . .	209
4.21	Vergleich der Kristallisationsrate mit der Relaxationsstärke während des Abkühlens von Pentanol in VYCOR <sup>®</sup> . . . . .	212
4.22	Kristallisationsgrad von Pentanol in pSiO und in VYCOR <sup>®</sup> . . . . .	213
4.23	Kristallisationsrate von Pentanol in pSiO und in VYCOR <sup>®</sup> . . . . .	215
4.24	Kristallisationsrate von Pentanol in pSiO und in VYCOR <sup>®</sup> mit Nukleationsraten-Fit . . . . .	216

# Danksagung

Zunächst möchte ich Herrn Prof. Dr. Rolf Pelster dafür danken, dass er mir die Erstellung dieser Arbeit in seiner Arbeitsgruppe ermöglicht hat, sowie für produktive Diskussionen und Ratschläge, die maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Auch allen anderen aktuellen und früheren Mitgliedern der Arbeitsgruppe, insbesondere Frau Christina Werle, Herrn Sebastian Kiepsch, Frau Béatrice Hallouet und Herrn Klaus Schappert, möchte ich für ein stets fröhliches, freundliches und hilfsbereites Arbeitsklima danken. Frau Cynthia Schaefer und Herrn Fabian Schön danke ich für die produktive Zusammenarbeit im Rahmen ihrer jeweiligen Abschlussarbeit.

Des Weiteren gilt mein Dank der Mechanik-Werkstatt unter Leitung von Herrn Michael Schmidt sowie der Elektronik-Werkstatt in Person von Herrn Stefan Loew. Bei allen kleineren und größeren Umbauten, aber auch bei kurzfristig auftretenden Schäden, konnte ich dort immer schnelle und kompetente Hilfe finden. Auch möchte ich mich bei Frau Karin Kretsch bedanken, ihr chemischer Sachverstand war gerade im Umgang mit Flusssäure des Öfteren sehr hilfreich.

Den Herren Tommy Hofmann und Dirk Wallacher vom Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie möchte ich für ihre tatkräftige und logistische Hilfe danken, ohne die die Neutronen-Streu-Experimente nicht machbar gewesen wären.

Sämtlichen Teilnehmern an den Experimenten zu elastischen Stößen sowie Materialeigenschaften verschiedener Kunststoffe möchte ich an dieser Stelle gesondert danken, diese waren immer eine willkommene Abwechslung zu den in dieser Arbeit behandelten Experimenten.

Zu guter Letzt danke ich meinen Freunden und Verwandten, die in meiner Freizeit für Abwechslung vom Uni-Alltag gesorgt haben. Ganz besonders möchte ich meinen Eltern, Moni und Ronald Rau, danken. Für alles. Bei meiner Mutter bedanke ich mich außerdem für das geduldige Korrekturlesen. Mein Vater durfte die Fertigstellung dieser Arbeit leider nicht mehr erleben.

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Verwendung der genannten 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 3. April 2017

Daniel Rau