

Mario Djak, BSc

**Untersuchung von Cellulose-Hemicellulose
Filmen auf Si/SiO₂ Substraten mittels
polarisationsmodulierter Fourier-
Transformations-Infrarotspektroskopie**

MASTERARBEIT

zur Erlangung des akademischen Grades
Diplom-Ingenieur

Masterstudium Technische Physik



Technische Universität Graz

Betreuer:

Ao.Univ.-Prof. Mag. Dr.rer.nat Robert Schennach
Institut für Festkörperphysik

Graz, Oktober 2011

Mario Djak, BSc

**Investigation of cellulose-hemicellulose films
on Si/SiO₂ substrates by means of
Polarization Modulation Fourier Transform
Infrared Spectroscopy**

MASTER THESIS

For obtaining the academic degree
Diplom-Ingenieur

Master Programme of Technical Physics



Graz University of Technology

Adviser:

Ao.Univ.-Prof. Mag. Dr.rer.nat Robert Schennach
Institute of Solid State Physics

Graz, October 2011

Deutsche Fassung:
Beschluss der Curricula-Kommission für Bachelor-, Master- und Diplomstudien vom 10.11.2008
Genehmigung des Senates am 1.12.2008

EIDESSTÄTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen/Hilfsmittel nicht benutzt, und die den benutzten Quellen wörtlich und inhaltlich entnommene Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Graz, am

.....
(Unterschrift)

Englische Fassung:

STATUTORY DECLARATION

I declare that I have authored this thesis independently, that I have not used other than the declared sources / resources, and that I have explicitly marked all material which has been quoted either literally or by content from the used sources.

.....
date

.....
(signature)

Kurzzusammenfassung

Diese Masterarbeit wurde im Rahmen des Christian Doppler Labors für oberflächenchemische und -physikalische Grundlagen der Papierfestigkeit an der TU Graz durchgeführt. Die Ziele der Arbeit waren einerseits die Erprobung verschiedener spektroskopischer Infrarotmesstechniken an dünnen Cellulose und Hemicellulosefilmen, und andererseits die physikalische und chemische Charakterisierung dieser Schichten. Zusätzlich wurde die Interaktion zwischen Cellulose und Hemicellulose mittels Schwinquarz Mikrowaagen (QCM-D) und z-strength Zugversuchen untersucht.

Mit Hilfe der polarisationsmodulierten Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (PM-FTIR-Spektroskopie) konnten die charakteristischen Absorptionsbanden von Cellulose und Hemicellulose im Wellenzahlbereich von 500 - 1500 erfasst werden. Die Kenntnis dieser Spektren war für den Vergleich mit Literaturdaten erforderlich, da es sich in dieser Arbeit um Cellulose Modellfilme handelte, die aus Trimethylsilyl Cellulose durch Spincoating hergestellt wurden. Die Ergebnisse der Absorptionsspektren der Cellulose Modellfilme stimmen mit den Referenzspektren aus der Literatur gut überein.

Durch die Aufnahme von s- und p-polarisierten IR-Spektren konnte man gewisse Aussagen über die Struktur der analysierten Filme treffen. Dabei stellte sich heraus, dass p-polarisierte IR-Strahlung stärker von den Cellulose- und Hemicelluloseschichten absorbiert wurde, als die s-polarisierte Strahlung. Genaue Nachforschungen ergaben, dass diese polarisationsabhängigen Abweichungen der Absorption nicht auf die Struktur der untersuchten Schichten zurückzuführen sind. Die Absorption wird primär durch die Intensität der einzelnen Komponenten des mittleren Quadrats des elektrischen Feldes ($\langle E_x^2 \rangle$, $\langle E_y^2 \rangle$, $\langle E_z^2 \rangle$) in den Cellulose- bzw. Hemicelluloseschichten beeinflusst.

Die Wechselwirkung zwischen Cellulose und Hemicellulose wurde durch das mehrmalige Spincoating von Hemicellulose auf bestehende Celluloseschichten untersucht. Die PM-FTIR-Spektren dieser Proben zeigten, dass die adsorbierte Hemicellulosemenge einerseits durch die Oberflächenrauhigkeit der Celluloseschichten und andererseits durch die Spincoatingparameter bestimmt wird. Durch die Hemicellulose veränderte sich bei den meisten Proben die Anzahl der inter- und intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen der Cellulose-Hemicellulose-Schicht. Desweiteren konnten die Seitenketten (verschiedene Säuregruppen) der Hemicellulose in den Spektren nachgewiesen werden. Laut dieser Daten nahmen die Seitenketten eine Vorzugsrichtung relativ zur Oberfläche an.

Aus den QCM-D und z-Strength Messungen konnten keine eindeutigen Daten hinsichtlich Cellulose-Hemicellulose-Interaktion gewonnen werden. Die Adsorption

von Hemicellulose auf Celluloseoberflächen war ohne zusätzlichen Elektrolyt nicht möglich. Zugversuche zwischen zwei Proben, deren Cellulose- bzw. Hemicelluloseoberflächen gebunden waren, konnten erfolgreich durchgeführt werden. Eine Aussage darüber welche Schichtkombination (Cellulose-Cellulose, Cellulose-Hemicellulose oder Hemicellulose-Hemicellulose) die stärkste Bindung einging, war aufgrund von starker Streuung der Daten nicht möglich.

Abstract

This Master Thesis was carried out within the the framework of the Christian Doppler Laboratory for Surface Chemical and Physical Fundamentals of Paper Strength at Graz University of Technology. The main objectives included the testing of various infrared spectroscopic techniques on thin cellulose and hemicellulose model films and the physical and chemical characterization of these layers. In addition, the interaction between cellulose and hemicellulose was studied by means of Quartz Crystal Microbalance with Dissipation (QCM-D). Z-tensile tests of bonded layers were carried out, too.

Polarization Modulation Fourier Transform Infrared Spectroscopy (PM-FTIR) was used to determine the characteristic absorption bands of cellulose in the range of 500 - 1500 cm^{-1} . These spectra were necessary for comparison with literature data, since the cellulose model films used in this work, were prepared from trimethylsilyl cellulose by spin coating. The results of the absorption spectra of cellulose model films were almost identical to the reference spectra from the literature.

By measuring the s- and p-polarized infrared spectra one could make certain statements about the structure of the analyzed films. It was found that p-polarized radiation was more strongly absorbed by the cellulose and hemicellulose layers, than the s-polarized radiation. Detailed investigations showed that this polarization-dependent variations of absorption do not occur due to the structure of the investigated layers. The absorption is primarily influenced by the intensity of the components of the mean square electric field ($\langle E_x^2 \rangle$, $\langle E_y^2 \rangle$, $\langle E_z^2 \rangle$) inside the layers.

The interaction between cellulose and hemicellulose has been studied by multiple spin coating of hemicellulose to existing cellulose layers. The PM-FTIR spectra of these samples showed that the adsorbed amount of hemicellulose was determined by the surface roughness of the cellulose films and the the spin coating parameters. In most samples hemicellulose changed the number of inter- and intramolecular hydrogen bonds of the cellulose-hemicellulose layer. Furthermore, the side chains of hemicellulose (various acid groups) could be detected in the spectra. According to these data the side chains have a preferred direction relative to the surface.

From the QCM-D and z-strength measurements, no clear data on cellulose-hemicellulose interaction has been obtained. The adsorption of hemicellulose on cellulose surfaces was not possible without additional electrolyte. Tensile tests of two samples with bonded cellulose and hemicellulose layers could be carried out successfully. A general statement about the strongest binding layer combination (cellulose-cellulose, cellulose-hemicellulose or hemicellulose-hemicellulose) was not possible due to large scattering of the data.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Motivation	1
1.2	Papier - Geschichtliche Entwicklung, Daten und Fakten	2
1.3	Holzzelle	3
1.4	Cellulose	4
1.5	Hemicellulose - Xylan	5
2	Experimentelle Analysemethoden	8
2.1	Messaufbau und Messmethode	8
2.1.1	Bruker ifs v/s FTIR-Spektrometer	8
2.1.2	MCT Detektor	10
2.1.3	Messeinheiten	11
2.1.3.1	Reflexionseinheit	11
2.1.3.2	Transmissionseinheit	12
2.1.3.3	ATR-Einheit	13
2.1.4	Polarisationsmodulierte Messung	14
2.1.4.1	Polarisatoreinstellungen für die TR- und ATR-Einheit	16
2.1.4.2	Polarisatoreinstellungen für die RE-Einheit	17
2.1.4.3	Funktion des OPUS Steuerungsmakros	19
2.2	Herstellung ultradünner Cellulosefilme	24
2.3	Quartz crystal microbalance dissipation (QCM-D)	25
3	Messergebnisse	32
3.1	Analyse ultradünner Cellulosefilme mittels PM-FTIR-Spektroskopie .	32
3.1.1	IR-Absorption durch das Si/SiO ₂ Substrat	33
3.1.2	Auswertung der IR-Spektren von Cellulose	41
3.2	Nachweis von Xylan auf Cellulosefilmen mittels PM-FTIR-Spektroskopie	61
3.3	QCM-D Adsorptionsmessungen von Xylan auf Celluloseoberflächen .	73
3.3.1	Auswertung der PM-FTIR Ergebnisse	73
3.3.2	Auswertung der QCM-D Ergebnisse	76
3.3.2.1	NaCl in Xylan-NaOH Lösung	78
3.3.2.2	CaCl ₂ in Xylan-NaOH Lösung	80
3.4	Kraftmessungen zwischen Cellulose- und Xylanschichten	82
4	Zusammenfassung und Ausblick	85

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Motivation

Papier ist eine der ältesten Erfindungen der Menschheit und ständig präsent in unserem Alltag. Im Laufe der Jahrtausende unterlief die Entwicklung und Produktion von Papier immer wieder neue Verbesserungen in Bezug auf Qualität und Wirtschaftlichkeit. Die physikalischen und chemischen Grundlagen auf molekularer Ebene sind jedoch kaum erforscht worden. Alle Weiterentwicklungen und Verbesserungen beruhen weitestgehend auf dem „Trial and Error“-Prinzip.

Papier besteht im Wesentlichen aus einem Netzwerk von Cellulosefasern (eine detaillierte Beschreibung ist in den nachfolgenden Kapiteln zu finden). Der Bindungsmechanismus zwischen den Fasern und die damit verbundene Papierfestigkeit wurde bis heute nicht völlig entschlüsselt. Aus diesem Grund wurde das Christian Doppler Labor für oberflächen-chemische und physikalische Grundlagen der Papierfestigkeit an der TU Graz gegründet. Das Ziel dieser Forschungsgemeinschaft von Universitätsinstituten und Industriepartnern ist die Erforschung der grundlegenden Bindungseigenschaften von Cellulosefasern und eine praktische Umsetzung in den Herstellungsprozess verschiedener Papiersorten.

Eine Ursache für die Komplexität dieses Problems liegt in der Tatsache, dass Cellulosefasern biologisches Material sind und somit keine Faser der anderen gleicht. Mit anderen Worten, man ist bemüht, die erforschten Eigenschaften auf alle Fasern mit gewissen Einschränkungen übertragen zu können. Eine Möglichkeit bietet die Untersuchung ultradünner amorpher Modellschichtsysteme aus Cellulose. Dies ist auch der Hauptbestandteil dieser Masterarbeit. Desweiteren will man auch die Bindung zwischen Hemicellulose und Cellulose genauer unter die Lupe nehmen, da inzwischen klar ist, dass Hemicellulose die Funktion des Bindeglieds zwischen Cellulosefibrillen einnimmt.

1.2 Papier - Geschichtliche Entwicklung, Daten und Fakten

Die Geschichte des Papiers bzw. der Papierherstellung geht bis in das Jahr 105 n. Chr. zurück. Cai Lun, ein chinesischer Minister gilt offiziell als der Erfinder des Papiers, obwohl viele Hinweise auf eine frühere Entstehung hindeuten [1]. Die Verbreitung über Arabien bis nach Europa vollzog sich bis zum 11. Jahrhundert. 1799 entwickelte Louis-Nicholas Robert die erste Papiermaschine. Die Materialien, aus denen Papier hergestellt wurde, blieben über die Jahrhunderte immer dieselben. Man extrahierte die Fasern aus Leinen- und Baumwollresten. Der im 19. Jahrhundert stark angestiegene Bedarf an Papier konnte aus den Resten der Textilindustrie nicht mehr gedeckt werden. Aus diesem Grund war man bemüht einen Ersatzrohstoff für die Papierherstellung zu finden.

Friedrich Gottlob Keller, ein deutscher Erfinder schuf 1840 die Grundlage für die mechanische Gewinnung von Zellstoff (genannt Holzschliff) aus Holz [2]. Aus Holzschliff hergestelltes Papier enthält alle Komponenten von Holz und ist daher qualitativ minderwertig (z.B. Vergilbung aufgrund von Lignin, etc.). Aufgrund dieser Mängel konzentrierte man sich auf die Entwicklung der chemischen Faser- bzw. Papierherstellung, indem man verschiedene Holzbestandteile, wie z.B. Lignin, während des Prozesses entfernte. Im Verlauf des 19. Jahrhunderts entstanden mehrere Faserherstellungsverfahren, die sich im chemischen Prozessablauf unterschieden. Eines davon war das Sulfatverfahren oder auch Kraft-Aufschluss genannt. Der Kraftzellstoff war jedoch farblich dunkel und schwer zu bleichen. Dies hämmte jahrelang die Entwicklung des Prozesses, da die Nachfrage für diese Art von Papier zu gering war. Neue Bleichtechniken und die Entwicklung von Verbrennungsöfen machten den Kraftzellstoff wirtschaftlich attraktiver. Durch die Einführung eines kontinuierlichen multiphasen Bleichprozesses und aufgrund der Tatsache, dass im Prinzip alle Sorten von Holz verwendet werden können, hat das Sulfatverfahren die dominierende Position in der Zellstoffherstellung eingenommen [3].

Heute ist die Papier- und Zellstoffindustrie ein wichtiger Sektor der Weltwirtschaft. Etwa 90% des weltweit produzierten Zellstoffs wird aus Holz gewonnen. Am Anfang wurden Kiefer- und Fichtenholz (Weichholz) aus den kühlen nördlichen Klimazonen Europas und Nordamerikas für die Papierherstellung verwendet. Die Trendwende zu Hartholz (Birke, Buche, Espe, Ahorn) fand in den letzten Jahrzehnten statt, da diese Holzsorten billiger und in hohem Maß verfügbar sind. Außerdem weisen sie Vorteile im chemischen Herstellungsprozess auf. In den frühen 1960er Jahren wurde Zellstoff von Eukalyptusbäumen in den Markt eingeführt. Der Vorteil liegt hier im sehr kurzen Wachstumszyklus (7 Jahre) von Eukalyptus. Der Ertrag von Eukalyptusplantagen liegt im Schnitt bei $45 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ Jahr}^{-1}$. Im Vergleich dazu weisen z.B. die nordamerikanischen Wälder einen Durchschnittswert von 2 bis $4 \text{ m}^3 \text{ ha}^{-1} \text{ Jahr}^{-1}$ auf. Der größte Hartholzvorrat ist zweifellos in Südamerika zu finden, wobei andererseits Russland, Kanada und der Süden der USA, über die weltweit höchsten Vorkommen an Weichholz verfügen. In Anbetracht dessen geht man heute davon aus, dass Südamerika und Russland die führenden Zellstoffproduzenten der Zukunft sein werden [3].

1.3 Holzzelle

Cellulose, Hemicellulose und Lignin sind die Hauptbestandteile der Zellwände einer Holzzelle. Die Cellulose bildet das Gerüst aus Glucoseeinheiten (Abb. 1.1 rechts), welches die Zellwand in einer mikrofibrillaren Form aufbaut. In den Zwischenräumen ist die Hemicellulose als Matrixsubstanz eingebettet und das Lignin füllt die mikropillaren Regionen der Zellwand (Abb. 1.1 rechts). Hemicellulose und Lignin weisen eine amorphe Struktur auf, Cellulose jedoch eine teilweise kristalline (Mizellen). Die Mizellen bauen mit weiteren amorphen Celluloseketten die Mikrofibrillen auf, deren Durchmesser zwischen 10 und 30 nm beträgt. Die Überstruktur der Mikrofibrillen sind die Makrofibrillen, wie in Abb. 1.1 mittig dargestellt. Prinzipiell handelt es sich um eine größere Ansammlung von Mikrofibrillen mit der selben oder ähnlichen Ordnung entlang der Längsachse. Die nächstgrößeren Gebilde in Abb. 1.1 links repräsentieren die Wände bzw. Schichten der Holzzelle, erkennbar an der Beschriftung ML, P, S1, S2 und S3. Aus den Holzzellen entstehen nach dem chemischen Bearbeitungsprozess die Fasern, bzw. im Allgemeinen gesprochen, der Zellstoff, der für die Papierherstellung verwendet wird. Die Mittellamelle ML verbindet die Holzzellen miteinander, woraus dann die mikroskopische Struktur (μm -Bereich) von Holz entsteht. Eine ausführliche Beschreibung des Holzaufbaus ist in [3] zu finden.

Die Bindung von Hemicellulose und Lignin über die Hydroxylgruppen verhindert die Extraktion von Lignin mit neutralen organischen Lösungsmitteln. Das gesamte Netzwerk von Cellulose, Hemicellulose und Lignin wird zudem noch durch Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen zusammengehalten [3].

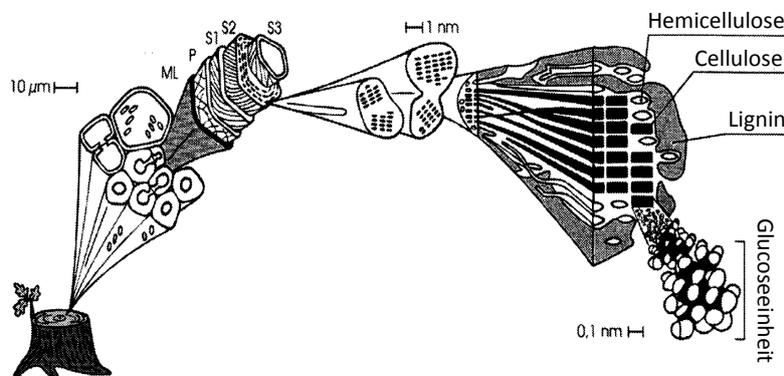


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung einer Holzzelle mit Zellwandschichten (links) und Mikrofibrillenunterstruktur (rechts) [3].

Die Holzzelle setzt sich, wie schon vorher erwähnt, aus mehreren Zellwänden zusammen, die konzentrisch angeordnet sind (Abb. 1.2). Diese Struktur wird aufgrund der unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und Orientierung der Zellwandkomponenten gebildet. Die Schicht zwischen den Zellen ist die Mittellamelle ML (Abb. 1.2), die als Bindeglied der Zellen fungiert. Daran grenzt die Primärwand P. Sie ist etwa $0,1 \mu\text{m}$ dick und beinhaltet zufällig angeordnete Mikrofibrillen an der Außenseite, und quer zur Zellachse orientierte Mikrofibrillen an der Innenseite. Die Sekundärwand wird in drei Schichten unterteilt (Abb. 1.2). Die erste Schicht S1 ist

etwa $0,12-0,35 \mu\text{m}$ dick und die Orientierung der Mikrofibrillen relativ zur Zellachse weist einen Winkel zwischen 50° und 70° auf. Dagegen nimmt die zweite Schicht S2 den größten Anteil der Zelle ein ($2-4 \mu\text{m}$) und dominiert somit die physikalischen und mechanischen Eigenschaften der Zelle. Hier sind die Mikrofibrillen parallel zueinander und beinahe parallel zur Zellachse ausgerichtet. S3 ist die dünnste Schicht ($0,1-0,14 \mu\text{m}$) und oft kaum wahrnehmbar. Die Anordnung der Mikrofibrillen ähnelt der von Schicht S1. Die Zelle wird durch das Lumen W komplettiert [3].

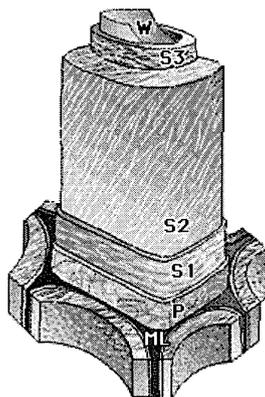


Abbildung 1.2: Wandstrukturmodell einer Holzzelle [3].

1.4 Cellulose

Die Cellulose ist das meist vorkommende Polymer in der Natur. Sie ist nicht nur Bestandteil von Holzpflanzen, sondern auch Wasserpflanzen, Gräsern und anderen Gewächsorten. Die Monomereinheit der Cellulose ist die Anhydroglucose (Abb. 1.3). Zwei Anhydroglucoseeinheiten bilden die Cellobiose, die Wiederholungseinheit eines Cellulosemoleküls, das eine gerade, stäbchenartige Struktur besitzt [3]. In der Literatur wird Cellobiose als Wiederholungseinheit deklariert, da die Orientierung der Anhydroglucoseeinheiten symmetrisch oder antisymmetrisch sein kann (σ -Bindung). Man vergleiche dazu die Abb. 1.3 und 1.4. Auch das reduzierende Ende des Cellulosestrangs ist in diesen Abbildungen unterschiedlich dargestellt, was aber für diese Masterarbeit nicht relevant ist.

Industriell hergestellte Cellulose weist Abweichungen von der idealen Molekülstruktur auf, da die Cellulose immer in eine Matrix mit Hemicellulose und Lignin eingebettet ist. Obwohl die molekulare Grundstruktur einfach ist, entsteht bei der Organisation der Überstruktur von Cellulose ein sehr komplexes Netzwerk, da Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb eines Strangs (intramolekular) und zwischen verschiedenen Strängen (intermolekular) gebildet werden (Abb. 1.5). Intramolekulare Bindungen beeinflussen die Steifigkeit und Konformation der Kette. Die Entstehung kristalliner Domänen ist auf die intermolekularen Bindungen zurückzuführen. Diese sind auch für die meisten mechanischen Eigenschaften der Fibrillen bzw. Fasern verantwortlich [3].

Kristalline Cellulose ist in der Natur als Cellulose I bekannt, die wiederum in

zwei Strukturen I_α und I_β unterteilt wird. I_α ist in Bakterien und Algen vorhanden, während I_β Hauptbestandteil von Baumwolle und Holz ist. I_α und I_β können durch hydrothermische Behandlung bzw. andere chemische Prozesse ineinander umgewandelt werden. Cellulose II ist die stabilere Form von Cellulose und wird aus Cellulose I durch Umwandlung gewonnen. Dies geschieht einerseits durch Regeneration und andererseits durch Merzerisierung. Die Regeneration umfasst entweder die Bildung einer Celluloselösung mit geeignetem Lösungsmittel, oder die Herstellung eines metastabilen Derivats. Bei der Merzerisierung wird Cellulose I mit Natronlauge behandelt. Als Zwischenprodukt entsteht Natrium-Cellulose I, die durch Neutralisation in Cellulose II übergeht [3].

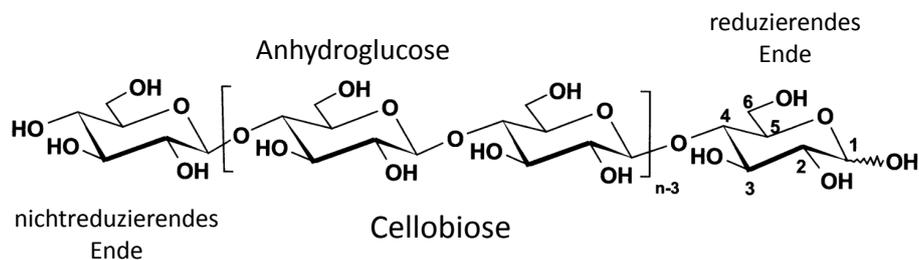


Abbildung 1.3: Struktur eines Cellulosemoleküls nach [3].

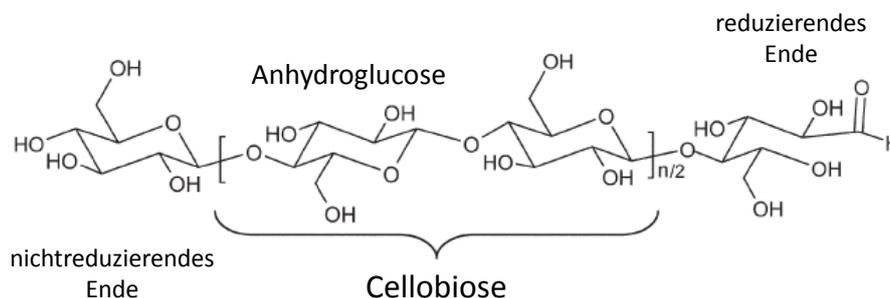


Abbildung 1.4: Struktur eines Cellulosemoleküls nach [4].

1.5 Hemicellulose - Xylan

Die Hemicellulose kann am einfachsten als ein Gemisch verschiedener Polysaccharide (Vielfachzucker) betrachtet werden. Dazu gehören auch Xylane, die Xylose als Monomereinheit aufweisen (Abb. 1.6 und 1.7). Im Gegensatz zu Cellulose haben Xylane eine verzweigte Struktur und besitzen zudem niedrigere Molekularmassen. Der Polymerisationsgrad liegt zwischen 50 und 200. Einen weiteren Unterschied zur Cellulose stellen die vielfältigen Seitenketten von Xylan dar. Diese Seitenketten verhindern den Aufbau eines kristallinen Gitters, sodass Xylan in Natur ausschließlich in amorpher Form vorkommt. Die Präsenz der Seitenketten hat logischerweise noch andere Einflüsse auf die Eigenschaften der Xylane. So ist z.B. die Löslichkeit

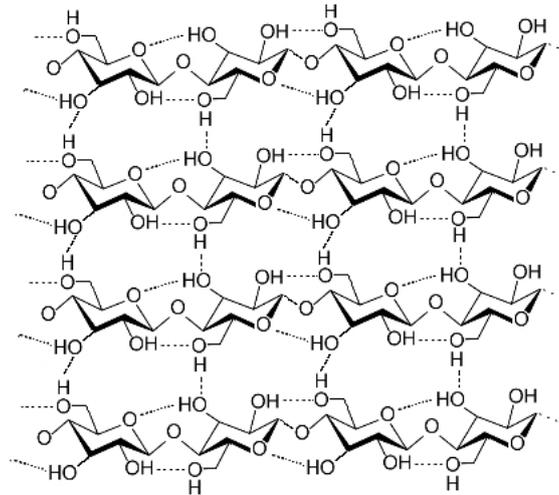


Abbildung 1.5: Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in einem Cellulosenetzwerk (strichliert eingezeichnet).

merkbar von der Anzahl der Seitenketten abhängig, da diese viel Platz zwischen den Xylansträngen einnehmen und sich somit weniger Wasserstoffbrückenbindungen bilden können (vergleiche mit Abb. 1.5). Die Anordnung der Seitengruppen hat kein periodisches Muster. Das Häufigkeitsverhältnis von Xylose zu einer Seitengruppenart ist jedoch mit gewisser Unsicherheit bekannt. Beim Xylan der Nadelhölzer (Weichholz) liegt z.B. das Verhältnis von Xylose zu 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure (Abb. 1.6 und 1.7) bei ca. 6:1 und bei den Laubhölzern (Hartholz) bei 10:1 [5].

Die Seitenketten von Xylan werden für die spätere Datenauswertung eine wichtige Rolle spielen, deswegen folgt nun eine kurze Beschreibung dieser. Je nach Xylanursprung (z.B. Hartholz oder Weichholz) können unterschiedliche Seitenketten auftreten. Zwei Beispiele sind in den Abbildungen 1.6 und 1.7 zu sehen. Meistens handelt es sich um Monomere, wobei aber auch Dimere und Oligomere auftreten können. Bekannte Vertreter sind L-Arabinofuranose (Abb. 1.7 unten), 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure (Abb. 1.7 oben bzw. Abb. 1.6 oben mitte), D-Glucuronsäure (gleich wie 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure nur ohne CH_3 am O4) oder O-Acetylgruppen (Abb. 1.6 oben links bzw. unten). Bei Hartholz liegt der Hemicellulose- bzw. Xylanteil zwischen 10 und 35% und bei Weichholz zwischen 10 und 15% [3, 5].

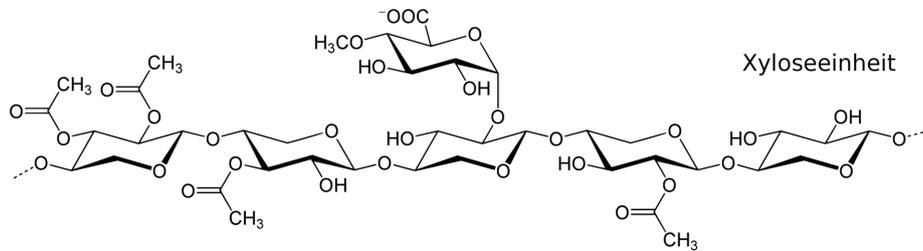


Abbildung 1.6: Xylanstruktur von Hartholz mit Xylose als Monomereinheit der Hauptkette. Die 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure (oben Mitte) und O-Acetylgruppe (oben links bzw. unten) sind die Seitenketten dieser Xylanart [5].

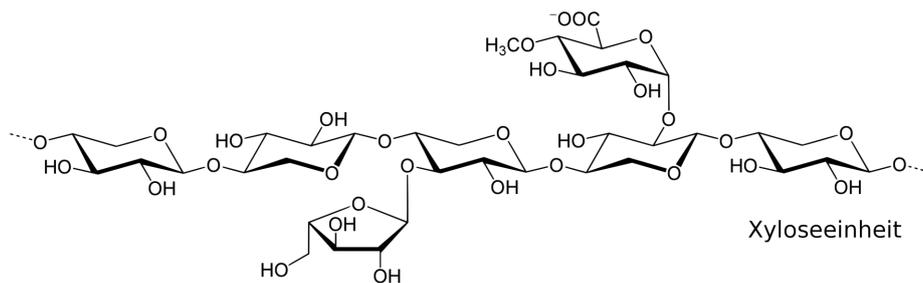


Abbildung 1.7: Xylanstruktur von Weichholz mit Xylose als Monomereinheit der Hauptkette. Diese Xylanart hat L-Arabinofuranose (unten) und 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure (oben) als Seitenkette [5].

Kapitel 2

Experimentelle Analysemethoden

Das Hauptthema dieser Masterarbeit war die Untersuchung ultradünner Cellulose- und Xylanschichten mittels polarisationsmodulierter Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (PM-FTIR-Spektroskopie), d.h. es wurde die Absorption in s- und p-Polarisation gemessen. Diese Messmethode wird in Kap. 2.1 näher erläutert. Die Celluloseschichten wurden durch Spincoating auf ca. 2×2 cm große Si-Wafer aufgetragen. Dieses Verfahren ist im Prinzip sehr einfach, das Problem ist jedoch, dass sich nicht alle möglichen Substanzen ohne weiters verwenden lassen. Die Cellulose muss vor und nach dem Spincoatingprozess chemisch verändert werden. Die Herstellung wird in Kap. 2.2 beschrieben.

Desweiteren sind Adsorptionsmessungen von Xylan auf Celluloseoberflächen mittels QCM-D (Quartz Crystal Microbalance Dissipation, Kap. 2.3) durchgeführt worden. Hier können sehr geringe Xylanmengen, die sich aus einer Xylanlösung an die Celluloseschicht heften, nachgewiesen werden. Zusätzlich hat man auch die Möglichkeit, eine Veränderung des Cellulosefilms zu detektieren, sprich man kann aus den Daten auf die Viskosität zurückschließen.

2.1 Messaufbau und Messmethode

2.1.1 Bruker ifs v/s FTIR-Spektrometer

Für die Infrarotmessungen wurde das Bruker ifs v/s FTIR-Spektrometer (Abb. 2.1) verwendet. Mit diesem kann man Untersuchungen in Transmission, Reflexion und abgeschwächter Totalreflexion durchführen. Das Spektrometer besteht aus vier getrennten Kammern. In der Strahlenquellenkammer Q (Abb. 2.1) befindet sich die Infrarot- (SiC-Globar) und VIS-Quelle, inklusive der notwendigen optischen Instrumente (Spiegel, Blenden). Diese grenzt an die Probenkammer P und die Kammer MI mit dem Michelson-Interferometer. Der Strahlengang durch das Spektrometer ist schematisch in Abb. 2.1 eingezeichnet. Desweiteren sind die Positionen der Interferometerspiegel durch grüne Balken gekennzeichnet, mit HS dem halbdurchlässigen, FS dem fixen und BS dem beweglichen Spiegel. BS wird während des Messbetriebs pneumatisch gesteuert und gleitet in der Vorrichtung auf Stickstoffgas. In der Detektor-kammer D sind zwei Detektoren, ein DTGS (deuteriertes Triglycinsulfat) und ein

MCT (Mercury Cadmium Telluride) Detektor und die zugehörigen Ablenkspiegel montiert. Im Zuge der Messungen wurde nur der MCT Detektor verwendet (mehr dazu in Abschnitt 2.1.2), deshalb wird hier auf eine nähere Beschreibung des Aufbaus und der Funktionsweise des DTGS Detektors verzichtet. Unter der Abdeckung E in Abb. 2.1 ist die gesamte Steuerelektronik des Spektrometers eingebaut. Mehr Informationen zum Aufbau findet man auch in der Diplomarbeit von E. Gilli [6].

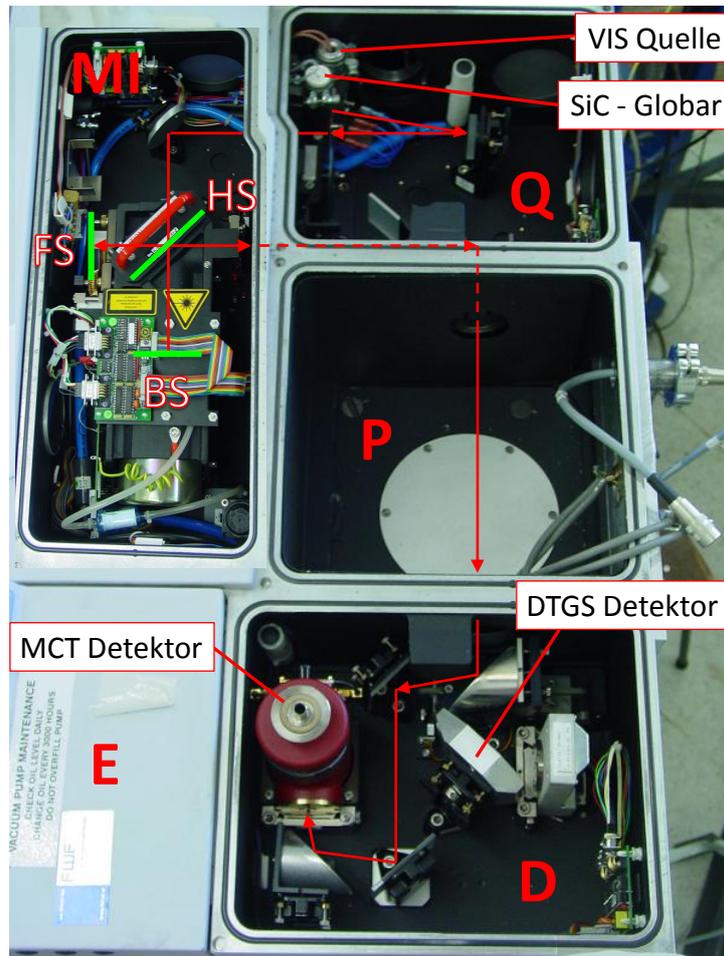


Abbildung 2.1: Das Bruker ifs v/s FTIR-Spektrometer. Q... Strahlenquellenkammer, P... Probenkammer, D... Detektorkammer, MI... Michelson-Interferometer-Kammer, HS... halbdurchlässiger Spiegel (Strahlenteiler), FS... fixer Spiegel, BS... beweglicher Spiegel.

Eine wichtige Eigenschaft des Bruker Spektrometers liegt darin, rasch von einer Messmethode zur anderen wechseln zu können. Zu diesem Zweck müssen nur die Messeinheiten in der Probenkammer vertauscht werden. Sie sind nicht fixiert und werden nur in die Probenkammer hineingestellt. Für alle drei Messmethoden besitzt das Spektrometer eigene Einheiten, die in Abschnitt 2.1.3 gezeigt und beschrieben werden. Ein weiterer Vorteil dieses Spektrometers liegt in der Tatsache, dass alle Kammern während der Messung evakuiert und nicht nur mit Stickstoffgas geflutet werden, was jedoch bei den meisten FTIR-Spektrometern üblich ist. Mit

der angeschlossenen Drehschieberpumpe erreicht man einen Kammerdruck unter 4 mbar.

2.1.2 MCT Detektor

Die Komponenten des Detektormaterials sind Quecksilber, Cadmium und Tellur. Mit dieser Halbleiterlegierung können Detektoren für den nahen und mittleren IR-Bereich hergestellt werden. Der MCT Detektor des Bruker Spektrometers (Abb. 2.2) ist für den Spektralbereich 2.5 - 20 μm geeignet. Seine Vorteile liegen in der hohen Sensivität, Schnelligkeit und gutem Signal-Rausch Verhältnis. Dazu muss der Detektor auf niedrige Temperaturen abgekühlt werden, was sich für die Anwendung bei Raumtemperatur nachteilig auswirkt. Das Spektrometer wird zwar bei Messungen evakuiert, für den Probenwechsel muss jedoch die Probenkammer geöffnet werden. Am kalten Detektorfenster kondensiert der Wasserdampf der Luft und beeinflusst somit den OH Absorptionsbereich der gemessenen Spektren. Um sich ein Bild aller Einflussfaktoren machen zu können, sollte man deshalb öfters den Hintergrund vermessen.

Die thermische Isolierung des Detektors nach außen ist durch die Montage in einem evakuierten Dewar gewährleistet (Abb. 2.2). In diesen wird auch der zur Kühlung notwendige Stickstoff gefüllt, wobei hier eine räumliche Trennung vom Detektor vorhanden ist. Für eine konstante Kühlung sollte alle 30 Minuten Stickstoff nachgefüllt werden. Der Dewar muss in regelmäßigen Zeitabständen evakuiert werden, da die darin enthaltenen IR-aktiven Gase das Messergebnis verfälschen und der Detektor sich schneller erwärmt als üblich. Die Vorgangsweise ist in Ref. [6] zu finden.



Abbildung 2.2: MCT Detektor des Bruker Spektrometers.

2.1.3 Messeinheiten

Die Messeinheiten für Transmission, Reflexion und abgeschwächte Totalreflexion sind für das Bruker Spektrometer angepasst und können in wenigen Sekunden ausgetauscht werden. Bei allen Einheiten sind 3-Punkt Auflagen mit höhenverstellbaren Schrauben eingebaut, damit die einjustierte Position in der Probenkammer immer gleich bleibt. Die Justierung sollte immer den größtmöglichen Strahlungsdurchgang durch die Einheit gewährleisten. Die maximale Intensität ist von der Messart bzw. Messeinheit abhängig. Eine Verschmutzung der optischen Elemente sollte auch möglichst vermieden werden, da danach logischerweise Artefakte in den Spektren auftauchen, die die Auswertung erschweren.

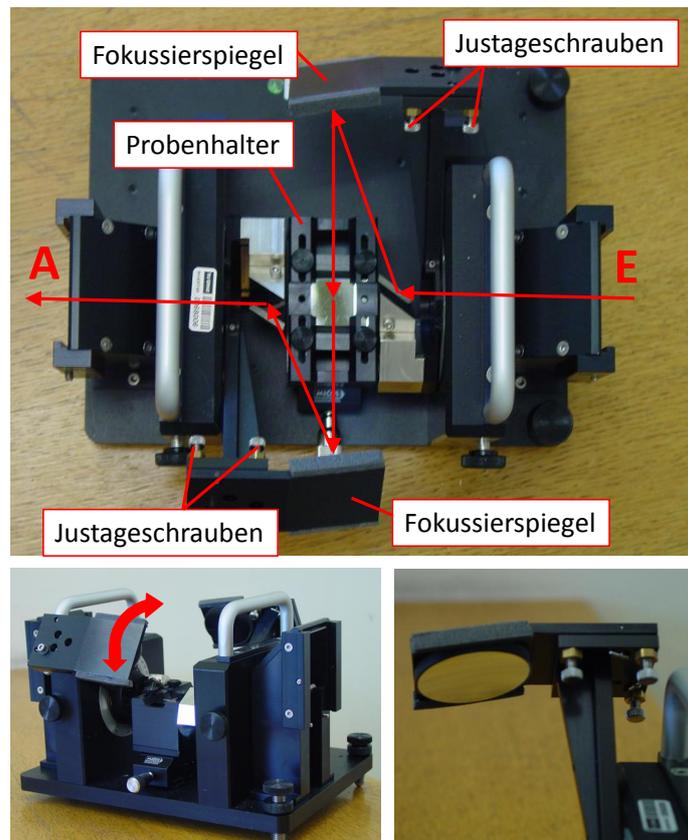


Abbildung 2.3: Reflexionseinheit des Spektrometers. Unten links ist die Einheit aus einer anderen Perspektive dargestellt und die Drehrichtung der Fokussierspiegel (Einstellung des Einfallswinkels) eingezeichnet. Ein Fokussierspiegel ist unten rechts nochmals vergrößert abgebildet.

2.1.3.1 Reflexionseinheit

Die Reflexionseinheit (RE-Einheit) ist für Reflexionsabsorptionsmessungen von Oberflächen und dünnen Schichten geeignet. Sie ist symmetrisch konstruiert und besitzt zwei Schwenkarme mit sphärischen Spiegeln, mit denen man den Einfallswinkel zwischen 0 und 90° einstellen kann. In der Abb. 2.3 ist der Strahlengang durch die

Einheit schematisch dargestellt. Der keilförmige Spiegel (nach dem ersten Pfeil links in Abb. 2.3) wird mit dem Schwenkarm mitgedreht und verändert die Orientierung der Polarisationssebene der einfallenden Strahlung, wenn mit einem Polarisator gemessen wird, was in dieser Arbeit der Fall ist. Darauf wird in Abschnitt 2.1.4 näher eingegangen. Der Probenhalter der RE-Einheit kann herausgenommen werden und die Befestigungsvorrichtung (Abb. 2.4) für die Probe ist so einjustiert, dass der Fokus in etwa auf der Probenoberfläche liegt. Für die hier vermessenen Si-Wafer Proben wurde zusätzlich ein höhenverstellbarer Aluminiumprobenhalter verwendet, der gemeinsam mit der Probe in den Probenhalter der RE-Einheit eingespannt wird (Abb. 2.4).

Aufgrund der insgesamt acht eingebauten Ablenkspiegel, die den Strahlengang durch die RE-Einheit ermöglichen, sollten vor jeder Messung (wenn über längere Zeit nicht gemessen wurde) bzw. bei jeder Änderung des Einfallswinkels, die Fokussierspiegel auf maximale Intensität einjustiert werden. Dies ist eine sehr wichtige Maßnahme wenn man über längere Zeit viele Proben vermisst, deren Spektren miteinander verglichen werden. In solchen Fällen sollte die maximale Durchgangsintensität immer ähnliche Werte aufweisen und der „Zustand“ der Optik (Verschmutzungen, Positionsänderungen der Spiegel, etc.) der RE-Einheit während der gesamten Messperiode konstant bleiben. Die Orientierung der Fokussierspiegel kann mittels drei Justageschrauben (Abb. 2.3) in allen Raumrichtungen leicht verändert werden. Grundsätzlich beginnt man mit dem detektorseitigen Spiegel (Spiegel zwischen Probe und Detektor im Strahlengang, Abb. 2.3 unten (oberes Teilbild)), stellt danach den zweiten Spiegel ein, um letztendlich nochmal den ersten für maximale Intensität einzustellen.

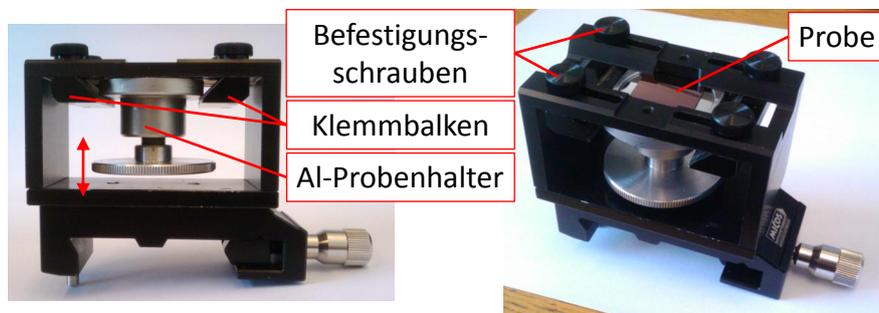


Abbildung 2.4: Probenhalter der RE-Einheit mit dem zusätzlichen Al-Probenhalter für die Höhenanpassung bei eingelegter Probe.

2.1.3.2 Transmissionseinheit

Die Transmissionseinheit (TR-Einheit) wurde im Rahmen einer Diplomarbeit für das Bruker Spektrometer entworfen und gebaut [7]. Am Probenhalter der Einheit (Abb. 2.5) können zwei Proben befestigt und mittels Schrittmotoren in die gewünschte Position gefahren bzw. gedreht werden, wie in Abb. 2.5 dargestellt. Vor dem Probenhalter sind variable Blenden eingebaut, an die ein Polarisator montiert werden kann. Für die TR-Einheit wurde eine eigene Steuerungssoftware in LabView programmiert, die unabhängig von der des Spektrometers ist. Die Bedienung ist im

Vergleich zur RE-Einheit wesentlich einfacher und es sind keine optischen Instrumente angebracht, auf die man besonders achten muss.

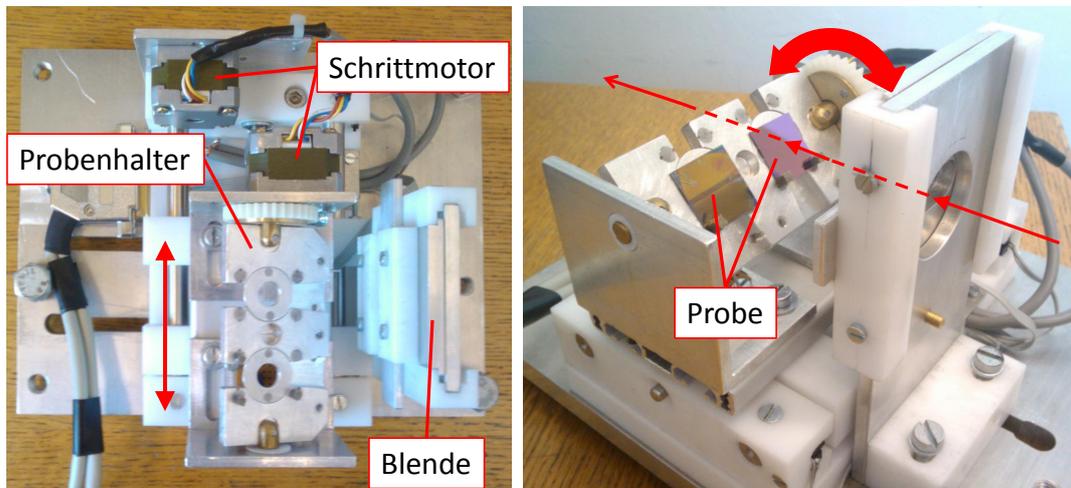


Abbildung 2.5: Transmissionseinheit des Spektrometers.

2.1.3.3 ATR-Einheit

Bei den Untersuchungen mit abgeschwächter Totalreflexion (ATR) wurde die ATR-Einheit (Abb. 2.6) eingesetzt, die kommerziell erworben und etwas an das Bruker Spektrometer angepasst wurde. Wie schon vorher erwähnt, ist die Lagerung in der Probenkammer für alle Einheiten dieselbe, deshalb musste die ATR-Einheit auf eine angepasste Bodenplatte angeschraubt werden. In der Optikkammer (Abb. 2.6) befinden sich vier Ablenkspiegel und zwei Sammellinsen (Abb. 2.7), die den von der Quelle kommenden Strahl auf die Probe, bzw. den ATR-Kristall lenken und wieder zum Detektor weiterleiten. Hier ist wiederum die richtige Justage der optischen Instrumente Voraussetzung für hohe Durchgangsintensität. Desweiteren muss der Strahl mittels Linse L_1 (Abb. 2.7) auf die Probeoberfläche fokussiert werden. Eine Anleitung für die Justage findet man z.B. in Ref. [6]. In der Abdeckplatte der Optikkammer ist der ATR-Kristall eingebaut, auf den die Probe gelegt und mit der Anpressschraube angedrückt wird. Der Vorteil liegt darin, dass man verschiedene Probenarten (Pulver, Flüssigkeiten, etc.) untersuchen kann. Bei Flüssigkeiten wird dies etwas problematisch, da mit dem Bruker Spektrometer bei Vorvakuumbedingungen gemessen wird und diese schnell verdampfen. Eine Messung ist jedoch trotzdem bei Umgebungsdruck möglich (Probenkammer nicht evakuiert) und wird im Kapitel Messergebnisse detaillierter veranschaulicht. Die Kontaktfläche zwischen der Probe und dem Kristall ist für das Messergebnis von großer Bedeutung. Je größer die Kontaktfläche, desto mehr Signal bekommt man aus der Probe. Die theoretische Beschreibung der ATR-Spektroskopie ist in vielen Lehrbüchern oder in Ref. [6] zu finden.

Die Form und Art des ATR-Kristalls ist, je nach Setup, unterschiedlich. Bei der hier verwendeten ATR-Einheit ist es ein hemisphärischer Diamant (Abb. 2.7 links). Der Vorteil liegt darin, dass der einfallende Strahl immer senkrecht zur Oberfläche

des Kristalls steht, auch wenn man den Einfallswinkel variiert. Diese Eigenschaft ist für Polarisationsmessungen ausschlaggebend, denn hier bleibt die Orientierung der Polarisationsebene erhalten. Zusätzlich erhöht ein senkrechter Einfall die Transmittivität. Neben der hemisphärischen ist die planparallele Form des ATR-Kristalls weit verbreitet (Abb. 2.7 rechts). Durch mehrmalige Reflexion des Strahls innerhalb des Kristalls wird das Signal der Probe verstärkt, da dieser mit der Probenoberfläche öfters wechselwirkt.

Der Nachteil der ATR-Messmethode liegt in der Absorption des Kristalls (Phononenabsorption). Dies stellt jedoch kein großes Problem dar, denn üblicherweise wird der Hintergrund einer Messung vom Probensignal abgezogen. Unterschiedliche Materialien haben auch unterschiedliche Absorptionsbänder und durch geeignete Wahl des ATR-Kristalls kann man die Absorption im Frequenzbereich der Messung (abhängig von der Probe) minimieren.

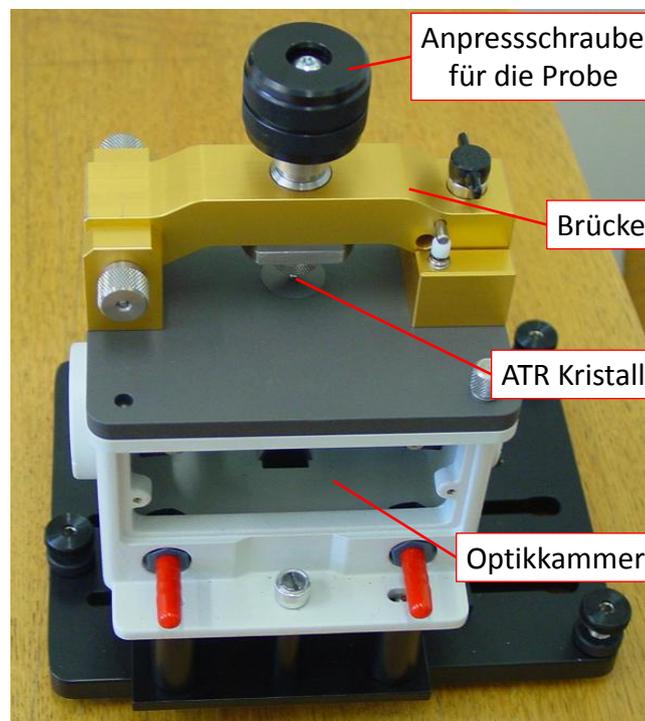


Abbildung 2.6: ATR-Einheit des Spektrometers.

2.1.4 Polarisationsmodulierte Messung

Infrarot-Messungen werden normalerweise mit unpolarisierter Strahlung durchgeführt. Aus dem Absorptionsspektrum können lediglich Informationen über die Zusammensetzung der untersuchten Probe gewonnen werden. Um mehr Aussagen treffen zu können, analysiert man die Probe mit polarisierter Strahlung. Die Absorption hängt dann auch stark von der Oberflächenbeschaffenheit und dem Aufbau (Schichten) der Probe ab. Die s- und p-polarisierten Spektren (s. . . elektrischer Feldvektor \mathbf{E} steht senkrecht zur Einfallsebene, p. . . elektrischer Feldvektor \mathbf{E} steht parallel zur

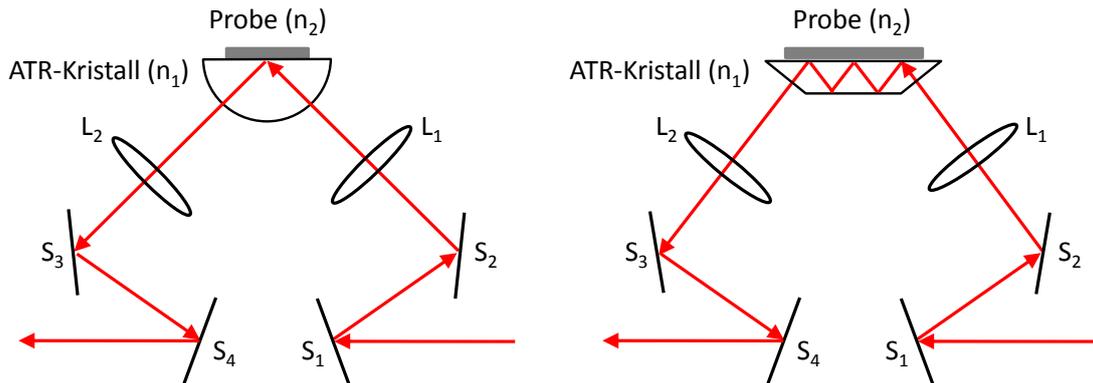


Abbildung 2.7: Anordnung der ATR-Optik mit vier Spiegeln S und zwei Sammellinsen L. Links ist der hemisphärische und rechts der planparallele ATR-Kristall zu sehen.

Einfallebene) unterscheiden sich maßgeblich voneinander und man versucht mit diesen Abweichungen allgemeine Eigenschaften der Probe bzw. ihrer Schichten zu finden. Um zeitliche Veränderungen während der Messung zu minimieren, werden mehrere s- und p-Spektren hintereinander aufgenommen und das gemittelte Spektrum für die Auswertung herangezogen.

Für die polarisationsmodulierte Messung von Cellulosefilmproben wurde deshalb ein eigener Messaufbau (Abb. 2.8) konzipiert, der dann auch für das Bruker Spektrometer umgesetzt wurde. Die Strahlung der IR-Quelle ist unpolarisiert und muss mit Hilfe von zwei Polarisatoren in s- und p-Anteile separiert werden. Die Vorgehensweise ist folgende:

- In der Probenkammer wird ganz vorne im Strahlengang ein Goldgitterpolarisator (P03 = Eigenbezeichnung, Abb. 2.9 links) mittels drei Befestigungsschrauben angebracht. Diese Stelle bzw. Öffnung der Probenkammer P ist in Abb. 2.1 nach den strichlierten Pfeilen zu sehen. Danach wird der entsprechende Winkel manuell eingestellt.
- Als nächstes montiert man den KRS-5 (Thalliumbromidiodid) Gitterpolarisator (P01 = Eigenbezeichnung, Abb. 2.9 rechts) an die entsprechende Messeinheit und schließt ihn an das zugehörige Steuerungskabel an. Bei der RE-Einheit wird P01 am Eingang E (Abb. 2.3) und bei der TR-Einheit vor der Blende (Abb. 2.5) in die passende Halterung hineingesteckt. Dieser kann während der Messung mit einem OPUS Makro (OPTics User Software - Steuerungssoftware des Bruker Spektrometers) elektrisch gesteuert werden (0,25° Winkelauflösung). Die Funktion des Makros wird später anhand des Quellcodes näher erläutert.
- Im folgenden Schritt muss man den Einfallswinkel auf die Probe einstellen. Bei der RE-Einheit werden die Schwenkarme mit den Fokussierspiegel in die richtige Position gedreht und fixiert. Danach spannt man den Al-Probenhalter inklusive Probe in den Probenhalter der RE-Einheit und schraubt diesen an

die vorgesehene Position in der Einheit. Wichtig ist dabei, dass die Probenoberfläche in der Grenzebene zwischen den Klemm- und Querbalken (Abb. 2.4) des RE-Probenhalters liegt, da der einfallende IR-Strahl dort fokussiert wird. Nach diesen Einstellungen kann die RE-Einheit in die Probenkammer gestellt werden. Diese Reihenfolge muss nicht unbedingt eingehalten werden, wichtig ist nur, dass alle erwähnten Einstellungen vorgenommen werden. Was die TR-Einheit betrifft, ist die Vorgehensweise prinzipiell gleich. Man muss lediglich die Proben mit kleinen kubischen Magneten an die entsprechende Stelle fixieren und die drehbare Probenhalterplatte (Abb. 2.5) mit der Steuerungssoftware auf den Anfangswinkel von 0° ausrichten.

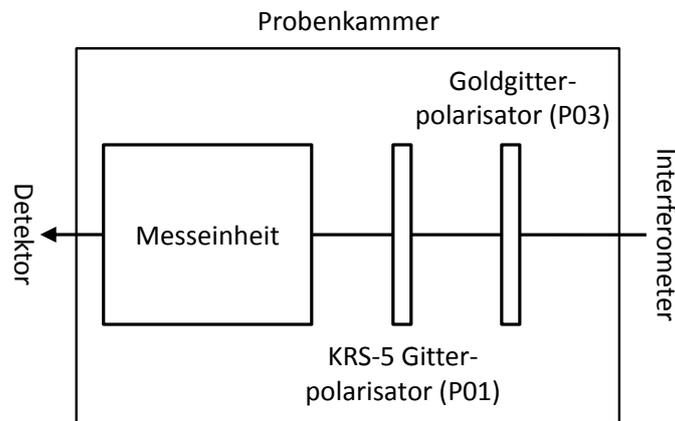


Abbildung 2.8: Anordnung der Messinstrumente in der Probenkammer. Der Pfeil kennzeichnet die Richtung des Strahlengangs.

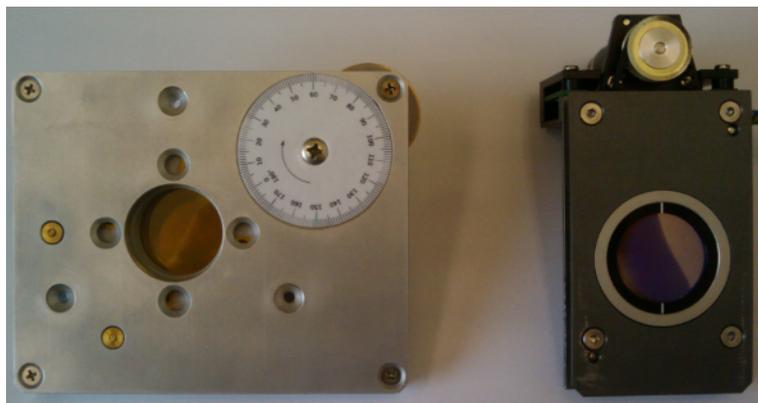


Abbildung 2.9: Links: Infraspes Goldgitterpolarisator P03 (manuelle Steuerung). Rechts: KRS-5 Gitterpolarisator P01 (elektrische Steuerung).

2.1.4.1 Polarisatoreinstellungen für die TR- und ATR-Einheit

Die Winkeleinstellung für die beiden Polarisatoren P01 und P03 ist bei Messungen mit der TR- und ATR-Einheit unabhängig vom Einfallswinkel auf die Probe,

da die Einfallsebene parallel zum Strahlengang durch die Probenkammer liegt. Siehe dazu Abb. 2.5 und 2.7. Für s-Polarisation muss P01 demnach auf 0° und für p-Polarisation auf 90° gedreht werden. Eine Drehung um 180° von den beiden Positionen aus ergibt natürlich wieder denselben Zustand. Man muss auch beachten, dass die Durchlassebene eines Gitterpolarisators senkrecht zu den Gitternetzlinien liegt. Deshalb erhält man bei paralleler Orientierung der Einfallsebene zu den Gitternetzlinien einen s-polarisierten und bei senkrechter Anordnung einen p-polarisierten Zustand der einfallenden Welle.

Für die Analyse der dünnen Celluloseschichten muss das s- und p-Hintergrundspektrum jeweils dieselbe Intensität aufweisen, da die gemessenen Spektren der Schichten miteinander verglichen werden. Der einzige veränderliche Messparameter soll idealerweise nur die Schichtdicke bleiben. Um ein s- und p-Spektrum gleicher Intensität zu erzeugen, platziert man deshalb vor P01 den zweiten Polarisator P03, mit einer Winkelstellung, die genau zwischen der s- und p-Position von P01 liegt ($\pm 45^\circ$). Die Polarisatoreinstellungen in Abb. 2.10 sind aus der Sicht des Strahlengangs dargestellt. In Abb. 2.9 sind die Vorderseiten von P01 und P03 zu sehen, die während der Messung zueinander zeigen. P03 wird von „hinten“ und P01 von „vorne“ angestrahlt. Aus technischen Gründen wurde P01 zwischen der 90° - und 180° -Position gedreht, weshalb der Winkel bei P03 135° beträgt. Der genaue Messablauf und die Steuerung von P01 wird in Kap. 2.1.4.3 erklärt. Ein wichtiger Hinweis bezüglich der Winkeleinstellung von P03 ist, dass der tatsächliche Winkel immer 180° minus des eingestellten Winkels beträgt. Diese Eigenschaft beruht auf der mechanischen Konstruktion des Polarisators. Die Skala wird bei der Einstellung in die Gegenrichtung gedreht, da sie auf dem verbindenden Zahnrad zwischen Polarisatorscheibe und Einstellscheibe montiert ist (Abb. 2.9 links).

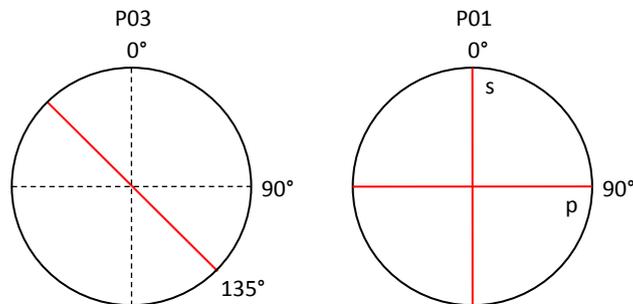


Abbildung 2.10: Einstellung für P01 und P03 bei Messungen mit der TR- und ATR-Einheit. Die Polarisatorstellungen sind unabhängig vom Einfallswinkel auf die Probe.

2.1.4.2 Polarisatoreinstellungen für die RE-Einheit

Wie schon vorher erwähnt, ändert der keilförmige Spiegel am ersten Schwenkarm (aus Sicht des Strahlengangs) der RE-Einheit die Richtung der Polarisationsebene, wenn dieser in eine neue Position gedreht wird. Diese Änderung wird mit Hilfe des Polarisators P01 kompensiert und P03 wird wiederum auf einen $\pm 45^\circ$ Winkel zwischen der s- und p-Position von P01 eingestellt. Die Rotation der Polarisationsebene

läßt sich am einfachsten folgendermaßen veranschaulichen. Bei einem Einfallswinkel von 0° wird P01 für p-Polarisation auf 0° und für s-Polarisation auf 90° gedreht (Abb. 2.11 links). Kippt man die Schwenkarme auf 90° , dann sind s und p vertauscht (Abb. 2.11 rechts). Daraus erkennt man leicht, dass die Erhöhung des Einfallswinkels ein Mittdrehen von P01 nach sich zieht und zwar genau um denselben Winkel.

Die Untersuchung der Cellulosefilme wurde bei hohen Einfallswinkeln durchgeführt und zwar bei 74° und 82° . Die Auswahl dieser beiden Winkel wird in den nachfolgenden Kapiteln diskutiert. Die Winkeleinstellung der beiden Polarisatoren ist also nach dem vorher beschriebenen Schema vorzunehmen. Bei einem Einfallswinkel von 74° wird P03 auf 119° ($= 61^\circ$ auf der Skala) gestellt und P01 zwischen der 74° - und 164° -Position gedreht (Abb. 2.12 oben). Identisch dazu werden die Einstellungen für 82° Einfallswinkel vorgenommen (Abb. 2.12 unten).

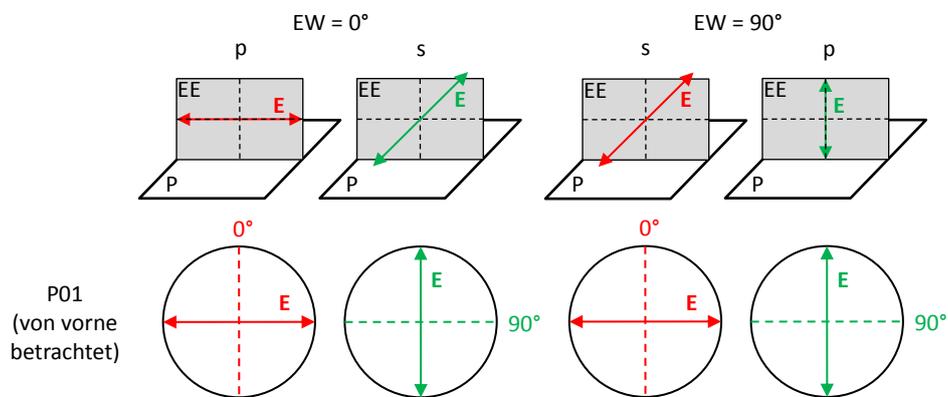


Abbildung 2.11: Orientierung der s- und p-Polarisationsebene (dargestellt durch den elektrischen Feldvektor \mathbf{E}) bei Einfallswinkeln EW von 0° (links) und 90° (rechts). P01 wird von vorne, aus der Richtung des Strahlengangs betrachtet. Die strichlierten Linien von P01 kennzeichnen den eingestellten Winkel und die durchgezogenen Pfeile den elektrischen Feldvektor \mathbf{E} . EE ist die Einfallsebene und steht senkrecht zur Probenoberfläche P.

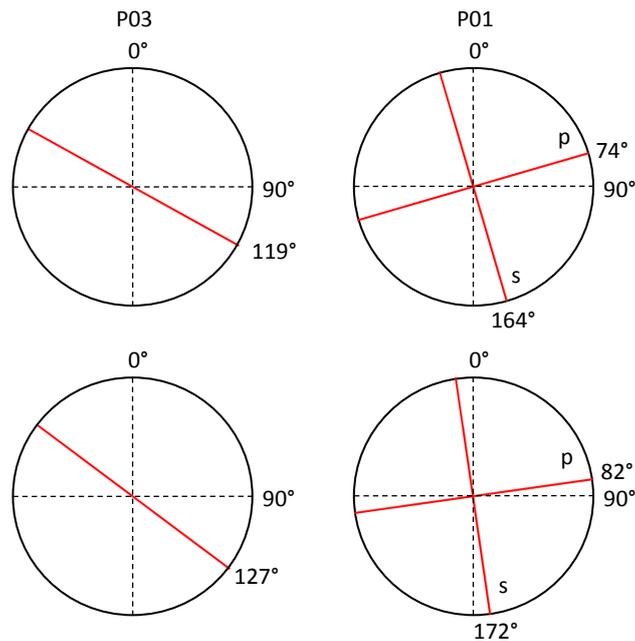


Abbildung 2.12: Einstellung für P01 und P03 bei Messungen mit der RE-Einheit. Hier müssen die Polarisatoren bei Änderung des Einfallswinkels auf die Probe mitgedreht werden, da die RE-Einheit die Orientierung der Polarisationssebene verändert. Oben ist die Polarisatorstellung für 74° und unten für 82° Einfallswinkel dargestellt.

2.1.4.3 Funktion des OPUS Steuerungsmakros

Nach den Messvorbereitungen, die natürlich nur einmal am Anfang einer Messreihe durchgeführt werden müssen, können die gewünschten Messparameter in OPUS eingegeben werden. Die Auswahl der Messparameter ist von verschiedenen Faktoren abhängig und wird für die Cellulosefilmproben in Kap. 3 ausführlicher diskutiert.

Die Abb. 2.13 zeigt die Benutzeroberfläche von OPUS. Links werden die gemessenen oder offenen Spektren in einer Liste mit dem Dateinamen dargestellt und rechts sind die aktiven Spektren als Grafik eingeblendet. Über den Menüpunkt „Messung“ → „Erweiterte Messung“ kann man eine Messung direkt starten oder nur die Parameter eines Messexperiments eingeben und als Datei speichern (Abb. 2.14). Diese Datei kann bei Verwendung eines Makros in den Quellcode eingebettet werden. Im Menüpunkt „Grundeinstellungen“ (Abb. 2.14 (a)) kann ein bestehendes Experiment geladen und der Probenname oder die Probenform deklariert werden. Unter „Erweitert“ (Abb. 2.14 (b)) wird der Dateiname und der Speicherordner der Messung eingegeben. Weiters kann man hier die Auflösung, die Messzeit für Probe und Hintergrund, und den Wellenzahlbereich in dem man messen will, festlegen. Die Messzeit lässt sich in Sekunden oder als Anzahl der Scans angeben. Dann wird noch das Resultatspektrum und die zu speichernden Datenblöcke ausgewählt, wie in Abb. 2.14 (b) aufgelistet. Bei allen Messungen dieser Masterarbeit sind nur die Daten des Einkanalspektrums aufgezeichnet worden. Die nächsten wichtigen Einstellungen sind bei den Optikparametern zu finden (Abb. 2.14 (c)). Hier muss die richtige Strahlen-

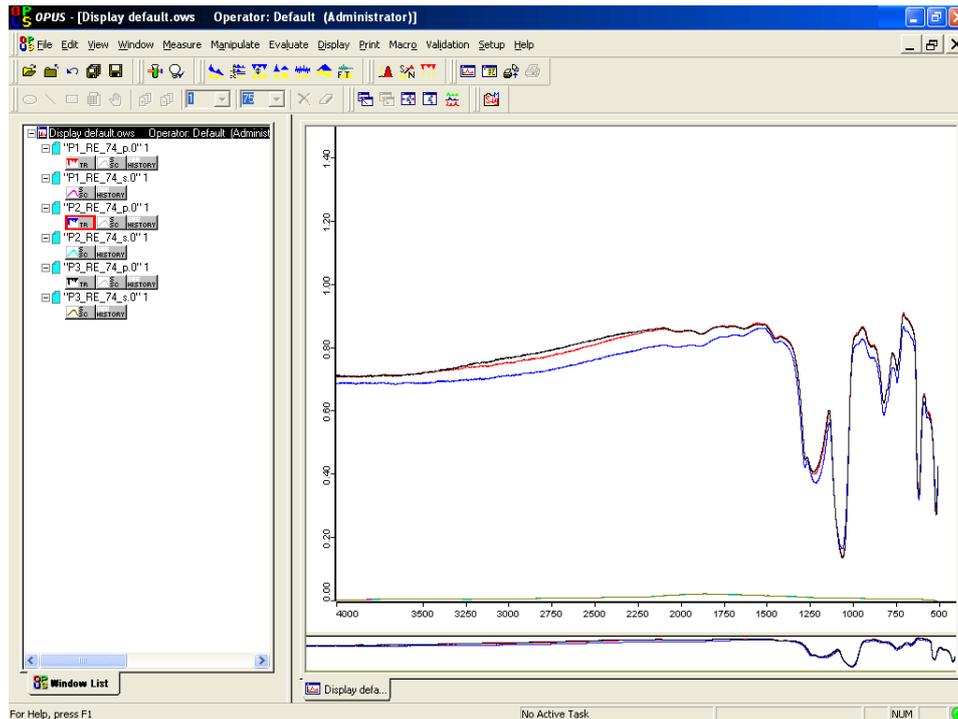


Abbildung 2.13: Benutzeroberfläche von OPUS.

quelle, der Detektor und der Blendendurchmesser („Apertur“) ausgewählt werden. Was den „Messkanal“ und die „Kanal Hintergrundmessung“ betrifft, so sind diese auf „Front“ einzustellen, wenn in der Probenkammer des Spektrometers gemessen wird, da dieses an eine Hochvakuumapparatur angeschlossen ist, in der auch IR-Messungen durchgeführt werden können. Im vierten Menüpunkt „Akquisition“ (Abb. 2.14 (d)) wird der Akquisitionsmodus einer Messung bestimmt. In dieser Arbeit wurde der „Double Sided, Forward-Backward“ Modus bei allen Messungen verwendet. Das bedeutet, dass die Datenaufnahme während der vorwärts und rückwärts Bewegung des Spiegels erfolgt und dieser in beide Richtungen vom 0-Punkt aus bewegt wird. Die Erklärung aller anderen Messmodi inklusive der Vor- und Nachteile ist im Handbuch der OPUS Software zu finden [8]. Dies gilt auch für die restlichen hier nicht erwähnten Einstellungen, die sich primär auf das Spektrometer und die Datenaufnahme und -verarbeitung beziehen. Nachdem alle nötigen Eingaben vorgenommen wurden, muss das Experiment bei „Erweitert“ abgespeichert werden, sollte man später darauf nochmal zugreifen wollen (mit einem Makro z.B.). Ansonsten können alle Einstellungen mit dem „Übernehmen“-Button temporär gespeichert und eine Messung gestartet werden.

Ein selbst geschriebenes Makro kann in OPUS mehrere Funktionen, die normalerweise manuell ausgeführt werden kombinieren und sie automatisch ausführen. Der Vorteil liegt in der Zeitersparnis, da man aufeinanderfolgende Messungen nicht selbst starten oder bewachen muss. Die kürzere Messdauer verbessert auch das Ergebnis hinsichtlich zeitlicher Einflüsse, wie z.B. kleine Änderungen des Probenkammerdrucks oder Temperaturschwankungen. Diese können aber durch Mittelung der aufgezeichneten Spektren gut isoliert werden.

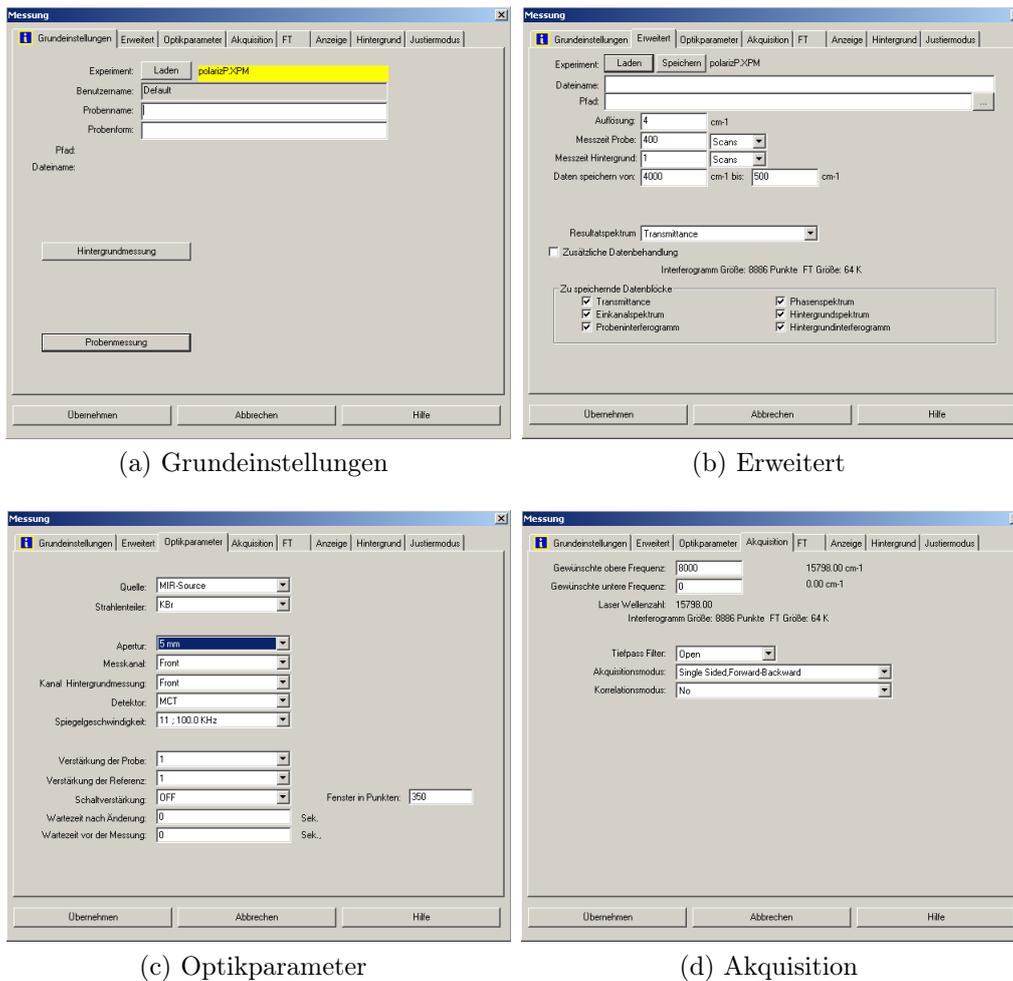


Abbildung 2.14: OPUS Menü für die Eingabe der Messparameter.

Der Quellcode des Steuerungsmakros „PM-MESSUNG“ ist auf den folgenden Seiten eingerahmt dargestellt. In OPUS werden Programme nach Batchverarbeitung ausgeführt. Dieses besitzt vorprogrammierte Funktionen, die die Erstellung eigener Makros erleichtern. Näheres zur OPUS Programmierung siehe Ref. [9]. Das Hauptaugenmerk liegt hier bei der Steuerung des Polarisators P01 und der Aufzeichnung der s- und p-Spektren. Die wichtigsten Funktionen werden nun der Reihe nach erklärt.

• Zeile 1 - 15:

In den ersten 15 Zeilen des Quellcodes (Variables Section) sind alle Variablen und deren Startwerte deklariert. In „<ResultFile 1>“ bis „<ResultFile 4>“ werden die Daten der gemessenen Spektren zwischengespeichert. „<incidence>“ und „<Einfallswinkel>“ sind die Variablen für den Einfallswinkel (genaueres siehe Punkt zwei), „<nscans>“ gibt die Anzahl der Scans an, „<zaehler>“ ist der Schleifenparameter, „<incid_p>“ ist der Winkel von P01 für p-Polarisation, „<incid_s>“ ist der Winkel von P01 für s-Polarisation, „<corr>“ ist der Korrekturwinkel von P01, „<incmin>“ ist der 0°-Winkel von P01 und „<incmax>“

ist der 360° -Winkel von P01.

Der Korrekturwert „<corr>“ von P01 ist auf den Aufbau des Polarisators zurückzuführen. P01 wird von einem Schrittmotor gesteuert, dessen 0-Punkt nicht mit dem 0° -Winkel von P01 übereinstimmt. Die Ausrichtung von P01 ist durch zwei weiße Strichmarkierungen definiert. Diese kann man in Abb. 2.9 rechts auf dem innersten schwarzen Ring erkennen. Die Abweichung lässt sich mit Hilfe mehrerer Messungen in der 90° -Umgebung von P01 bestimmen. Dazu stellt man P03 auf 0° ein und misst alle $0,25^\circ$ (maximale Auflösung von P01) ein Spektrum im Bereich von z.B. 88° bis 92° von P01. Diese Spektren unterscheiden sich dann in ihrer Intensität, wobei die geringste mit der zugehörigen Winkeleinstellung der 90° -Position von P01 entspricht. Man kann diese Justierung prinzipiell bei allen Winkeln von P01 durchführen. Wichtig dabei ist nur, dass P01 und P03 einen 90° -Winkel einschließen bei dem die Durchgangsintensität minimal ist. Die experimentell ermittelte Abweichung beträgt $-1,25^\circ$. Die Messunsicherheit dieses Wertes ist vom mechanischen Aufbau von P03 (Leerlauf zwischen den Zahnrädern) und der Position von P01 auf der RE-Einheit abhängig. Letzteres kann eine geringe Neigung von P01 in der Haltevorrichtung sein.

- *Zeile 19:*
Dieser Befehl öffnet den User Dialog in dem der Einfallswinkel und die Anzahl der Scans eingegeben wird.
- *Zeile 20:*
Der Korrekturfaktor wird mit dem Einfallswinkel addiert und danach mit vier multipliziert. Die OPUS Funktion „mot62“, die die Rotation von P01 steuert, kann nämlich nur ganzzahlige Winkelwerte verarbeiten. $0,25^\circ$ am P01 entsprechen also 1° in der „mot62“ Funktion.
- *Zeile 21 - 34:*
Die If-Abfragen in diesen Zeilen sind aufgrund einer weiteren „mot62“ Einschränkung notwendig. Sie kann nur Winkel zwischen 0° und „1440“ (also 0° und 360°) ansteuern. Bei Werten unter 0 oder über 1440 erhält man eine Fehlermeldung. Deswegen wurden für „<incid_p>“ und „<incid_s>“ zwei If-Abfragen eingebaut, falls der Korrekturwert das Vorzeichen wechselt, denn dann wären Winkel kleiner 0 und größer 1440 möglich. In Zeile 28 bekommt die s-Position von P01 „<incid_s>“ ihren Wert zugewiesen ($+90^\circ = +360$ in „mot62“).
- *Zeile 35 - 37:*
Mit „StaticMessage“ wird ein Fenster eingeblendet auf dem die Messparameter nochmals aufgelistet sind. Danach dreht „mot62“ mit „SendCommand“ P01 in die s-Position und zeigt wiederum eine Statusmeldung.
- *Zeile 38:*
„MeasureSample“ misst das erste s-Spektrum und weist es der Datei „<Re-

sultFile 1>“ zu. Die Funktion greift auf das zuvor gespeicherte Experiment „PolarizS.XPM“ zu.

- *Zeile 39 - 40:*
Nach der ersten Datenaufnahme dreht „mot62“ P01 in die p-Position und zeigt die zugehörige Statusmeldung.
- *Zeile 41:*
Jetzt wird das p-Spektrum der Probe gemessen. Identisch zu Zeile 38.
- *Zeile 42 - 49:*
„StartLoop“ initialisiert eine Schleife, in der die s- und p-Messungen hintereinander wiederholt werden. Die Daten werden in zwei neuen Dateien „<ResultFile 3>“ und „<ResultFile 4>“ zwischengespeichert.
- *Zeile 50 - 54:*
Die Mittelung der s- und p-Spektren erfolgt in den Zeilen 50 und 51. Die ersten beiden Dateien „<ResultFile 1>“ und „<ResultFile 2>“ werden mit den Daten der gemittelten Spektren überschrieben. „<ResultFile 3>“ und „<ResultFile 4>“ werden danach nicht mehr benötigt und können in der Schleife erneut verwendet werden. Zuvor müssen sie noch geschlossen werden (Zeile 52 und 53). „EndLoop“ beendet die Schleife wenn „<nscans>-1“ 0 erreicht hat.

PM-MESSUNG

```

1  VARIABLES SECTION
2
3  FILE <$ResultFile 1> = ScSm;
4  FILE <$ResultFile 2> = ScSm;
5  FILE <$ResultFile 3> = ScSm;
6  FILE <$ResultFile 4> = ScSm;
7  NUMERIC <incidence> = 0;
8  NUMERIC <nscans> = 5;
9  NUMERIC <Einfallswinkel> = 74;
10 NUMERIC <zaehler> = 0;
11 NUMERIC <incid_p> = 328;
12 NUMERIC <incid_s>=688;
13 NUMERIC <corr> = -2;
14 NUMERIC <incmin> = 0;
15 NUMERIC <incmax> = 1440;
16
17 PROGRAM SECTION
18
19 UserDialog ('S-P Messung: Parameter', STANDARD, EDIT:'<
    Einfallswinkel>', EDIT:'<nscans>', BLANK, BLANK, BLANK, BLANK,
    BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK, BLANK);
20 <incidence>=(<Einfallswinkel>+<corr>)*4;
21 <incid_p>=<incidence>;
22 If (<incid_p>, .LT., <incmin>);
23 <incid_p>=<incid_p>+<incmax>;
24 Endif ();
25 If (<incid_p>, .GT., <incmax>);

```

```

26 <incid_p>=<incid_p>-<incmax>;
27 Endif ();
28 <incid_s>=<incidence>+360;
29 If (<incid_s>, .LT., <incmin>);
30 <incid_s>=<incid_s>+<incmax>;
31 Endif ();
32 If (<incid_s>, .GT., <incmax>);
33 <incid_s>=<incid_s>-<incmax>;
34 Endif ();
35 StaticMessage (SHOW, {'Einfallswinkel = <Einfallswinkel>', '
    Parameter für Polarisator: s=<incid_s> ; p=<incid_p>', '
    Wiederholungen: <nscans>'});
36 SendCommand (0, {UNI='mot62=<incid_s>'});
37 StaticMessage (SHOW, {'Vorlauf: s ...'});
38 <$ResultFile 1> = MeasureSample (0, {EXP='PolarizS.XPM',XPP='C:\
    Opus\Macro\S-P-Messung'});
39 SendCommand (0, {UNI='mot62=<incid_p>'});
40 StaticMessage (SHOW, {'Vorlauf: p ...'});
41 <$ResultFile 2> = MeasureSample (0, {EXP='PolarizP.XPM',XPP='C:\
    Opus\Macro\S-P-Messung'});
42 StartLoop (<nscans>-1, 0);
43 <zaehler>=<zaehler>+1;
44 StaticMessage (SHOW, {'Durchlauf: <zaehler> / <nscans>; s ...'});
45 SendCommand (0, {UNI='mot62=<incid_s>'});
46 <$ResultFile 3> = MeasureSample (0, {EXP='PolarizS.XPM',XPP='C:\
    Opus\Macro\S-P-Messung'});
47 StaticMessage (SHOW, {'Durchlauf: <zaehler> / <nscans>; p ...'});
48 SendCommand (0, {UNI='mot62=<incid_p>'});
49 <$ResultFile 4> = MeasureSample (0, {EXP='PolarizP.XPM',XPP='C:\
    Opus\Macro\S-P-Messung'});
50 Average ([<$ResultFile 3>:ScSm], [<$ResultFile 1>:ScSm], 0, {QA0=1,
    QA2=0, QAE='NO', QAF='YES', QAL='LIS', QAM='C:\OPUS\Macro\S-P-
    Messung', QAN='*.*', QA0=0, QFB='', QFC=''});
51 Average ([<$ResultFile 4>:ScSm], [<$ResultFile 2>:ScSm], 0, {QA0=1,
    QA2=0, QAE='NO', QAF='YES', QAL='LIS', QAM='C:\OPUS\Macro\S-P-
    Messung', QAN='*.*', QA0=0, QFB='', QFC=''});
52 Unload ([<$ResultFile 3>:ScSm], {});
53 Unload ([<$ResultFile 4>:ScSm], {});
54 EndLoop (0);
55 REM StaticMessage (SHOW, {'Rechnen ...'});
56 StaticMessage (HIDE, {});

```

2.2 Herstellung ultradünner Cellulosefilme

Eine Möglichkeit zur Herstellung ultradünner (nm-Bereich) Polymerfilme ist die bereits etablierte Langmuir-Blodgett (LB) Methode. Mit dieser konnte man schon in den 1990er Jahren dünne Cellulose Modellschichten auf ebenen Substraten produzieren. Cellulose kann in den meisten organischen und anorganischen Lösungsmitteln nicht gelöst werden. Diese Eigenschaft erschwert die Erzeugung dünner Schichten maßgeblich. Es existieren einige Lösungsmittel, wie z.B. Lithiumchlorid in Dimethylacetamid oder N-methylmorpholin-N-oxid (NMMO) Monohydrat [10], die sich

aber eher für analytische und synthetische Zwecke und nicht für die Präparation dünner Schichten eignen.

Ein neuer vereinfachter Weg, um dünne, „ebene“ und gleichmäßige Schichten herzustellen, ist das Spincoating Verfahren. Die Schichtsubstanz wird als Lösung auf das Substrat aufgetragen und dieses wird danach in Rotation versetzt. Mit Hilfe der Zentrifugalkraft verteilt sich die Lösung auf der Oberfläche und der flüssige Anteil wird durch die schnelle Rotation (bis zu 6000 rpm) evaporisiert. Die Eigenschaften der Schicht, wie Dicke oder Rauigkeit, können durch Variation der Spincoating Parameter (Konzentration der Lösung, Rotationsgeschwindigkeit, Art des Lösungsmittels) festgelegt werden. Der Vorteil des Spincoatings gegenüber der LB Methode liegt im vereinfachten experimentellen Aufbau.

Die detaillierte Prozedur der Präparation dünner Cellulosefilme kann in Ref. [10] nachgelesen werden. Die wichtigsten Schritte sollen aber hier nicht unerwähnt bleiben. Vor dem Spincoating Prozess wird Trimethylsilyl Cellulose (TMSC) aus Cellulose synthetisiert (Abb. 2.15), da sich reine Cellulose, wie schon vorher geschildert nicht einfach lösen lässt. TMSC kann in Toluol oder Chloroform leicht gelöst und spingecoatet werden. Deswegen muss TMSC nach dem Spincoating wieder in Cellulose umgewandelt werden, da die Eigenschaften der Modellschicht so gut wie möglich den Eigenschaften der Originalsubstanz entsprechen sollten. Durch Hydrolyse kann TMSC in reine Cellulose zurückverwandelt werden.

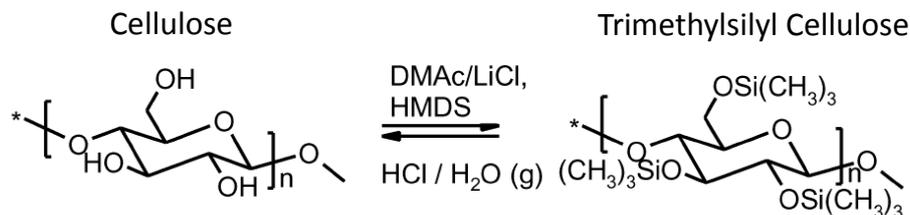


Abbildung 2.15: Synthetisierung von TMSC aus Cellulose (\rightarrow). Hydrolyse von TMSC in Cellulose (\leftarrow). DMAc... Dimethylacetamid, LiCl... Lithiumchlorid, HMDS... Hexamethyldisilazan [10].

2.3 Quartz crystal microbalance dissipation (QCM-D)

Die deutsche Übersetzung von QCM-D ist Schwingquarz Mikrowaage mit Bestimmung des Dissipationsfaktors. Diese Messmethode nutzt die piezoelektrischen Eigenschaften von Quarzkristallen aus, um Massenänderungen im Nanogramm-Bereich zu detektieren. Durch Anlegen einer Wechselspannung kann der Kristall in die Grund- oder in eine Oberschwingung versetzt werden. Die Elektroden sind an der Ober- und Unterseite des üblicherweise kreisförmigen, mit AT-Schnitt hergestellten Quarzkristalls angebracht (Abb. 2.16). Die Schnittebene bestimmt die Eigenschaften des Quarzes. Beim AT-Schnitt (Abb. 2.17) weist der Kristall einen sehr geringen Tempe-

raturkoeffizienten auf und schwingt ausschließlich im Schermodus [11]. Die Amplitude der angelegten Wechselspannung muss ausreichend hoch sein und ihre Frequenz in der Nähe der Resonanzfrequenz des Kristalls liegen, damit dieser stabil schwingen kann. Es können nur die ungeraden Schwingungsmoden ($n = 1, 3, 5, \dots$) der harmonischen Schwingung angeregt werden, da nur diese gegensätzliche Ladungsträger auf den Kristalloberflächen induzieren [12]. Das ist nämlich genau dann der Fall, wenn die Wellenlänge der stehenden Welle der Gitterschwingung ein $n/2$ -faches (n ungerade) der Kristalldicke beträgt. Somit ergibt sich ein wichtiger Zusammenhang zwischen der Resonanzfrequenz und der Kristalldicke, je höher die Resonanzfrequenz desto dünner der Kristall. Die handelsüblichen QCMs haben eine Resonanzfrequenz von 5 MHz, was einer Dicke von etwa $330 \mu\text{m}$ entspricht. Dies kann durch die Bestimmung der Wellenlänge einer Schallwelle in AT-Quarz nachgeprüft werden. Die Schallgeschwindigkeit beträgt hier 3340 ms^{-1} [13] und daraus ergibt sich mit $v = \lambda\nu$ eine Wellenlänge λ von $668 \mu\text{m}$. Für die ungeraden Schwingungsmoden n muss die errechnete Wellenlänge mit $n/2$ multipliziert werden.

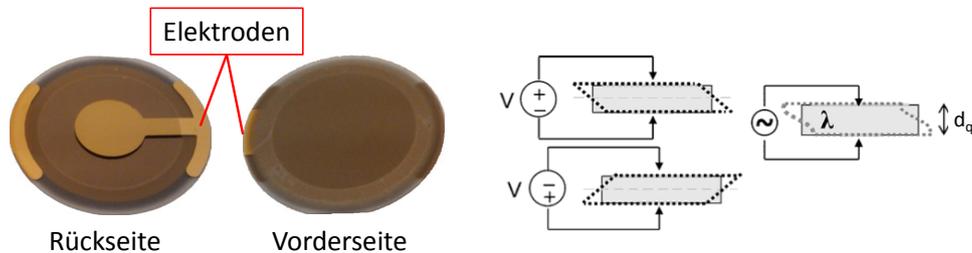


Abbildung 2.16: Links: QCM-D Kristalle mit Goldelektroden. Rechts: Scherverformung der Kristalle bei anlegen einer Spannung. Durch Wechselspannung werden die Schwingungsmoden induziert.

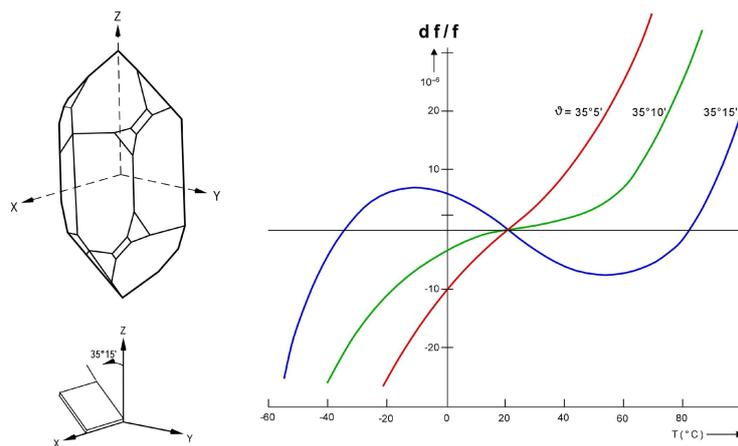


Abbildung 2.17: Links: AT-Schnitt durch einen Quarzkristall bei $35,25^\circ$ zur z-Achse. „AT“ ist die Abkürzung für „Ambient Temperature“ und kennzeichnet den Kristallschnitt bei dem die Resonanzfrequenz sehr geringe Änderungen im $0 - 40^\circ\text{C}$ Bereich aufweist. Rechts: Frequenzänderung df/f in Abhängigkeit von der Temperatur für drei Schnittwinkel [14].

QCM hat sich in den letzten Jahrzehnten immer mehr zur Standardmethode für die Detektion geringer Massen etabliert. Die Theorie zur Beschreibung der Relation zwischen der Frequenzänderung Δf des Quarzkristalls und der adsorbierten Masse Δm , wurde durch Sauerbrey im Jahre 1959 experimentell bestätigt [11]. Sie lautet

$$\Delta m = \frac{C}{n} \Delta f, \quad (2.1)$$

wobei n die Schwingungsmode und

$$C = \frac{d_q \rho_q}{f_0}, \quad (2.2)$$

die Dicke d_q , die Dichte ρ_q und die Resonanzfrequenz f_0 des Quarzes beinhaltet. C besitzt für einen 5 MHz Quarzkristall ($d_q = 330 \mu\text{m}$) den Wert $-17,7 \text{ ng Hz}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Die Anwendung der Sauerbrey Gleichung 2.1 ist nur unter folgenden Voraussetzungen möglich [11].

1. Die adsorbierte Masse muss relativ zur Masse des Quarzkristalls klein sein.
2. Sie ist starr an die Oberfläche des Quarzes gebunden.
3. Sie ist gleichmäßig über die aktive Oberfläche verteilt.

Seit der Einführung wurde QCM unter Vakuum oder Umgebungsdruck eingesetzt und man nutzte die Submonolayer-Empfindlichkeit bei verschiedenen Messprozessen aus. Das sind z.B. die Metallbeschichtung von Oberflächen, Messung von Ätz- und Oxidationsraten, oder die Ad- und Desorption verschiedener Gase. Um 1980 experimentierte man das erste Mal mit QCMs in Flüssigkeiten. Damit war der große Durchbruch gelungen, denn die Anwendung von QCM in anderen wissenschaftlichen Bereichen wie z.B. im elektrochemischen oder biotechnischen Bereich wurde möglich. Flüssige Messumgebungen haben jedoch einen großen Nachteil. Die adsorbierte Masse ist nicht mehr starr an die Quarzoberfläche gebunden, da die Moleküle der Flüssigkeit dies verhindern. Die Sauerbrey Relation kann somit nicht mehr angewendet werden [11].

Um jedoch trotzdem das Potential von QCM ausschöpfen zu können, mussten neue Zugänge für die Charakterisierung in flüssiger Umgebung gefunden werden. Man führte deshalb die Dissipation D als Messgröße ein, um die viskoelastischen Eigenschaften des Films beschreiben und messen zu können. Dafür gibt es zwei Methoden. Die Impedanzspektroskopie und die Messung der freien gedämpften Oszillation nach einer schnellen Schwingungsanregung des Kristalls bei seiner Resonanzfrequenz [15]. Auf die Letztere wird hier näher eingegangen, da sie für die Messungen dieser Arbeit relevant ist. Die gedämpfte Schwingung des Quarzkristalls kann durch die Bestimmung der Halbwertsbreite w des Resonanzpeaks ermittelt werden. Je breiter der Resonanzpeak, desto größer die Dämpfung durch die adsorbierte Masse. Die alternative Methode misst die Amplitude der gedämpften Quarzoszillation. Die Dämpfungskonstante $1/\tau$ ist proportional zur Halbwertsbreite des Resonanzpeaks.

Ein schematischer QCM-D Messaufbau ist in Abb. 2.18 zu sehen. Das Prinzip hinter der simultanen Messung der Frequenzänderung Δf und Dissipationsänderung ΔD ist folgendes. Das Wechselspannungssignal zur Schwingungsanregung wird periodisch unterbrochen und die Amplitude der gedämpften freien Schwingung aufgezeichnet. Diese klingt exponentiell mit der Zeit ab. Die Steuerelektronik stellt sicher, dass der Kristall in der Nähe seiner Schwingungsmoden abklingt. Vor der Datenaufnahme durch einen AD-Wandler, wird ein konstantes Referenzsignal mit der Frequenz f_r (ca. 0,1 MHz kleiner als f_0) dem Signal des Schwingquarzes mit f_0 überlagert. Das resultierende Signal hat dann eine Frequenz von etwa 0,1 MHz ($f_0 - f_r$). Die aufgenommenen Signaldaten werden im Computer numerisch gefittet und daraus wird die sinusförmige gedämpfte Schwingung (Gl. 2.3) und ihre Parameter $1/\tau$ und $f = f_0 - f_r$ bestimmt [15].

$$A(t) = A_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \sin(2\pi f t + \alpha) \quad (2.3)$$

Die Energiedissipation D ist eine dimensionslose Größe und wird folgendermaßen definiert:

$$D = \frac{1}{Q} = \frac{f_0}{w} = \frac{1}{\pi f \tau} = \frac{E_{abgefuehrt}}{2\pi E_{gespeichert}}, \quad (2.4)$$

wobei Q der Qualitätsfaktor, $E_{abgefuehrt}$ die abgeführte Energie während einer Schwingung und $E_{gespeichert}$ die im schwingenden System gespeicherte Energie ist (f_0 , f , w und τ siehe oben).

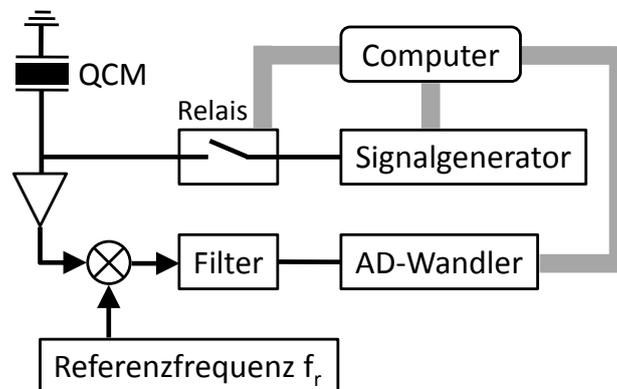


Abbildung 2.18: Ein standard QCM-D Messaufbau nach Ref. [15].

Die Abb. 2.19 zeigt das zeitliche Verhalten von Δf und ΔD wenn eine starre und eine weiche bzw. elastische Schicht von Molekülen die Kristalloberfläche bedecken. Die Schwingungsfrequenz des Quarzes verkleinert sich wenn Masse auf diesen geladen wird. Die Dissipationsänderung ΔD ist durch die unterschiedliche Dämpfung der starren und elastischen Schicht gekennzeichnet. Bei Adsorption der elastischen Schicht klingt die gedämpfte Schwingung viel schneller ab, als bei der starren Schicht. Man vergleiche die beiden Kurven in Abb. 2.19. Wie eine QCM-D Messung üblicherweise durchgeführt wird, zeigt Abb. 2.20, wo Δf und ΔD simultan aufgezeichnet wurden. Diese Beispielgrafik aus Ref. [11] soll dazu dienen, den Δf und ΔD Verlauf mit den zugehörigen Ereignissen auf der Quarzoberfläche zu dokumentieren.

Die untersuchte Substanz ist Albumin (ein Protein) und sein Antikörper. Bei (a) in Abb. 2.20 adsorbiert das Albumin, gekennzeichnet durch eine Frequenzänderung Δf . Masse wird auf den Schwingquarz abgelagert, also verringert sich seine Schwingungsfrequenz. Die Dissipation zeigt im Punkt (a) kaum eine Veränderung, da die Albuminschicht starr und geordnet auf der Oberfläche haftet. Im Punkt (b) ist ein winziger Peak nach unten zu erkennen. Dieser entstand durch Zwischenspülung der Oberfläche mit Wasser. Ein deutlicher Δf Abfall ist ab Punkt (c) zu erkennen, als die Adsorption des Antikörpers startete. ΔD wurde dadurch stark erhöht, was mit dem elastischen Verhalten der Antikörperschicht verbunden ist. In (d) wurde nochmals zwischengespült, damit die überschüssigen, durch Physisorption gebundenen Antikörpermoleküle, weggeschwemmt werden. ΔD sinkt dadurch etwas, da die Ordnung der Antikörperstruktur steigt und die Schichteigenschaften verändert werden. Die Δf Kurve zeigt in diesem Punkt nur einen geringen Anstieg, der mit den abgetragenen Antikörpermolekülen verknüpft ist.

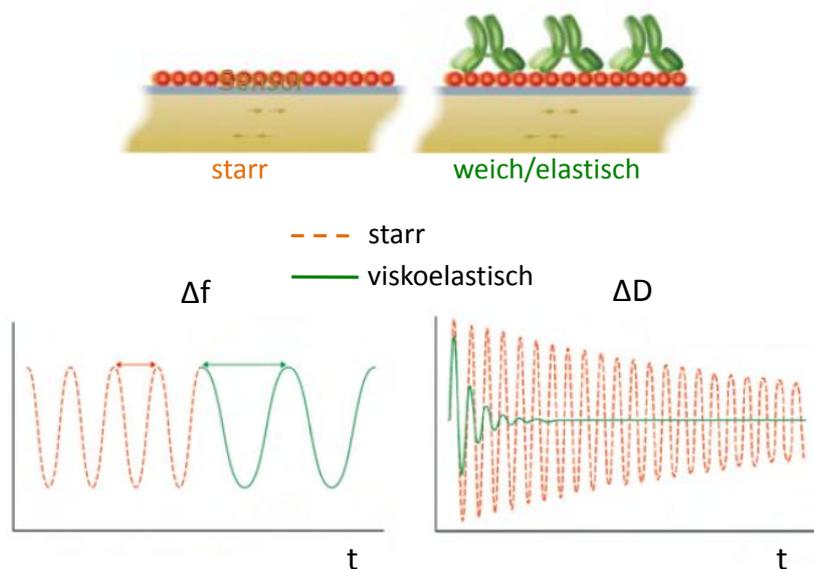


Abbildung 2.19: Δf und ΔD Verhalten bei unterschiedlich adsorbierten Schichten [16].

Die Messfrequenz von Δf und ΔD beträgt bei heutigen QCM-D Geräten mehr als 200 Hz, was eine hohe Sensitivität und Auflösung gewährleistet [16]. Die Auflösung von f und D beträgt in flüssiger Umgebung $< \pm 0,1$ Hz bzw. $< 10^{-7}$. In Vakuum oder Luft ist sie um eine Größenordnung höher [15]. Zusätzlich können Messungen bei mehreren Oberschwingungen (Moden) gemacht werden, damit die beobachteten Ereignisse auch mit den theoretischen Beschreibungen verglichen werden können. Weiters sollten Temperaturschwankungen und Vibrationen des Quarzkristalls durch geeigneten Aufbau der Messmodule verhindert werden. Bei Verwendung von Salzlösungen können kapazitive Verluste die Quarzschwingung beeinträchtigen. Dies kann z.B. durch Bedeckung der ganzen Quarzoberfläche mit dem Elektrodenmaterial auf der, der Flüssigkeit zugewandten Seite, verhindert werden (Abb. 2.16, Vorderseite des QCM-D Kristalls). Eine QCM-D Messplattform von Q-Sense zeigt Abb. 2.21.

Mit dieser sind auch alle QCM-D Messungen für diese Masterarbeit durchgeführt worden. Die Kristalle werden mit der Rückseite nach unten in die Durchflussmodule gelegt und anschließend mit dem Deckel fixiert. Dabei muss auf die richtige Orientierung bzw. Kontaktierung der Kristalle im Modul geachtet werden. Die gelöste zu adsorbierende Substanz wird aus einem Behälter mit Hilfe dünner Schläuche, durch die Module mit einer konstanten Durchflussrate gepumpt. Mit der Q-Sense E4 Messplattform können vier Messungen parallel gestartet werden. Somit sind bei Vergleichsmessungen immer dieselben Bedingungen vorhanden.

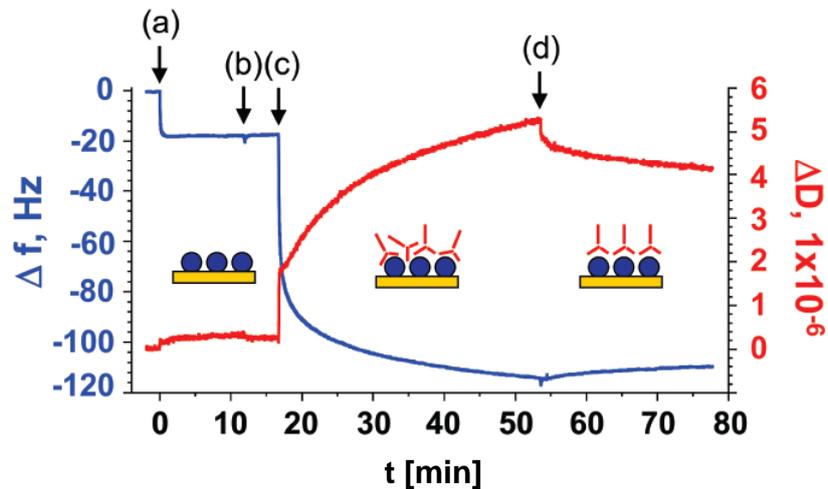


Abbildung 2.20: Adsorption von Albumin (ein Protein) und seinem Antikörper [11]. (a) Albumin bildet eine starre Schicht. Δf ändert sich merklich, ΔD jedoch kaum. (b) Zwischenspülung mit Wasser. (c) Adsorption des Antikörpers. Δf sinkt und ΔD steigt. Die elastische Antikörperschicht verändert die mechanischen Eigenschaften des ganzen Films. (d) Weitere Zwischenspülung mit Wasser. Die neue Ordnung der Antikörper verändert die Schicht und senkt die Dissipation.

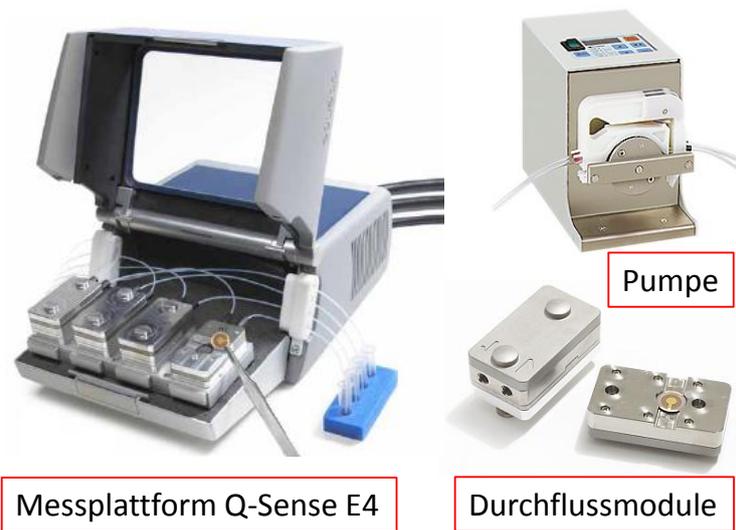


Abbildung 2.21: QCM-D Messplattform Q-Sense E4 mit vier Durchflussmodulen [17].

Kapitel 3

Messergebnisse

3.1 Analyse ultradünner Cellulosefilme mittels PM-FTIR-Spektroskopie

In diesem Unterkapitel werden die IR-Messungen aller Cellulosefilmproben veranschaulicht und diskutiert. Die Proben wurden in Reflexion (RE) und Transmission (TR) bei zwei verschiedenen Einfallswinkeln (EW) und mit der in Abschnitt 2.1.4 beschriebenen Methode vermessen. Die Herstellung der ultradünnen Cellulosefilme auf Si-Wafern (siehe 2.2) fand am Department of Forest Products Technology der TU Helsinki statt. Der Probenaufbau ist in Abb. 3.1 schematisch dargestellt und die Schichtdicken der Cellulosefilme sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst. Die Proben können in zwei Gruppen eingeteilt werden, jene mit einer 300 nm SiO₂ Schichtdicke (P1 - P9) und die restlichen mit einer nativen (≈ 2 nm [18]) SiO₂ Schichtdicke (P10 - P29). Parallel zu den IR-Messungen wurden solche Modellschichtsysteme simuliert und mit den gemessenen Daten verglichen. Aus diesem Grund wurden Proben unterschiedlicher SiO₂ Schichtdicke verwendet, denn, je mehr experimentelle Daten mit verschiedenen Parametern vorhanden sind, desto besser kann nachgeprüft werden inwiefern die Simulation der Wirklichkeit entspricht.

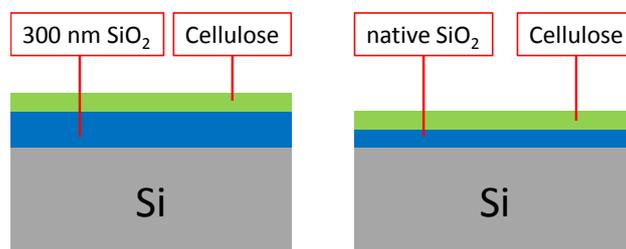


Abbildung 3.1: Schichtaufbau der untersuchten Proben. Die Si-Wafer sind single-side-polished und wurden in der (100)-Ebene geschnitten. Sie besitzen eine Dicke von (675 ± 20) μm . Links: Probe mit 300 nm SiO₂ Schicht. Rechts: Probe mit nativer SiO₂ Schicht.

Tabelle 3.1: Schichtdicken der 29 Cellulosefilmproben.

300 nm SiO ₂		natives SiO ₂			
Nummer	Schichtdicke nm	Nummer	Schichtdicke nm	Nummer	Schichtdicke nm
P1	0	P10	0	P20	100
P2	1	P11	1	P21	122
P3	2	P12	2	P22	193
P4	4	P13	4	P23	245
P5	5	P14	5	P24	298
P6	10	P15	10	P25	334
P7	16	P16	16	P26	423
P8	21	P17	21	P27	487
P9	55	P18	55	P28	504
		P19	74	P29	539

3.1.1 IR-Absorption durch das Si/SiO₂ Substrat

Die Charakterisierung der Celluloseschichten erfordert die Kenntnis des IR-Absorptionsspektrums des Si/SiO₂ Substrats. Deswegen hat jede Probengruppe eine Referenzprobe (P1 und P10), dessen RE- und TR-Spektren in s- und p-Polarisation, bei EWn von 74° und 82°, in den Abb. 3.3 und 3.4 dargestellt sind. Bei allen Spektrengrafiken die von einer eigenen Messung stammen, ist die reflektierte (für RE: R_s oder R_p) bzw. transmittierte (für TR: T_s oder T_p) Intensität als Ordinate angeführt. Literaturspektren sind durch ihre Referenz gekennzeichnet. Jedes gemessene Spektrum wurde vorher durch den zugehörigen Hintergrund (s oder p) dividiert. Der Hintergrund für die Referenzproben P1 und P10 ist jener ohne Probe, jedoch mit der zugehörigen Messeinheit (siehe Kap. 2.1.3). Um Unklarheiten zu vermeiden sei noch zusätzlich erwähnt, dass die Spektren der Referenzproben (P1 und P10) als Hintergrund für die Celluloseproben gewählt wurden.

Die Höhe und Position der Absorptionspeaks ist primär von der Schichtdicke, der Schichtstruktur, der Polarisation und vom EW abhängig. Untersucht man eine thermisch hergestellte SiO₂ Schicht bei senkrechtem Einfall (EW = 0°) mit unpolarisierter IR-Strahlung, so hat diese drei charakteristische Absorptionsbanden, die vom Si-O-Si Schwingungssystem stammen (Abb. 3.2 (a)). Die Messungen dieser Arbeit wurden jedoch bei hohen EWn und in s- und p-Polarisation durchgeführt. Diese Methode ermöglicht die Detektion der transversaloptischen (TO) und longitudinaloptischen (LO) Frequenzen einer Schwingungsmode. Das bedeutet, dass sich Peaks die beim EW von 0° und mit unpolarisierter IR-Strahlung gemessen wurden, bei den vorher erwähnten Messbedingungen in zwei Peaks bei verschiedenen Wellenzahlen aufspalten. Die Theorie zur Aufspaltung in TO- und LO-Moden in Zusammenhang mit der Polarisation und dem EW, kann z.B. in Ref. [19] und [20] nachgelesen werden. Hier wird nur die Definition der TO- und LO-Funktion und ihre Abhängigkeit von der dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}(\omega)$ angeführt.

$$TO = Im[\hat{\epsilon}(\omega)] = \epsilon''(\omega) \quad (3.1)$$

$$LO = \text{Im} \left[\frac{1}{\hat{\epsilon}(\omega)} \right] = \frac{\epsilon''(\omega)}{\epsilon'^2(\omega) + \epsilon''^2(\omega)} \quad (3.2)$$

$\hat{\epsilon}$ ist die Permittivität (auch dielektrische Konstante genannt) und beschreibt die Wechselwirkung eines Mediums mit der elektromagnetischen Strahlung. Im Fall absorbierender Medien ist $\hat{\epsilon}$ von der Frequenz ω abhängig. Aus der Lösung der Wellengleichung folgt, dass $\hat{\epsilon}(\omega)$ eine komplexe Größe ist.

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (3.3)$$

Aufgrund der Relation $\hat{n} = \sqrt{\hat{\epsilon}}$ folgt, dass der absolute Brechungsindex \hat{n} ebenfalls komplex sein muss.

$$\hat{n}(\omega) = n(\omega) - ik(\omega) \quad (3.4)$$

Der Realteil von \hat{n} ist die Brechzahl n und der Imaginärteil der Abschwächungs- oder Absorptionskoeffizient k . $\hat{\epsilon}$ und \hat{n} haben folgende Beziehung.

$$\epsilon' = n^2 - k^2 \quad (3.5)$$

$$\epsilon'' = 2nk \quad (3.6)$$

n und k oder ϵ' und ϵ'' sind somit die makroskopischen Hauptparameter, durch die die Wechselwirkung einer elektromagnetischen Welle mit einem absorbierenden Medium charakterisiert wird.

Nach diesem kurzen Abstecher in die Elektrodynamik werden die auftretenden Peaks der Referenzproben P1 (300 nm SiO₂) und P10 (natives SiO₂) nacheinander diskutiert und mit der Literatur verglichen. Die Abb. 3.2 (a) des SiO₂ Literaturreferenzspektrums zeigt bei etwa 450 cm⁻¹ die Bande der Si-O-Si Schaukelschwingung, bei der das O-Atom aus der Bindungsebene schwingt. In den s- und p-Spektren der Messung (Abb. 3.3 und 3.4) ist die Aufspaltung dieses Peaks teilweise zu sehen. Der LO-Peak ist in RE und TR bei 512 cm⁻¹ bzw. 507 cm⁻¹ gut zu erkennen. Aufgrund des gewählten Messbereiches (500 - 4000 cm⁻¹) fehlt der TO-Peak bei 450 cm⁻¹. Die TO-LO Aufspaltung der Bande bei 450 cm⁻¹ wird in Ref. [19], aus der die meiste Information bezüglich der Absorption von SiO₂ Schichten entnommen wurde, nicht erwähnt. Man findet sie z.B. in Ref. [20] auf Seite 18.

Die höhere Absorption der 300 nm SiO₂ Schicht kann bei fast allen SiO₂ Peaks bestätigt werden. Für p-Polarisation ist dies eindeutig, für s nicht bei jedem Peak. Diese Information ist für die Unterscheidung der SiO₂ von den Si Peaks notwendig. Die SiO₂ Peaks sind in der Darstellung (Abb. 3.3 und 3.4) mit schwarzen und die Si Peaks mit grünen Wellenzahlnummern gekennzeichnet. Das LO-Maximum der Si-O-Si Schaukelschwingung ist bei der dünnen nativen SiO₂ Schicht auch gut erkennbar.

Desweiteren kann die erwähnte Abhängigkeit vom EW in RE und TR, sowohl in s- als auch in p-Polarisation beobachtet werden. Die relative Intensität (Höhe) der Absorptionspeaks verringert sich wenn der EW von 74° auf 82° erhöht wird. In RE (Abb. 3.3) sinkt diese um etwa ein Drittel bei p-Polarisation und um ca. die Hälfte bei s-Polarisation. Etwas anders sieht dies bei TR (Abb. 3.4) aus. In diesem Fall verkleinert sich die relative Intensität des p-Spektrums um fast zwei Drittel, wobei die des s-Spektrums um nur ein Drittel sinkt. Diese Unterschiede wurden durch die

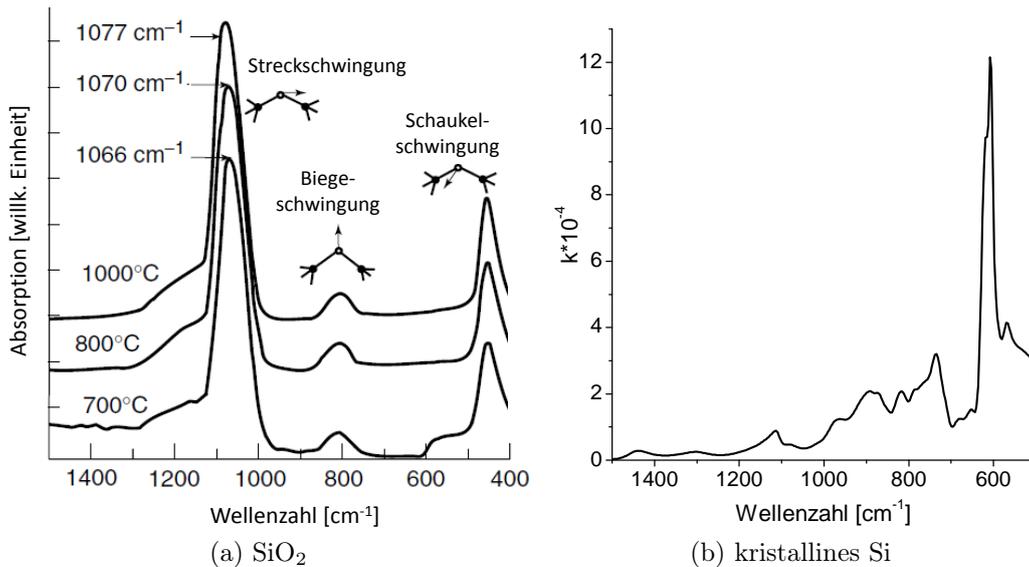


Abbildung 3.2: (a) Charakteristisches Absorptionsspektrum von thermisch hergestellten SiO_2 Schichten bei senkrechtem EW [19]. (b) Absorptionskoeffizient k von kristallinem Si [21].

Berechnung der Differenz des absoluten Maximums und des absoluten Minimums im angegebenen Wellenzahlbereich der jeweiligen Spektren ermittelt.

Die Biegeschwingung von Si-O-Si ist bei ca. 800 cm^{-1} angesiedelt. Hier schwingt das O-Atom in der Bindungsebene und parallel zur Winkelsymmetrale der Si-O-Si Bindung. Die Messung (Abb. 3.3 und 3.4) bestätigt diesen Peak, dessen Position in RE und TR bei s- und p-Polarisation gut mit der Referenz (Abb. 3.2 (a)) übereinstimmt. Am schlechtesten ist dieser im RE s-Spektrum beim EW von 82° zu erkennen. Auch hier ist der Peak logischerweise bei der 300 nm SiO_2 Schicht höher als bei der nativen Schicht.

Die antisymmetrische Streckschwingung von Si-O-Si trägt am stärksten zur Absorption bei und hat ein Maximum bei ca. 1080 cm^{-1} . Das O-Atom schwingt in der Bindungsebene und parallel zur Si-Si Verbindungsachse. Der Peak dieser Schwingungsmode ist asymmetrisch und hat eine Verbreiterung zur größeren Wellenzahlen hin. Bei dicken SiO_2 Schichten bildet sich ein Rücken in den höheren Wellenzahlbereich hinein. Dieser ist sowohl im Literaturspektrum (Abb. 3.2 (a)), als auch in jenem der nativen SiO_2 Schicht (z.B. Abb.3.3 (a)) wahrnehmbar. In den Spektren der 300 nm SiO_2 Schicht ist dieses Merkmal aufgrund der Überlappung mehrerer Peaks nicht zu sehen. Die Überlappung entsteht durch Aufspaltung der antisymmetrischen Schwingungsbande in drei TO-LO-Peak Paare (Abb. 3.5, Tab. 3.2). In Ref. [19] wird die Entstehung dieser TO- und LO-Peaks auf unterschiedliche Bindungswinkel im Si-O-Si Molekül zurückgeführt. Der Verlauf der gemessenen p-Spektren in RE und TR kann im Bereich von $1000 - 1350 \text{ cm}^{-1}$ durch einen Fit mit sechs Gaußpeaks gut approximiert werden. In der Abb. 3.5 ist die Gauß-Entfaltung der Messung und des Referenzspektrums zum Vergleich dargestellt. Die gefitteten TO-Frequenzen aus der Messung weichen bei RE und TR nicht mehr als 20 cm^{-1} von

der TO-Literaturreferenz ab (Tab. 3.2). Was die LO-Frequenzen betrifft, so weisen diese für RE und TR unterschiedliche Abweichungen von den LO-Referenzen auf. Man vergleiche dazu die Werte in Tab. 3.2.

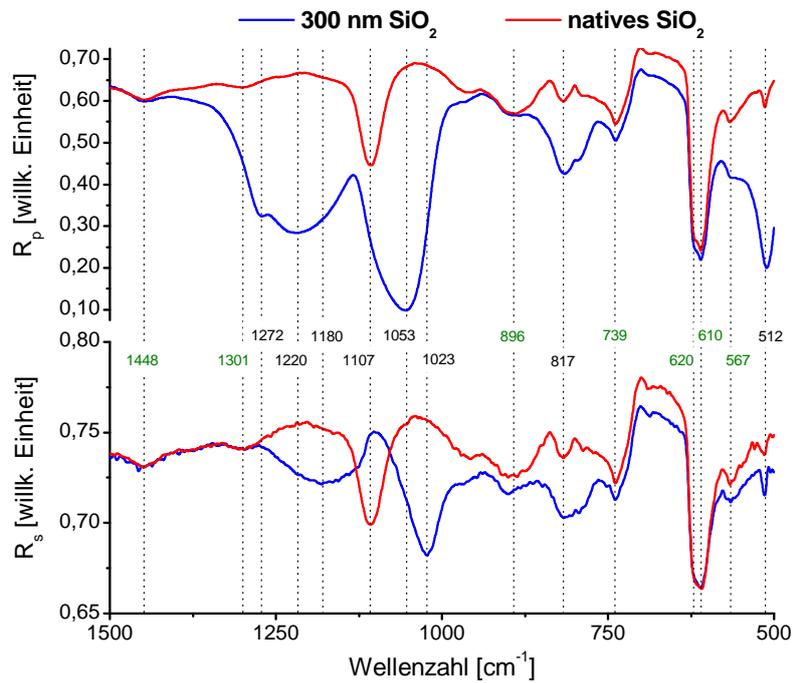
Tabelle 3.2: Parameter der antisymmetrischen SiO₂ Schwingungsmoden bei unterschiedlichen Si-O-Si Bindungswinkeln BW. Vergleich zwischen Mess- und Literaturwerten [19]. Die Messung erfolgte in RE und TR bei p-Polarisation. Siehe dazu Abb. 3.5. HWB ist die Halbwertsbreite der Gaußpeaks.

Referenz				Reflexion		Transmission	
Peakmax. cm ⁻¹	HWB cm ⁻¹	Mode	BW °	Peakmax. cm ⁻¹	HWB cm ⁻¹	Peakmax. cm ⁻¹	HWB cm ⁻¹
1056	58	TO	132	1038	39	1057	47
1091	46	TO	144	1083	60	1097	40
1147	52	TO	180	1164	41	1169	82
1200	68	LO	126	1223	90	1247	67
1252	44	LO	142	1280	32	1268	27
1300	57	LO	180	1314	27	1320	35

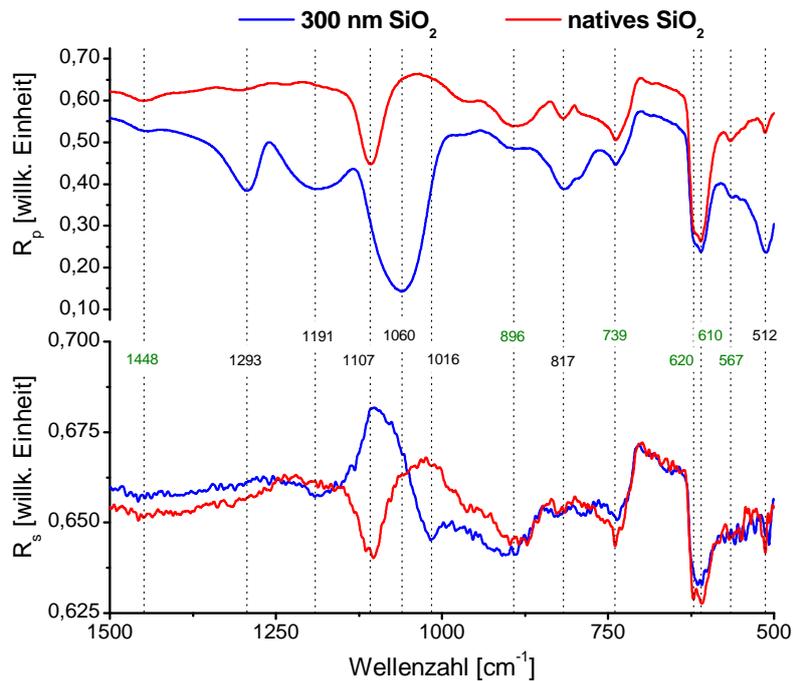
Die drei TO-LO Gaußpeakpaare des Fits bzw. dessen Frequenzmaxima sind also verschiedenen Bindungswinkeln der Si-O-Si Bindung zuzuordnen. Die SiO₂ Schicht besteht demzufolge aus SiO₂ Molekülen mit Bindungswinkeln von 126°, 132°, 142°, 144° und 180°, wobei die sehr nahe beieinander liegenden Winkel zum selben TO-LO-Paar gehören. Eine weitere durchaus interessante Abweichung ist in den RE- und TR-Spektren der 300 nm SiO₂ Schicht bei unterschiedlichen EWn zu beobachten. In RE (Abb. 3.3) verändert sich der Verlauf der Spektren (vor allem in p-Polarisation) im vorher diskutierten Wellenzahlbereich (1000 - 1350 cm⁻¹) wenn der EW von 74° auf 82° erhöht wird. Es ist anzunehmen, dass der Beitrag zur Absorption der verschiedenen SiO₂ Moleküle (anderer Bindungswinkel) sich mit dem EW ändert. Für die TR (Abb. 3.4) könnte man annehmen, dass diese Vermutung möglicherweise nicht gilt, da die Form der Absorptionspeaks beinahe erhalten bleibt (gilt auch wiederum nur für p-Polarisation). In Ref. [19] wird jedoch der Beweis geliefert, dass auch in TR selbiges wie in RE gilt.

Das Absorptionsverhalten der nativen SiO₂ Schicht ist im Vergleich zur 300 nm Schicht eher konstant, bezugnehmend auf den EW, die Polarisationsrichtung und die Messmethode (RE oder TR). Die Erhöhung des EWs verursacht lediglich ein Sinken der relativen Intensität (Höhe der Peaks) des s- als auch p-Spektrums. Wie bei der dicken SiO₂ Schicht ist die Absorption in p-Polarisation höher als in s. Es sind auch keine TO-LO Aufspaltungen der antisymmetrischen Streckschwingung sichtbar. Der einzige Peak dieser Schwingungsmode ist in RE und TR (Abb. 3.3 und 3.4) bei 1107 cm⁻¹ zu finden. Laut Literatur ist dieser Peak einem bestimmten Cluster bzw. einer bestimmten Anordnung des SiO_x Netzwerks zuzuordnen (siehe z.B. Ref. [22] Seite 50). Bei sehr dünnen Schichten bestimmt die Grenzfläche zwischen Substrat und Schicht gleichermaßen die Absorption wie die Schicht selbst. Die Grenzfläche, oder besser gesagt, die Grenzschicht besitzt jedoch meistens eine andere Struktur als die darüber oder darunter liegenden Schichten. Im Falle der nativen SiO₂ Schicht (1 - 2 nm) ist dies der naheliegendste Erklärungsansatz.

Zu guter Letzt ist noch die Absorption des Si-Wafers zu erwähnen, der im Vergleich zu den SiO_2 und Celluloseschichten am dicksten ist. Im gemessenen Spektralbereich ($500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) sind sieben Si Absorptionspeaks den s- und p-Spektren zu entnehmen. Sie sind, wie schon erwähnt, durch grüne Wellenzahlnummern gekennzeichnet (Abb. 3.3 und 3.4) und stimmen mit dem Si Referenzspektrum aus Abb. 3.2 (b) überein. In diesem ist der Absorptionskoeffizient k als Funktion der Wellenzahl dargestellt, was im Prinzip der Absorptionscharakteristik von Si entspricht. Die stärksten Absorptionsbanden von Si liegen bei 610 und 620 cm^{-1} , die auch in den gemessenen Spektren deutlich zu erkennen sind.

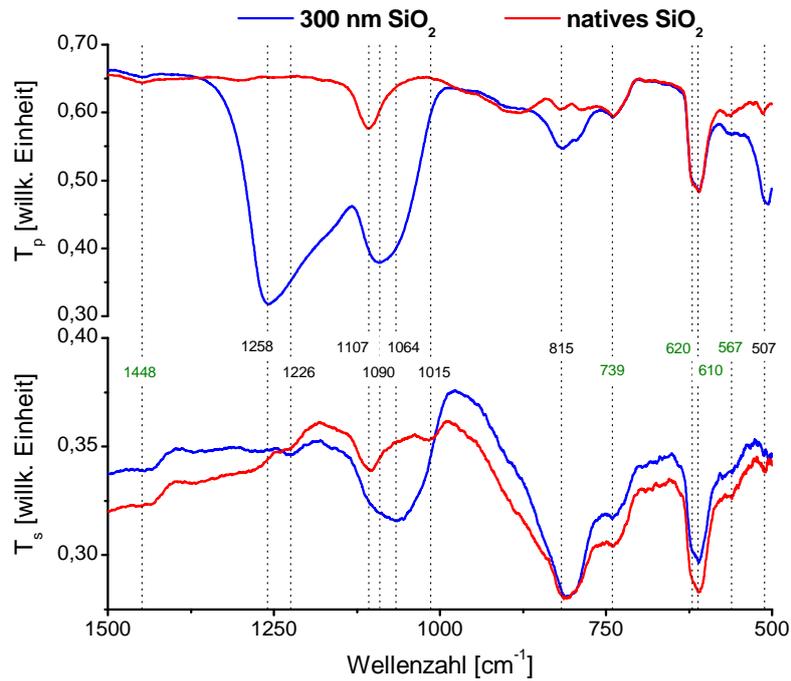


(a) EW 74°. Oben p- unten s-Polarisation.

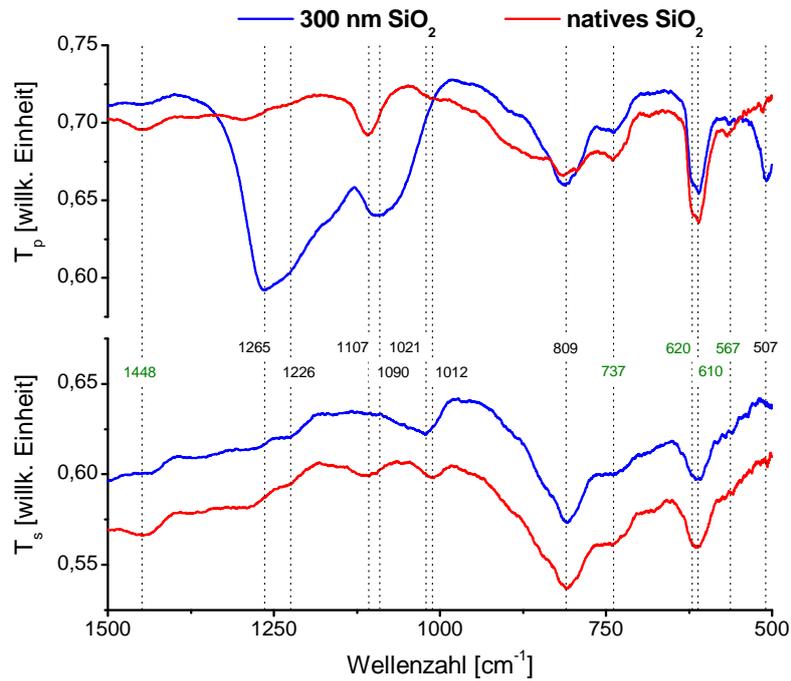


(b) EW 82°. Oben p- unten s-Polarisation.

Abbildung 3.3: RE-Absorption des Substrats mit einer 300 nm (P1) und einer nativen (P10) SiO₂ Schicht bei zwei verschiedenen EWN. Schwarze Wellenzahlnummern kennzeichnen die SiO₂ und grüne die Si Peaks.

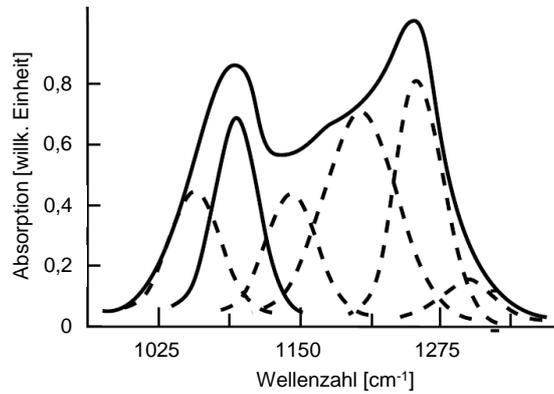


(a) EW 74°. Oben p- unten s-Polarisation.

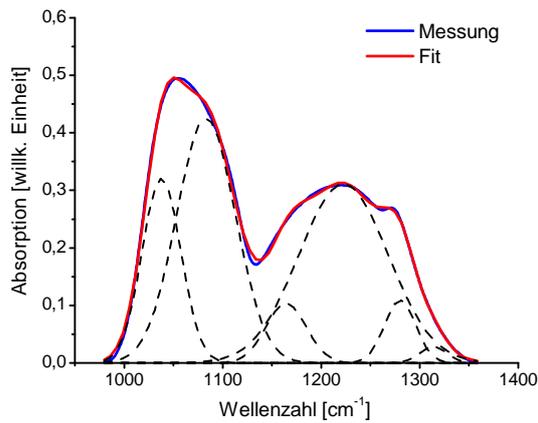


(b) EW 82°. Oben p- unten s-Polarisation.

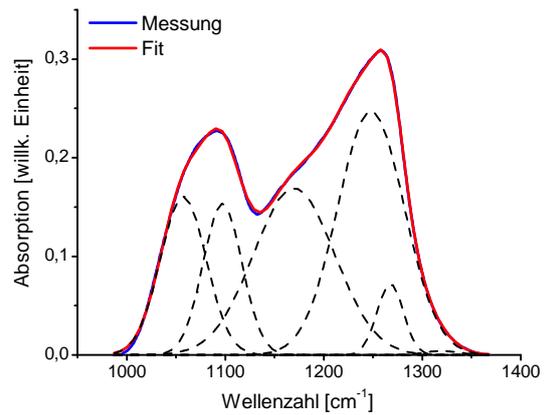
Abbildung 3.4: TR-Absorption des Substrats mit einer 300 nm (P1) und einer nativen (P10) SiO₂ Schicht bei zwei verschiedenen EWN. Schwarze Wellenzahlennummern kennzeichnen die SiO₂ und grüne die Si Peaks.



(a) 600 nm SiO₂ Schicht. 75° EW in TR und p-Polarisation [19].



(b) 300 nm SiO₂ Schicht. 74° EW in RE und p-Polarisation.



(c) 300 nm SiO₂ Schicht. 74° EW in TR und p-Polarisation.

Abbildung 3.5: Banden der antisymmetrischen Si-O-Si Schwingung bei hohen EWn. Die gefitteten Gaußpeaks gehören zu jeweils drei TO und drei LO Moden, die sich im Bindungswinkel des Si-O-Si Systems unterscheiden (Tab. 3.2). Anmerkung: Der Peak bei 1320 cm⁻¹ in (c) ist in der Darstellung kaum sichtbar, da er sehr klein ist.

3.1.2 Auswertung der IR-Spektren von Cellulose

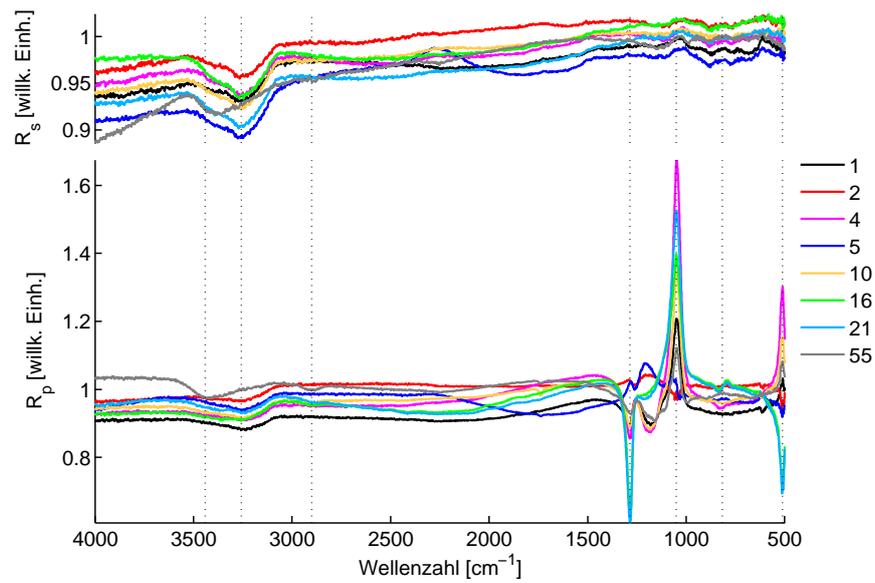
Den IR-Messungen der Cellulosefilme gehen im Wesentlichen folgende Zielsetzungen voraus. Zuerst soll der Nachweis der Celluloseschichten auf dem Si/SiO₂ Substrat mit der PM-FTIR-Spektroskopie erbracht werden. Obwohl das Cellulosemolekül IR-aktiv ist, wird sich später bei der Datenauswertung herausstellen, dass das erst ab einer bestimmten Schichtdicke möglich ist, zumindest mit der hier verwendeten Messapparatur und dem gewählten Schichtsystem (damit ist die Wahl des Substrats gemeint). Im nächsten Analyseschritt werden die Absorptionspeaks von Cellulose erfasst und dem zugehörigen Molekül und seiner Schwingungsmode zugeordnet. Zusätzlich wird man versuchen, strukturbezogene Eigenschaften der Celluloseschichten zu finden, indem man die s- und p-Spektren, sowie mögliche Peakveränderungen analysiert.

Die Abb. 3.6 und 3.7 zeigen die Spektren der Cellulosefilme auf der 300 nm SiO₂ Schicht. Im Fingerprint-Bereich (500 - 1500 cm⁻¹) sind nur Peaks des Si/SiO₂ Substrats sichtbar und es gibt keine Anzeichen für Cellulose. Man vergleiche dazu die Substratspektren in Abschnitt 3.1.1 mit den Probenspektren von P2 - P9. In den RE p-Spektren (Abb. 3.6) sind gegenseitige Orientierungen der SiO₂ Peaks zu sehen. Eine mögliche Schlussfolgerung wäre, dass die SiO₂ Absorption von P2 - P9 relativ zur Referenzprobe P1 unterschiedlich ausgeprägt ist. D.h. die Anteile der SiO₂ Moleküle mit verschiedenen Bindungswinkeln (Tab. 3.2) sind nicht bei allen Schichten gleich. Die Ursache für die „willkürliche“ Orientierung der SiO₂ Peaks kann auch bei anderen Dünnschichtphänomenen liegen, die vom EW und der Polarisation abhängig sind. In Abschnitt 4.2.1.3 von Ref. [20] wird gezeigt, dass TO- und LO-Peaks einer Schicht umklappen wenn der EW unter, bzw. über dem Brewsterwinkel liegt. Die TO-LO-Peaks der RE p-Spektren von SiO₂ (Abb. 3.6) weisen ein ähnliches Verhalten auf wenn der EW von 74° auf 82° erhöht wird. Der Brewsterwinkel des Cellulose-SiO₂-Si Schichtsystems besitzt an jeder Grenzfläche einen anderen Wert, da dieser von der Brechzahl n abhängig ist (siehe Abb. 3.12, n von SiO₂ ist in etwa gleich groß wie n von Cellulose). Die LO-Peaks bei 1286 cm⁻¹ ändern die Orientierung nicht, wobei die TO-Peaks (1050 cm⁻¹) von P2, P3 und P7 dies tun. Dasselbe gilt für die LO-Peaks bei 512 cm⁻¹, die beim EW von 74° nach oben und unten zeigen, wobei sie bei 82° alle nach unten ausgerichtet sind. Es gibt für dieses Verhalten keine Systematik die hier allgemein gültig ist. Außerdem wird die Anisotropie der Schichten nicht berücksichtigt. Eine detaillierte Auswertung der SiO₂ Peaks aller Cellulosefilmproben wird nicht weitergeführt, da das Kernthema dieser Arbeit die Analyse der Celluloseschichten beinhaltet.

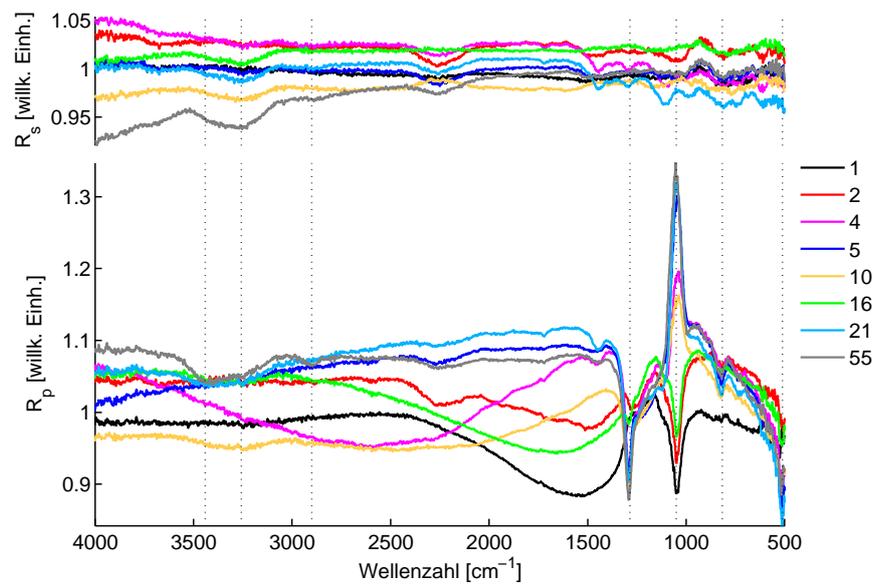
In TR (Abb. 3.7) sind die SiO₂ Peaks im Fingerprint-Bereich ebenfalls vorhanden, sie sind jedoch entweder nach oben oder nach unten ausgerichtet (damit sind alle Peaks im erwähnten Bereich einer Probe gemeint). Es tritt also nicht der Fall auf, dass bei einer Probe die SiO₂ Peaks einmal nach oben und einmal nach unten zeigen. Hier ist die Orientierung nicht vom EW oder der Polarisation abhängig, sondern lediglich von der Spektrenintensität von P2 - P9 relativ zu P1 (Abb. 3.7). Die Spektrenintensität wird bei TR Messungen von der Probengröße (Probenoberfläche) beeinflusst, da in der TR-Einheit (siehe 2.1.3) ein bestimmter Anteil der Probenoberfläche bestrahlt wird (abhängig von der Blendenöffnung und vom EW). Bei hohem

EW geht ein Teil der einfallenden Strahlung nicht nur durch die runde Öffnung im Probenhalter (was idealerweise der Fall sein sollte), sondern auch über die Probe hinweg zum Detektor. Man betrachte dazu die TR-Einheit in Abb. 2.5. Somit haben zwei Proben unterschiedlicher Oberflächengröße nicht dieselben TR Spektren in punkto Intensität. Es ist z.B. ein Teil von P2 (1 nm Celluloseschichtdicke) vor der Messung abgebrochen. Aus diesem Grund weist ihr Spektrum eine höhere Intensität auf, als jene der restlichen Proben (Abb. 3.7).

Der zweite für Cellulose relevante Absorptionsbereich ist der CH/OH-Bereich (ca. 2760 - 3650 cm^{-1}). Die CH-Streckschwingung liegt bei etwa 2900 cm^{-1} . Dieser Peak ist bei der P2 - P9 Probenserie nur in RE bei p-Polarisation ab einer Celluloseschichtdicke von 55 nm erkennbar (Abb. 3.6). Die OH-Absorption bei 3260 und 3440 cm^{-1} tritt in allen RE und TR Spektren von P2 - P9 auf (Abb. 3.6 und 3.7). Dafür ist das in Abschnitt 2.1.2 erwähnte Vereisungsproblem des Detektorfensters verantwortlich. Die Peaks stammen also nicht von den dünnen Celluloseschichten, sondern vom adsorbierten Wasser am kalten Detektorfenster. Der OH-Cellulosepeak ist wiederum ab einer Schichtdicke von 55 nm sichtbar.

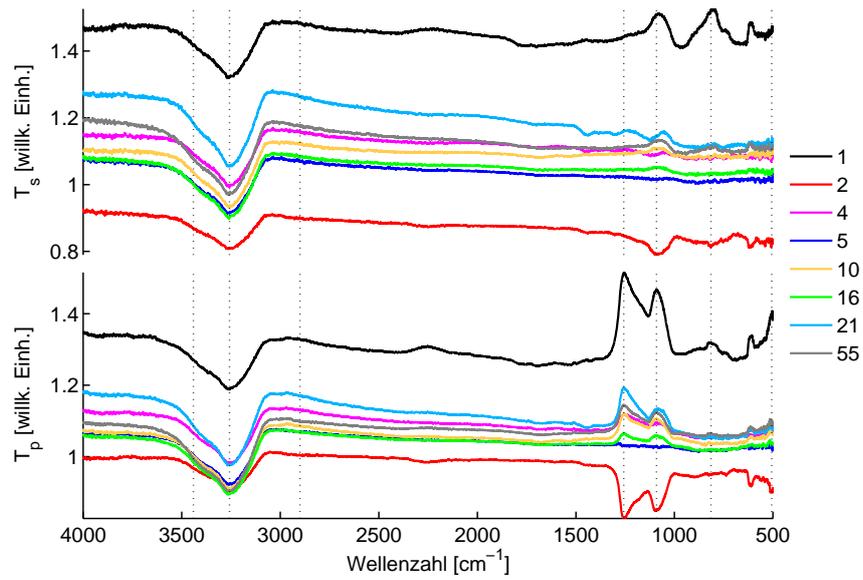


(a) Oben s- unten p-Polarisation. EW 74°.

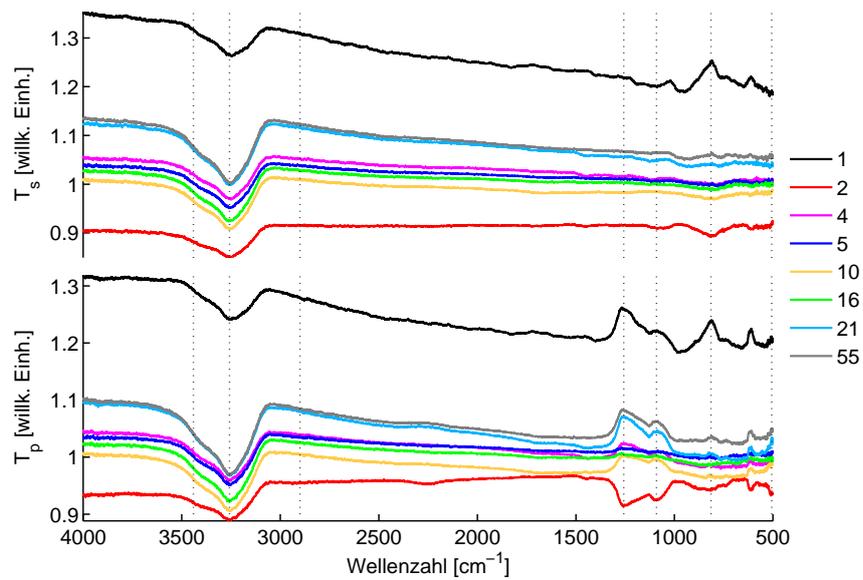


(b) Oben s- unten p-Polarisation. EW 82°.

Abbildung 3.6: RE-Spektren der Celluloseproben (P2 - P9) mit der 300 nm SiO₂ Schicht. Die Peaks im Fingerprint-Bereich stammen von SiO₂. In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm angeführt. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3440, 3257, 2900, 1286, 1050, 817, 512.



(a) Oben s- unten p-Polarisation. EW 74°.



(b) Oben s- unten p-Polarisation. EW 82°.

Abbildung 3.7: TR-Spektren der Celluloseproben (P2 - P9) mit der 300 nm SiO₂ Schicht. Die Peaks im Fingerprint-Bereich stammen von SiO₂. In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm angeführt. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3440, 3257, 2900, 1257, 1091, 815, 507.

Die nativen SiO₂ Cellulosefilmproben sind aufgrund der dickeren Celluloseschichten weitaus interessanter, da man hier genug Cellulosesignal zu interpretieren hat. Außerdem besitzt die dünne (≈ 1 nm) SiO₂ Schicht nur einen Peak im charakteristischen Celluloseabsorptionsbereich (ca. 800 - 1500 cm⁻¹), was die Auswertung um einiges erleichtert. Die Messergebnisse von P10 - P29 sind in den Abb. 3.9 bis 3.16 veranschaulicht. Die RE s-Spektren (Abb. 3.9) zeigen eine gekrümmte Basislinie in Abhängigkeit von der Celluloseschichtdicke. Diese Eigenschaft beruht auf der Vielstrahl-Interferenz, die durch mehrfache Reflexion an den Grenzflächen Luft-Cellulose und Cellulose-Si entsteht. Man kann durch Anwendung der Airy- und Fresnel-Formeln die Vielstrahl-Interferenz in den Celluloseschichten simulieren. Die Simulation berechnet im Grunde nur die reflektierte Intensität einer nichtabsorbierenden planparallelen Schicht mit konstantem Brechungsindex im Wellenzahlbereich von 500 - 4000 cm⁻¹. Es wurden keine weiteren optischen Effekte oder Schichteigenschaften berücksichtigt. Trotzdem liefert die Simulation ein zufriedenstellendes Ergebnis, das die erwähnte Schichteigenschaft ausreichend untermauert.

Das Reflexionsvermögen R einer Grenzfläche kann mit Hilfe der Fresnel-Formeln (siehe z.B. Ref. [23]) folgendermaßen ermittelt werden.

$$R_s = \left(\frac{\sin(\alpha - \beta)}{\sin(\alpha + \beta)} \right)^2 \quad (3.7)$$

$$R_p = \left(\frac{\tan(\alpha - \beta)}{\tan(\alpha + \beta)} \right)^2 \quad (3.8)$$

Hier ist R_s bzw. R_p das Reflexionsvermögen für s- bzw. p-Polarisation, α der EW und β der Brechungswinkel. Desweiteren ist der Wegunterschied Δs der Strahlen, die an der oberen und unteren Grenzfläche reflektiert werden, zu berücksichtigen.

$$\Delta s = 2d\sqrt{n^2 - \sin^2(\alpha)} \quad (3.9)$$

Die Phasendifferenz $\Delta\varphi$ beträgt dann

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{\Delta s}{\lambda} + \delta\varphi, \quad (3.10)$$

wobei für $\delta\varphi$ ein möglicher Phasensprung einzusetzen ist. Die reflektierte Intensität I_R der Schicht kann somit mit der Airy-Formel (Ref. [23]) berechnet werden.

$$I_R = I_0 \frac{F \sin^2(\Delta\varphi/2)}{1 + F \sin^2(\Delta\varphi/2)} \quad (3.11)$$

I_0 ist die Ausgangsintensität und F die Finesse, definiert durch

$$F = \frac{4R}{(1 - R)^2}. \quad (3.12)$$

Die $I_R(\tilde{\nu})$ Simulation ist zusammen mit den Messergebnissen für s-Polarisation in Abb. 3.9 dargestellt. Um den Spektrenverlauf besser vergleichen zu können, sind die berechneten Spektren auf der y-Achse entsprechend verschoben worden (durch

Addition eines konstanten Wertes). Es wurde mit einem Brechungsindex n von 1,65 gerechnet. Aus Ref. [24] kann die tatsächliche $n(\tilde{\nu})$ Abhängigkeit im gemessenen Wellenzahlbereich entnommen werden. Beim EW von 74° stimmen Simulation und Messung gut miteinander überein, was bei 82° nicht mehr der Fall ist. Ungenauigkeiten bei den Messeinstellungen oder nicht miteinkalkulierte Dünnschicht- und Streueffekte sind mögliche Ursachen für die höhere Abweichung beim größeren EW. Die Basislinienkrümmung ist auch in den restlichen RE und TR Spektren vorhanden (Abb. 3.10, 3.13 und 3.14). Die Simulation dieser ist nicht notwendig, da vom physikalischen Standpunkt aus kein Unterschied (außer kleine Formeländerungen) zu den RE s-Spektren besteht.

Im nächsten Schritt sollen nun die Absorptionspeaks den zugehörigen Molekülen und Schwingungsarten zugeordnet werden. Die Struktur des Cellulosemoleküls ist in Kap. 1 zu finden. In Tab. 3.3 sind die gut erkennbaren Peaks zusammengefasst. Bei Überlappung zweier oder mehrerer Peaks kann die aus den Spektren herausgelesene Peakposition um einige cm^{-1} vom wahren Wert abweichen, da in solchen Fällen immer das lokale Minimum im zugehörigen Bereich gewählt wurde. Die Zuordnung zu einem bestimmten Molekül und dessen Schwingung ist nicht immer eindeutig. Deswegen wurden für einige Peaks mehrere Möglichkeiten angegeben.

Als nächstes muss die höhere Absorption der Cellulosefilmproben bei p-Polarisation diskutiert werden. Alle Messungen dieser Arbeit zeigen, dass in den p-Spektren viel höhere, bzw. intensivere Peaks vorhanden sind, als in den s-Spektren. Eine vollkommen plausible und einfache Erklärung gibt es für diesen Unterschied nicht, da viele physikalische und optische Effekte eine wichtige Rolle spielen. Üblicherweise werden solche Schichtsysteme simuliert und mit den experimentellen Daten verglichen. Die folgende Erklärung soll aber trotzdem eine Idee für die Vorgänge im Cellulose-SiO₂-Si Schichtsystem liefern.

Die Absorption A von IR-Strahlung durch elektrische Dipole ist proportional zu

$$A \propto E^2 |\langle j | \boldsymbol{\rho} | i \rangle|^2 \cos^2 \theta. \quad (3.13)$$

$|\langle j | \boldsymbol{\rho} | i \rangle|$ ist das Übergangsdipolmoment und θ der Winkel zwischen dem \mathbf{E} -Vektor und dem dynamischen Dipol $\boldsymbol{\rho}$ ($\boldsymbol{\rho} = \partial \mathbf{p} / \partial q_i$, \mathbf{p} ist das elektrische Dipolmoment). Laut Gleichung 3.13 absorbiert ein Molekül IR-Strahlung wenn sich dessen Dipolmoment ändert und die Projektion der Änderung in Richtung des \mathbf{E} -Feldes ungleich Null ist. Letzteres zeigt die anisotrope Eigenschaft der IR-Absorption, die proportional zum mittleren Quadrat des elektrischen Feldes $\langle E^2 \rangle$ ist [19].

Die Abb. 3.8 stellt die x-, y- und z-Komponenten von $\langle E^2 \rangle$ in Abhängigkeit vom EW α dar. Dies ist eine Simulation für einen 5 nm dicken organischen Film auf Si in Luftumgebung und bei einer Wellenzahl von 1000 cm^{-1} [19]. Aufgrund dieser Einschränkung durch die gewählten Parameter (Schichtdicke und Wellenzahl) ist der dargestellte Verlauf natürlich nicht eins zu eins auf alle Schichtdicken oder einen ganzen Frequenzbereich zu verallgemeinern. Wegen der vorhandenen Messergebnisse (Abb. 3.9 bis 3.11) kann man jedoch behaupten, dass die gezeigte Relation zwischen $\langle E^2 \rangle$ und α , für den Wellenzahlbereich von $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ trotzdem gilt. Variationen im Absolutbetrag sind höchstwahrscheinlich vorhanden. Der relative Verlauf von $\langle E_x^2 \rangle$, $\langle E_y^2 \rangle$ und $\langle E_z^2 \rangle$ sollte jedoch erhalten bleiben. Bei p-Polarisation hat der

elektrische Feldvektor \mathbf{E} der einfallenden Welle einen x- und z-Anteil (siehe Abb. 3.8), außer beim EW von 0° . Je höher der EW, desto größer die z-Komponente. Das \mathbf{E} -Feld der s-polarisierten Welle steht parallel zur Oberfläche und zeigt demnach nur in y-Richtung. Vergleicht man nun die jeweiligen \mathbf{E} -Feld Komponenten beim EW von 74° (Abb. 3.8), erkennt man, dass $\langle E_z^2 \rangle$ den größten Wert im Vergleich zu $\langle E_x^2 \rangle$ und $\langle E_y^2 \rangle$ aufweist. Aus diesem Grund ist die Absorption bei p-Polarisation deutlich stärker, da wie schon vorher erwähnt, diese proportional zu $\langle E^2 \rangle$ ist. Erhöht man den EW auf 82° , fallen $\langle E_z^2 \rangle$ und $\langle E_x^2 \rangle$ deutlich ab, wobei $\langle E_y^2 \rangle$ bei diesem EW fast Null beträgt. Dieser Zusammenhang besteht auch in der Messung. Die Peakhöhen der Spektren beim EW von 82° (Abb. 3.10 und 3.11) sind deutlich kleiner als jene beim EW von 74° .

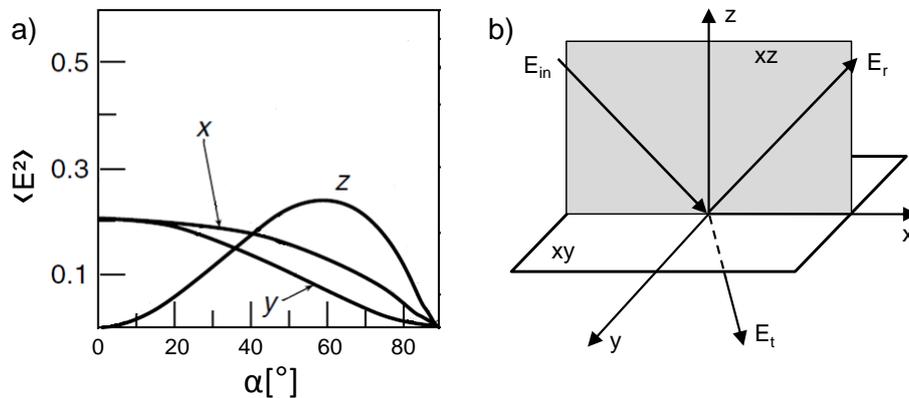
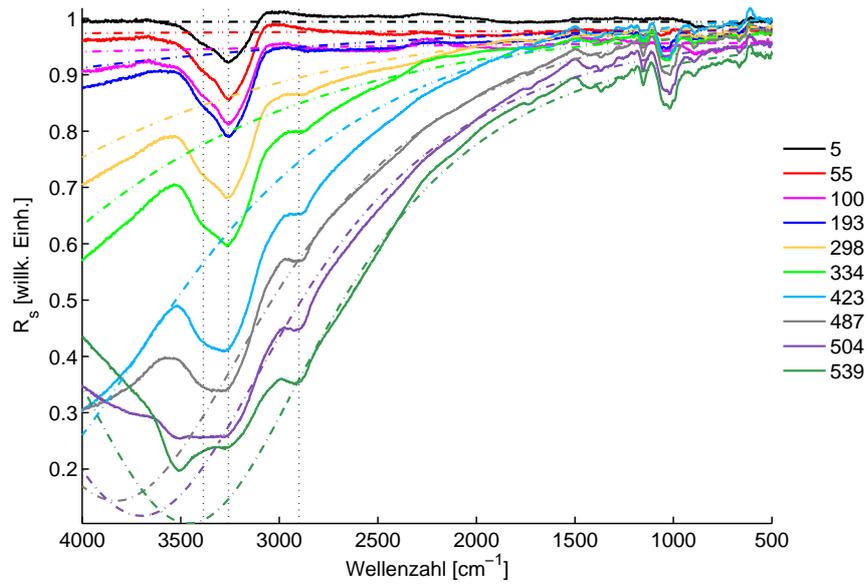


Abbildung 3.8: a) Abhängigkeit der x-, y- und z-Komponente des mittleren Quadrats des elektrischen Feldes $\langle E^2 \rangle$ vom EW α . Simuliert für einen 5 nm dicken organischen Film auf Si in Luftumgebung. Näheres findet man in Ref. [19] Abschnitt 1.8.1. bzw. im Text. b) Koordinatensystem für die Festlegung der einzelnen E-Feld Komponenten. xy-Ebene stellt die Probenoberfläche und die xz-Ebene die Einfallsebene dar.

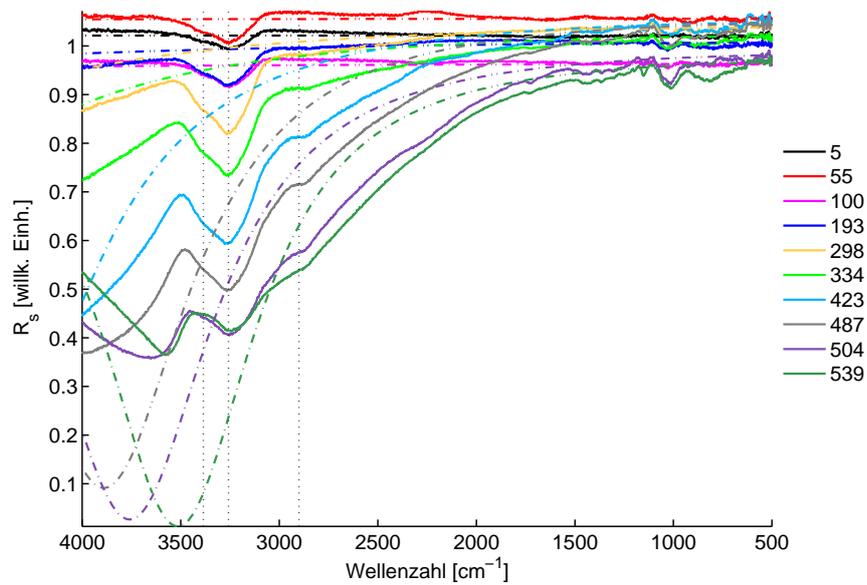
Tabelle 3.3: Absorptionspeaks von Cellulose. Ein Vergleich zwischen Mess- und Literaturwerten. Fast alle Literaturwerte wurden aus Ref. [25] entnommen. Andere Quellen werden zusätzlich in der Tabelle erwähnt. Es wurden alle eindeutig erkennbaren Peaks erfasst und dem Molekül bzw. dessen Schwingungsart zugeordnet. Da die Zuordnung oft nicht eindeutig ist, sind bei einigen Wellenzahlen mehrere Möglichkeiten angeführt. Siehe dazu auch Abb. 3.9 bis 3.16.

$\tilde{\nu}$ cm ⁻¹	Referenz Molekül/Schwingungsart	Reflexion		Transmission	
		Peakmax. cm ⁻¹ s-Pol.	Peakmax. cm ⁻¹ p-Pol.	Peakmax. cm ⁻¹ s-Pol.	Peakmax. cm ⁻¹ p-Pol.
663	OH Biegung (quer zur Bindungsebene)	665	670		670
893-895 900-910	Antisym. Ringstreckung (in Phase) CH Biegung; CH ₂ Streckung	895	898		898
1000 1015	CO oder CC Streckung CO Streckung	1019 ^a	998		998
1035	CO Streckung	1048 ^a	1032	1031	1032
1060 1070	OH Biegung CO Streckung [26]		1066	1066	1066
1110	Antisym. Ringstreckung (phasenverschoben)		1098		1091
1162	Antisym. Streckung der COC Brücke	1153	1153	1159	1158
1205	OH Biegung (in der Bindungsebene)	1199	1199	1199	1199
1257	CH ₂ Schaukelschwingung [27]		1254		1254
1374	CH Biegung	1370	1370	1370	1370
1426-1430	CH ₂ Biegung	1432	1432		1432
2870-2900	CH Streckung	2900	2900	2900	2900
3230-3310	Intermolekulare O(6)H...O(3) Streckung [28]	3260	3260	3260	3260
3410-3460	Intramolekulare O(2)H...O(6) Streckung [28]	3385	3385	3420	3420

^aDie Bestimmung der genauen Peakposition aus Abb. 3.11 ist schwierig. Es wurden die lokalen Minima im zugehörigen Bereich gewählt. Die Abweichung vom wahren Wert kann somit einige cm⁻¹ betragen.



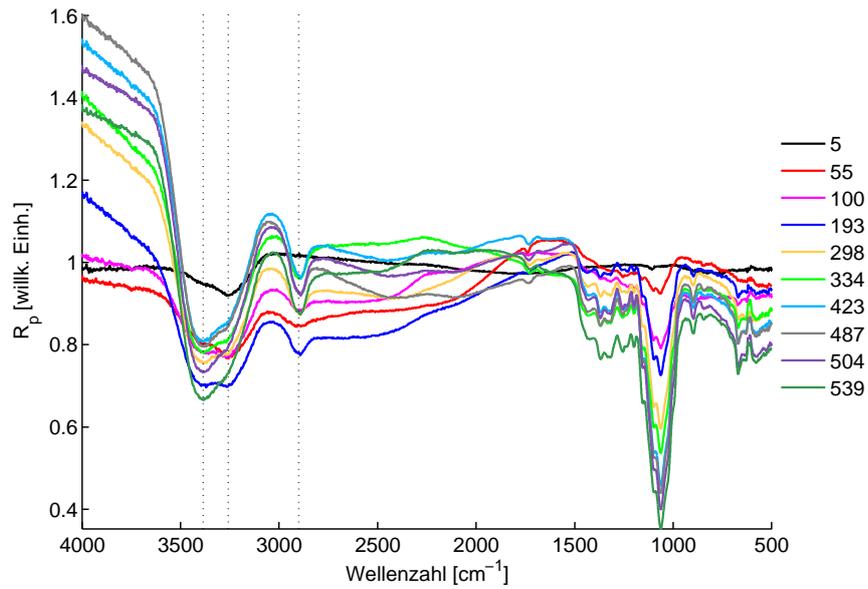
(a) EW 74°.



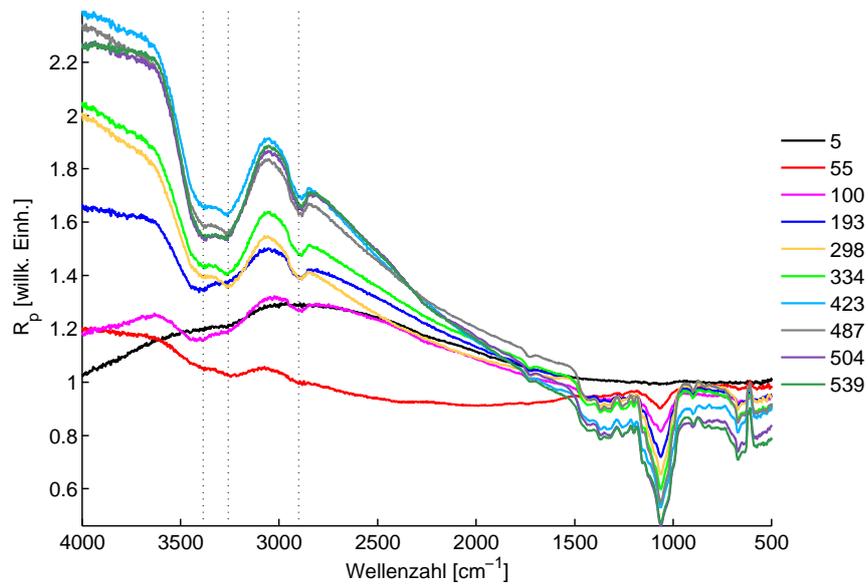
(b) EW 82°.

Abbildung 3.9: RE s-Spektren von P11 - P29. Man vergleiche mit Tab. 3.1. In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet. Ein stark auffallendes Merkmal ist die Krümmung der Basislinie in Abhängigkeit von der Celluloseschichtdicke. Diese ist auf die Vielstrahl-Interferenz an den Cellulosegrenzflächen zurückzuführen (simulierte Strich-Punkt Spektren). Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3385, 3260, 2900.

3.1. Analyse ultradünner Cellulosefilme mittels PM-FTIR-Spektroskopie

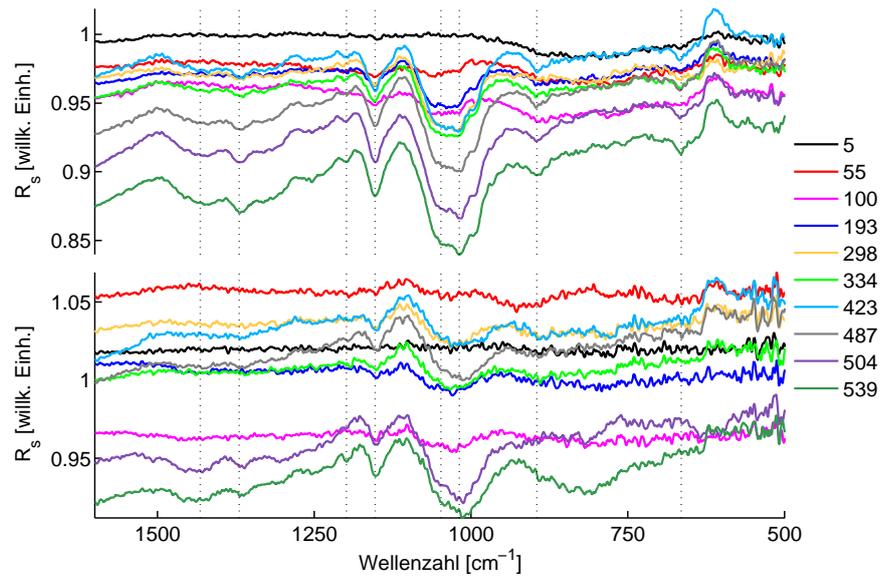


(a) EW 74°.

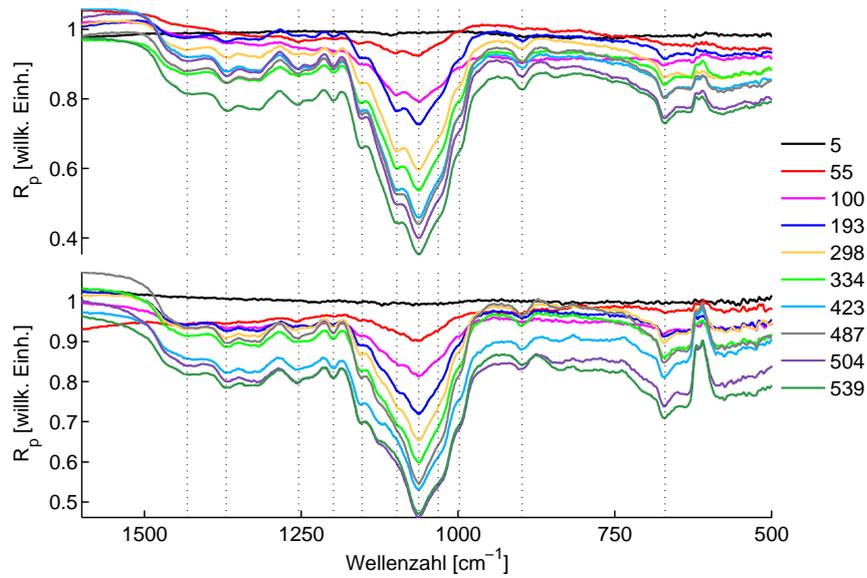


(b) EW 82°.

Abbildung 3.10: RE p-Spektren von P11 - P29. Man vergleiche mit Tab. 3.1. In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet. Die Basislinienkrümmung ist zur s-Polarisation gegensätzlich orientiert. Es zeigt sich wiederum die Abhängigkeit von der Celluloseschichtdicke. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3385, 3260, 2900.



(a) s-Polarisation bei 74° (oben) und 82° (unten) EW. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei (von links nach rechts) 1432, 1370, 1199, 1153, 1048, 1019, 895 und 665 cm^{-1} .



(b) p-Polarisation bei 74° (oben) und 82° (unten) EW. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei (von links nach rechts) 1432, 1370, 1254, 1199, 1153, 1098, 1066, 1032, 998, 898 und 670 cm^{-1} .

Abbildung 3.11: Fingerprint-Bereich der RE s- und p-Spektren von P11 - P29. Siehe dazu auch Tab. 3.1. In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet.

Die Ergebnisse der TR sind jenen der RE sehr ähnlich. Auch hier absorbieren die Celluloseschichten bzw. die Proben im allgemeinen bei p-Polarisation stärker als bei s-Polarisation. Die TR-Messungen von P10 - P29 wurden insgesamt bei drei EWn durchgeführt, deren Resultate in den Abb. 3.13 bis 3.16 zu sehen sind. Beim steilen EW (30°) ist die Absorption in s- und p-Polarisation ähnlich. Die Peakhöhen unterscheiden sich sowohl im Fingerprint- ($500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$) als auch im OH-Bereich ($3050 - 3670 \text{ cm}^{-1}$) kaum voneinander. Eine Erklärung für dieses Verhalten kann mit Hilfe der Fresnel-Formeln geliefert werden. Die transmittierte Intensität T_s und T_p an einer Grenzfläche bei verschiedenen EWn α wird folgendermaßen berechnet.

$$T_s = \frac{n_2 \cos \beta}{n_1 \cos \alpha} \left(\frac{2 \sin \beta \cos \alpha}{\sin(\alpha + \beta)} \right)^2 \quad (3.14)$$

$$T_p = \frac{n_2 \cos \beta}{n_1 \cos \alpha} \left(\frac{2 \sin \beta \cos \alpha}{\sin(\alpha + \beta) \cos(\alpha - \beta)} \right)^2 \quad (3.15)$$

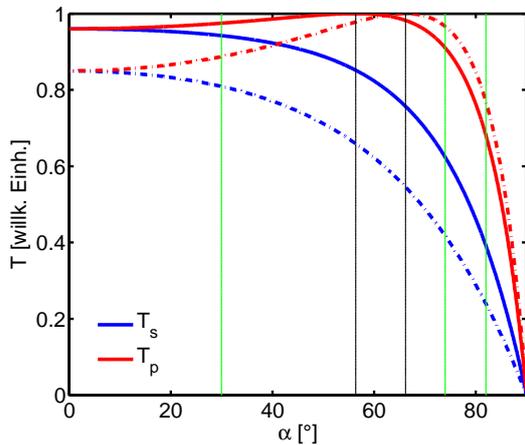


Abbildung 3.12: Transmittierte Intensität T_s und T_p für die Grenzflächen Luft-Cellulose (durchgezogene Kurven) und Cellulose-Si (strichlierte Kurven) als Funktion des EWs α . Folgende Brechungsindizes wurden verwendet: $n_{Luft} = 1$; $n_{Cel} = 1,5$; $n_{Si} = 3,4$. Die senkrechten schwarzen bzw. grünen Linien markieren die jeweiligen Brewsterwinkel bei $56,4^\circ$ und $66,2^\circ$ bzw. die EW bei 30° , 74° und 82° .

Die Abb. 3.12 stellt diese Abhängigkeit für die Luft-Cellulose und Cellulose-Si Grenzflächen graphisch dar. Darin sieht man, dass das Transmissionsvermögen T_s und T_p bei $\alpha = 30^\circ$ an beiden Grenzflächen ungefähr dieselben Werte aufweist. Die Peakintensitäten sind somit annähernd gleich, da die Absorption proportional zur Intensität T_s und T_p ist (Gl. 3.13). Betrachtet man nun die Messergebnisse bei den höheren EWn (Abb. 3.13 bis 3.16), so zeigt sich eine vergleichbare EW Abhängigkeit wie bei den RE-Spektren (Abb. 3.9 bis 3.11). Auch hier absorbieren die Celluloseschichten bei p-Polarisation stärker als bei s-Polarisation. An der ersten Grenzfläche (Luft-Cellulose) wird bei 74° (EW) fast die gesamte T_p - und nur etwa 60% der T_s -Intensität transmittiert (Abb. 3.12). Die Cellulose-Si Grenzfläche lässt wiederum beinahe ganz T_p und nur ca. 40% von T_s durch. Somit beträgt die durchgelassene Gesamtintensität T_s etwa 24% (theoretischer Wert). Diese Angaben müssen jedoch kritisch betrachtet werden, da keine weiteren physikalischen oder optischen Effekte, wie Streuung an den rauen Grenzflächen berücksichtigt werden. Rein theoretisch sollten die Peaks in den p-Spektren beim EW von 74° fast gleiche oder größere Intensitäten besitzen, als jene beim EW von 30° . Dass dies nicht der Fall ist, liegt

höchstwahrscheinlich an der hohen Streuung durch die raue Celluloseoberfläche. Dadurch sinkt das Transmissionsvermögen T_s und T_p und gleichzeitig die Absorption durch die Proben, wobei T_s aufgrund der vorher beschriebenen optischen Eigenschaften (Abb. 3.12) deutlich kleiner als T_p ist.

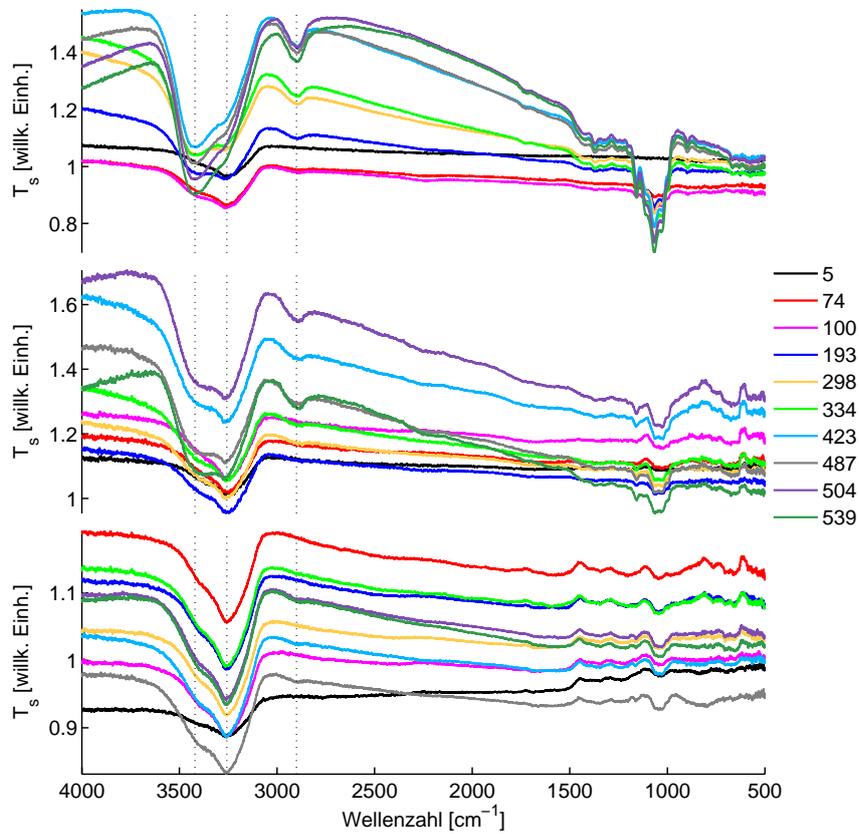


Abbildung 3.13: TR s-Spektren von P11 - P29. Oben: EW 30°. Mitte: EW 74°. Unten: EW 82°. In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet (Tab. 3.1). Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3420, 3260, 2900.

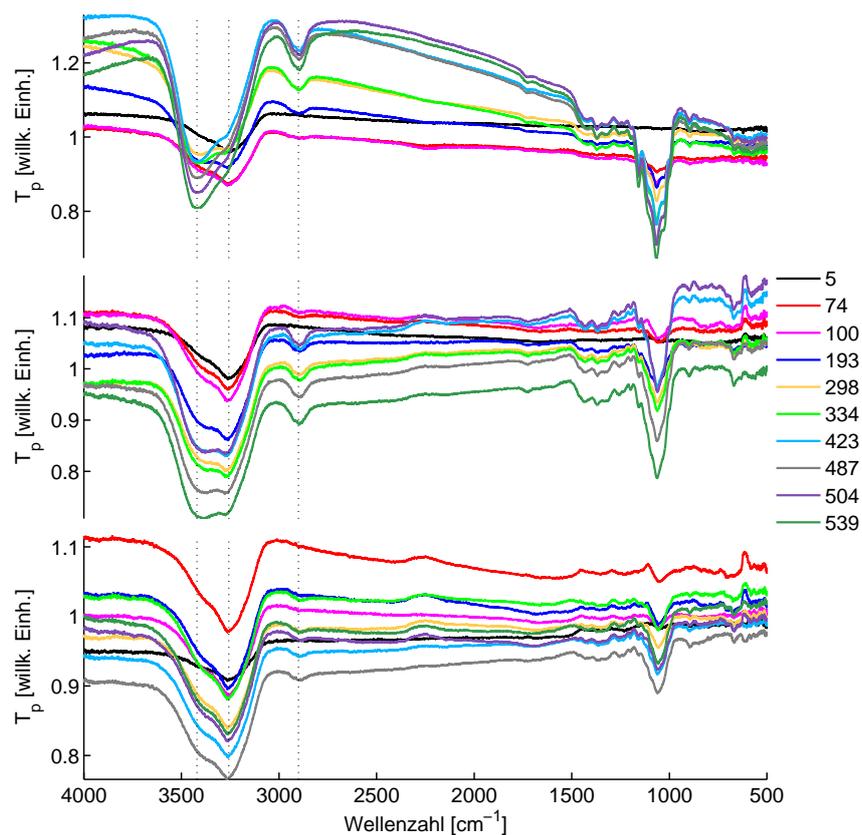


Abbildung 3.14: TR p-Spektren von P11 - P29. Oben: EW 30°. Mitte: EW 74°. Unten: EW 82°. In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet (Tab. 3.1). Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3420, 3260, 2900.

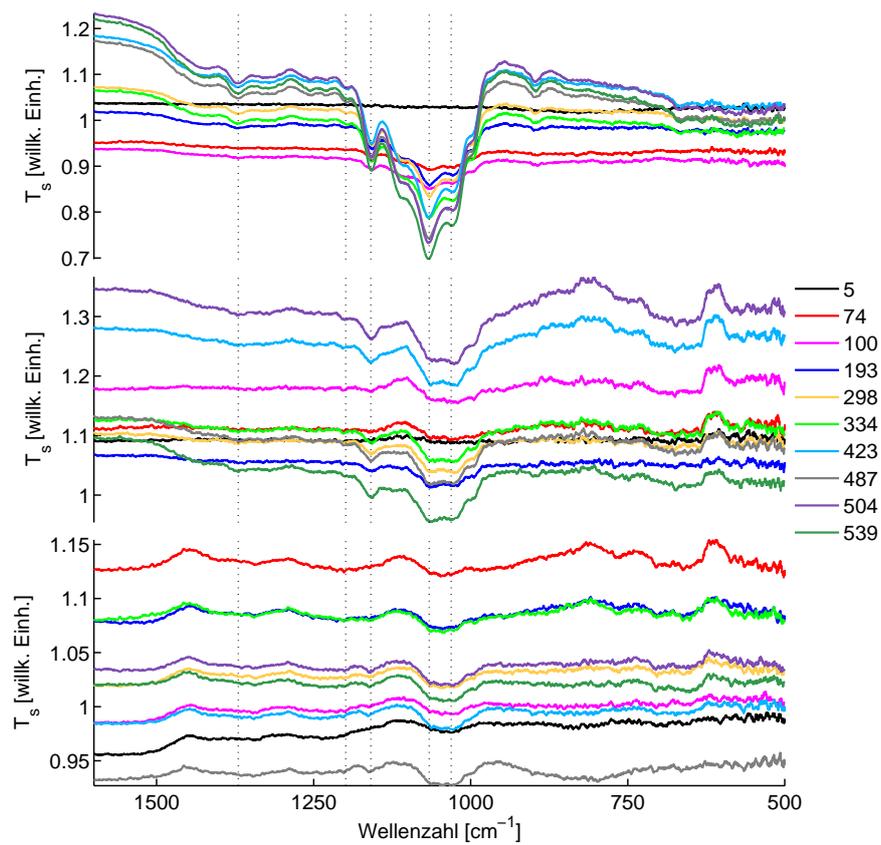


Abbildung 3.15: Fingerprint-Bereich der TR s-Spektren von P11 - P29. Oben: EW 30°. Mitte: EW 74°. Unten: EW 82°. In der Legende sind die Cellulose-schichtdicken in nm aufgelistet (Tab. 3.1). Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1370, 1199, 1159, 1066, 1031.

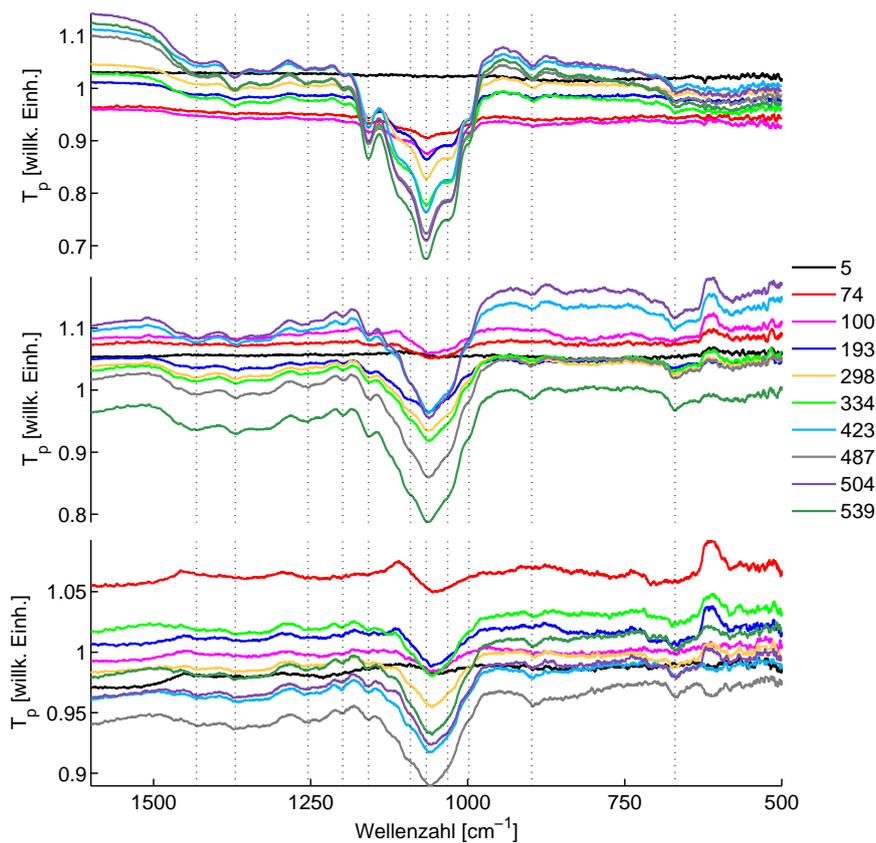


Abbildung 3.16: Fingerprint-Bereich der TR p-Spektren von P11 - P29. Oben: EW 30° . Mitte: EW 74° . Unten: EW 82° . In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet (Tab. 3.1). Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1432, 1370, 1254, 1199, 1158, 1091, 1066, 1032, 998, 898, 670.

Aus den gewonnenen IR-Messdaten können Rückschlüsse über die Celluloseschichtdicke d gezogen werden, indem man einerseits die Peakintensitäten und andererseits die Krümmung der Basislinie der einzelnen Spektren miteinander vergleicht. Letzteres wird in Abb. 3.9 veranschaulicht wo Messung und Simulation einander gegenüber gestellt sind. Für die Simulation wurden die von Eero Kontturi angegebenen Celluloseschichtdicken verwendet (Tab. 3.1). Mit dieser Methode können in Zukunft Aussagen über Celluloseschichten, deren Dicke nicht bekannt ist, getroffen werden. Eine Abschätzung der Schichtdicke ist auf jeden Fall möglich, unter Umständen sogar eine genaue Wertangabe. Für Schichtdicken unter 150 - 200 nm ist dieses Verfahren nicht anwendbar, da die Basislinienkrümmung in dem Fall sehr klein ist.

Der Vergleich der Peakintensitäten ist eine weitere Möglichkeit um Schichtdicken einzuschätzen. In Abb. 3.17 sind die Cellulosepeaks der RE p-Spektren in Abhängigkeit von der Celluloseschicht integriert worden. Dafür wurde die Basislinie in einem bestimmten Bereich (siehe Tab. 3.4) um den Peak einer linearen Korrektur unterzogen. Die integrierten Intensitäten zeigen einen linearen Anstieg mit wachsender

Celluloseschichtdicke. Dies gilt nicht für kleine Schichtdicken unter ca. 50 nm. Hier gibt es keine funktionale Abhängigkeit. Bei Überlappung mehrerer Peaks wurde der gesamte Wellenzahlbereich zur Integration herangezogen (Abb. 3.17 Teilgrafik h).

Tabelle 3.4: Daten zur Abb. 3.17. Für jede Teilgrafik (a - j) sind die Integrationsbereiche und die Peakmaxima angegeben.

Teilgrafik	Integrationsbereich cm^{-1}	Peakmaxima cm^{-1}
a)	3680 - 3020	3385, 3260
b)	3000 - 2800	2900
c)	1770 - 1690	1730 ^a
d)	1520 - 1400	1432
e)	1398 - 1283	1370, 1320 ^a
f)	1283 - 1213	1254, 1234 ^a
g)	1213 - 1185	1199
h)	1183 - 945	1153, 1098, 1066, 1032, 998
i)	924 - 875	898
j)	700 - 620	670

^aDiese Peaks wurden in Tab. 3.3 nicht erfasst.

Das Cellulosenetzwerk, bestehend aus einzelnen Cellulosesträngen wird durch Wasserstoffbrückenbindungen (H-Bindungen) zusammengehalten (Abb. 1.5). Diese H-Brücken werden innerhalb eines Strangs (intramolekular) und zwischen den Strängen (intermolekular) gebildet. In einem Strang können sich pro Grundeinheit (Cellobiose, Abb. 1.3) vier H-Brückenbindungen ausbilden, und zwar jeweils zwei zwischen O(2)H und O(6), und zwischen O(3)H und O aus dem Nachbarring. Die Zahlen in der Klammer deklarieren die C-Atome an denen die OH-Gruppen hängen. Intermolekulare H-Bindungen sind laut Literatur zwischen O(6)H und O(3) möglich [26]. Infolgedessen beträgt das theoretische Verhältnis zwischen den intra- und intermolekularen H-Bindungen zwei zu eins. In Ref. [28] wird die IR-Absorption durch intramolekulare OH-Streckschwingung dem Bereich von 3410 - 3460 cm^{-1} zugeordnet. Die intermolekulare OH-Bande liegt bei kleineren Wellenzahlen im Bereich zwischen 3230 und 3310 cm^{-1} [28].

In der Abb. 3.18 sind die OH-Peaks der RE für s- und p-Polarisation bei EWN von 74° und 82° dargestellt. Aufgrund der starken Basislinienkrümmung sind diese in den s-Spektren nicht so deutlich erkennbar wie in den p-Spektren. Deswegen sind die Resultate der s-Spektren nicht wirklich relevant für die nachfolgende Interpretation. Die Peaks wurden im ausgewählten Bereich beim Maximum des Intervalls auf einen gemeinsamen Punkt zusammengeschoben. Die Bande der intramolekularen OH-Schwingung liegt hier bei 3385 bzw. 3420 cm^{-1} (Abb. 3.18). Es wurden jeweils die lokalen Minima der einzelnen Spektren für die Peakposition gewählt. Da sich die intra- und intermolekularen OH-Peaks jedoch überlappen hängt die Position des Minimums auch von der Intensität der Einzelpeaks ab. Deswegen können Abweichungen in der Position dieser beiden Peaks entstehen. Die intermolekulare OH-Bande liegt bei 3260 cm^{-1} .

Mit steigender Celluloseschichtdicke d wächst der intramolekulare OH-Peak stärker heraus als der intermolekulare. In den Grafiken der Abb. 3.18 wurden die Peakhöhen (in dieser Darstellung eigentlich Peaktiefen) bei den erwähnten Wellenzahlen als Funktion der Schichtdicke d aufgetragen. Damit bestätigt sich, dass zumindest mehr intra- als intermolekulare H-Bindungen in den Celluloseschichten vorhanden sind. Genaue Verhältniswerte können nicht angegeben werden, da die Vereisung des Detektorfensters die OH-Absorption im Wellenzahlbereich von $3200 - 3350 \text{ cm}^{-1}$ verfälscht. Dies könnte ein Grund für den unterschiedlichen Verlauf der beiden OH-Peaks bei den EWn von 74° und 82° sein (Abb. 3.18 a) und b) rechts). Die Absorption durch die Celluloseschicht ist aber auch von der Intensität der **E**-Feld Komponenten bei diesen EWn abhängig (Abb. 3.8). Das beeinflusst den erwähnten Verlauf zusätzlich.

Durch das Spincoating einer Xylanschicht auf die bestehenden Proben wird die obige Annahme, dass intramolekulare H-Brückenbindungen öfters auftreten, zusätzlich untermauert. Mehr Informationen zu den Xylanschichten werden in Kap. 3.2 geliefert. Das Xylan besitzt im Vergleich zur Cellulose verschiedene Seitenketten (Abb. 1.6 und 1.7), die den Aufbau intermolekularer H-Bindungen eher erschweren, da dort die Abstände zwischen den Xylansträngen viel größer sind. Durch die neue Xylanschicht entstehen also mehr intra- als intermolekulare H-Brücken. In den REP-Spektren (Abb. 3.18 c) rechts) der spingecoateten Proben wachsen die intramolekularen OH-Peaks deutlich höher, als jene der ungecoateten Proben. Hier ist das Minimum auf 3420 cm^{-1} verschoben. Die intermolekularen OH-Peaks sind jedoch gleich geblieben.

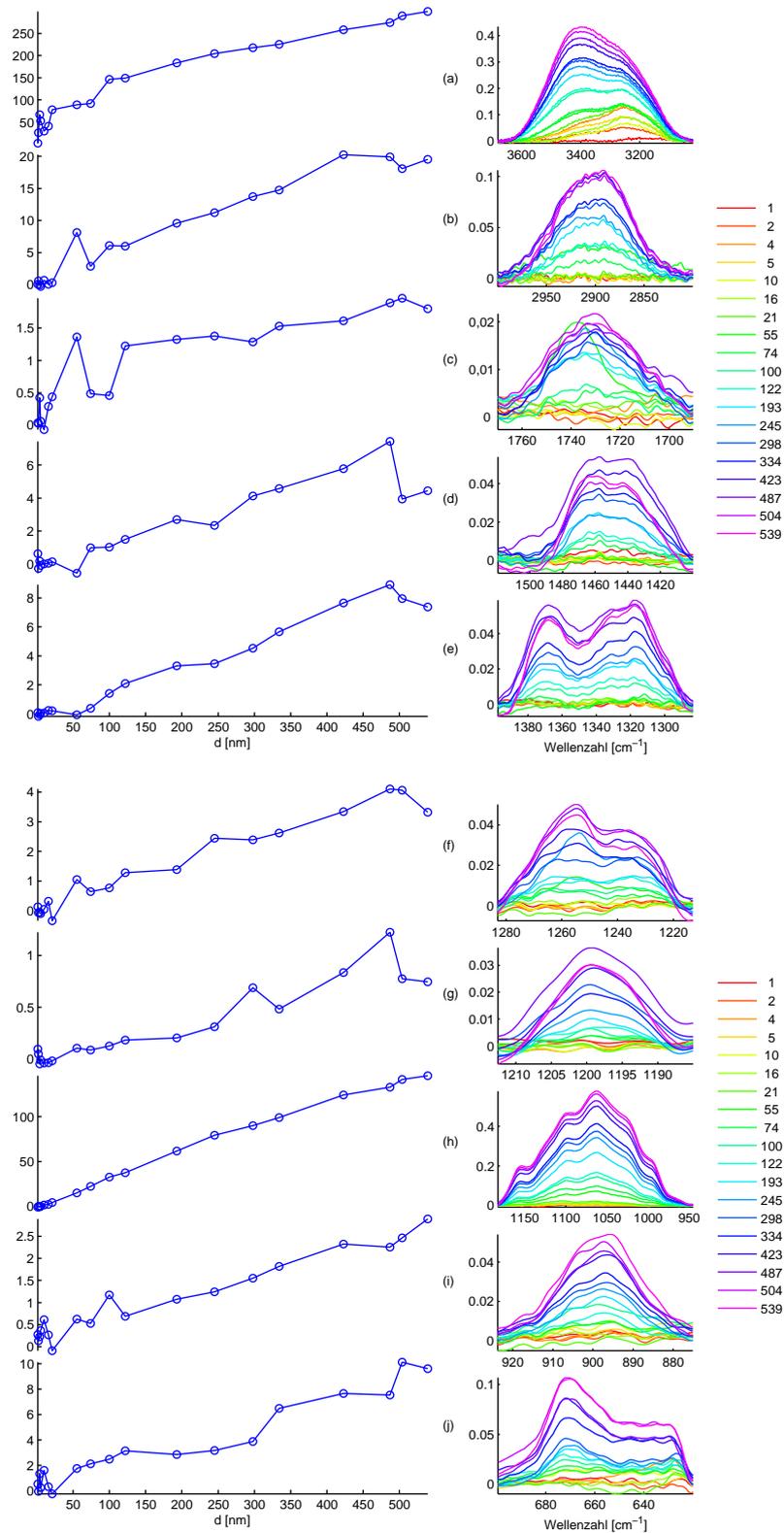


Abbildung 3.17: Intensität der Cellulosepeaks (RE bei p-Polarisation, EW 74°) als Funktion der Schichtdicke d . Die Legende gibt die Schichtdicken in nm an. Bei Überlappung mehrerer Peaks wurde der gesamte Bereich integriert (Tab. 3.4). Auf der y-Achse ist die integrierte Intensität aufgetragen.

3.1. Analyse ultradünner Cellulosefilme mittels PM-FTIR-Spektroskopie

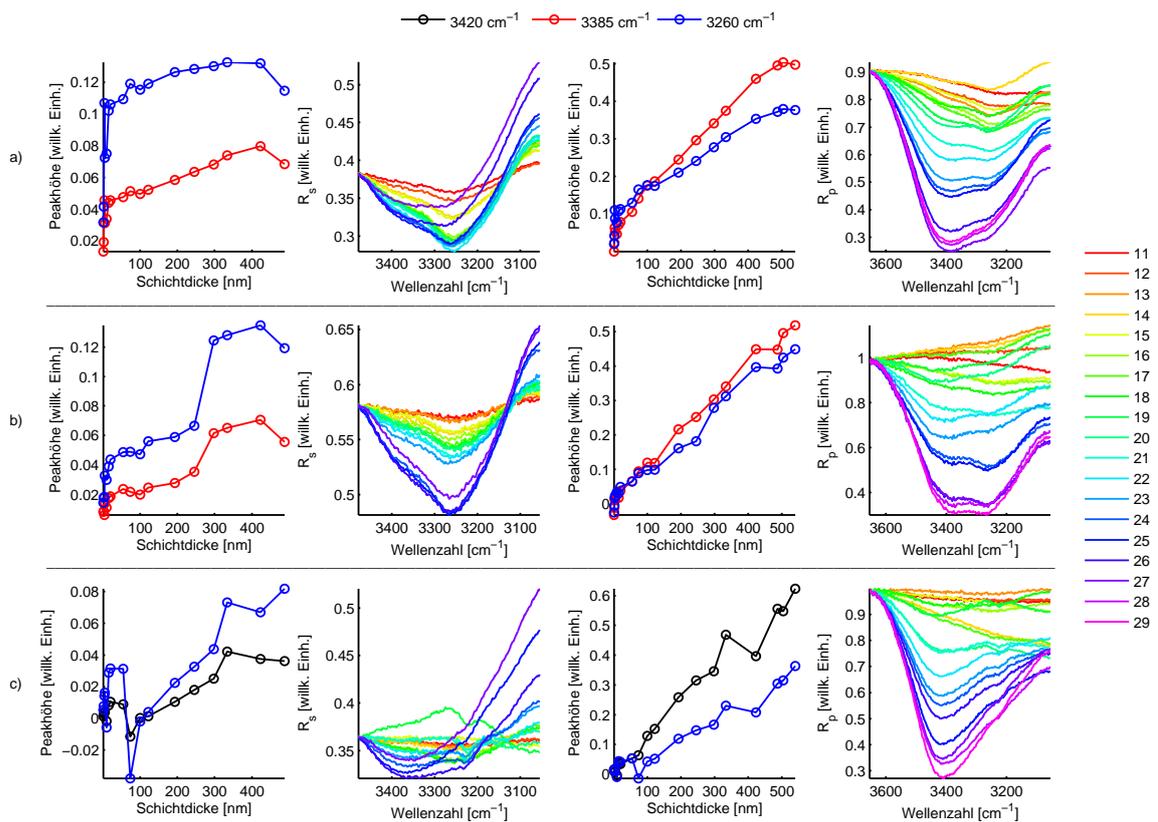


Abbildung 3.18: Inter- (3260 cm^{-1}) und intramolekulare (3385 bzw. 3420 cm^{-1}) OH-Peaks der Cellulosefilme als Funktion der Schichtdicke d in RE. Die linken Grafiken sind für s- und die rechten für p-Polarisation (jeweils zwei). a) EW 74° . b) EW 82° . c) EW 74° mit Xylanschicht. In der Legende sind die Probennummern angegeben (Schichtdicke siehe Tab. 3.1).

3.2 Nachweis von Xylan auf Cellulosefilmen mittels PM-FTIR-Spektroskopie

Wie in der Einleitung dieser Arbeit beschrieben, ist Hemicellulose (Xylan) ein wichtiger Bestandteil von Papierfasern und beeinflusst deren Festigkeit maßgeblich. Grob gesprochen ist Hemicellulose das Bindeglied zwischen einzelnen Cellulosemikrofibrillen. Aus diesem Grund wurden nach den IR-Messungen zusätzliche Xylanschichten auf die Cellulosefilmproben spingecoatet, um mögliche Wechselwirkungen oder Strukturveränderungen zu untersuchen. Falls das nicht möglich ist, dann soll zumindest der Nachweis von Xylan auf den Celluloseschichten erbracht werden.

Vor dem Xylan-Spincoating wurden alle Proben mit einem Rasterkraftmikroskop (AFM - Atomic Force Microscope) an der Montanuniversität Leoben von Oliver Misovic vermessen. Damit sollen die Oberflächenbeschaffenheit der Celluloseschichten und die Veränderungen der Oberfläche durch das Xylan analysiert werden. Hier werden die Ergebnisse von drei Proben veranschaulicht und kurz diskutiert.

Da für den Spincoatingprozess nur flüssige Substanzen verwendet werden können, musste das feste Xylan in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. Als Lösungsmittel wurde Dimethylsulfoxid (DMSO) eingesetzt. Die Wahl der Spincoatingparameter orientierte sich an Ref. [10], worin die Herstellung der Celluloseschichten beschrieben wird (siehe auch Kap. 2.2). Planmäßig hätten alle Proben nur ein Mal der Spincoatingprozedur unterzogen werden sollen. Da aber die Spincoating-Apparatur der Montanuniversität Leoben, an der drei Proben zu Testzwecken spingecoatet wurden, einen „defekten“ Timer für die Umdrehungsdauer hatte, mussten die restlichen Proben nochmals spingecoatet werden. „Defekt“ bedeutet hier, dass die eingestellte Umdrehungsdauer nicht der tatsächlichen, mit Stoppuhr gemessenen Dauer, entsprach. Dieser Fehler wurde jedoch erst im Nachhinein entdeckt. Schlussendlich wurden alle Proben vier Mal spingecoatet. In Tab. 3.5 ist der genaue Ablauf eingetragen.

Tabelle 3.5: Xylan-Spincoatingverlauf der 29 Proben. Die jeweiligen Unterschiede sind fett hervorgehoben.

Spincoating 1	Probe 15, 23, 28: 4000 rpm; 0,25 ml Xylan; 10 s Umdrehungsdauer^a Restliche Proben: 4000 rpm; 0,25 ml Xylan; 25 s Umdrehungsdauer
Spincoating 2	Probe 15, 23, 28: nicht spingecoatet! Restliche Proben: 4000 rpm; 0,25 ml Xylan; 10 s Umdrehungsdauer
Spincoating 3	Alle Proben: 4000 rpm; 0,25 ml Xylan; 10 s Umdrehungsdauer; 20 s Xylanlösung auf Oberfläche gelassen bevor die Probe gedreht wurde
Spincoating 4	Alle Proben: 4000 rpm; 0,25 ml Xylan; 10 s Umdrehungsdauer; 20 s Xylanlösung auf Oberfläche gelassen bevor die Probe gedreht wurde

^aDie eingestellte Umdrehungsdauer am Timer betrug 25 s. Tatsächlich waren es aber nur 10 s. Mit Stoppuhr nachgemessen.

3.2. Nachweis von Xylan auf Cellulosefilmen mittels PM-FTIR-Spektroskopie

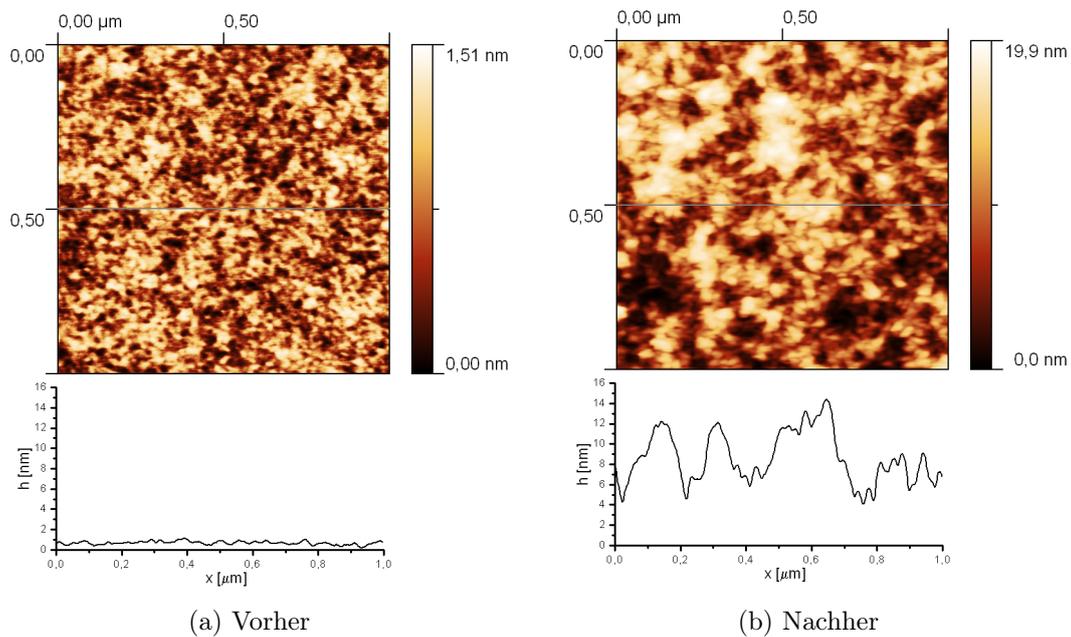


Abbildung 3.19: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von P15 vor und nach dem Spincoating 1 mit Xylan. Die Celluloseschichtdicke beträgt 10 nm. Die Xylanschichtdicke ist unbekannt. Unten sind die Oberflächenprofile entlang der eingezeichneten Linie dargestellt.

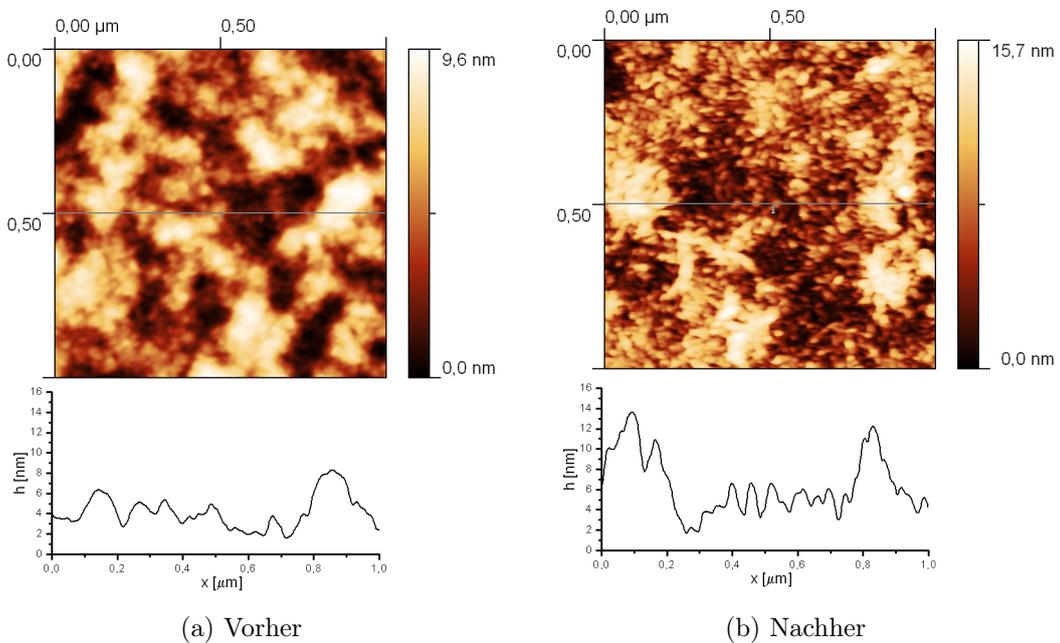


Abbildung 3.20: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von P23 vor und nach dem Spincoating 1 mit Xylan. Die Celluloseschichtdicke beträgt 245 nm. Die Xylanschichtdicke ist unbekannt. Unten sind die Oberflächenprofile entlang der eingezeichneten Linie dargestellt.

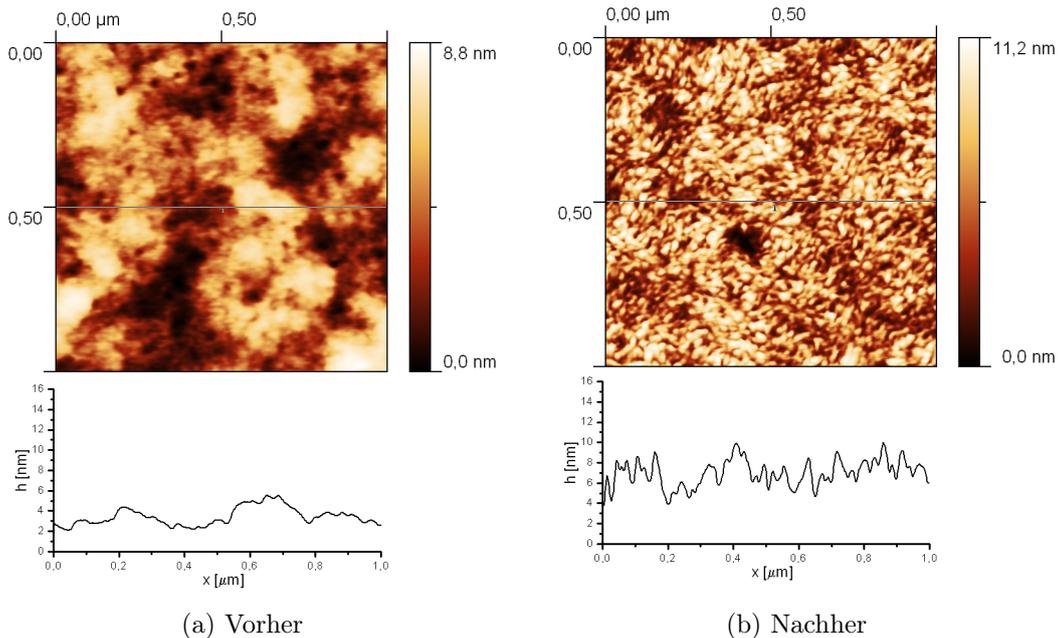


Abbildung 3.21: AFM-Aufnahmen der Oberfläche von P28 vor und nach dem Spincoating 1 mit Xylan. Die Celluloseschichtdicke beträgt 504 nm. Die Xylanschichtdicke ist unbekannt. Unten sind die Oberflächenprofile entlang der eingezeichneten Linie dargestellt.

Die Eigenschaften, der mit Spincoating hergestellten Schichten, sind laut Ref. [10] von der Konzentration der Lösung, von der Umdrehungsgeschwindigkeit und von der Wahl des Lösungsmittels abhängig. Die Umdrehungsdauer ist höchstwahrscheinlich auch ein wichtiger Faktor. Die AFM-Scans von P15, P23 und P28 sind vor und nach dem Spincoating 1 (Tab. 3.5) mit Xylan in den Abb. 3.19 bis 3.21 dargestellt. P15 hatte vorher eine eher glatte Celluloseoberfläche. Nach dem Xylan-Spincoating veränderte sich die Oberflächenrauigkeit stark. Das zeigen die Oberflächenprofile in der Abb. 3.19. Die dicken Celluloseschichten von P23 und P28 besaßen im Vergleich zu P15 viel rauhere Oberflächen. Durch die neue Xylanschicht hat sich die Rauigkeit bzw. die Oberflächenbeschaffenheit nicht drastisch verändert. Diese AFM-Messungen zeigen also Oberflächenveränderungen nach dem Spincoating und man kann davon ausgehen, dass das Xylan auf den Celluloseschichten haften geblieben ist. Ob dieses jedoch eine zusammenhängende Schicht gebildet hat, oder eher inselartige Anhäufungen entstanden sind, ist aus diesen AFM-Bildern nicht ersichtlich. Eine genaue Analyse und Interpretation der AFM-Messungen wird in der Diplomarbeit von Oliver Miskovic (Montanuniversität Leoben) zu finden sein.

PM-FTIR-Messungen wurden nach jedem Spincoating für P10 bis P29 durchgeführt. P1 bis P9 wurden nur nach Spincoating 4 vermessen. Diese Proben werden hier nicht weiter diskutiert, da sie schon bei den Celluloseschichten keine relevanten Informationen geliefert haben. Der Grund für Spincoating 2 wurde schon vorher erwähnt. Der dritte Spincoatingdurchgang sollte zeigen, inwieweit sich die IR-Spektren der Proben verändern wenn man einen weiteren Parameter variiert. Die Xylanlösung

wurde für 20 Sekunden auf der Probenoberfläche gelassen, bevor die Probe in Rotation versetzt wurde. Bei den vorherigen Spincoatings wurden die Proben gleich nach dem Auftragen der Xylanlösung gedreht. Die Idee dahinter war, dass das Xylan durch den längeren Kontakt mit der Probenoberfläche mehr Zeit für die Wechselwirkung mit der Celluloseschicht bekommt. Beim nachfolgenden Spincoating 4 gab es keine Veränderung der Parameter im Vergleich zu Spincoating 3.

Die Messergebnisse der RE nach den Xylan-Spincoatings (1 - 4) sind für sechs Proben in den Abb. 3.23 bis 3.28 dargestellt. Die linken Grafiken zeigen den OH- und die rechten den Fingerprint-Bereich von P15, P18, P23, P24, P26 und P28. Eine allgemeine Interpretation ist sehr schwierig da die Ergebnisse der jeweiligen Proben schwanken. Hier werden, soweit das möglich ist, ähnliche Eigenschaften der Spektren bzw. der Peaks aller dargestellten Proben einer möglichen Veränderung der Celluloseschicht zugeordnet. Damit die Unterschiede erfasst werden können, müssen die aufgezeichneten Spektren nach dem Spincoating (1 - 4) durch Jenes vor dem Spincoating (0) dividiert werden. Davor wurde auch der zugehörige Hintergrund (Referenzprobe P10) abgezogen.

Die Veränderungen im OH-Bereich der sechs ausgewählten Proben (Abb. 3.23 bis 3.28 links) zeigen ein ähnliches Verhalten. Der Peak ist dort immer nach oben gerichtet, woraus man schließen kann, dass die Absorption nach den Spincoatings abnimmt, oder zumindest gleich bleibt (kein Peak). Das Maximum dieses Peaks liegt bei etwa 3260 cm^{-1} und wurde der intermolekularen H-Brückenbindung zugeordnet (siehe Kap. 3.1.2). Zusätzlich bildet sich hier ein Rücken bei größeren Wellenzahlen aus, was höchstwahrscheinlich auf eine Peaküberlappung hindeutet. Die logische Schlussfolgerung wäre, dass der intramolekulare OH-Peak (3420 cm^{-1}) auch nach oben zeigt. Die Absorption hat sich also in beiden Fällen durch die Xylanschicht verringert. Eine mögliche Erklärung wäre, dass das Xylan zum Teil in die Celluloseschicht hineindiffundiert ist und somit viele intermolekulare H-Brücken zwischen den Cellulosesträngen gelöst hat. Andererseits könnte auch das Lösungsmittel (DMSO) dafür verantwortlich sein. Das würde zusätzlich die eher geringe Abnahme der intramolekularen H-Brückenbindungen (weniger Absorption nach Spincoating) erklären. Dieses Ergebnis steht den Erwartungen doch etwas konträr gegenüber. Es wurde davon ausgegangen, dass durch die Xylanschicht mehr intra- und intermolekulare H-Brücken entstehen würden. Nachdem dies anscheinend nicht der Fall ist, kann man davon ausgehen, dass das Xylan keine zusammenhängende Schicht gebildet hat oder möglicherweise nur in geringen Mengen auf der Oberfläche haften geblieben ist.

Ein weiteres Merkmal des OH-Bereichs, das die obige Erklärung stärkt ist der Peakzuwachs bei P18, P24 und P26 (Abb. 3.24, 3.26 und 3.27 links) bzw. die Peakkonstanz oder Peakabnahme bei P15, P23 und P28 (Abb. 3.23, 3.25 und 3.28 links) nach jedem Spincoating. Wie in Tab. 3.5 angeführt bzw. vorher beschrieben, betrug die Umdrehungsdauer von P15, P23 und P28 bei Spincoating 1 nur 10 Sekunden. Die restlichen Proben wurden 25 Sekunden lang rotiert. Bei den zugehörigen OH-Spektren (Abb. 3.23 bis 3.28 links) fällt sofort auf, dass sich der OH-Peak bei P15, P23 und P28 nach dem ersten Spincoating ausgebildet und im weiteren Verlauf etwas verkleinert hat. Im Fall von P18, P24 und P26 ist dieser erst mit den einzelnen Spincoatingzyklen gestiegen.

Dazu kann man die folgende Theorie aufstellen. Die Rotationsdauer von 10 Sekunden scheint vorteilhafter für den Schichtaufbau zu sein. Dabei kann eine größere Menge von Xylan an der Celluloseschicht haften bleiben, als bei längerer Umdrehungsdauer (25 Sekunden). In den nachfolgenden Spincoatings (2 - 4) blieb die Xylanmenge erhalten (P15 und P23) oder verringerte sich teilweise (P28). Der Grund dafür könnte das Lösungsmittel DMSO sein, das bei Spincoating 3 einen Teil des Xylans wieder von der Celluloseoberfläche gelöst haben könnte (siehe Abb. 3.28 links). Die Kernaussage hier ist, dass sich durch das erste Spincoating so etwas wie eine Sättigungsschicht gebildet hat und danach kein weiteres (oder nur geringe Mengen) Xylan an der Oberfläche adsorbiert ist. Im Gegensatz dazu hat bei P18, P24 und P26 ein kontinuierlicher Xylanzuwachs stattgefunden. Möglicherweise hat das erste längere Spincoating (25 Sekunden) eine Veränderung der Celluloseoberfläche bewirkt, sodass das Xylan nur stufenweise an die Oberfläche adsorbiert ist.

Die Absorption im OH-Bereich durch das vereiste Detektorfenster soll nochmals erwähnt werden. Die Hintergrundspektren (hier nicht gezeigt) zeigen deutlich einen Peak bei 3260 cm^{-1} . Nachdem jedoch jedes Probenspektrum durch die Referenzprobe P10 dividiert wurde, sollte sich dieser Anteil theoretisch herauskürzen. Es ist nicht bekannt wie sich die Eisschicht zeitlich verhält. Geht man von einem linearen Anstieg aus, dann müsste die Beeinflussung für die Proben mit der höheren Nummer größer sein, da sie zeitlich gesehen am Ende der Messreihe spektroskopisch analysiert wurden (P10 - P29 wurden immer innerhalb von sieben Stunden gemessen). Insgesamt ist aber kein deutlicher Zusammenhang mit diesem Problem festzustellen, sodass die vorherigen Analysen beibehalten werden können.

Neben dem OH-Peak muss der Fingerprint-Bereich ($500 - 1500\text{ cm}^{-1}$) von P15, P18, P23, P24, P26 und P28 noch ausgewertet werden (Abb. 3.23 bis 3.28 rechts). Insgesamt treten hier acht verschiedene Peaks auf, die sowohl den Xylan- bzw. Celluloseschichten als auch dem Substrat zugeordnet werden können (Tab. 3.6). In Kap. 3.1.1 wurde gezeigt, dass die Maxima bei 1109 , 620 und 610 cm^{-1} der SiO_2 -Si Absorption zuzuschreiben sind. Der SiO_2 Peak bei 1109 cm^{-1} ist in fast allen Spektren nach oben ausgerichtet, was wiederum bedeutet, dass die Absorption durch die SiO_2 Schicht nach dem Spincoating abgenommen hat. Selbiges gilt für die Si Peaks bei 610 und 620 cm^{-1} , wobei nur drei (P15, P18, P28) der sechs gewählten Proben diese Eigenschaft zeigen.

Einen Hinweis auf adsorbiertes Xylan können auch dessen Seitenketten liefern (Abb. 1.6 und 1.7). Jene Moleküle der Seitenketten, die nicht im Hauptstrang von Cellulose und Xylan vorkommen, sollten also in den resultierenden Spektren (Abb. 3.23 bis 3.28 rechts) auffindbar sein. Bei 1065 bzw. 952 cm^{-1} befinden sich die Banden der O- CH_3 Streckschwingung bzw. der CH_3 Schaukelschwingung. Beide Moleküle sind in der 4-O-Methyl-D-Glucuronsäuregruppe und O-Acetylgruppe enthalten. Die Intensität dieser Peaks ist von Probe zu Probe unterschiedlich. In den Spektren von P15 und P18 sind sie sehr schwach ausgeprägt bzw. gar nicht vorhanden. Laut dem AFM-Bild aus Abb. 3.19 hat sich die Oberflächenrauigkeit von P15 nach dem Spincoating 1 stark verändert. Die Daten aus dem Fingerprint-Bereich der IR-Messung können jedoch kein Xylan nachweisen. Dieser Gegensatz lässt sich eventuell folgendermaßen erklären. Die anfangs eher glatte Celluloseschicht wurde

durch das DMSO aufgerissen, wodurch sich ein raues Oberflächenprofil gebildet hat. Das würde auch mit dem obigen Erklärungsansatz für den intermolekularen OH-Peak übereinstimmen (weniger intermolekulare H-Brückenbindungen \rightarrow geringere Absorption). Die Ablagerung von kleinen Xylanmengen hat vermutlich die Rauigkeit zusätzlich verstärkt. Dieses Xylan kann aufgrund der begrenzten Sensitivität der PM-FTIR-Messmethode (wie bei Cellulose, Kap. 3.1.2) nicht detektiert werden.

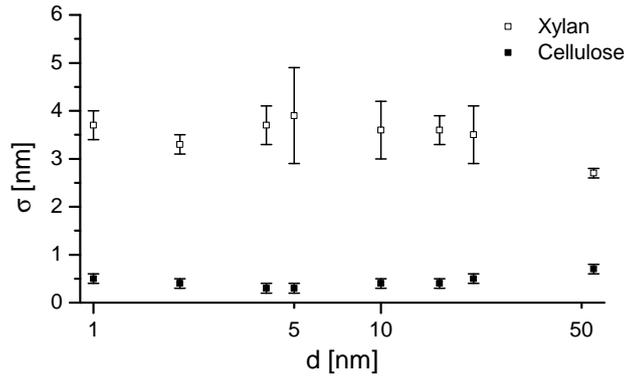
Die Rauigkeit σ einer Oberfläche kann z.B. durch den Mittelwert der Höhenabweichungsquadrate bestimmt werden.

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \langle z \rangle)^2}. \quad (3.16)$$

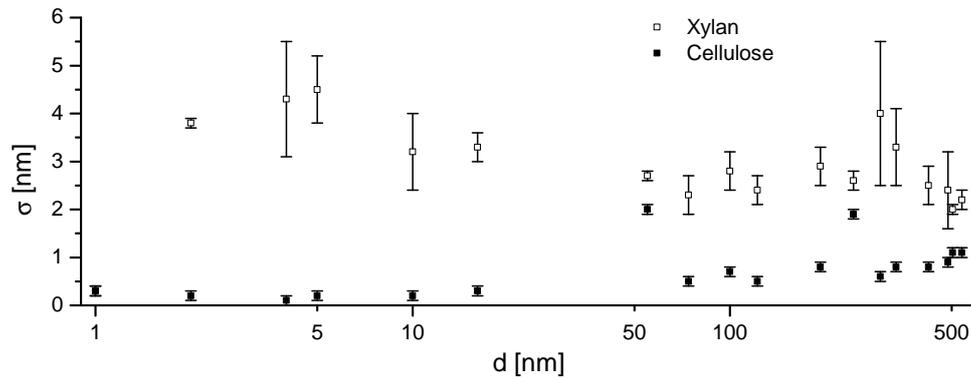
M und N ist die Anzahl der Datenpunkte in x- und y-Richtung entlang der Oberfläche, $z(x_m, y_n)$ die Profilhöhe in einem Punkt und $\langle z \rangle$ die über alle Punkte gemittelte Profilhöhe. Durch die AFM-Messungen (Abb. 3.22 (b)) wurde gezeigt, dass die Oberflächenrauigkeit σ (RMS-Rauigkeit, Gl. 3.16) der Celluloseschichten ab etwa 55 nm kontinuierlich ansteigt. Die Spektren von P23, P24, P26 und P28 (Abb. 3.25 bis 3.28 rechts) weisen beide Xylanpeaks (1065 und 952 cm^{-1}) auf, woraus man ableiten kann, dass bei diesen Proben mehr Xylan auf der Oberfläche haften geblieben ist. Durch die höhere Rauigkeit der Celluloseschichten haben sich die langen Xylanketten leichter an die Oberfläche heften können und wurden beim Spincoating nicht weggeschleudert. Zusätzlich stellt sich die Frage warum der Peak bei 1065 cm^{-1} in allen Spektren nach oben ausgerichtet ist. Bei den Spektrendarstellungen dieser Proben (Abb. 3.25 bis 3.28 rechts) sollte eine höhere Absorption nach dem Spincoating ein Peakminimum liefern. Für diese Eigenschaft könnte es verschiedene Ursachen geben. Eine detaillierte Beschreibung bzw. Erklärung wäre nur mit zusätzlichen Messungen der erwähnten Proben möglich.

Tabelle 3.6: Absorptionspeaks der RE p-Spektren von P15, P18, P23, P24, P26 und P28 nach dem Xylan-Spincoating (Abb. 3.23 bis 3.28 rechts). Die Molekül- bzw. Schwingungszuordnung wurde mit Hilfe von Ref. [27] durchgeführt. In den Klammern sind die Referenzwerte angeführt.

Peakmax. cm^{-1}	Probe	Zuordnung/Referenz (cm^{-1})
1254	P23	CH_2 Schaukelschwingung (1257)
1120	P15, P18, P23, P24, P26, P28	CH_2 Kippschwingung (1120)
1109/1103	P15, P18, P23, P24, P26, P28	native SiO_2 (siehe Kap. 3.1.1)
1042/1061/1065	P15, P23, P24, P26, P28	O- CH_3 Streckung (1060)
1011/1003	P23, P24, P26, P28	CC Streckung (1009)
952	P23, P24, P26, P28	CH_3 Schaukelschwingung (952)
620/610	P15, P18, P23, P26, P28	Si (siehe Kap. 3.1.1)



(a) P2 - P9 (300nm SiO₂)



(b) P11 - P29 (native SiO₂). P17 fehlt in dieser Grafik. Die Cellulose und Xylan Werte von P11 überlappen sich.

Abbildung 3.22: RMS-Rauhigkeit σ von P2 - P29 vor (Cellulose) und nach dem Spincoating mit Xylan. d gibt die Dicke der Celluloseschichten an. Die Xylanschichtdicken sind unbekannt. Die RMS-Rauhigkeit der dünnen Celluloseschichten (bis 55 nm, P2 - P9 bzw. P11 - P18) ist in etwa gleich. Ab einer Celluloseschichtdicke von 55 nm steigt sie kontinuierlich an. Nach dem Spincoating hat sich die RMS-Rauhigkeit aller Proben deutlich erhöht. Proben mit dicken Celluloseschichten (P19 - P29) weisen niedrigere σ -Werte auf als jene mit dünnen Celluloseschichten. Diese Ergebnisse sind den Messungen von Oliver Miskovic (Montanuniversität Leoben) entnommen worden.

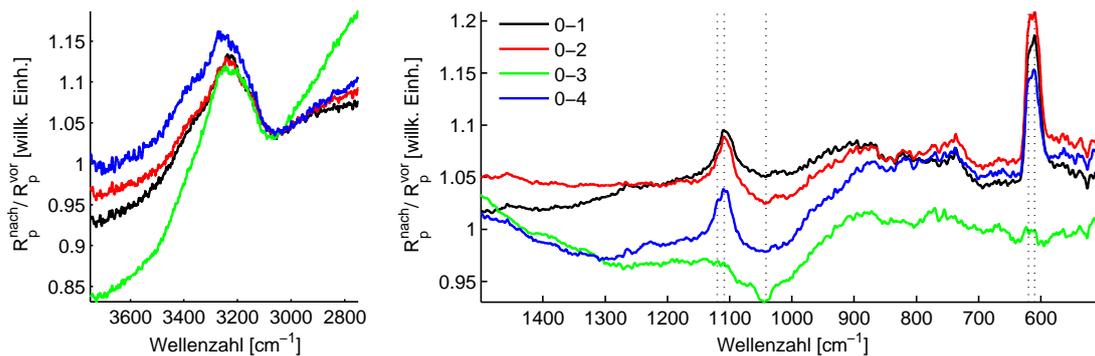


Abbildung 3.23: RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P15 (10 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1120, 1109, 1042, 620, 610. Der EW beträgt 74°.

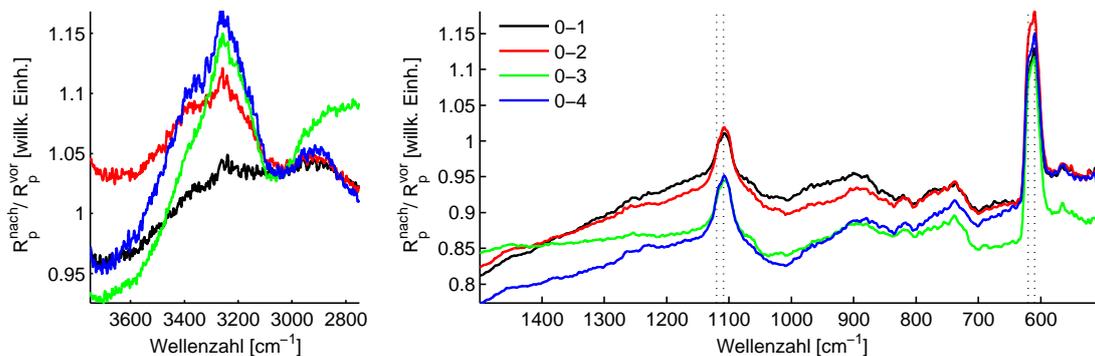


Abbildung 3.24: RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P18 (55 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1120, 1109, 620, 610. Der EW beträgt 74°.

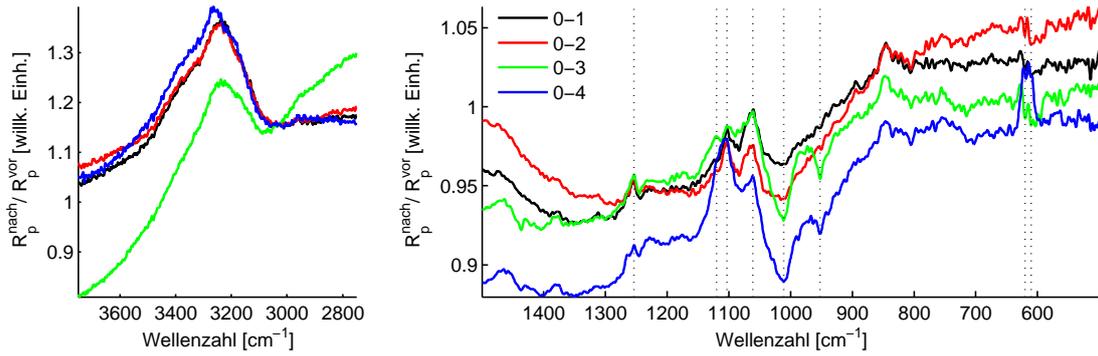


Abbildung 3.25: RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P23 (245 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1254, 1120, 1103, 1061, 1011, 952, 620, 610. Der EW beträgt 74° .

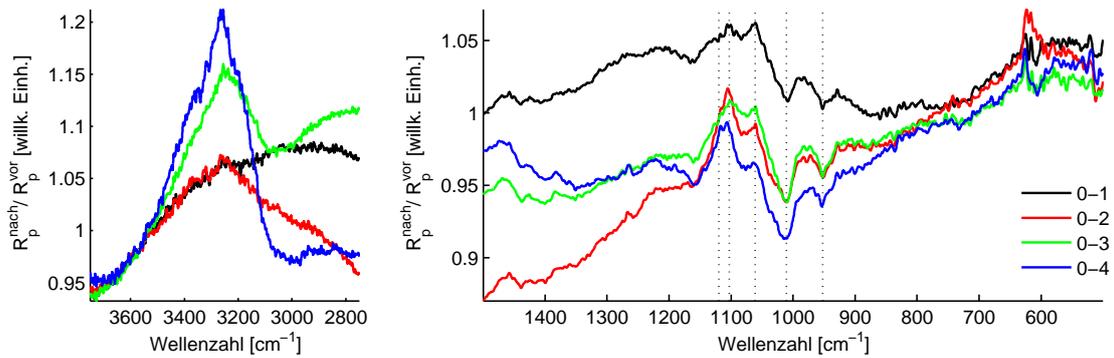


Abbildung 3.26: RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P24 (298 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1120, 1103, 1061, 1011, 952. Der EW beträgt 74° .

3.2. Nachweis von Xylan auf Cellulosefilmen mittels PM-FTIR-Spektroskopie

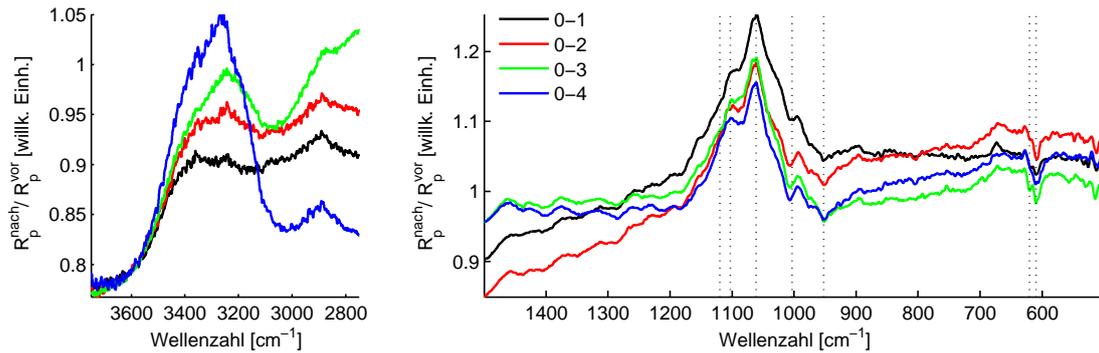


Abbildung 3.27: RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P26 (423 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1120, 1103, 1061, 1003, 952, 620, 610. Der EW beträgt 74° .

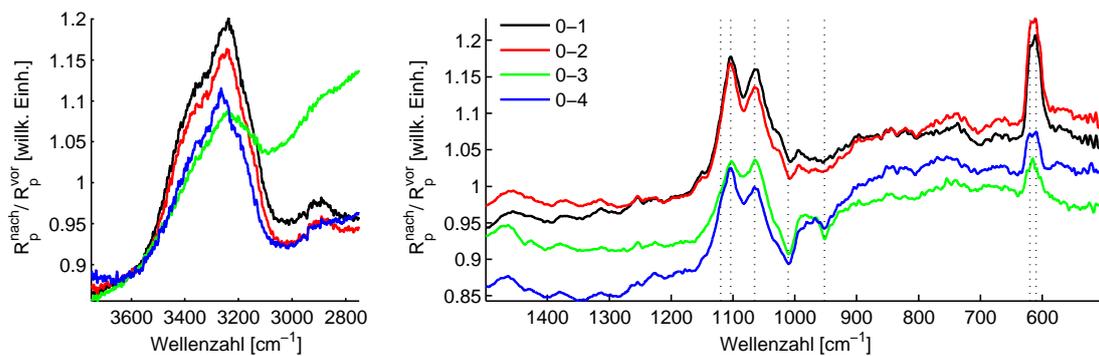


Abbildung 3.28: RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P28 (504 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1120, 1103, 1065, 1011, 952, 620, 610. Der EW beträgt 74° .

Zusätzlich zu den Ergebnissen der RE werden anschließend noch die Daten der TR graphisch aufbereitet und diskutiert. Die Abb. 3.29 zeigt die Unterschiede der sechs ausgewählten Proben (P15, P18, P23, P24, P26, P28) vor dem ersten und nach dem vierten Spincoating (nach Spincoating 1 - 3 wurde in TR nicht gemessen). Links ist wieder der OH- und rechts der Fingerprint-Bereich abgebildet. Es sind beide OH-Peaks (inter- und intramolekular) in den Spektren vorhanden. Der intermolekulare Peak bei 3255 cm^{-1} zeigt auch in TR nach oben. Das bestätigt die oben aufgestellte Vermutung, dass nach den Spincoatings weniger intermolekulare H-Brückenbindungen im Cellulose-Xylan Schichtsystem vorhanden waren. Es ist jedoch nicht klar, ob das Xylan oder das DMSO dafür verantwortlich war.

Neben dem intermolekularen ist wiederum der intramolekulare OH-Peak (3450 cm^{-1}) und zusätzlich noch der CH-Peak (2907 cm^{-1}) in den Ergebnisspektren sichtbar (Abb. 3.29 links). In TR zeigen beide nach unten, was durch die höhere Absorption nach den Spincoatings erklärt werden kann. Xylan konnte sich also tatsächlich an die Celluloseoberfläche binden, wobei das bei dünnen Celluloseschichten (P15 und P18) nicht ganz eindeutig ist. Hier fehlt der intramolekulare OH-Peak und der CH-Peak. Es ist jedoch trotzdem nicht ausgeschlossen, dass sich Xylan auf der Celluloseschicht befindet. Höchstwahrscheinlich in sehr kleinen Mengen, die wie in RE durch die begrenzte Sensivität der PM-FTIR-Methode nicht nachgewiesen werden können.

In den vorigen Absätzen dieses Abschnitts wurde gezeigt bzw. gesagt, dass der intramolekulare OH-Peak in RE nach oben ausgerichtet ist, da durch das DMSO auch intramolekulare H-Brücken aufgelöst wurden. Die Daten der TR liefern jedoch ein gegensätzliches Ergebnis (Abb. 3.29 links). Hier hat die Absorption durch die intramolekularen H-Brücken zumindest bei P23 und P24 zugenommen. Nachdem bis jetzt ziemlich klar ist, dass nach den Spincoatings Xylan an den Probenoberflächen haften geblieben ist, kann die erwähnte Eigenschaft des intramolekularen OH-Peaks (Peak zeigt nach oben) möglicherweise auf Dünnschichteffekte zurückgeführt werden. Sie treten laut Ref. [19] in RE viel öfters und stärker auf als in TR. Detaillierte Aussagen sind jedoch nur mit weiteren Messungen möglich.

Der Fingerprint-Bereich der TR Spektren (Abb. 3.29 rechts) unterscheidet sich auch von jenen der RE Spektren (Abb. 3.23 bis 3.28). Der Unterschied liegt vor allem in der Ausrichtung der Peaks. Bei fast allen Proben (außer P15) zeigen die Substratpeaks ($1105, 880, 820, 620, 610\text{ cm}^{-1}$; Zuordnung siehe Kap. 3.1.1) nach unten, wobei verschiedene Peakintensitäten auftreten. Die Differenz in der Absorption des Substrats vor dem ersten und nach dem vierten Spincoating wurde wahrscheinlich durch die Anisotropie der Si und SiO_2 Schichten verursacht. Während der IR-Messungen wurde nicht darauf geachtet, jede Probe immer mit derselben Orientierung auf dem Probenhalter zu legen. Aufgrund des mechanischen Aufbaus der Messeinheiten sind aber nur bestimmte Positionen auf den Probenhaltern möglich (siehe Abb. 2.4 und 2.5). Falls es also bei den Messungen einen Orientierungsunterschied gab, dann betrug dieser entweder ca. 90° (bzw. -90°) oder 180° . P23, P24 und P26 weisen in ihren Spektren eine deutlich höhere Substratabsorption nach dem vierten Spincoating als P15, P18 und P28 auf. Die Ersteren wurden dementsprechend bei verschiedenen Orientierungen vermessen.

Außer den OH- und CH-Peaks im höheren Wellenzahlbereich ($2800 - 3600 \text{ cm}^{-1}$) existiert in den TR Spektren (Abb. 3.29 rechts) nur der O-CH₃ Peak bei 1069 cm^{-1} der von der Säuregruppe (4-O-Methyl-D-Glucuronsäure) der Xylan Seitenketten stammt. Dieser ist in den resultierenden Spektren (Spektrum nachher durch Spektrum vorher) nach unten gerichtet und bestätigt somit die höhere Absorption nach den Spincoatings. Bei P15 und P18 (dünne Celluloseschichten) tritt er nicht auf, wobei die restlichen vier Proben ein deutliches Signal bei dieser Wellenzahl aufweisen. Die TR bestätigt daher die vorher aufgestellte Annahme, dass bei P15 und P18 kein oder kaum Xylan an die Celluloseoberfläche durch das Spincoating gebunden wurde. Bei dickeren Celluloseschichten (P23, P24, P26, P28) konnte aufgrund der höheren Oberflächenrauigkeit deutlich mehr Xylan haften bleiben. In RE ist der O-CH₃-Peak in allen Spektrenproben in denen er vorkommt nach oben ausgerichtet (Abb. 3.23 bis 3.28). Nachdem nun beide Messmethoden denselben Peak mit unterschiedlicher Orientierung liefern, könnte es sich hier um eine strukturbezogene Eigenschaft der Xylan Seitenketten handeln. Möglicherweise besitzen sie eine Vorzugsrichtung bezüglich der Orientierung relativ zur Probenoberfläche. Der zweite Xylanpeak aus dem Fingerprint-Bereich bei 952 cm^{-1} ist in TR nicht zu finden. Da er in RE bei allen Proben mit dicker Celluloseschicht (P23, P24, P26, P28) auftritt müsste auch die TR zumindest bei einem Teil der Proben ein Signal liefern. Nachdem dies nicht der Fall ist, könnte man wiederum den Grund für diesen Unterschied in der Orientierung oder Struktur der Xylan Seitenketten suchen.

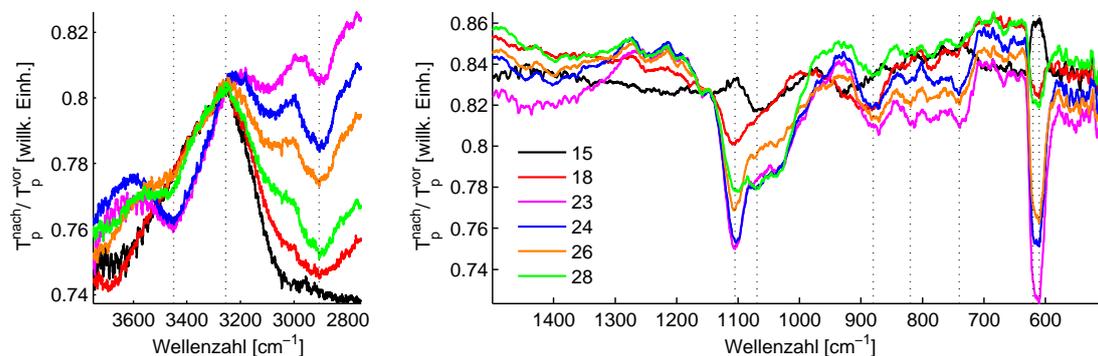


Abbildung 3.29: TR p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P15, P18, P23, P24, P26 und P28 (10, 55, 245, 298, 423 und 504 nm Celluloseschichtdicke) nach dem Xylan-Spincoating 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach dem Spincoating 4 durch das Cellulosespektrum vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3450, 3255, 2907, 1105, 1069, 880, 820, 620, 610. Der EW beträgt 74° .

3.3 QCM-D Adsorptionsmessungen von Xylan auf Celluloseoberflächen

Die QCM-D Messmethode (Quartz Crystal Microbalance with Dissipation) bietet eine weitere Möglichkeit die Reaktion zwischen Celluloseschichten und gelöstem Xylan zu studieren. Aus diesem Grund wurden im Juni 2010 am Department of Forest Products Technology der Aalto Universität Helsinki QCM-D Adsorptionsmessungen von Xylan auf Celluloseoberflächen durchgeführt. Durch Kombination der mit Hilfe von Spincoating (Kap. 3.2) und QCM-D gewonnenen Messdaten können höchstwahrscheinlich mehr Aussagen über die Cellulose-Xylan Wechselwirkung getroffen werden. Insgesamt wurden zehn Quarzkristallproben (inkl. Referenzprobe P5 ohne Cellulose) mit einer ca. 20 nm (laut Eero Kontturi) dicken Celluloseschicht mittels PM-FTIR und QCM-D vermessen. Die PM-FTIR Messungen fanden auch hier vor und nach den QCM-D Messungen statt.

3.3.1 Auswertung der PM-FTIR Ergebnisse

Im ersten Schritt soll ein Nachweis der sehr dünnen Celluloseschicht erbracht werden. Bei der Untersuchung der Cellulosefilme auf Si-Wafern (Kap. 3.1.2) hat sich herausgestellt, dass mittels PM-FTIR erst bei Schichtdicken ab etwa 50 nm ein eindeutiges Cellulosesignal zu sehen war. Die Celluloseschichten (20 nm) auf den Quarzkristallen lieferten jedoch trotzdem Peaks, die durch Vergleich mit den Daten aus Kap. 3.1.2 dem Cellulosemolekül zugeordnet werden konnten. In den Abb. 3.30 und 3.31 (jeweils oben) sind die s- und p-Spektren dieser Proben dargestellt. Im Bereich zwischen 1000 und 1150 cm^{-1} sind sowohl in s- als auch p-Polarisation die Cellulosepeaks vorhanden. Aufgrund der dünnen Celluloseschicht sind sie eher intensitätsschwach, passen aber mit den Peaks der Cellulosefilme auf den Si-Wafern zusammen. Man vergleiche dazu die Abb. 3.30 und 3.31 (oben) mit der Abb. 3.11. Desweiteren sind auch die CH-Peaks bei 2900 cm^{-1} (s- und p-Polarisation) und ein weiterer Cellulosepeak bei 1436 cm^{-1} (nur p-Polarisation, Zuordnung siehe Tab. 3.3) zu sehen. Der OH-Bereich wird in den nachfolgenden Absätzen separat diskutiert.

Die Absorption durch das Substrat (Quarzkristall) ist in den gezeigten Grafiken nur in p-Polarisation erkennbar (Abb. 3.31). Tatsächlich gibt es zwei Peaks die vom Quarzkristall stammen. Ein SiO_2 Peak liegt bei 800 cm^{-1} (s- und p-Polarisation) und ein zweiter bei 1246 cm^{-1} (nur p-Polarisation; LO-Peak siehe Tab. 3.2). In den s-Spektren (Abb. 3.30) ist der Peak bei 800 cm^{-1} nicht zu sehen, da durch die Division mit dem Referenzspektrum (P5) dieser herausgekürzt wurde. Der zweite nur in p-Polarisation sichtbare Peak bei 1246 cm^{-1} hat sich durch dieselbe Division nicht herausgekürzt. Dieser ist in der Tat ein Strukturpeak, dessen Intensität von der Anisotropie des Quarzkristalls beeinflusst wird. In Kap. 2.3 wurde gezeigt, dass die QCM-D Kristalle in einem $35,25^\circ$ Winkel relativ zur optischen Achse geschnitten wurden. Dementsprechend ist die Absorption richtungsabhängig. Bei den IR-Messungen wurden die QCM-D Kristalle immer in etwa derselben Position auf den Probenhalter der RE-Einheit gelegt. Man konnte sich an den Elektroden des Kristalls orientieren (siehe Abb. 2.16). Theoretisch gesprochen müsste also die Ab-

sorption bei 1246 cm^{-1} bei allen Proben ca. gleich sein, da die Richtung der Welle durch den Kristall aufgrund der gleichen Positionierung dieselbe wäre. Der LO-Peak würde sich dann herauskürzen. Dass dies nicht der Fall ist, liegt daran, dass die Elektroden willkürlich auf die Kristalle angebracht wurden und somit keine Orientierungsgleichheit gewährleistet war. Betrachtet man die p-Spektren in Abb. 3.31, so fällt auf, dass dieser LO-Peak bei den gleichen Proben vor und nach den QCM-D Messungen eine ähnlich große Intensität aufweist, wodurch sich die obige Annahme bestätigt. Schwankungen sind natürlich nicht ausgeschlossen, da die Probenposition vor und nach QCM-D nicht immer exakt gleich war.

Die RE-Spektren (Abb. 3.30 und 3.31) weisen bei der Wellenzahl 2255 einen Peak auf, der nicht von Cellulose und auch nicht vom Substrat stammt. Verwendet man für diese Proben den Hintergrund ohne Si-Wafer (ohne P5, nur Al-Probenhalter), so verschwindet dieser Peak. Es tritt auch ein Unterschied zwischen den Spektren vor und nach den QCM-D Messungen auf. Vor dem QCM-D ist der Peak in allen Spektren zu sehen. Nach dem QCM-D nur bei Probe P2 und P10. Im Moment kann für diese Eigenschaft keine vernünftige Erklärung geliefert werden.

Durch die IR-Messungen der Celluloseschichten auf den Quarzkristallen wurden zufällig neue Informationen über die so oft diskutierte Vereisung des Detektorfensters geliefert. Normalerweise sollten, wie bisher auch beschrieben, alle Proben einer Serie, deren Daten miteinander verglichen werden, innerhalb weniger Stunden vermessen werden. Der Grund sind die sich ständig verändernden Messbedingungen und vor allem das Problem des Detektorfensters. Bei den zehn Quarzkristallproben war dies (nur vor QCM-D) jedoch nicht der Fall. Die Messungen der letzten fünf Proben (P6 - P10) wurden ca. einen Monat nach den Messungen der ersten fünf Proben durchgeführt. Probe P5 (Referenzprobe) wurde deshalb nur einmal vermessen. Dies hätte jedoch beide Male geschehen sollen, da die Hintergründe zu verschiedenen Zeitpunkten nicht identisch sind. Die Ergebnisse der RE Messungen (Abb. 3.30 und 3.31 oben) zeigen im OH-Bereich deutliche Abweichungen zwischen den ersten und letzten fünf Proben. Bei P6 - P10 ist der OH-Peak bei 3222 cm^{-1} nach oben ausgerichtet und bildet eine scharfe Spitze, die bisher in keinen anderen Spektren zu sehen war. Aus der Literatur (Ref. [29]) ist zu entnehmen, dass dieser Peak der Eisschicht am Detektorfenster zugeschrieben werden kann. Den Daten zufolge war diese am ersten Messtag dicker als am zweiten. Der OH-Bereich liefert somit keine Informationen über die Absorption durch Cellulose.

Anders als bei den IR-Messungen vor dem QCM-D, wurden nachher alle zehn Quarzkristallproben am selben Tag vermessen. Auch diese Spektren (Abb. 3.30 und 3.31 unten) weisen im OH-Bereich einen Trend auf, der im Zusammenhang mit der Entstehung der Eisschicht steht. Zeitlich gesehen wurden die Proben hintereinander mit aufsteigender Nummer gemessen. Die Referenzprobe P5 war also ca. in der Mitte des Zeitintervalls der Messungen dran. Das Verhalten des OH-Peaks bei 3250 cm^{-1} zeigt, dass die Absorption durch die Eisschicht kontinuierlich angestiegen ist. Der Peak von P1 ist am höchsten und nach oben orientiert, was einer geringeren Absorption relativ zu P5 entspricht. Danach schrumpft der OH-Peak der nachfolgenden Proben und wechselt die Orientierung (zeigt nach unten) bis er bei P10 das größte Minimum aufweist. Die Absorption durch die Eisschicht war also bei dieser

Probe (P10) am höchsten.

Alle bisher gezeigten Messergebnisse verdeutlichen die Problematik bei der Interpretation des OH-Bereichs. Dieser ist jedoch für die Analyse der Celluloseschichten sehr wichtig, da dort die Banden der intra- und intermolekularen H-Brückenbindungen angesiedelt sind. Für zukünftige Messungen ist es sehr wichtig, das zeitliche Verhalten der Eisschicht am Detektorfenster zu studieren, damit die Hintergrundabsorption so gut wie möglich isoliert werden kann. Vielleicht wäre auch ein kleiner Umbau des Bruker Spektrometers vorteilhaft. Die Detektorkammer könnte man räumlich vom Rest des Spektrometers trennen, damit diese nicht bei jedem Probenwechsel belüftet werden muss.

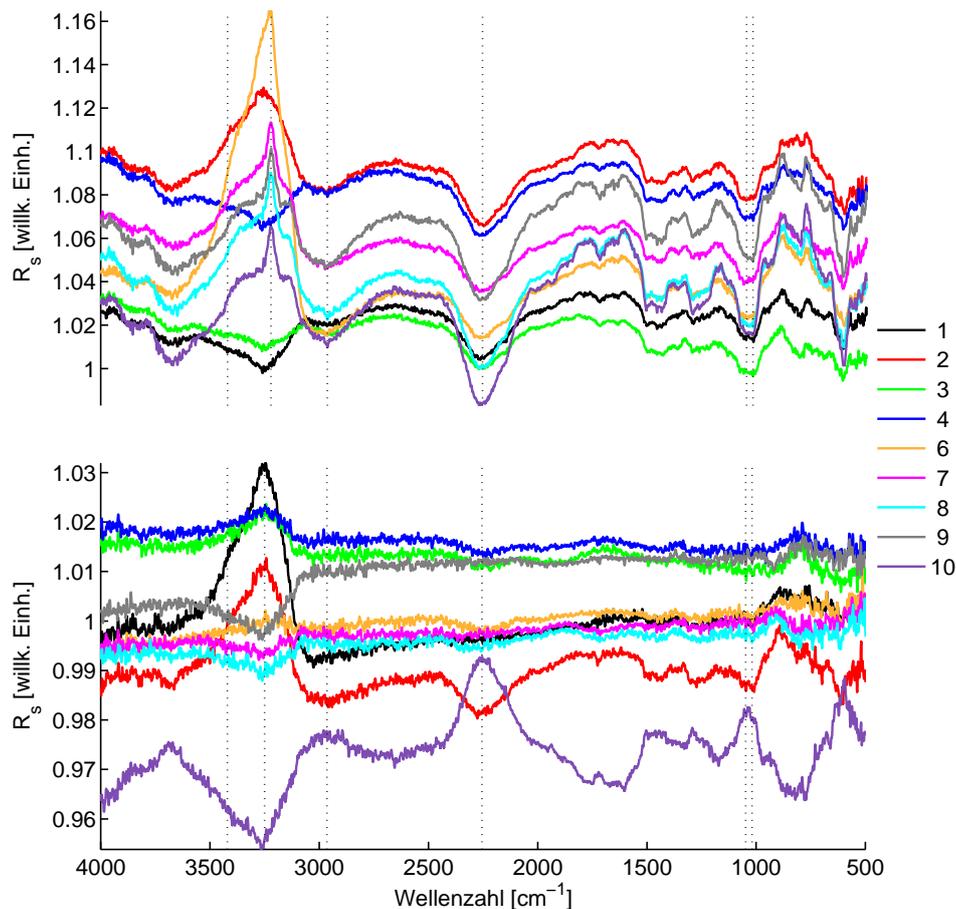


Abbildung 3.30: RE *s*-Spektren der Quartzkristallproben P1 bis P10 vor (oben) und nach (unten) den QCM-D Messungen. Die Celluloseschichtdicke betrug bei allen Proben etwa 20 nm. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3420, 3222/3250 (oben/unten), 2964, 2255, 1048, 1019.

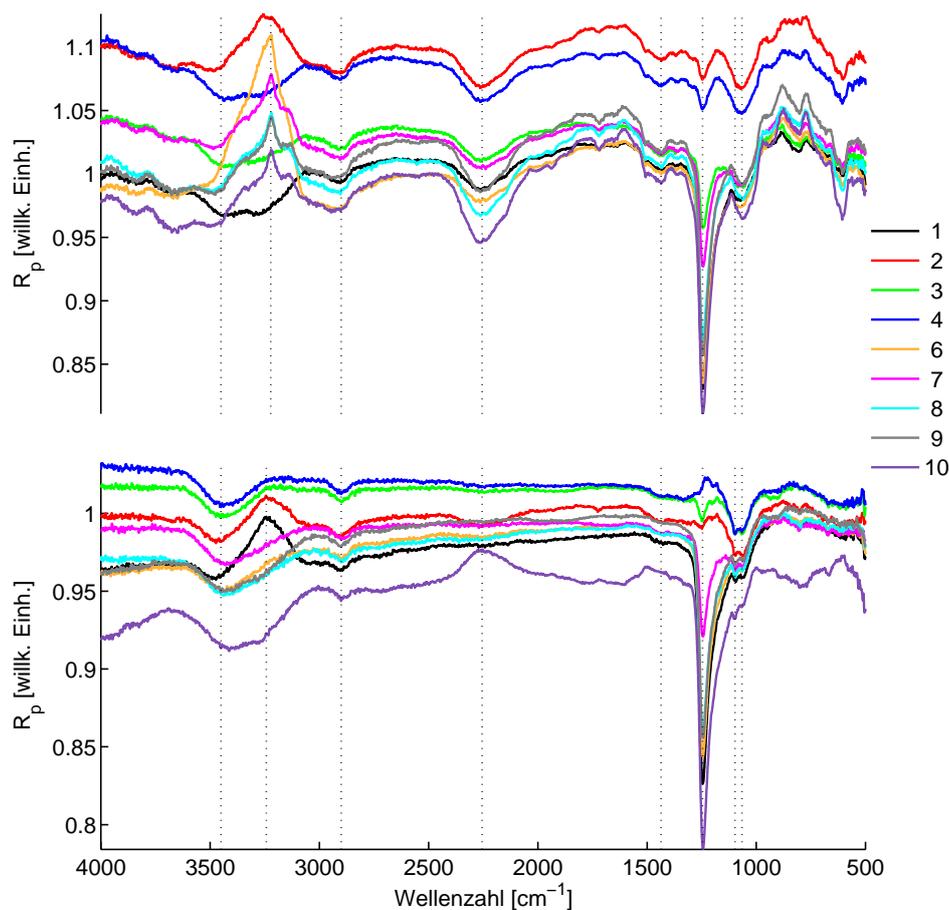


Abbildung 3.31: RE p-Spektren der Quartzkristallproben P1 bis P10 vor (oben) und nach (unten) den QCM-D Messungen. Die Celluloseschichtdicke betrug bei allen Proben etwa 20 nm. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3450, 3222/3243 (oben/unten), 2900, 2255, 1436, 1246, 1098, 1066.

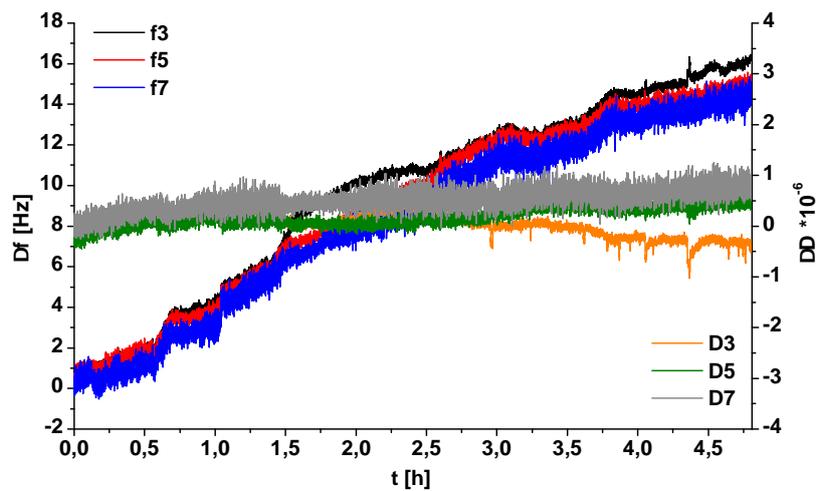
3.3.2 Auswertung der QCM-D Ergebnisse

Für die Adsorptionsmessungen wurden zwei Xylanlösungen mit je einer Konzentration von 10 mg/l und 100 mg/l verwendet. Eine bestimmte Menge von Xylan wurde vorher in einer 4 M und einer 1 M NaOH-Lösung gelöst. Danach musste die gesamte Xylan-NaOH-Lösung verdünnt werden, da die NaOH-Konzentration maximal 1 mM betragen durfte (für beide Xylanlösungen; pH-Wert 11). Andernfalls hätte sich die Celluloseschicht von den Quartzkristallen gelöst (wurde von Eero Kontturi mit QCM-D Messungen bestätigt). Es wurden immer zwei Proben parallel vermessen, wobei bei einer Probe die 10 mg/l und bei der anderen die 100 mg/l Xylanlösung verwendet wurde.

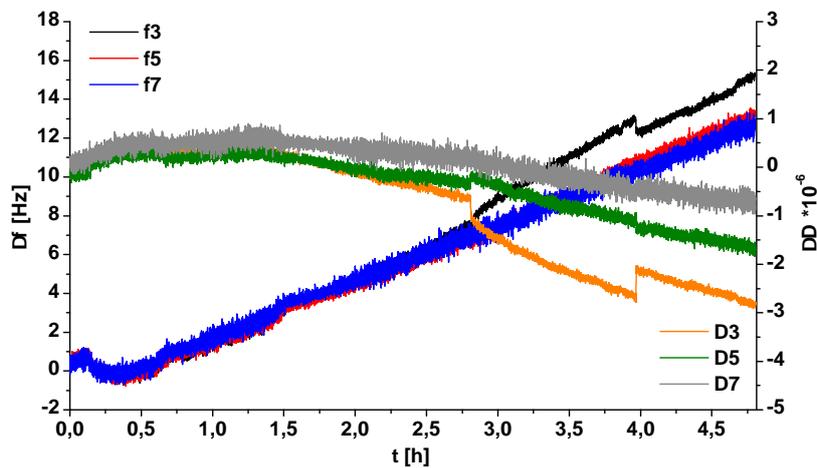
Aus den Daten der Proben P3 (10 mg/l) und P4 (100 mg/l) in Abb. 3.32 ist deutlich zu erkennen, dass anscheinend kein Xylan an die Celluloseschicht adsorbiert ist. Im Gegenteil, es sieht so aus, als ob sich ein Teil der Celluloseschicht von den Kris-

tallen gelöst hätte, da die Frequenzänderung Δf positiv ist, was einer Reduktion der Oberflächenmasse entspricht. Dieses Ergebnis ist unabhängig von der verwendeten Xylankonzentration (Abb. 3.32 (a) und (b)). Der Endwert von Δf ist für beide Xylanlösungen (P3 und P4) in etwa gleich. ΔD besitzt bei P3 keine Veränderungen im zeitlichen Verlauf, wobei bei P4 eine geringe Abnahme zu verzeichnen ist. Das würde bedeuten, dass sich bei P4 nicht nur ein Teil der Cellulose gelöst hat, sondern auch die viskoelastische Eigenschaft der Schicht abgenommen hat. Beim CD-Labor Meeting im Dezember 2010 haben die Lenzing Mitarbeiter unabhängig von den hier gezeigten Resultaten bestätigt, dass sich die Cellulose bei der verwendeten NaOH Konzentration (1 mM) von den Quarzkristallen lösen würde.

Bei den QCM-D Messungen wurde zusätzlich noch folgendes nachgeprüft. Ein Teil der 100 mg/l Xylanlösung wurde auf 10, 25 und 50 mg/l verdünnt. Während der Adsorptionsmessung wurde dann die direkt hergestellte 10 mg/l Xylanlösung mit den aus 100 mg/l verdünnten Lösungen ausgetauscht. Damit wollte man herausfinden ob es bei der Adsorption der 10 mg/l Konzentrationen einen Unterschied gibt und was eine Erhöhung der Xylankonzentration während der Messung verursacht. Weiters könnte man vielleicht Rückschlüsse auf die Größe der gelösten Xylanmoleküle bei zwei verschiedenen Konzentrationen ziehen. Das Austauschen der Xylanlösungen verschiedener Konzentration erfolgte also nur bei der Probe P3 (Abb. 3.32 (a)). Die zweite blieb immer gleich bei 100 mg/l (Abb. 3.32 (b)). Nach ca. 62 Min. wurde die direkt hergestellte 10 mg/l Lösung durch die verdünnte 10 mg/l (aus 100 mg/l) Lösung ausgetauscht. Bei der aufgenommenen Δf Kurve ist jedoch keine Änderung im Verlauf der Adsorption sichtbar. Das gleiche gilt auch für die 25 und 50 mg/l Xylanlösungen, die nach 2 Std. und 55 Min. bzw. 4 Std. und 5 Min. eingesetzt wurden. Auch der ΔD Verlauf zeigt während der ganzen Messung keine Veränderung (Abb. 3.32 (a)).



(a) P3, 10 mg/l Xylan, 1 mM NaOH



(b) P4, 100 mg/l Xylan, 1 mM NaOH

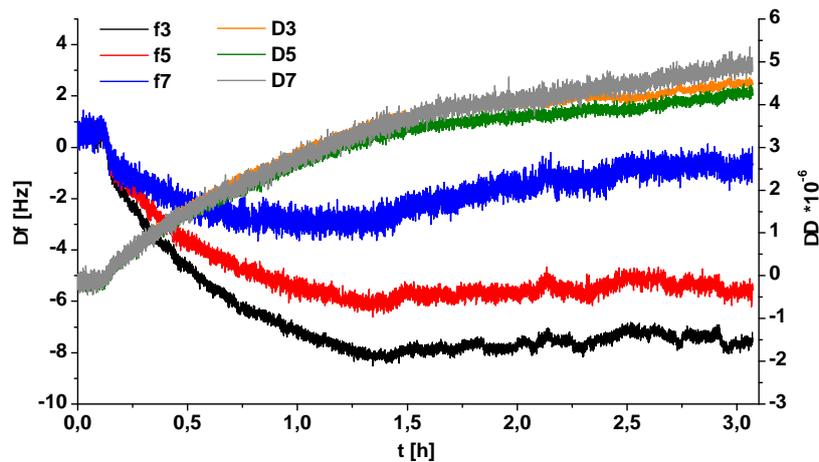
Abbildung 3.32: QCM-D Adsorptionsmessung zweier Proben mit verschiedenen Xylankonzentrationen der Xylan-NaOH Lösung. Die Messungen fanden parallel statt. f_3 , f_5 und f_7 bzw. D_3 , D_5 und D_7 ist der Δf bzw. ΔD Verlauf für die dritte, fünfte und siebente Oberschwingung des Quarzkristalls.

3.3.2.1 NaCl in Xylan-NaOH Lösung

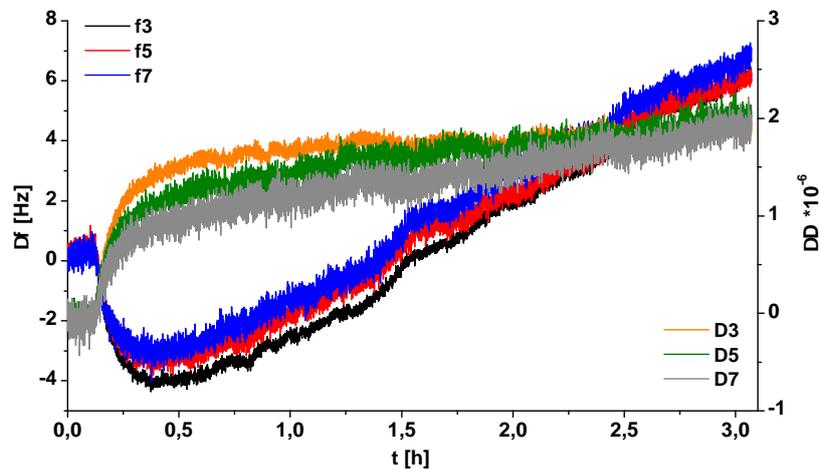
Nachdem zwei Messreihen gezeigt hatten, dass Xylan nicht an die Celluloseoberfläche adsorbiert, wurde eine 10 mM NaCl Lösung der Xylan-NaOH Lösung beigemischt. Die Xylan und NaOH Konzentration blieb dieselbe wie in der vorigen Messung. Der Grund für die Nichtadsorption sind wahrscheinlich die negativ geladenen Molekülgruppen, die Cellulose und Xylan aufweisen. Mit Hilfe des NaCl Elektrolyts können die negativen Ladungen abgeschirmt werden, sodass sich Xylan an die Celluloseketten anbinden kann. Der Δf Verlauf in Abb. 3.33 (a) und (b) zeigt, dass sich die

Oberflächenmasse der Kristalle während der Messung verändert hat. In (a) ist erneut die Adsorption aus der 10 mg/l und in (b) aus der 100 mg/l Xylanlösung dargestellt. Bei der niedrigeren Xylankonzentration fällt Δf ab und bildet nach etwa 1,5 Std. ein Plateau aus. Die zugehörige ΔD Kurve weist auf eine Veränderung der elastischen Eigenschaft der Celluloseschicht hin. Die angelagerte Masse ist weich an Cellulose gebunden (Zunahme von ΔD). Aus diesen Daten ist jedoch nicht ersichtlich was an der Oberfläche adsorbiert ist. Es könnte nur NaCl alleine oder NaCl und Xylan sein. Bei der Probe mit der höheren Xylankonzentration (P7) fällt Δf kurzfristig ab und steigt dann wieder nach ca. 0,5 Std. linear an. In diesem Fall hat sich wahrscheinlich nur der Elektrolyt für kurze Zeit angelagert. Danach begann wieder die Auflösung der Celluloseschicht durch NaOH. Momentan gibt es keine Erklärung dafür warum dies bei der 10 mg/l Xylanlösung nicht geschehen ist (Abb. 3.33 (a)). Das könnte mit unterschiedlichen Partikelgrößen der beiden Xylanlösungen zusammenhängen. Bei der niedrigeren Konzentration wurde das Xylan möglicherweise besser gelöst und besaß kleinere Partikelgrößen als die Lösung mit der höheren Konzentration. In der letzteren haben sich vielleicht größere Xylanklumpen gebildet, die schwer an der Celluloseoberfläche haften bleiben konnten.

Desweiteren wurden, so wie in der vorherigen Messung beschrieben, die Xylanlösungen bei P6 (10 mg/l Xylan) ausgetauscht. Nach etwa 1 Std. und 33 Min wurden die 10 mg/l Lösungen getauscht. Auch hier ist keine nennenswerte Änderung in der Adsorption zu erkennen (Abb. 3.33 (a)). Dasselbe gilt auch für den Wechsel der 25 mg/l und 50 mg/l Xylanlösungen, die nach 2 Std. und 8 Min. bzw. nach 2 Std. und 36 Min. verwendet wurden.



(a) P6, 10 mg/l Xylan, 10 mM NaCl, 1 mM NaOH



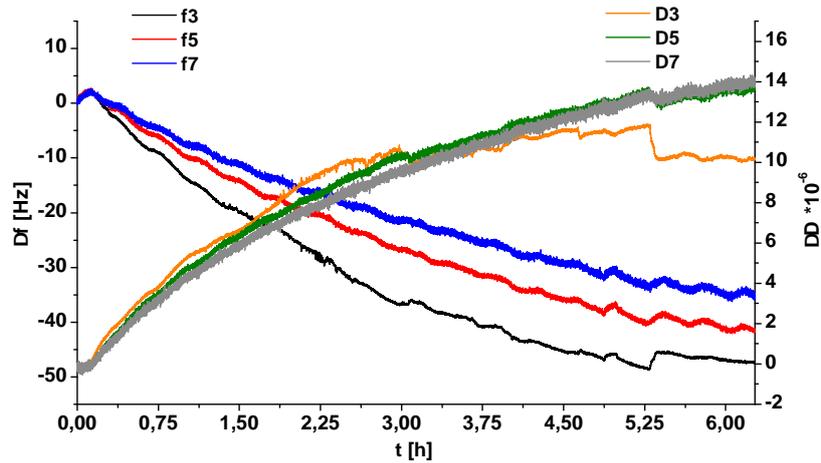
(b) P7, 100 mg/l Xylan, 10 mM NaCl, 1 mM NaOH

Abbildung 3.33: QCM-D Adsorptionsmessung zweier Proben mit verschiedenen Xylankonzentrationen der Xylan-NaCl-NaOH Lösung. Die Messungen fanden parallel statt. f3, f5 und f7 bzw. D3, D5 und D7 ist der Δf bzw. ΔD Verlauf für die dritte, fünfte und siebente Oberschwingung des Quarzkristalls.

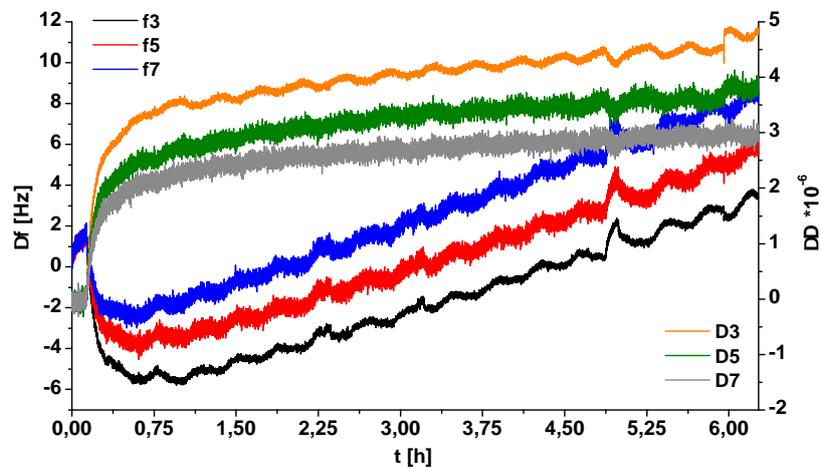
3.3.2.2 CaCl_2 in Xylan-NaOH Lösung

Um den Effekt des Elektrolyts auf die Adsorption zu untersuchen, wurde bei den nächsten beiden Proben (P8 und P9) CaCl_2 (10 mM) in die Xylan-NaOH Lösung gemischt. Diese Änderung führte zu einer viel höheren Adsorption bei der 10 mg/l Xylanlösung (Abb. 3.34 (a)). Ein Sättigungsniveau wurde auch nach mehr als 6 Stunden Messzeit nicht erreicht. Durch Vergleich mit den beiden vorherigen Messungen (Abb. 3.32 und 3.33) wird deutlich klar, dass die Kombination aus Elektrolyt und Xylankonzentration ausschlaggebend für die adsorbierte Menge war. CaCl_2 hat einerseits eine höhere molare Masse als NaCl, andererseits kann das Ca^{2+} Ion aufgrund

der höheren Ladung stärker an die Cellulose gebunden werden. Die Dissipation ist bei P8 entsprechend der neu angelagerten Masse um ca. das Dreifache im Vergleich zu P6 gestiegen. Da noch keine Sättigung in der Adsorption erreicht wurde, konnten die Xylanlösungen verschiedener Konzentration nicht eingesetzt werden. Bei der parallel zu P8 gemessenen Probe P9 (100 mg/l Xylan) fällt Δf kurzzeitig ab und steigt wie bei P7 im Vorexperiment (Abb. 3.33 (b)) wieder an.



(a) P8, 10 mg/l Xylan, 10 mM CaCl₂, 1 mM NaOH



(b) P9, 100 mg/l Xylan, 10 mM CaCl₂, 1 mM NaOH

Abbildung 3.34: QCM-D Adsorptionsmessung zweier Proben mit verschiedenen Xylankonzentrationen der Xylan-CaCl₂-NaOH Lösung. Die Messungen fanden parallel statt. f₃, f₅ und f₇ bzw. D₃, D₅ und D₇ ist der Δf bzw. ΔD Verlauf für die dritte, fünfte und siebente Oberschwingung des Quarzkristalls.

3.4 Kraftmessungen zwischen Cellulose- und Xylanschichten

Neben den FTIR-Messungen wurden Experimente mit Kraftmessungen zwischen Cellulose- und Xylanschichten auf Si-Wafern durchgeführt. Am Anfang musste ein geeignetes Kraftmessgerät gefunden und eine zugehörige Messprozedur aufgestellt werden. Nach einigen fehlgeschlagenen Versuchen entstand mit der Zeit eine Methode, die auch in zukünftigen Messungen dieser Art angewendet werden soll. Ein passender Messapparat (umgebautes Rheometer) wurde am Institut für Prozess- und Partikeltechnik der TU Graz gefunden. Das Messprinzip ist im Grunde sehr einfach aufgebaut. Zwei Si-Wafer werden mit den Cellulose- oder Xylanflächen aufeinander gelegt, woraufhin diese eine Bindung untereinander aufbauen. Nachher werden die beiden Plättchen wieder auseinander gezogen und dabei wird die zugehörige Kraft-Weg Kurve aufgezeichnet. Damit eine Bindung zwischen den Schichten entstehen kann, müssen diese vorher entsprechend behandelt werden. Anhand der hier vorgestellten Ergebnisse wird nun die gesamte Prozedur der Kraftmessung beschrieben.

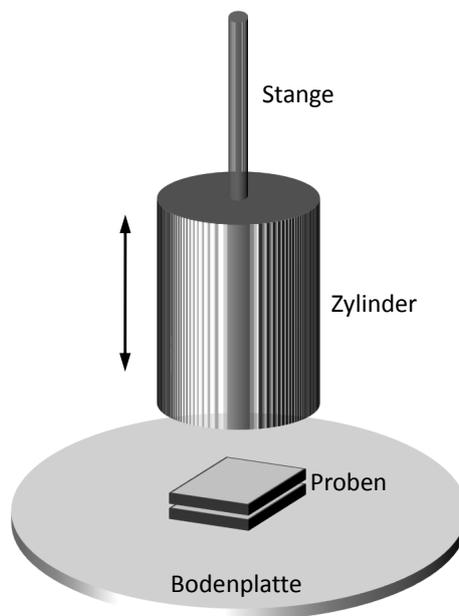


Abbildung 3.35: Schematischer Aufbau des Zugversuchs und seiner wichtigsten Komponenten.

Für die Zugversuche wurden zehn Si-Wafer Proben mit einer Celluloseschichtdicke von 160 nm hergestellt (Oberfläche 4 cm²). Das Verfahren war dasselbe wie bei allen anderen Cellulosefilmproben, bzw. wie in Kap. 2.2 beschrieben. Sechs der zehn Celluloseproben wurden mit Xylan spingecoatet. Die Wahl der Spincoating-Parameter blieb dieselbe wie in den Experimenten davor (4000 rpm, 0,25 ml Xylan, 10 s Umdrehungsdauer, Xylan 20 s auf Probenoberfläche gelassen bevor gedreht wurde). Daraus ergaben sich eine Cellulose-Cellulose, zwei Cellulose-Xylan und zwei Xylan-Xylan Schichtkombinationen (Abb. 3.36). Damit die einzelnen Schichten an-

einander haften, müssen diese mit destilliertem Wasser befeuchtet und längere Zeit eingeweicht werden. Dadurch quellen diese auf und können besser Bindungen untereinander aufbauen. Die zehn Cellulose-Xylan Proben wurden etwa 3,5 Std. in destilliertem Wasser eingeweicht. Danach werden sie in der richtigen Schichtkombination aufeinander gelegt und zwischen zwei Teflonplättchen in der Blattbildungsanlage getrocknet (evakuiert auf 0,1 bar bei 91°C). Die Teflonplättchen verhindern, dass die Si-Wafer während des Trocknungsvorgangs (ca. 1,5 Std.) an dem umliegenden Papier kleben bleiben.

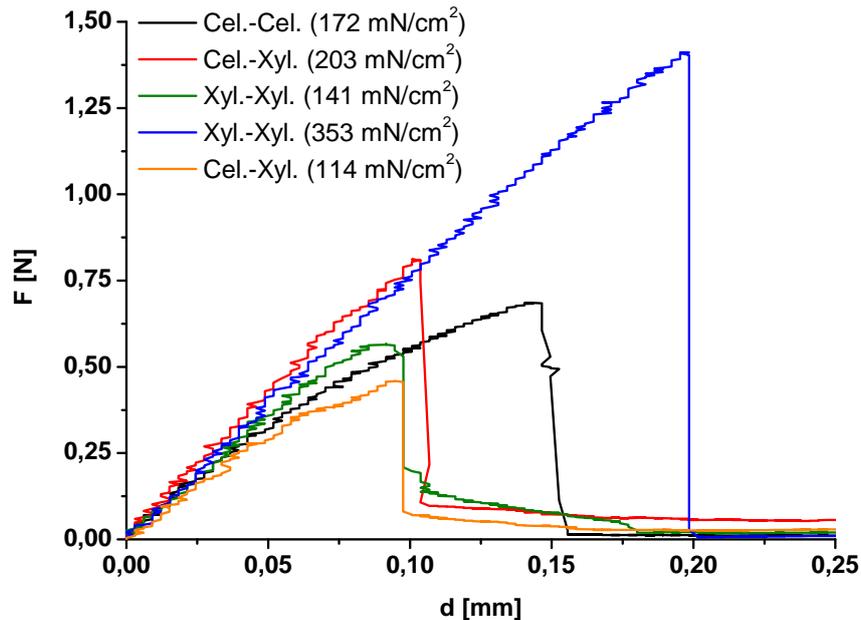


Abbildung 3.36: Kraft-Weg Kurven der Zugversuche für verschiedene Schichtkombinationen von Cellulose und Xylan. In der Legende ist auch die Zugfestigkeit zwischen den einzelnen Schichtarten angegeben. Die Probenoberfläche betrug 4 cm^2 .

Beim nachfolgenden Zugversuch werden die Proben mit doppelseitigem Klebeband an die Bodenplatte des Messapparats fixiert (Abb. 3.35). Wichtig dabei ist, dass man einen kleinen Streifen (abhängig von der Probengröße) zuerst auf die Bodenplatte klebt und erst danach die Proben auflegt. Man könnte den Klebestreifen auch direkt auf die Probe kleben, wobei hier dann die Gefahr besteht, dass man die Si-Plättchen voneinander löst wenn man nicht sehr vorsichtig damit umgeht. Der zweite Klebestreifen kann an die obere Fläche der Proben geklebt werden. Bevor der Zugvorgang gestartet werden kann, muss der Zugzylinder auf die Proben gepresst werden damit sich diese an die untere Platte des Zylinders anheften. Die untere Platte des Zugzylinders hängt an drei Federn und kann etwas hineingedrückt oder herausgezogen werden. Während des Zugvorgangs wird vom Messgerät eigentlich die Ausdehnung der drei Federn aufgezeichnet. Die Kraft-Weg Kurven in Abb. 3.36 zeigen bei den einzelnen Proben Zugdistanzen zwischen 100 und $200 \mu\text{m}$. Nachdem die Cellulose- und Xylanschichtdicken aber im nm-Bereich liegen, kann der aufge-

zeichnete Zugweg nur von den Federn stammen. Im Prinzip bedeutet das, dass die Federn so lang gedehnt werden, bis die Proben voneinander abrubt abreißen. Das zeigen auch die Kraft-Weg Kurven, die nach dem Abriss sofort auf Null abfallen. Bei drei Proben ist dies jedoch nicht ganz der Fall. Hier konnte man beobachten, dass nach der Probentrennung Wassertropfen zwischen den Oberflächen vorhanden waren und diese noch zusammenhielten. Anscheinend waren die Cellulose- und Xylanschichten nicht vollkommen abgetrocknet.

Durch die Ergebnisse der Kraftmessungen lässt sich momentan noch nicht beurteilen welche Schichtkombination die stärkste Bindung eingeht. Um eine vernünftige Statistik über die Bindungskräfte zu erhalten, müssen noch mehr Messungen durchgeführt werden. Mit den hier präsentierten Ergebnissen können Abschätzungen getroffen werden, die für zukünftige Experimente als Vergleich dienen sollen. Die Zugfestigkeit der vermessenen Proben liegt zwischen 114 (orangene Kurve) und 353 mN/cm² (blaue Kurve).

Kapitel 4

Zusammenfassung und Ausblick

Mit den in dieser Arbeit untersuchten Cellulose und Hemicellulose (Xylan) Modellfilmen sollten weitere Aufschlüsse über Cellulose und Xylan bzw. ihre Interaktion auf molekularer Ebene erbracht werden. Dafür wurden Celluloseschichten unterschiedlicher Dicke (1 - 500 nm) auf Si/SiO₂ Substrate (ca. 1,5 × 1,5 cm) durch Spincoating aufgetragen. Die Analyse dieser Proben fand in einem Bruker ifs v/s FTIR-Spektrometer unter Vorvakuumbedingungen (ca. 3 mbar) statt. Alle Proben wurden in Reflexion und Transmission bei hohen Einfallswinkeln und mit s- und p-polarisierter IR-Strahlung vermessen. Darüber hinaus wurden QCM-D Adsorptionsmessungen von Xylan auf Celluloseoberflächen und Zugversuche (z-strength) zwischen gebundenen Cellulose- und Xylanschichten durchgeführt.

Die aufgezeichneten Absorptionsspektren der Cellulosefilme wurden mit Literaturdaten verglichen und alle sichtbaren Cellulosepeaks im Fingerprint- und CH/OH-Bereich (500 - 1500 bzw. 2760 - 3650 cm⁻¹) den jeweiligen Molekülen und ihren Schwingungsarten zugeordnet. Es zeigte sich, dass die Absorption durch die Celluloseschichten in p-Polarisation viel stärker ausgeprägt war, als in s-Polarisation. Außerdem konnte die Cellulose erst ab einer Schichtdicke von etwa 50 nm eindeutig nachgewiesen werden. Mit steigender Celluloseschichtdicke erhöhte sich die Absorption, wohingegen keine Positions- oder Orientierungsänderungen der einzelnen Peaks zu beobachten waren. Diese Eigenschaft weist auf eine amorphe Cellulosestruktur hin. Der deutliche Unterschied der Absorption zwischen s- und p-Polarisation hat demnach andere Ursachen. Diese wird bei Reflexionsmessungen von den Komponenten des mittleren Quadrats des elektrischen Feldes ($\langle E_x^2 \rangle$, $\langle E_y^2 \rangle$, $\langle E_z^2 \rangle$) in der Cellulose- bzw. Xylanschicht bestimmt. $\langle E_x^2 \rangle$, $\langle E_y^2 \rangle$ und $\langle E_z^2 \rangle$ sind vom Einfallswinkel abhängig, wobei $\langle E_x^2 \rangle$ und $\langle E_y^2 \rangle$ mit steigendem Einfallswinkel abfallen, $\langle E_z^2 \rangle$ jedoch bei kleinen Einfallswinkeln niedrige und in der Nähe des Brewsterwinkels die höchsten Werte aufweist. Dieser Verlauf von $\langle E_x^2 \rangle$, $\langle E_y^2 \rangle$ und $\langle E_z^2 \rangle$ sollte mit weiteren Messungen nachgeprüft werden. Es wurde gezeigt, dass eine Erhöhung der Celluloseschichtdicke lediglich eine Erhöhung der Absorption zur Folge hat. Trotz der großen Datenmengen kann man über die Struktur wenig Aussagen treffen. Aus diesem Grund wäre es für zukünftige Messungen vorteilhafter wenige Proben (4 - 5) zu untersuchen, dafür aber bei mehreren Einfallswinkeln und unterschiedlichen Orientierungen relativ zur Einfallsebene. Die Celluloseschichtdicken sollten nicht we-

niger als 100 nm betragen.

Nach der Vermessung aller Proben wurde auf die bestehenden Cellulosefilme eine Xylanschicht mittels Spincoating aufgetragen. Durch die Messungen konnte nicht geklärt werden, ob Xylan auf den Celluloseoberflächen eine zusammenhängende Schicht oder eher inselartige Anhäufungen gebildet hatte. AFM Aufnahmen bestätigten fast immer Oberflächenveränderungen nach den Xylan-Spincoatings. Trotzdem wiesen die PM-FTIR-Spektren mancher Proben keine eindeutigen Xylan Peaks auf. Dies war vor allem bei den dünnen Celluloseschichten der Fall. Nur der OH-Absorptionsbereich (ca. 3000 - 3650 cm^{-1}) dieser Proben lieferte ein Indiz auf adsorbiertes Xylan bzw. eine Schichtveränderung durch das Spincoating. Die inter- und intramolekularen OH-Peaks der resultierenden Spektren (Spektrum nach dem Spincoating dividiert durch das Spektrum vor dem Spincoating) waren alle positiv orientiert (nach oben ausgerichtet), woraus man auf eine geringere Absorption nach den Spincoatingprozessen schließen kann. Die Abnahme der Absorption deutet folglich auf eine Abnahme der inter- und intramolekularen H-Brückenbindungen in der Cellulose- und Xylanschicht hin. Möglicherweise hat das Xylan die intermolekularen H-Bindungen zwischen den Cellulosesträngen aufgebrochen indem es in die Schicht hineindiffundiert ist. Auch das Lösungsmittel des Xylan (DMSO - Dimethylsulfoxid) könnte für die Reduzierung der inter- als auch intramolekularen Bindungen verantwortlich sein.

Celluloseschichten ab einer Dicke von etwa 100 nm weisen rauhere Oberflächen als dünnere Schichten auf. Die adsorbierten Xylanmengen waren dementsprechend höher und zeigen sich in den Probenspektren als zusätzliche Peaks im Fingerprint-Bereich. Diese stammen von den Seitenketten der Xylan Säuregruppen (4-O-Methyl-D-Glucuronsäuregruppe und O-Acetylgruppe) und wurden der O-CH₃ Streckschwingung (1065 cm^{-1}) und der CH₃ Schaukelschwingung (952 cm^{-1}) zugeordnet. Beide Moleküle sind in den genannten Säuregruppen enthalten. Der interessante Aspekt dieser beiden Peaks betrifft ihre Orientierung. Der O-CH₃-Peak ist in allen Probenspektren der Reflexion in denen er vorkommt nach oben ausgerichtet, was theoretisch einer geringeren Absorption nach dem Spincoating entspricht. Dies ist jedoch ausgeschlossen, da dieser Peak nur dem Xylan zugewiesen wurde und die Absorption nach dem Spincoating bei dieser Wellenzahl nicht abnehmen sollte. Vergleicht man die Ergebnisse der Reflexion und Transmission, so stellt man fest, dass in Transmission der O-CH₃-Peak doch negativ orientiert ist. Nachdem beide Messverfahren denselben Peak liefern, dieser aber gegensätzlich orientiert ist, kann man davon ausgehen, dass strukturelle Einflüsse hier verantwortlich sind. Vermutlich besitzen einige Xylan-Seitenketten eine Vorzugsrichtung relativ zur Oberfläche. Selbiges gilt für den CH₃-Peak bei 952 cm^{-1} . In Reflexion ist dieser nach unten ausgerichtet und in Transmission ist er gar nicht vorhanden.

Auch hier wird empfohlen den OH-Bereich und die beiden diskutierten Peaks näher zu untersuchen. Dafür sind wiederum nicht mehr als vier oder fünf Proben notwendig. Zusätzliche Messungen bei mehreren Einfallswinkeln und verschiedenen Probenorientierungen können unter Umständen interessante Informationen liefern. Ein Wechsel der Spincoating-Parameter oder höhere Xylankonzentrationen sollten ebenfalls in Betracht gezogen werden.

Aus den QCM-D Adsorptionsmessungen lassen sich nicht viele Rückschlüsse über die Wechselwirkung von Cellulose und Xylan ziehen. Mit der verwendeten NaOH-Xylan Lösung (10mg/l Xylan, 1 mM NaOH, pH-Wert 11) löste sich die Celluloseschicht vom Quarzkristall und es fand keine Adsorption statt. Durch Beimischung eines Elektrolyts (NaCl, CaCl₂) in die NaOH-Xylan-Lösung konnten Partikel aus der Lösung auf die Celluloseoberfläche adsorbieren. Es war jedoch nicht möglich festzustellen, ob es sich dabei nur um den Elektrolyt alleine oder Elektrolyt und Xylan handelte.

Literaturverzeichnis

- [1] Wikipedia, *Cai Lun* (04.11.2010), URL http://de.wikipedia.org/wiki/Cai_Lun.
- [2] Wikipedia, *Friedrich Gottlob Keller* (04.11.2010), URL http://de.wikipedia.org/wiki/Friedrich_Gottlob_Keller.
- [3] Sixta, H., *Hanbook of Pulp*, volume 1. WILEY-VCH (2006).
- [4] Kontturi, E., Tammelin, T., and Österberg, M., *Cellulose-model flims and the fundamental approach*. Chemical Society Reviews, **35**:1287–1304 (2006).
- [5] Wikipedia, *Xylan* (04.11.2010), URL <http://de.wikipedia.org/wiki/Xylan>.
- [6] Gilli, E., *IR spectroscopic investigations on the chemical surface properties of cellulose fibres*. Master's thesis, Institute for Solid State Physics, Graz University of Technology (2008).
- [7] Kutschi, K., *Computergesteuerter winkelvariierbarer Sampleshuttle für Messungen in der FTIR-Spektroskopie*. Master's thesis, Hochschule Mittweida - Fachbereich Informationstechnik und Elektrotechnik, Graz (2008).
- [8] Bruker Optics, *Spektroskopiesoftware OPUS*. Bruker Optik GmbH (2002).
- [9] Bruker Optics, *Spektroskopiesoftware OPUS - Programmierung*. Bruker Optik GmbH (2002).
- [10] Kontturi, E., Thüne, P. C., and Niemantsverdriet, J. W., *Novel Method for preparing cellulose model surfaces by spin coating*. Polymer, **44**:3621–3625 (2003).
- [11] Dixon, M. C., *Quartz Crystal Microbalance with Dissipation Monitoring: Enabling Real-Time Characterization of Biological Materials and Their Interactions*. Journal of Biomolecular Techniques, **19**:151–158 (2008).
- [12] Wikipedia, *Quartz Crystal Microbalance* (10.12.2010), URL http://en.wikipedia.org/wiki/Quartz_crystal_microbalance.
- [13] Höpfner, M., *Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Quarzmikrowaage für pharmazeutisch analytische Fragestellungen*. Ph.D. thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2005).

- [14] Hellstrom, S. L., *Introduction to Quartz Crystal Microbalance*. Stanford University (10.12.2010), URL <http://large.stanford.edu/courses/2007/ph210/hellstrom2/>.
- [15] Höök, F. and Kasemo, B., *The QCM-D Technique for Probing Biomacromolecular Recognition Reactions*. Springer Ser Chem Sens Biosens, **5**:425–447 (2007).
- [16] Q-Sense, *QCM-D Technology Note* (16.12.2010), URL <http://www.q-sense.com/download>.
- [17] Q-Sense, *Q-Sense E4* (06.12.2010), URL <http://www.q-sense.com/products>.
- [18] Chen, Y. and Jin, G., *Refractive Index and Thickness Analysis of Natural Silicon Dioxide Film Growing on Silicon with Variable-Angle Spectroscopic Ellipsometry*. Spectroscopy, **21**(10) (2006).
- [19] Tolstoy, V. P., Chernyshova, I. V., and Skryshevsky, V. A., *Handbook of Infrared Spectroscopy of Ultrathin Films*. John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey (2003).
- [20] Yamamoto, K. and Ishida, H., *Optical theory applied to infrared spectroscopy*. Vibrational Spectroscopy, **8**:1–36 (1994).
- [21] Palik, E. D. (editor), *Handbook of Optical Constants of Solids*. Academic Press, Inc., Orlando (1985).
- [22] Kahler, U., *Darstellung, Charakterisierung und Oberflächenmodifizierung von Siliziumnanopartikeln in SiO₂*. Ph.D. thesis, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg (2001).
- [23] Demtröder, W., *Experimentalphysik 2*. Springer, Berlin, Heidelberg, New York (2006).
- [24] Gilli, E. and Schennach, R., *Determination of Noise-Free Optical Constants in the Infrared by Kramers-Kronig Transformation of the Reflectance Ratio in s- and p-Polarization*. Applied Spectroscopy, **64**(6):669–681 (2010).
- [25] Klemm, D., Philipp, B., Heinze, T., Heinze, U., and Wagenknecht, W., *Comprehensive Cellulose Chemistry*, volume 1. Wiley-VCH (1998).
- [26] Kondo, T. and Sawatari, C., *A Fourier transform infra-red spectroscopic analysis of the character of hydrogen bonds in amorphous cellulose*. Polymer, **37**:393–399 (1996).
- [27] *National Institute of Standards and Technology*. Chemistry Webbook (18.06.2011), URL <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [28] Hinterstoisser, B. and Salmén, L., *Application of dynamic 2D FTIR to cellulose*. Vibrational Spectroscopy, **22**:111–118 (2000).

[29] Chaplin, M., *Water Structure and Science* (14.07.2011), URL <http://www.btinternet.com/~martin.chaplin/vibrat.html>.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung einer Holzzelle mit Zellwandschichten (links) und Mikrofibrillenunterstruktur (rechts) [3].	3
1.2	Wandstrukturmodell einer Holzzelle [3].	4
1.3	Struktur eines Cellulosemoleküls nach [3].	5
1.4	Struktur eines Cellulosemoleküls nach [4].	5
1.5	Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen in einem Cellulosenetzwerk (strichliert eingezeichnet).	6
1.6	Xylanstruktur von Hartholz mit Xylose als Monomereinheit der Hauptkette. Die 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure (oben Mitte) und O-Acetylgruppe (oben links bzw. unten) sind die Seitenketten dieser Xylanart [5].	7
1.7	Xylanstruktur von Weichholz mit Xylose als Monomereinheit der Hauptkette. Diese Xylanart hat L-Arabinofuranose (unten) und 4-O-Methyl-D-Glucuronsäure (oben) als Seitenkette [5].	7
2.1	Das Bruker ifs v/s FTIR-Spektrometer. Q. . . Strahlenquellen-kammer, P. . . Probenkammer, D. . . Detektorkammer, MI. . . Michelson-Interferometer-Kammer, HS. . . halbdurchlässiger Spiegel (Strahlenteiler), FS. . . fixer Spiegel, BS. . . beweglicher Spiegel.	9
2.2	MCT Detektor des Bruker Spektrometers.	10
2.3	Reflexionseinheit des Spektrometers. Unten links ist die Einheit aus einer anderen Perspektive dargestellt und die Drehrichtung der Fokussierspiegel (Einstellung des Einfallswinkels) eingezeichnet. Ein Fokussierspiegel ist unten rechts nochmals vergrößert abgebildet.	11
2.4	Probenhalter der RE-Einheit mit dem zusätzlichen Al-Probenhalter für die Höhenanpassung bei eingelegter Probe.	12
2.5	Transmissionseinheit des Spektrometers.	13
2.6	ATR-Einheit des Spektrometers.	14
2.7	Anordnung der ATR-Optik mit vier Spiegel S und zwei Sammellinsen L. Links ist der hemisphärische und rechts der planparallele ATR-Kristall zu sehen.	15
2.8	Anordnung der Messinstrumente in der Probenkammer. Der Pfeil kennzeichnet die Richtung des Strahlengangs.	16
2.9	Links: Infraspets Goldgitterpolarisator P03 (manuelle Steuerung). Rechts: KRS-5 Gitterpolarisator P01 (elektrische Steuerung).	16

2.10	Einstellung für P01 und P03 bei Messungen mit der TR- und ATR-Einheit. Die Polarisatorstellungen sind unabhängig vom Einfallswinkel auf die Probe.	17
2.11	Orientierung der s- und p-Polarisationsebene (dargestellt durch den elektrischen Feldvektor \mathbf{E}) bei Einfallswinkeln EW von 0° (links) und 90° (rechts). P01 wird von vorne, aus der Richtung des Strahlengangs betrachtet. Die strichlierten Linien von P01 kennzeichnen den eingestellten Winkel und die durchgezogenen Pfeile den elektrischen Feldvektor \mathbf{E} . EE ist die Einfallsebene und steht senkrecht zur Probenoberfläche P.	18
2.12	Einstellung für P01 und P03 bei Messungen mit der RE-Einheit. Hier müssen die Polarisatoren bei Änderung des Einfallswinkels auf die Probe mitgedreht werden, da die RE-Einheit die Orientierung der Polarisationssebene verändert. Oben ist die Polarisatorstellung für 74° und unten für 82° Einfallswinkel dargestellt.	19
2.13	Benutzeroberfläche von OPUS.	20
2.14	OPUS Menü für die Messparametereingabe.	21
2.15	Synthetisierung von TMSC aus Cellulose (\rightarrow). Hydrolyse von TMSC in Cellulose (\leftarrow). DMAc. . . Dimethylacetamid, LiCl. . . Lithiumchlorid, HMDS. . . Hexamethyldisilazan [10].	25
2.16	Links: QCM-D Kristalle mit Goldelektroden. Rechts: Scherverformung der Kristalle bei anlegen einer Spannung. Durch Wechselspannung werden die Schwingungsmoden induziert.	26
2.17	Links: AT-Schnitt durch einen Quarzkristall bei $35,25^\circ$ zur z-Achse. „AT“ ist die Abkürzung für „Ambient Temperature“ und kennzeichnet den Kristallschnitt bei dem die Resonanzfrequenz sehr geringe Änderungen im $0 - 40^\circ\text{C}$ Bereich aufweist. Rechts: Frequenzänderung df/f in Abhängigkeit von der Temperatur für drei Schnittwinkel [14].	26
2.18	Ein standard QCM-D Messaufbau nach Ref. [15].	28
2.19	Δf und ΔD Verhalten bei unterschiedlich adsorbierten Schichten [16].	29
2.20	Adsorption von Albumin (ein Protein) und seinem Antikörper [11]. (a) Albumin bildet eine starre Schicht. Δf ändert sich merklich, ΔD jedoch kaum. (b) Zwischenspülung mit Wasser. (c) Adsorption des Antikörpers. Δf sinkt und ΔD steigt. Die elastische Antikörperschicht verändert die mechanischen Eigenschaften des ganzen Films. (d) Weitere Zwischenspülung mit Wasser. Die neue Ordnung der Antikörper verändert die Schicht und senkt die Dissipation.	30
2.21	QCM-D Messplattform Q-Sense E4 mit vier Durchflussmodulen [17].	31
3.1	Schichtaufbau der untersuchten Proben. Die Si-Wafer sind single-side-polished und wurden in der (100)-Ebene geschnitten. Sie besitzen eine Dicke von $(675 \pm 20) \mu\text{m}$. Links: Probe mit 300 nm SiO_2 Schicht. Rechts: Probe mit nativer SiO_2 Schicht.	32
3.2	(a) Charakteristisches Absorptionsspektrum von thermisch hergestellten SiO_2 Schichten bei senkrechtem EW [19]. (b) Absorptionskoeffizient k von kristallinem Si [21].	35

3.3	RE-Absorption des Substrats mit einer 300 nm (P1) und einer nativen (P10) SiO ₂ Schicht bei zwei verschiedenen EWn. Schwarze Wellenzahlnummern kennzeichnen die SiO ₂ und grüne die Si Peaks. . . .	38
3.4	TR-Absorption des Substrats mit einer 300 nm (P1) und einer nativen (P10) SiO ₂ Schicht bei zwei verschiedenen EWn. Schwarze Wellenzahlnummern kennzeichnen die SiO ₂ und grüne die Si Peaks. . . .	39
3.5	Banden der antisymmetrischen Si-O-Si Schwingung bei hohen EWn. Die gefitteten Gaußpeaks gehören zu jeweils drei TO und drei LO Moden, die sich im Bindungswinkel des Si-O-Si Systems unterscheiden (Tab. 3.2). Anmerkung: Der Peak bei 1320 cm ⁻¹ in (c) ist in der Darstellung kaum sichtbar, da er sehr klein ist.	40
3.6	RE-Spektren der Celluloseproben (P2 - P9) mit der 300 nm SiO ₂ Schicht. Die Peaks im Fingerprint-Bereich stammen von SiO ₂ . In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm angeführt. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3440, 3257, 2900, 1286, 1050, 817, 512.	43
3.7	TR-Spektren der Celluloseproben (P2 - P9) mit der 300 nm SiO ₂ Schicht. Die Peaks im Fingerprint-Bereich stammen von SiO ₂ . In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm angeführt. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3440, 3257, 2900, 1257, 1091, 815, 507.	44
3.8	a) Abhängigkeit der x-, y- und z-Komponente des mittleren Quadrats des elektrischen Feldes $\langle E^2 \rangle$ vom EW α . Simuliert für einen 5 nm dicken organischen Film auf Si in Luftumgebung. Näheres findet man in Ref. [19] Abschnitt 1.8.1. bzw. im Text. b) Koordinatensystem für die Festlegung der einzelnen E-Feld Komponenten. xy-Ebene stellt die Probenoberfläche und die xz-Ebene die Einfallsebene dar.	47
3.9	RE s-Spektren von P11 - P29. Man vergleiche mit Tab. 3.1. In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet. Ein stark auffallendes Merkmal ist die Krümmung der Basislinie in Abhängigkeit von der Celluloseschichtdicke. Diese ist auf die Vielstrahl-Interferenz an den Cellulosegrenzflächen zurückzuführen (simulierte Strich-Punkt Spektren). Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3385, 3260, 2900. . . .	49
3.10	RE p-Spektren von P11 - P29. Man vergleiche mit Tab. 3.1. In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet. Die Basislinienkrümmung ist zur s-Polarisation gegensätzlich Orientiert. Es zeigt sich wiederum die Abhängigkeit von der Celluloseschichtdicke. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3385, 3260, 2900.	50
3.11	Fingerprint-Bereich der RE s- und p-Spektren von P11 - P29. Siehe dazu auch Tab. 3.1. In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet.	51

3.12	Transmittierte Intensität T_s und T_p für die Grenzflächen Luft-Cellulose (durchgezogene Kurven) und Cellulose-Si (strichlierte Kurven) als Funktion des EWs α . Folgende Brechungsindizes wurden verwendet: $n_{Luft} = 1$; $n_{Cel} = 1,5$; $n_{Si} = 3,4$. Die senkrechten schwarzen bzw. grünen Linien markieren die jeweiligen Brewsterwinkel bei $56,4^\circ$ und $66,2^\circ$ bzw. die EW bei 30° , 74° und 82°	52
3.13	TR s-Spektren von P11 - P29. Oben: EW 30° . Mitte: EW 74° . Unten: EW 82° . In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet (Tab. 3.1). Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3420, 3260, 2900. . .	53
3.14	TR p-Spektren von P11 - P29. Oben: EW 30° . Mitte: EW 74° . Unten: EW 82° . In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet (Tab. 3.1). Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3420, 3260, 2900. . .	54
3.15	Fingerprint-Bereich der TR s-Spektren von P11 - P29. Oben: EW 30° . Mitte: EW 74° . Unten: EW 82° . In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet (Tab. 3.1). Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1370, 1199, 1159, 1066, 1031.	55
3.16	Fingerprint-Bereich der TR p-Spektren von P11 - P29. Oben: EW 30° . Mitte: EW 74° . Unten: EW 82° . In der Legende sind die Celluloseschichtdicken in nm aufgelistet (Tab. 3.1). Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1432, 1370, 1254, 1199, 1158, 1091, 1066, 1032, 998, 898, 670.	56
3.17	Intensität der Cellulosepeaks (RE bei p-Polarisation, EW 74°) als Funktion der Schichtdicke d . Die Legende gibt die Schichtdicken in nm an. Bei Überlappung mehrerer Peaks wurde der gesamte Bereich integriert (Tab. 3.4). Auf der y -Achse ist die integrierte Intensität aufgetragen.	59
3.18	Inter- (3260 cm^{-1}) und intramolekulare (3385 bzw. 3420 cm^{-1}) OH-Peaks der Cellulosefilme als Funktion der Schichtdicke d in RE. Die linken Grafiken sind für s- und die rechten für p-Polarisation (jeweils zwei). a) EW 74° . b) EW 82° . c) EW 74° mit Xylanschicht. In der Legende sind die Probennummern angegeben (Schichtdicke siehe Tab. 3.1).	60
3.19	AFM-Aufnahmen der Oberfläche von P15 vor und nach dem Spincoating 1 mit Xylan. Die Celluloseschichtdicke beträgt 10 nm. Die Xylanschichtdicke ist unbekannt. Unten sind die Oberflächenprofile entlang der eingezeichneten Linie dargestellt.	62
3.20	AFM-Aufnahmen der Oberfläche von P23 vor und nach dem Spincoating 1 mit Xylan. Die Celluloseschichtdicke beträgt 245 nm. Die Xylanschichtdicke ist unbekannt. Unten sind die Oberflächenprofile entlang der eingezeichneten Linie dargestellt.	62

3.21	AFM-Aufnahmen der Oberfläche von P28 vor und nach dem Spincoating 1 mit Xylan. Die Celluloseschichtdicke beträgt 504 nm. Die Xylanschichtdicke ist unbekannt. Unten sind die Oberflächenprofile entlang der eingezeichneten Linie dargestellt.	63
3.22	RMS-Rauhigkeit σ von P2 - P29 vor (Cellulose) und nach dem Spincoating mit Xylan. d gibt die Dicke der Celluloseschichten an. Die Xylanschichtdicken sind unbekannt. Die RMS-Rauhigkeit der dünnen Celluloseschichten (bis 55 nm, P2 - P9 bzw. P11 - P18) ist in etwa gleich. Ab einer Celluloseschichtdicke von 55 nm steigt sie kontinuierlich an. Nach dem Spincoating hat sich die RMS-Rauhigkeit aller Proben deutlich erhöht. Proben mit dicken Celluloseschichten (P19 - P29) weisen niedrigere σ -Werte auf als jene mit dünnen Celluloseschichten. Diese Ergebnisse sind den Messungen von Oliver Miskovic (Montanuniversität Leoben) entnommen worden.	67
3.23	RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P15 (10 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1120, 1109, 1042, 620, 610. Der EW beträgt 74°	68
3.24	RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P18 (55 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1120, 1109, 620, 610. Der EW beträgt 74°	68
3.25	RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P23 (245 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1254, 1120, 1103, 1061, 1011, 952, 620, 610. Der EW beträgt 74°	69
3.26	RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P24 (298 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1120, 1103, 1061, 1011, 952. Der EW beträgt 74°	69

3.27	RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P26 (423 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1120, 1103, 1061, 1003, 952, 620, 610. Der EW beträgt 74°	70
3.28	RE p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P28 (504 nm Celluloseschichtdicke) nach den Xylan-Spincoatings 1 bis 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach den Spincoatings (1 - 4) durch das Cellulosespektrum (0) vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 1120, 1103, 1065, 1011, 952, 620, 610. Der EW beträgt 74°	70
3.29	TR p-Spektren des OH- (links) und Fingerprint-Bereichs (rechts) von P15, P18, P23, P24, P26 und P28 (10, 55, 245, 298, 423 und 504 nm Celluloseschichtdicke) nach dem Xylan-Spincoating 4 (siehe Tab. 3.5). Es wurden alle Spektren nach dem Spincoating 4 durch das Cellulosespektrum vor dem ersten Spincoating dividiert. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3450, 3255, 2907, 1105, 1069, 880, 820, 620, 610. Der EW beträgt 74°	72
3.30	RE s-Spektren der Quarzkristallproben P1 bis P10 vor (oben) und nach (unten) den QCM-D Messungen. Die Celluloseschichtdicke betrug bei allen Proben etwa 20 nm. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3420, 3222/3250 (oben/unten), 2964, 2255, 1048, 1019.	75
3.31	RE p-Spektren der Quarzkristallproben P1 bis P10 vor (oben) und nach (unten) den QCM-D Messungen. Die Celluloseschichtdicke betrug bei allen Proben etwa 20 nm. Die strichlierten Peakmarkierungen sind bei folgenden Wellenzahlen (von links nach rechts): 3450, 3222/3243 (oben/unten), 2900, 2255, 1436, 1246, 1098, 1066.	76
3.32	QCM-D Adsorptionsmessung zweier Proben mit verschiedenen Xylan-konzentrationen der Xylan-NaOH Lösung. Die Messungen fanden parallel statt. f3, f5 und f7 bzw. D3, D5 und D7 ist der Δf bzw. ΔD Verlauf für die dritte, fünfte und siebente Oberschwingung des Quarzkristalls.	78
3.33	QCM-D Adsorptionsmessung zweier Proben mit verschiedenen Xylan-konzentrationen der Xylan-NaCl-NaOH Lösung. Die Messungen fanden parallel statt. f3, f5 und f7 bzw. D3, D5 und D7 ist der Δf bzw. ΔD Verlauf für die dritte, fünfte und siebente Oberschwingung des Quarzkristalls.	80

3.34	QCM-D Adsorptionsmessung zweier Proben mit verschiedenen Xylan- konzentrationen der Xylan-CaCl ₂ -NaOH Lösung. Die Messungen fan- den parallel statt. f3, f5 und f7 bzw. D3, D5 und D7 ist der Δf bzw. ΔD Verlauf für die dritte, fünfte und siebente Oberschwingung des Quartzkristalls.	81
3.35	Schematischer Aufbau des Zugversuchs und seiner wichtigsten Kom- ponenten.	82
3.36	Kraft-Weg Kurven der Zugversuche für verschiedene Schichtkombina- tionen von Cellulose und Xylan. In der Legende ist auch die Zugfes- tigkeit zwischen den einzelnen Schichtarten angegeben. Die Probeno- berfläche betrug 4 cm ²	83