

# Struktur und Mischungsverhalten von binären Benetzungsfilmen

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von  
**Wolfgang Prange**

Kiel  
September 2001

Referent: .....

Korreferent: .....

Tag der mündlichen Prüfung: .....

Zum Druck genehmigt: Kiel, .....

.....

Dekan

# Abstract

Wolfgang Prange

## Structure and mixing behaviour of binary wetting films

Universal behaviour takes place at the critical point of demixing for binary liquids, which exhibit phase separation. One example for such a system is a mixture of hexane and perfluorohexane. Here the phase separation is observed below the consolute point at  $T_{\text{cep}} \approx 22^\circ\text{C}$ . The scope of this thesis was to examine whether such behaviour also occurs in very thin films.

X-ray reflectivity methods allow to determine the electron density profiles of thin films perpendicular to a substrate on an atomic scale. Due to the scattering contrast between hexane and perfluorohexane, the density profiles directly relate to the local composition of the film.

Wetting films of a hexane/perfluorohexane mixture have been prepared on silicon wafers as substrates. These substrates have a native oxide layer with low surface roughness ( $\sigma \approx 2.5\text{\AA}$ ). The film thicknesses ranged from  $25\text{\AA}$  to  $345\text{\AA}$  and the films were investigated in the temperature range of  $15^\circ\text{C}$  to  $30^\circ\text{C}$ .

The measurements give evidence for major differences between the mixing behaviour of the film and the bulk system. At the surface of the wetting films, a higher part of the component with the lower surface tension (perfluorohexane) can be found forming a subphase, which stretches over 20% to 50% of the film thickness. This enrichment is found even at temperatures notably above the consolute temperature  $T_{\text{cep}}$ , where in the bulk system a homogeneous phase exists. The subphase close to the substrate basically consists of hexane. With decreasing temperature, the perfluorohexane concentration in the surface phase rises, and an increase of the total volume fraction  $\phi_{\text{p.f.}}$  of perfluorohexane from  $\phi_{\text{p.f.}} \approx 0$  up to  $\phi_{\text{p.f.}} = 0.35 \pm 0.1$  is observed.

Phase diagrams have been constructed from the respective fractions of perfluorohexane in the two coexisting phases of the film. Accordingly, the investigated films also show demixing at low temperatures with  $T \lesssim 20^\circ\text{C} < T_{\text{cep}}$ . However, the coexistence lines differ substantially from the bulk system: (i) a one phase regime is not found for temperatures up to  $30^\circ\text{C}$ . (ii) Only the composition of the phase near the surface changes with temperature. The other phase, which essentially consists of pure hexane, maintains its composition.

The results show that the behaviour of the film is dominated by the confinement and the influence of the substrate.

# Kurzfassung

Wolfgang Prange

## Struktur und Mischungsverhalten von binären Benetzungsfilmen

Binäre Mischungen mit einer Mischungslücke zeigen im Volumen am kritischen Punkt der Entmischung universelles Verhalten. Das System Hexan/Perfluorhexan zeigt im Volumen eine Mischungslücke für Temperaturen unterhalb von  $T_{cep} \approx 22^\circ\text{C}$ . Im Rahmen dieser Arbeit wurde überprüft, ob solches Verhalten auch in sehr dünnen Filmen vorliegt.

Die oberflächensensitive Methode der Röntgenreflektometrie ermöglicht es, die Elektrodendichte eines dünnen Filmes mit einer Tiefenauflösung im atomaren Bereich zu bestimmen. Aufgrund des Streukontrastes zwischen Hexan und Perfluorhexan geben die erhaltenen Dichteprofile direkt Aufschluss über die lokale Zusammensetzung des Filmes in Abhängigkeit von dem Abstand zum Substrat.

Es wurden Benetzungsfilme einer Mischung aus Hexan und Perfluorhexan auf Siliziumsubstraten präpariert und mit Röntgenreflektometrie untersucht. Die Substrate haben eine natürlich gewachsene Oxidschicht, deren Rauigkeit sehr gering ist ( $\sigma \approx 2.5\text{\AA}$ ). Die Dicken der Benetzungsfilme lagen im Bereich von  $25\text{\AA}$  bis  $345\text{\AA}$ , und die Messungen wurden im Temperaturbereich von  $15^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit zeigen, dass sich das Mischungsverhalten im Film wesentlich von dem des Volumensystems unterscheidet. An der Oberfläche der Benetzungsfilme bildet sich eine Teilphase, in der Perfluorhexan, die Komponente mit geringerer Oberflächenspannung, angereichert ist. Die Größe dieses Bereiches beträgt 20% bis 50% der Filmdicke. Diese Anreicherung ist auch bei Temperaturen deutlich oberhalb der Entmischungstemperatur  $T_{cep}$  vorhanden, also dort, wo im Volumensystem nur eine homogene Phase vorliegt. Der substratnahe Teil des Filmes besteht überwiegend aus Hexan. Mit abnehmender Temperatur erhöht sich die Konzentration von Perfluorhexan in der oberflächennahen Phase; dabei steigt der Gesamtgehalt  $\phi_{p.f.}$  von Perfluorhexan des Filmes von  $\phi_{p.f.} \approx 0$  bis zu  $\phi_{p.f.} = 0.35 \pm 0.1$  an.

Aus den Werten der Perfluorhexankonzentration in den beiden Teilphasen des Filmes wurden Phasendiagramme konstruiert. Danach weisen auch die untersuchten Filme eine Mischungslücke im Bereich niedriger Temperaturen auf, bei  $T \lesssim 20^\circ\text{C} < T_{cep}$ . Der Verlauf der Koexistenzlinien unterscheidet sich jedoch wesentlich vom Volumensystem: (i) Ein Einphasengebiet tritt bis zu Temperaturen von  $30^\circ\text{C}$  nicht auf. (ii) In Abhängigkeit von der Temperatur ändert sich nur die Zusammensetzung der oberflächennahen Phase. Die substratnahe Phase, die im Wesentlichen aus reinem Hexan besteht, behält ihre Zusammensetzung bei.

Die Ergebnisse zeigen, dass der Substrateinfluss und die endliche Ausdehnung des Films senkrecht zum Substrat bestimmend für das Verhalten des Films sind.

# Inhaltsverzeichnis

Symbolverzeichnis	ix
Einleitung	1
<b>1 Binäre Flüssigkeiten und Benetzungsfilme</b>	<b>5</b>
1.1 Allgemeines zur Benetzung von Grenzflächen in binären Systemen . . . . .	5
1.2 Das Phasendiagramm einer Alkan/Perfluoralkan-Mischung . . . . .	6
1.2.1 Gleichgewicht im Volumensystem . . . . .	6
1.2.2 Spinodale Entmischung im Volumen . . . . .	10
1.3 Benetzung von Phasengrenzflächen . . . . .	14
1.3.1 Die Grenzflächenspannung . . . . .	14
1.3.2 Lokale freie Energiedichte an einer Grenzfläche . . . . .	15
1.3.3 Zwei-Dichten-Theorie für binäre Benetzungsfilme . . . . .	17
1.3.4 Das Benetzungsphasendiagramm . . . . .	22
1.3.5 Die Van-der-Waals-Kraft als Ursache der Benetzung . . . . .	24
1.4 Die Struktur der Grenzflächen des Benetzungsfilmes . . . . .	29
1.4.1 Beschreibung als Rauigkeit . . . . .	29
1.4.2 Die Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit . . . . .	31
1.4.3 Die Flüssigkeitsoberfläche . . . . .	31
1.4.4 Die Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen . . . . .	33
<b>2 Methoden der Röntgenstreuung</b>	<b>35</b>
2.1 Optische Behandlung der Röntgenreflektivität . . . . .	35
2.1.1 Dispersion und Brechungsindex . . . . .	35
2.1.2 Fresnel-Reflektivität einer ideal glatten Oberfläche . . . . .	36
2.1.3 Berechnung von Reflektivitäten: Der Parratt-Algorithmus . . . . .	37
2.1.4 Die Born'sche Reihe . . . . .	38
2.1.5 Streuung in Born'scher Näherung . . . . .	39
2.1.6 Invertierung von Reflektivitäten . . . . .	40
2.2 Diffuse Streuung an einer rauen Oberfläche . . . . .	42
2.2.1 Diffuse Streuung eines dünnen flüssigen Films . . . . .	44

2.3	Röntgenmessungen an einkomponentigen Filmen . . . . .	45
<b>3</b>	<b>Zum Experiment</b>	<b>51</b>
3.1	Einführung in den Aufbau des Experiments . . . . .	51
3.2	Das binäre System $C_6H_{14}/C_6F_{14}$ auf Si/SiO <sub>2</sub> . . . . .	52
3.2.1	Einige Stoffdaten der Moleküle $C_6H_{14}$ und $C_6F_{14}$ . . . . .	52
3.2.2	Daten zur Mischung von $C_6H_{14}$ und $C_6F_{14}$ . . . . .	53
3.2.3	Das Silizium-Substrat . . . . .	55
3.2.4	Die Dampfzusammensetzung . . . . .	56
3.2.5	Die Bedingungen für Benetzung aus der Dampfphase . . . . .	58
3.3	Die Probenumgebung . . . . .	59
3.3.1	Aufbau der Probenzelle . . . . .	59
3.3.2	Temperaturregelung . . . . .	61
3.4	Diffraktometer und Synchrotronmessplätze . . . . .	61
3.4.1	Labordiffraktometer . . . . .	61
3.4.2	Messplatz D4.1 am Hasylab . . . . .	62
3.4.3	Messplatz W1.1 am Hasylab . . . . .	63
3.4.4	Detektor . . . . .	63
3.5	Messablauf . . . . .	63
<b>4</b>	<b>Messungen und Auswertung</b>	<b>67</b>
4.1	Allgemeines . . . . .	67
4.1.1	Aufbereitung der Messdaten . . . . .	67
4.1.2	Messungen am unbenetzten Substrat . . . . .	69
4.1.3	Fitverfahren und Invertierung . . . . .	70
4.1.4	Analyse der gewonnenen Dichteprofile . . . . .	72
4.1.5	Zur Bestimmung der Fehler . . . . .	73
4.1.6	Zur Eindeutigkeit der Dichteprofile . . . . .	74
4.1.7	Übersicht über die Messungen . . . . .	74
4.2	Filme minimaler bis mittlerer Dicke . . . . .	75
4.2.1	Serie A: $T_{waf} = \text{const.}$ . . . . .	75
4.2.2	Messreihe B: $T_{res} = \text{const.}$ . . . . .	82
4.3	Serien C, D: $T_{waf} = T_{res} - 2^\circ\text{C}$ . . . . .	89
4.3.1	Reflektivitäten und Dichteprofile der Messreihen C und D . . . . .	90
4.3.2	Auswertung der zwei Messreihen . . . . .	97
4.3.3	Untersuchungen zur lateralen Struktur . . . . .	102
4.4	Reflektivität und diffuse Streuung nahe $T_{cep}$ . . . . .	103
<b>5</b>	<b>Diskussion der Ergebnisse</b>	<b>107</b>
5.1	Die Struktur der Benetzungsfilme . . . . .	107
5.1.1	Bereiche innerhalb der flüssigen Filme . . . . .	107

5.1.2	Die interne Phasengrenzfläche . . . . .	115
5.1.3	Die Grenzfläche zum Substrat . . . . .	120
5.1.4	Die freie Oberfläche . . . . .	121
5.2	Zum Phasendiagramm des Benetzungsfilmes . . . . .	122
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>127</b>
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>131</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>139</b>
	<b>Eidesstattliche Versicherung</b>	<b>141</b>
	<b>Danksagung</b>	<b>143</b>



# Symbolverzeichnis

$\beta$	Absorptionsterm des Brechungsindex für Röntgenstrahlung	
$\gamma$	Grenzflächenspannung	J/m <sup>2</sup>
$\delta$	Dispersionsterm des Brechungsindex für Röntgenstrahlung	
$\mu_j$	chemisches Potential der Teilchensorte $j$	J
$\rho$	Teilchenzahldichte	1/m <sup>3</sup>
$\varrho_i$	Massendichte der Komponente $i$ (Abschnitt 3.2.5)	kg/m <sup>3</sup>
$\varrho$	Elektronendichte (Abschnitt 1.4.2 und Kapitel 2)	m <sup>-3</sup>
$\sigma$	Rauigkeit einer Grenzfläche, d.h. Breite eines erf-Profilverlaufs	m
$\phi_i$	Volumenanteil der Komponente $i$	
$\Omega$	großkanonisches Potential	J
$D$	Dicke eines Benetzungsfilmes	m
$F$	Helmholtz'sche freie Energie	J
$F_m$	Mischungsbeitrag zur freien Energie (Abschnitt 1.2.2)	J
$G$	Gibbs'sche freie Enthalpie (Abschnitt 1.3.1)	J
$g$	Erdbeschleunigung	m/s <sup>2</sup>
$M_i$	Molmasse der Teilchensorte $i$	kg/mol
$N_j$	Teilchenzahl der Sorte $j$	
$p$	Gesamtdruck	Pa
$p_i$	Partialdruck der Komponente $i$	Pa
$\mathbf{q}$	Wellenvektorübertrag beim Streuprozess	m <sup>-1</sup>
$R$	1. Gaskonstante (Kapitel 3) 2. Reflektivität, d.h. reflektierte Intensität	J/mol K
$T$	Temperatur	K
$x$	1. Molanteil der weniger flüchtigen Komponente einer binären Mischung 2. Koordinatenachse in Richtung der Projektion des einfallenden Röntgenstrahls auf die Probenoberfläche	m
$y$	Koordinatenachse in der Probenoberfläche, orthogonal zu $x$	m
$z$	Koordinatenachse senkrecht zur Probenoberfläche	m



# Einleitung

Benetzungsfilme sind sehr dünne, flüssige Filme auf einer glatten Oberfläche. Ein Beispiel dafür ist die Benetzung der Augenoberfläche durch einen wässrigen Film. Das Material und die Beschaffenheit einer Oberfläche bestimmen, ob eine Flüssigkeit benetzt und durch Ausbreitung als Film eine große Kontaktfläche bildet, oder ob sie nicht oder nur teilweise benetzt und sich eher in Tropfen auf der Oberfläche sammelt, wie zum Beispiel Wasser auf einer Teflonbeschichtung. Entscheidend dafür ist die Oberflächenspannung, die den Energiegewinn aus dem System bei Verkleinerung der Kontaktfläche beschreibt: Eine hohe Oberflächenspannung führt zu einer möglichst kleinen Kontaktfläche, eine niedrige Oberflächenspannung begünstigt eine größere Kontaktfläche.

Eine binäre Flüssigkeit, eine Mischung aus zwei Komponenten, hat eine zusätzliche Möglichkeit, die Energie des Systems zu verkleinern: Haben die zwei Komponenten verschiedene Oberflächenspannungen, kann die Oberflächenspannung der Mischung verringert werden, indem sich die Komponente mit niedrigerer Oberflächenspannung an der Oberfläche sammelt.

Es sind die Kräfte zwischen den einzelnen Molekülen, die die Größe der Oberflächenspannung bestimmen. Bei einer binären Mischung entscheiden diese aber auch, wie gut sich die beiden Flüssigkeiten mischen. Sind sie nicht vollständig mischbar, bilden sich zwei Phasen, die durch eine Grenzfläche getrennt sind. Analog zur Oberflächenspannung tritt hier eine Grenzflächenspannung auf.

Besonders interessant sind Mischungen, die je nach Temperatur in einer oder zwei Phasen vorliegen. Das prominenteste Beispiel hierfür ist das System Nikotin/Wasser, das Hudson schon 1904 vermessen hat [Hud04]. Hier existiert ein Temperaturbereich, in dem die beiden Flüssigkeiten sich nicht in jedem Verhältnis mischen. In dieser Mischungslücke koexistieren daher eine nikotinreiche und eine wasserreiche Phase.

Van der Waals publizierte erstmals 1889 eine molekulare Theorie für binäre Mischungen [vdW89]. In dieser Arbeit erweiterte er das Konzept der isobaren Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf und stellte Bedingungen für die Koexistenz von zwei flüssigen Phasen auf. 1893 behandelte er den kontinuierlichen Übergang der Dichte an einer Grenzfläche zwischen einer flüssigen und einer gasförmigen Phase [vdW93]. Cahn und Hilliard griffen 1958 die Ideen von van der Waals auf und formulierten sie zum Teil neu [Cah58]. Seitdem rückte die Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen wieder stärker in den Vordergrund der theoretischen und experimentellen Untersuchungen.

Am kritischen Punkt der Entmischung gleichen sich die Zusammensetzungen der zwei koexistierenden Phasen einander an, sodass die Grenzfläche zwischen den Phasen verschwindet. Das System geht von einem Zustand mit zwei Phasen zu einer einzigen Phase über. Bei einem solchen Phasenübergang erwartet man ein universelles Verhalten aller Systeme [Buf65], [Fis69].

Ein spezieller Aspekt des Verhaltens einer binären Flüssigkeit in der Nähe des Phasenübergangs ist das Phänomen der kritischen Adsorption. Das Volumensystem befindet sich hier im Einphasenzustand, während sich an der Oberfläche oder an den Wänden eine Komponente der Mischung anreichert. Auch für dieses Verhalten können universelle Gesetzmäßigkeiten angegeben werden [Liu89],[Get93]. Das Benetzungsverhalten des Volumensystems an seinen Wänden oder der Oberfläche ist Gegenstand aktueller theoretischer und experimenteller Forschung [Zha95], [Flo95], [Bow98], [How99].

Die Wechselwirkung zwischen einer festen Wand und einer Flüssigkeit manifestiert sich auch in der Bildung eines dünnen Benetzungsfilmes beim Kontakt des Dampfes mit der Wand [Gen85]. Einen Überblick über die große Vielfalt der Benetzungsphänomene gibt [Die88].

Zur Untersuchung solcher flüssigen Benetzungsfilme auf einem festen Substrat wird seit einigen Jahren die Methode der Röntgenstreuung eingesetzt [Gar89], [Dai90], [Tid91a], [Tid91b], [Dai92a], [Dai92b]. Die Röntgenreflektivität erlaubt die Messung der Elektronendichte eines dünnen Filmes mit einer Tiefenauflösung im atomaren Bereich. Dabei ist die Methode sehr oberflächensensitiv, da die Eindringtiefe der Röntgenstrahlung mit Wellenlängen  $\lambda \approx 1\text{\AA}$  bei flachen Einfallswinkeln unterhalb des kritischen Winkels der externen Totalreflexion sehr gering ist. Mit zunehmendem Winkel steigt sie bis zu einigen  $1000\text{\AA}$  an. Mittels Röntgenstreuung wurde eine Vielzahl von Oberflächen und Schichtsystemen untersucht, siehe beispielsweise [Als94],[Dai99],[Hol99]. Eine Übersicht über die Methode und ihre Anwendungen zur Untersuchung dünner Filme von Flüssigkeiten oder Polymeren gibt [Tol99].

Zu binären Benetzungsfilmen existieren hingegen erst wenige Untersuchungen. Ein solcher Film grenzt auf der einen Seite an eine feste Wand, das Substrat. Auf der anderen Seite steht er in Kontakt mit dem Dampf. Die Zusammensetzung des Filmes kann sich daher durch Materialaustausch mit dem umgebenden Dampf ändern. Hadjiagapiou und Evans haben anhand eines Mean-Field-Modells mögliche Typen von Benetzungsfilmen einer binären Mischung harter Kugeln berechnet [Had85]. Theoretische Arbeiten zu binären Filmen, die nicht in Kontakt mit dem Dampf stehen, sondern von zwei Wänden eingeschlossen sind, existieren zu Möglichkeiten der Phasenseparation [Bin97] und zu kritischen Korrelationen. Letztere können eine Kraft auf die beiden Grenzflächen des Filmes hervorrufen, ähnlich dem Effekt der Casimir-Kraft zwischen zwei Metallplatten im Vakuum [Kre92], [Li92], [Kre97], [Kre99].

Mit Molekulardynamik-Simulationen wurde die molekulare Struktur sehr dünner Filme zwischen einer festen Wand und dem Dampf für eine Butan/Oktan-Mischung sowie eine Hexan/Perfluorhexan-Mischung bestimmt [Smi00], [Vas01]. Hier wurde eine Anreicherung der Komponente mit geringerer Oberflächenspannung an den Grenzflächen des Filmes gefunden

und eine stark ausgeprägte Schichtbildung an der Grenzfläche zur festen Wand.

Experimentelle Untersuchungen wurden insbesondere an Flüssigkeits-ähnlichen Filmen von Polymer-Mischungen durchgeführt, für die es keine Dampfphase gibt, sodass auch hier die Zusammensetzung festgelegt ist. Mittels Neutronenreflektivität wurde unter anderem die Anreicherung einer Komponente der Mischung an Grenzflächen relativ dicker Filme studiert [Geo96], [Gru00].

Zu flüssigen, binären Filmen sind zwei experimentelle Arbeiten zu erwähnen: Mukhopadhyay und Law haben mit Ellipsometrie die Ausdehnung eines Filmes aufgrund des oben erwähnten Casimir-Effektes der kritischen Fluktuationen untersucht [Muk99], und Heilmann et al. publizierten Röntgenmessungen binärer Filme von Cyclohexan-Verbindungen im Zweiphasengebiet [Hei01]. Sie beschäftigten sich insbesondere mit der Oberfläche und der Phasengrenzfläche.

Zur Untersuchung binärer flüssiger Filme hat die Röntgenreflektivität gegenüber der Neutronenreflektivität deutliche Vorteile: Die Messung umfasst einen größeren Bereich des Wellenvektorübertrags und erreicht daher eine höhere Ortsauflösung; dies ist gerade zur Untersuchung der inneren Struktur dünner Filme wichtig. Des Weiteren ist die Präparation der Filme für Röntgenmessungen zum einen dadurch erleichtert, dass die Messzeiten kürzer sind und deswegen die Anforderungen an die Langzeittemperaturstabilität geringer sind, und zum anderen dadurch, dass an deutlich kleineren Proben gemessen werden kann, deren Temperaturhomogenität einfacher zu erreichen ist.

Hintergrund der vorliegenden Arbeit ist die Idee, zu prüfen, ob universelles Verhalten, wie es im binären Volumensystem gefunden wurde, in der Nähe des kritischen Punktes der Entmischung auch in sehr dünnen Filmen vorliegt. Hier zeigt sich, dass die endliche Ausdehnung des Films senkrecht zum Substrat dieses Verhalten vollständig überdeckt: In dem Film sind die fest-flüssig Grenzfläche und die Flüssigkeitsoberfläche eng benachbart, sodass die molekulare Struktur des Filmes sowohl bestimmend für die Struktur als auch für das Mischungsverhalten der Flüssigkeit ist. Als Modellsystem ist die Mischung von Hexan und Perfluorhexan verwendet worden.

Die Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

- Das erste Kapitel befaßt sich mit der Theorie binärer Flüssigkeiten und Benetzungsfilme. Dabei wird zum einen das Mischungsverhalten und das Phasendiagramm des Volumensystems beschrieben, zum anderen werden Grenzflächen und Dichteprofile von Benetzungsfilmen behandelt.
- Kapitel 2 widmet sich der Beschreibung der Messmethode. Die Röntgenstreuung und die Auswertung von Streudaten werden erklärt. Außerdem werden Röntgenmessungen von A. Doerr an einkomponentigen Filmen referiert [Doe98], [Doe99], [Doe00].
- In Kapitel 3 wird der experimentelle Aufbau vorgestellt: Das System Hexan/Perfluor-

hexan, die Probenumgebung zur Präparation der binären Benetzungsfilme und die Anlagen im Labor und an den Messplätzen im Hamburger Synchrotronstrahlungslabor Hasylab werden beschrieben.

- Kapitel 4 enthält die Daten und die Analyse der Messungen, sowie eine Beschreibung des Auswerteverfahrens.
- Kapitel 5 beinhaltet die Diskussion der Ergebnisse. Die Gesichtspunkte sind dabei die Ausbildung von zwei Phasen im Film, die Phasengrenzfläche, die äußeren Grenzflächen des Filmes, sowie das Phasendiagramm des binären Filmes.
- Eine Zusammenfassung und ein Ausblick beschließen die Arbeit in Kapitel 6.

# Kapitel 1

## Binäre Flüssigkeiten und Benetzungsfilme

### 1.1 Allgemeines zur Benetzung von Grenzflächen in binären Systemen

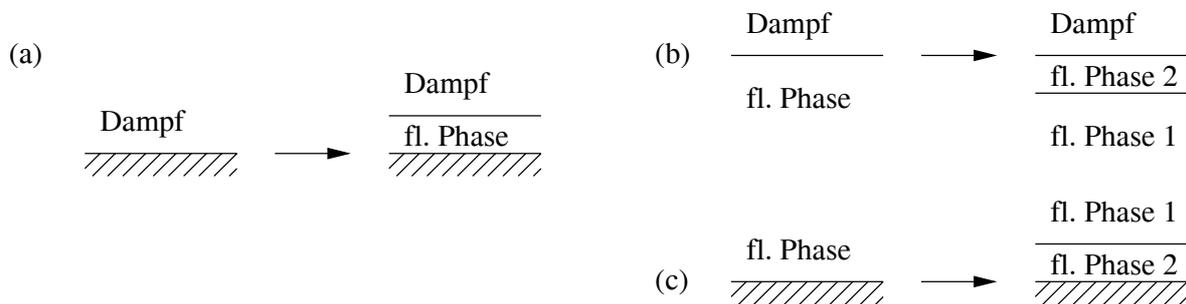
Das Mischungsverhalten von Flüssigkeiten ist von großem Interesse in der Physik und der Chemie. In binären Mischungen, also Gemischen zweier Komponenten, sind insbesondere Grenzflächen zwischen flüssigen Phasen und solche zwischen Flüssigkeit und Gasphase und — bei Benetzungsfilmen — auch die zu einer festen Wand Gegenstand von Untersuchungen.

Der Spezialfall eines dünnen Filmes einer binären Mischung ist das Thema dieser Arbeit. Hier entsteht der Film durch Benetzung einer Grenzfläche zwischen dem Dampf und einer festen Wand.

#### Der Begriff der Benetzung

Benetzung ist das Auftreten einer zusätzlichen — flüssigen — Phase an der Grenzfläche zweier Phasen. Man unterscheidet zwischen vollständiger Benetzung, bei der die Grenzfläche komplett von einem Benetzungsfilm bedeckt wird, und teilweiser Benetzung, bei der die Bildung eines Filmes nur ansatzweise erfolgt, so z.B. in Form von Tröpfchen auf einer festen Oberfläche. Sofern nicht anders angegeben, ist mit Benetzung im Folgenden immer vollständige Benetzung gemeint. Der Hauptteil der vorliegenden Arbeit behandelt die Benetzung einer festen Oberfläche durch eine binäre Flüssigkeit. Dies ist eine Verallgemeinerung gegenüber dem Fall eines einkomponentigen Benetzungsfilms. Bei einer binären Flüssigkeit kann Benetzung an verschiedenen Grenzflächen auftreten.

Abbildung 1.1 zeigt dies beispielhaft für drei Fälle: a) Benetzung an der Grenzfläche zwischen Dampf und fester Wand durch Ausbildung einer flüssigen Phase. Dieser flüssige Be-



**Abbildung 1.1:** Bildung von Benetzungsfilmen. a) An einer festen Wand in Kontakt mit dem Dampf bildet sich ein flüssiger Benetzungsfilm; dabei können Dampf und Flüssigkeit aus einer oder — wie in dieser Arbeit untersucht — aus zwei Komponenten bestehen. b) An der Oberfläche einer binären Flüssigkeit bildet sich ein Benetzungsfilm („flüssige Phase 2“) durch Anreicherung einer der Komponenten. c) An einer festen Wand bildet sich ein Benetzungsfilm durch Anreicherung einer der Komponenten der binären Flüssigkeit. Die koexistierende Dampfphase ist nicht dargestellt.

netzungsfilm kann wiederum eine Änderung der lokalen Zusammensetzung an seinen beiden äußeren Grenzflächen aufweisen. b) Benetzung der Oberfläche einer halbunendlichen binären Flüssigkeit durch die Ausbildung einer zweiten Flüssigkeitsphase anderer Zusammensetzung und c) Benetzung an einer festen Wand ebenfalls durch Ausbildung einer zweiten Flüssigkeitsphase.

Bevor näher auf die Bildung eines binären Benetzungsfilmes aus dem Dampf an einem Substrat eingegangen wird, folgt zunächst eine Beschreibung des Volumen-Phasendiagramms.

## 1.2 Das Phasendiagramm einer Alkan/Perfluoralkan-Mischung

### 1.2.1 Gleichgewicht im Volumensystem

Für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurden die beiden Substanzen Hexan und Perfluorhexan aus Gründen ihrer Mischbarkeit und ihres guten Streukontrastes für Röntgenstrahlung gewählt. Auf Letzteren wird im Abschnitt 3.2.1 noch näher eingegangen. Die binäre Mischung Hexan-Perfluorhexan ist zudem ein typischer Vertreter der Mischungen eines Alkans mit dem entsprechenden perfluoriertem Alkan.

Die im Folgenden dargestellten Charakteristika des Phasendiagramms einer solchen Mischung entsprechen der Einordnung als Typ IIA der Klassifikation binärer Mischungen von Konynenburg und Scott [Sco70],[Kon80]. Die Klassifizierung erfolgt hier nach dem Volumen-

Phasendiagramm; Typ IIA ist durch das Vorhandensein zweier kritischer Linien gekennzeichnet mit zusätzlichem Auftreten von Azeotropie. Dies wird im Weiteren erläutert.

### Die Koexistenz zweier flüssiger Phasen

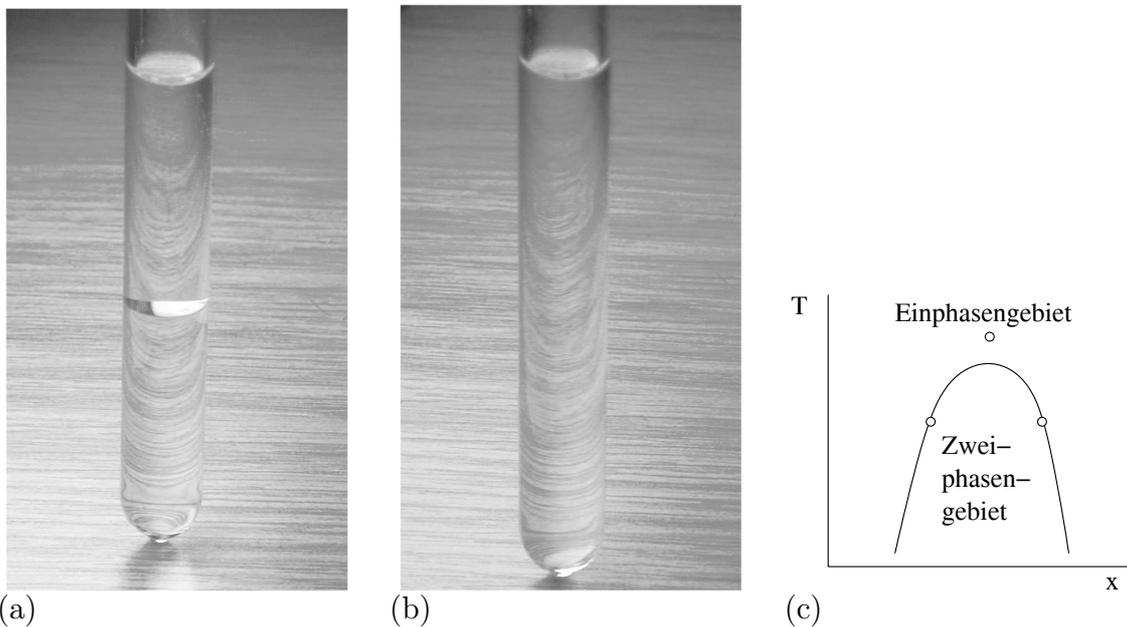
Beide Komponenten einer solchen Alkan/Perfluoralkan-Mischung sind unpolare Kettenmoleküle mit ähnlichen Eigenschaften; in Abschnitt 3.2.1 sind einige Daten zu Hexan und Perfluorhexan angegeben. Die Wechselwirkung der Moleküle verschiedenen Typs ist deutlich kleiner als zwischen Molekülen gleichen Typs. Daher kommt es zur Ausbildung einer flüssig-flüssig-Mischungslücke: Für gegebenen Druck gibt es einen Temperatur- und Konzentrationsbereich, in dem eine vollständige Mischung nicht stattfindet und stattdessen zwei Mischphasen verschiedener Zusammensetzung koexistieren. Abbildung 1.2 (a) zeigt dies beispielhaft; die Zusammensetzungen der beiden Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur ergeben die Koexistenzlinie in Abbildung 1.2 (c), welche die Mischungslücke begrenzt.  $x$  ist dabei (nach Konvention) der Molanteil der Komponente mit niedrigerem Dampfdruck, Hexan im Falle der Mischung Hexan/Perfluorhexan. Oberhalb einer kritischen Temperatur ist bei jeder Zusammensetzung Mischbarkeit gegeben (Abbildung 1.2 (b)). Ordnet man jedem Druck die entsprechende kritische Temperatur zu, so erhält man im  $p$ - $T$ - $x$ -Diagramm eine kritische Linie der Mischbarkeit.

### Azeotropie

Bei niedrigem Druck gibt es eine Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf. Ein Charakteristikum ist hier das Auftreten von Azeotropie mit Siedepunktminimum [Row69]: Es gibt eine Zusammensetzung, bei der die Kondensationstemperatur des Dampfes niedriger ist als die der reinen Substanzen. Entsprechend gilt bei fester Temperatur, dass Dampf dieser azeotropen Zusammensetzung bei höherem Druck kondensiert als die reinen Substanzen; dies entspricht der weiter unten noch erläuterten Abbildung 1.3 (b).

Das Vorhandensein von Azeotropie zeigt sich unmittelbar in der Abhängigkeit der Zusammensetzungen von Flüssigkeit und Dampf von der Gesamtzusammensetzung; für das System Hexan/Perfluorhexan werden das Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit und die sich ergebenden Zusammensetzungen der beiden Phasen in Abschnitt 3.2.4 dargestellt.

Abbildung 1.3 zeigt das azeotrope Verhalten schematisch anhand zweier  $p$ - $x$ -Diagramme für Temperaturen unterhalb der Entmischungstemperatur. Die Siede- und Kondensationskurven enden in Abbildung 1.3 (a) an der Linie der Dreiphasenkoexistenz. Hier stehen zwei flüssige Mischphasen im Gleichgewicht mit einer Dampfphase, deren Zusammensetzung zwischen denen der flüssigen Phasen liegt. Abbildung 1.3 (b) zeigt eine Situation bei höherer Temperatur, die aber noch unterhalb der Entmischungstemperatur liegt. Am azeotropen Punkt ist der Dampfdruck maximal: Für jede andere Zusammensetzung tritt schon bei niedrigerem Druck Kondensation auf. Dampf der azeotropen Zusammensetzung steht bei der Kondensation im Gleichgewicht mit einer Flüssigkeit derselben Zusammensetzung; dies ist



**Abbildung 1.2:** Illustration der Entmischung der binären Flüssigkeit Hexan-Perfluorhexan. Bei niedriger Temperatur (a) existieren zwei Mischphasen verschiedener Zusammensetzung und Dichte, getrennt durch eine Phasengrenzfläche. Die Perfluorhexan-reiche Phase hat die höhere Dichte und ist somit die untere der beiden Phasen im Reagenzglas. Im  $T$ - $x$ -Diagramm (c) entsprechen die zwei Phasen zwei Punkten auf der Koexistenzlinie. Oberhalb der Mischungstemperatur ist das System bei gleicher Gesamtzusammensetzung  $x$  im Einphasengebiet (b). [Foto: T. Kurbjuhn]

kennzeichnend für Azeotropie. Auch in Abbildung 1.3 (b) gibt es eine Linie der Koexistenz dreier Phasen; die Dampfzusammensetzung liegt hier nicht zwischen den Zusammensetzungen der flüssigen Phasen.

### Die Koexistenz zweier flüssiger Phasen und einer Dampfphase

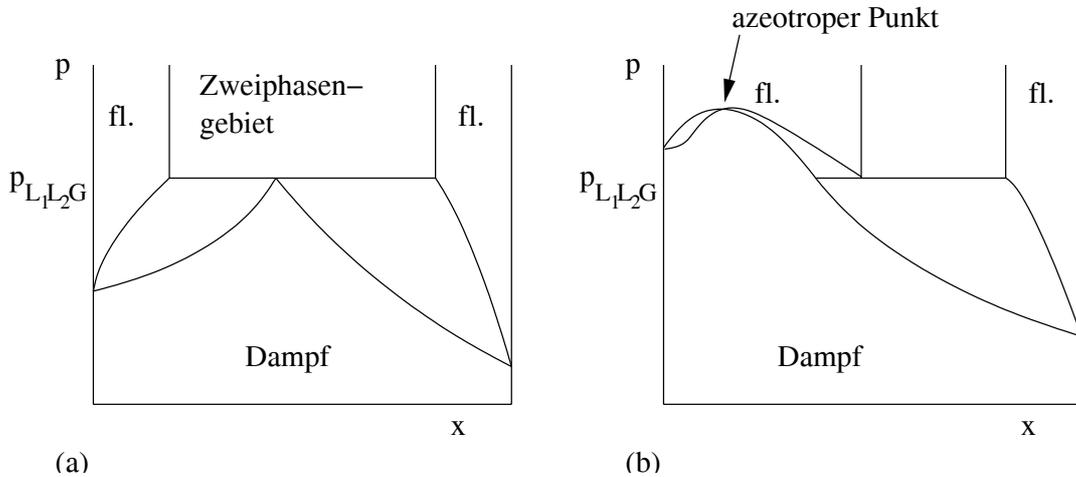
Im Bereich der Koexistenz zweier flüssiger Phasen mit dem Dampf sind aufgrund der Gibbs'schen Phasenregel

$$F = 2 - P + K$$

mit  $F$  = Anzahl der freien Variablen,

$P$  = Anzahl der Phasen,

$K$  = Anzahl der Komponenten,



**Abbildung 1.3:**  $p$ - $x$ -Diagramme zur Koexistenz von zwei flüssigen Phasen und Dampfphase unterhalb der Entmischungstemperatur. (a) zeigt das Phasendiagramm bei niedriger Temperatur und großer Mischungslücke. Bei  $p = p_{L_1L_2G}$  koexistieren drei Phasen, und die Dampfzusammensetzung liegt zwischen den Zusammensetzungen der beiden flüssigen Phasen. (b) zeigt ein Phasendiagramm bei höherer Temperatur. Hier tritt bei Druckerniedrigung im linken Einphasengebiet ein azeotroper Übergang zwischen Flüssigkeit und Dampf auf: Am azeotropen Punkt stehen Dampf und Flüssigkeit derselben Zusammensetzung im Gleichgewicht.

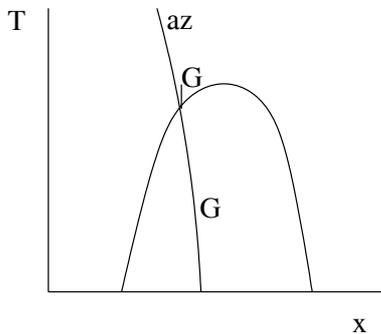
durch Wahl der Temperatur sowohl der Druck als auch die Zusammensetzungen der beteiligten Phasen festgelegt. Abbildung 1.4 veranschaulicht in  $(T, x)$ -Projektion die Zusammensetzungen der beiden flüssigen Phasen und der koexistierenden Dampfphase (G). Zusätzlich ist die Projektion der azeotropen Punkte gezeigt (az).

### Das Phasendiagramm in $(p, T)$ -Projektion

Eine Zusammenfassung des Phasenverhaltens von Flüssigkeit und Dampf gibt Abbildung 1.5.

Dargestellt ist im Einzelnen Folgendes als Projektion auf die  $(p, T)$ -Ebene: Die Dampfdruckkurven der reinen Substanzen sind mit 1 und 2 bezeichnet. Auf der Linie  $L_1L_2G$  liegt Koexistenz dreier Phasen vor, zweier flüssiger Mischphasen und der Dampfphase. Diese Linie geht am oberen kritischen Endpunkt der Entmischung (critical end point, "cep") bei  $T = T_{cep}$  über in die gestrichelte kritische Linie  $L_1L_2$  der flüssig-flüssig-Entmischung. Eingefügt sind im Bereich  $T < T_{cep}$  die beiden  $p$ - $x$ -Diagramme aus Abbildung 1.3. Allerdings liegt hier die  $L_1L_2G$ -Linie oberhalb der Siedekurven der reinen Substanzen.

Eine zweite kritische Linie wird gebildet von den gasförmig-flüssig kritischen Punkten der Mischungen in Abhängigkeit der Zusammensetzung (LG). Sie verbindet die kritischen Punkte der Gas-Flüssigkeits-Koexistenz der reinen Substanzen. Die zugehörigen  $p$ - $x$ -Diagramme



**Abbildung 1.4:** Schematische  $(T, x)$ -Projektion für eine Mischung eines Alkans und des entsprechenden Fluoralkans. Dargestellt sind die Koexistenzkurve der beiden flüssigen Phasen, die Zusammensetzung des koexistierenden Dampfes (G) für den jeweiligen Druck und die Zusammensetzung, bei der ein Azeotrop vorliegt (az).

illustrieren die Lage der kritischen Punkte. Ebenfalls dargestellt ist die Linie der azeotropen Punkte (AZ).

Abbildung 1.6 zeigt das Phasendiagramm in  $p$ - $T$ - $x$ -Darstellung. Hier sind die Siedekurven der reinen Substanzen fett gezeichnet, wobei die kritischen Punkte durch die Linie der kritischen Punkte von Mischungen verbunden sind. Ebenfalls fett gezeichnet sind die Koexistenzlinien von Dampf und der beiden flüssigen Phasen im Entmischungsbereich bei niedrigen Temperaturen. Mit dünnen Linien ist die Randfläche des Bereichs der Koexistenz zweier flüssiger Phasen angedeutet. Darüber hinaus sind für verschiedene Temperaturen  $p$ - $x$ -Diagramme eingezeichnet. (Die markierten Punkte beziehen sich auf eine Simulationsrechnung in [Cal99]).

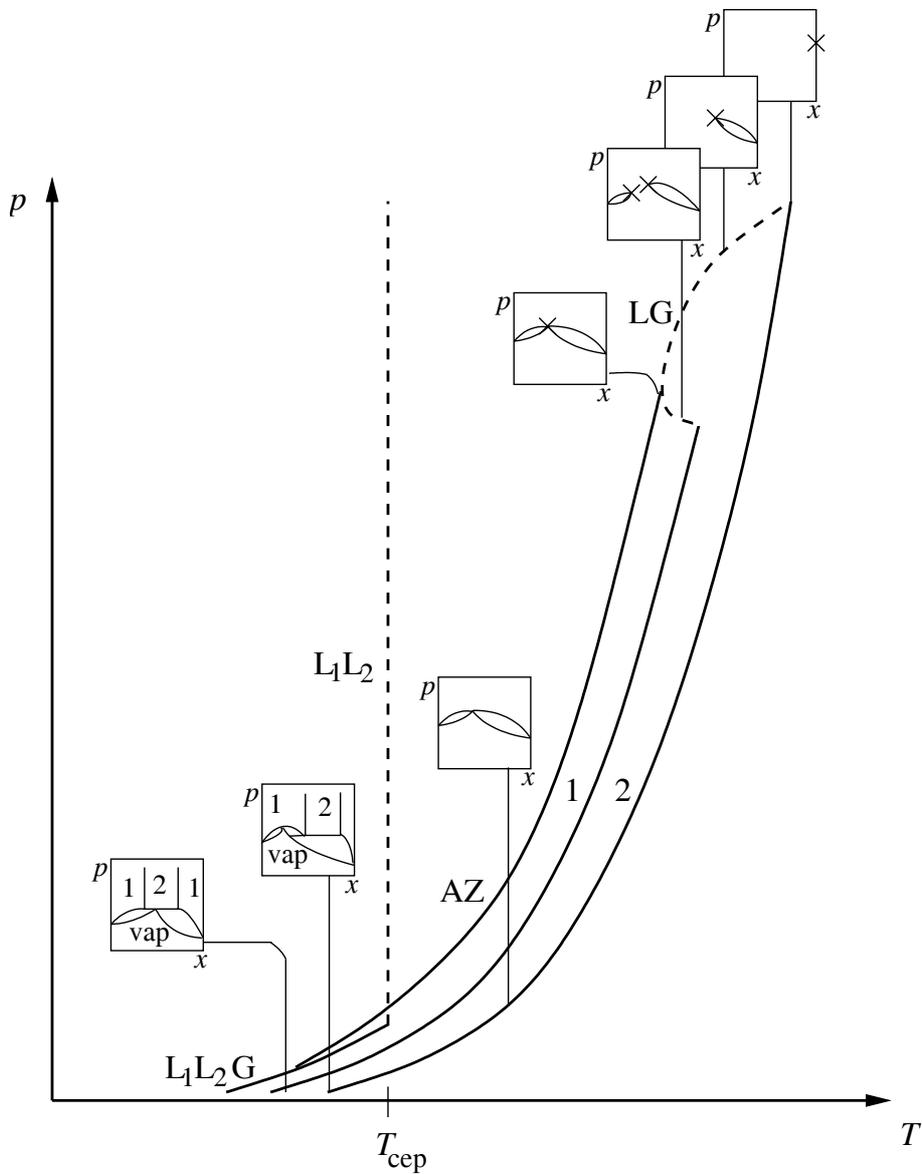
## 1.2.2 Spinodale Entmischung im Volumen

Bevor in den Abschnitten 1.3 ff. näher auf die Benetzung einer binären Mischung eingegangen wird, soll hier zunächst das Auftreten der Mischungslücke im Volumen erklärt werden: Betrachtet man bei konstantem Druck ein  $T$ - $x$ -Diagramm der Mischung, so zeigt die Flüssigkeit im Bereich niedriger Temperaturen Entmischung.

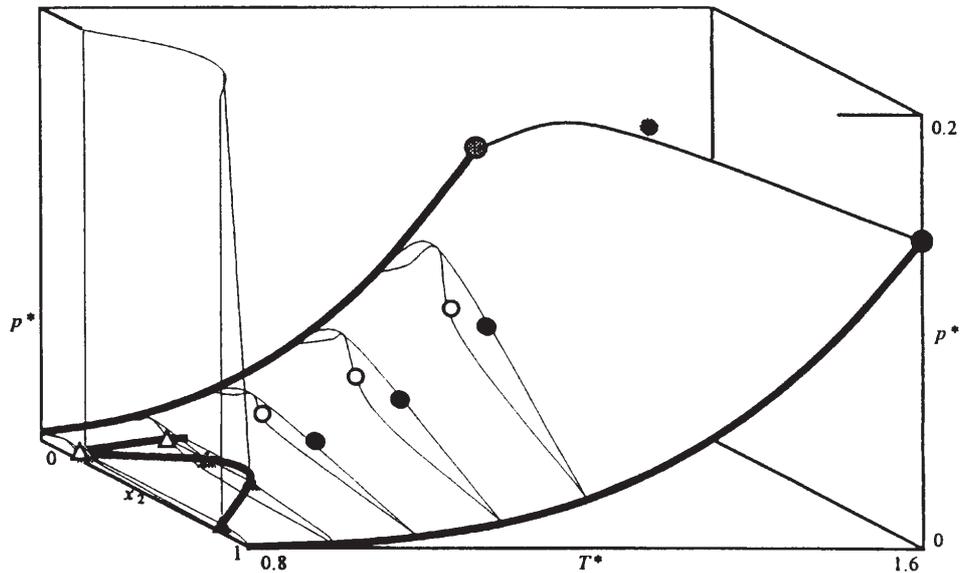
Dieses Phänomen teilweiser Mischbarkeit mit einer oberen kritischen Temperatur ist typisch für Mischungen eines Alkans mit dem entsprechenden Perfluoralkan. Eine Erklärung liefern die folgenden Betrachtungen zur freien Energie, denen die Darstellung von Jones und Richards [Jon99, Abschnitt 4.1] zu Grunde liegt.

### Die 2. Ableitung der freien Energie $\partial^2 F / \partial \phi^2$ als Kriterium für Phasenseparation

Die Helmholtz'sche freie Energie  $F$  ist entscheidend für das Mischungsverhalten des abgeschlossenen binären Systems. Die natürlichen Variablen sind beim Gas die Temperatur, das Volumen und die Teilchenzahlen der beiden Komponenten. Werden die natürlichen Variablen konstant gehalten, so ist im thermodynamischen Gleichgewicht  $F$  minimal. Das totale



**Abbildung 1.5:** Schematische Darstellung des Phasendiagramms einer binären Alkan/Perfluoroalkan-Mischung in Projektion auf die  $(p, T)$ -Ebene. Dargestellt sind die Siedekurven der reinen Substanzen (1),(2), die sie verbindende kritische Linie der flüssig-gasförmig-Koexistenz (LG), die Linie der 3-Phasen-Koexistenz ( $L_1L_2G$ ), die daran anschließende kritische Linie der flüssig-flüssig-Koexistenz ( $L_1L_2$ ), sowie die azeotrope Linie (AZ). Die angegebenen  $p$ - $x$ -Diagramme zeigen unterhalb von  $T_{cep}$  Bereiche mit zwei flüssigen Phasen.



**Abbildung 1.6:** Schematisches Bild des Flüssigkeit-Dampf-Phasendiagramms einer binären Mischung des Typs IIA, wie Hexan/Perfluorhexan, in  $p$ - $T$ - $x$ -Darstellung in willkürlichen Einheiten, nach Calado und Canongia Lopes [Cal99]. Dicke Linien stellen die Dampfdruckkurven der reinen Substanzen und die drei-Phasen-Linien der Mischungen dar. Die kritischen Punkte der reinen Substanzen sind verbunden durch die Linie der kritischen Punkte der Mischungen. Dünne Linien zeigen den Rand des Koexistenzbereichs zweier flüssiger Phasen und die Siede- und Kondensationskurven bei verschiedenen Temperaturen. Die Symbole beziehen sich auf eine Simulationsrechnung [Cal99].

Differential ist:

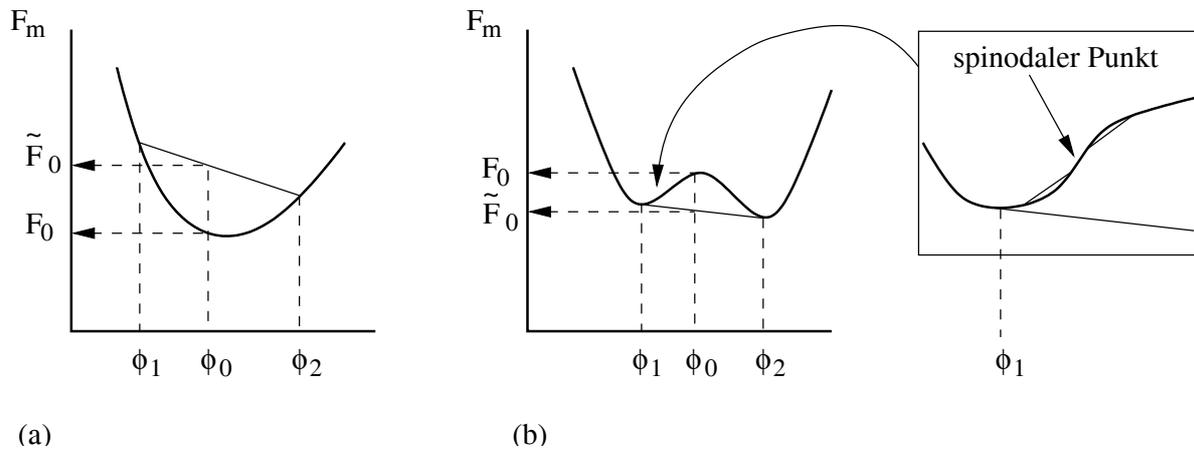
$$dF = -S dT - p dV + \sum_{j=1}^2 \mu_j dN_j.$$

Haben zwei Substanzen A und B einzeln jeweils die freie Energie  $F_A, F_B$ , und ergibt sich beim Kontakt der beiden ein System mit  $F_{A+B}$ , so ist die Änderung der freien Energie

$$F_m = F_{A+B} - (F_A + F_B).$$

Man kann nun  $F_m$  als Funktion der Zusammensetzung  $\phi$ , des Volumenanteils einer Komponente, betrachten.

Abbildung 1.7 (a) zeigt die freie Energie als Funktion der Zusammensetzung für den Fall der Mischbarkeit zweier Substanzen. Ist  $F_0$  die freie Energie einer Mischung der Zusammensetzung  $\phi_0$ , so würde bei einer Entmischung in zwei Phasen der Zusammensetzung  $\phi_1$  und  $\phi_2$  die freie Energie nach dem sogenannten Hebelgesetz, welches das Mengenverhältnis der



**Abbildung 1.7:** Freie Mischungsenergie  $F_m$  als Funktion der Zusammensetzung im Falle von Mischbarkeit (a) und im Falle von Phasentrennung (b). Bei Mischbarkeit hätte eine Aufteilung einer Phase der Zusammensetzung  $\phi_0$  in zwei Phasen der Zusammensetzungen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  eine Erhöhung von  $F_m$  zu Folge (a). Phasentrennung tritt auf, wenn eine Doppeltangente so an die Kurve  $F_m(\phi)$  gelegt werden kann, dass sie unterhalb der Kurve liegt (b). In diesem Fall wird für die Gesamtzusammensetzung  $\phi_0$  die freie Mischungsenergie durch Aufteilung in zwei Phasen der Zusammensetzungen  $\phi_1$  und  $\phi_2$  erniedrigt. Der Bildausschnitt zeigt einen Wendepunkt von  $F_m$ , einen spinodalen Punkt (siehe Text).

beiden Phasen festlegt, den größeren Wert  $\tilde{F}_0$  annehmen. Es ist daher unmittelbar einsichtig, dass keine Entmischung stattfindet, wenn die Krümmung der Kurve  $F_m(\phi)$  wie im Bild überall positiv ist.

Voraussetzung für Mischbarkeit ist also, dass die zweite Ableitung der freien Energie nach der Zusammensetzung  $\phi$  überall positiv ist, d.h.

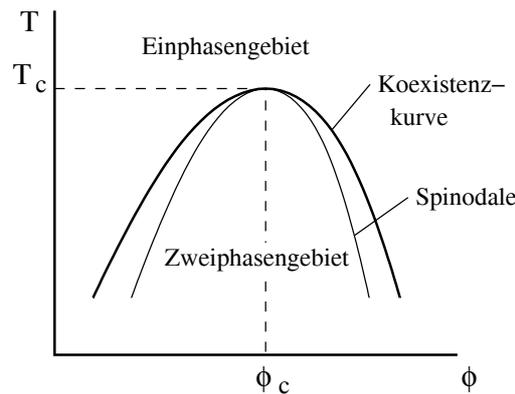
$$\frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} > 0. \quad (1.1)$$

Abbildung 1.7 (b) zeigt die freie Energie für einen Fall, bei dem eine Phase der Zusammensetzung  $\phi_0$  eine höhere freie Energie hätte als zwei getrennte Phasen der Zusammensetzungen  $\phi_1$  und  $\phi_2$ . Hier findet demzufolge eine Phasentrennung statt. Im Gleichgewicht liegen dann zwei Phasen vor. Ihre entsprechenden Zusammensetzungen ergeben sich aus den beiden Berührungspunkten der Doppeltangente an die Kurve  $F_m(\phi)$ .

Der Bildausschnitt in Abbildung 1.7 (b) zeigt, dass man im Bereich zwischen den Gleichgewichtszusammensetzungen unterscheiden kann zwischen Abschnitten mit positiver Krümmung, bei denen das System lokal stabil gegen Entmischung ist, und Abschnitten mit negativer Krümmung, bei denen auch kleine Fluktuationen der Zusammensetzung zur globalen

Phasenseparation führen. Die beiden Wendepunkte mit  $d^2F_m/d\phi^2 = 0$ , von denen der Bildausschnitt einen zeigt, werden als spinodale Punkte bezeichnet.

Im System  $C_6H_{14}/C_6F_{14}$  treten beide Fälle (a) und (b) in Abbildung 1.7 im  $p$ - $T$ -Diagramm auf. Bei konstantem Druck findet der Übergang zwischen den beiden Fällen bei einer kritischen Temperatur  $T_c(p)$  statt. Abbildung 1.8 zeigt die Linien der spinodalen Punkte in einem schematischen Phasendiagramm. Im Einphasengebiet, also für  $T > T_c$  und außerhalb der



**Abbildung 1.8:** Schematisches Phasendiagramm einer Mischung mit oberer kritischer Temperatur  $T_c$  bei einer Zusammensetzung  $\phi_c$ . Im Gleichgewicht liegen im Zweiphasengebiet die Zusammensetzungen der beiden Phasen auf der Koexistenzkurve, im Bereich zwischen der Koexistenzkurve und der Spinodalen kann das System metastabil in einer Phase vorliegen.

Koexistenzkurve, liegt das System in einer Phase vor. Zwischen der Koexistenzkurve und der Spinodalen kann das System metastabil in einer Phase vorliegen, von dort aber durch sogenannte spinodale Entmischung in den Zweiphasenzustand und ins thermodynamische Gleichgewicht übergehen. Im Zweiphasengebiet des Diagramms liegen die Zusammensetzungen der beiden Phasen auf der Koexistenzkurve.

## 1.3 Benetzung von Phasengrenzflächen

### 1.3.1 Die Grenzflächenspannung

Eine Grenzfläche  $A$  wird in der Thermodynamik behandelt durch die Einführung einer Energie pro Fläche der Grenzschicht. Im mechanischen Bild ist dies gleichwertig mit einer Beschreibung als Kraft pro Randlänge einer Oberfläche.

Die Grenzflächenspannung  $\gamma$  wird definiert als Änderung der Gibbs'schen freien Enthalpie

$G$  pro Änderung der Grenzfläche bei konstanter Temperatur und konstantem Druck, also

$$\gamma = \left( \frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,p,\mathbf{N}}.$$

Somit ist das totale Differential mit dem Grenzflächen-Term  $\gamma \, dA$  bei zwei Teilchensorten:

$$dG = -S \, dT + V \, dp + \gamma \, dA + \sum_{j=1}^2 \mu_j \, dN_j.$$

Die Gibbs'sche freie Enthalpie  $G$  ist die geeignete Zustandsgröße in einem geschlossenen System mit konstanter Temperatur und konstantem Druck. Hier ist sie im Gleichgewicht minimal. Sie ist damit zur Beschreibung von Grenzflächen geeignet. Um die Ausbildung eines Benetzungsfilms zu beschreiben, ist aber das großkanonische Potential  $\Omega$  zu verwenden, denn die großkanonische Gesamtheit erlaubt eine Veränderung der Teilchenzahlen bei konstanter Temperatur, Volumen und chemischem Potential.

Nach [Row89] definiert man analog zu oben die Grenzflächenspannung als

$$\gamma = \left( \frac{\partial \Omega}{\partial A} \right)_{T,V,\mu}.$$

Hier ist das totale Differential dann

$$d\Omega = -S \, dT - p \, dV + \gamma \, dA + \sum_{j=1}^2 \mu_j \, dN_j.$$

Aus den vorliegenden Formeln ergibt sich, dass bei gegebenen Phasenvolumina im Zustand niedrigster Energie eine Phasengrenzfläche eine Kugeloberfläche ist, wie Rowlinson und Widom anmerken [Row89]. Das heißt, eine Phase liegt in kugelförmigen Bereichen in der anderen Phase vor. Um ebene Grenzflächen zu erhalten, benötigt man ein hinreichend starkes Gravitations- oder sonstiges Feld. Im entmischten Zustand im Volumen (Abbildung 1.2) führt die Gravitation aufgrund der verschiedenen Dichten der beiden Komponenten zur horizontalen Lage der Phasengrenzfläche. Im Benetzungsfilm dominiert die Wechselwirkung der Flüssigkeit mit dem Substrat, welches die parallele Lage von Grenzschichten vorgibt.

### 1.3.2 Lokale freie Energiedichte an einer Grenzfläche

Van der Waals hat als erster (1893) eine Beschreibung einer Grenzfläche zweier Phasen gegeben, mit der die Grenzflächenspannung aus einem Ordnungsparameterprofil orthogonal zur Grenzschicht berechnet werden kann [vdW93]. Erweitert wurde die Theorie von Cahn und Hilliard [Cah58].

Die Struktur der Grenzschicht wird durch die Angabe einer ortsabhängigen Dichte  $\rho(z)$  beschrieben, wobei  $z$  die Koordinatenachse orthogonal zur Grenzfläche ist. Im Falle einer Grenze zweier flüssiger Phasen benutzt man anstelle der Dichte verallgemeinernd die ortsabhängige Konzentration  $c(z)$  einer Substanz in der Mischung.

Die Existenz einer lokalen freie-Energie-Dichte  $f$  wird postuliert, d.h. man nimmt an, dass die freie Energie durch Integration über  $f$  erhalten wird und  $f$  nur von der lokalen Konzentration und ihren Ableitungen abhängt. Während  $f$  bei der ursprünglichen Ausarbeitung von van der Waals nur abhängt von der lokalen Dichte  $\rho$  und einem Gradiententerm  $\frac{1}{2}\rho'(z)^2$ , ergibt die allgemeine Entwicklung um einen Zustand uniformer Konzentration mit der freien Energie-Dichte  $f_0(c)$  den Ausdruck [Cah58]

$$f(c, \nabla c, \nabla^2 c, \dots) = f_0(c) + \kappa_1 \nabla^2 c + \kappa_2 (\nabla c)^2 + \dots$$

mit

$$\kappa_1 = \left[ \frac{\partial f}{\partial \nabla^2 c} \right]_0, \quad \kappa_2 = \left[ \frac{\partial^2 f}{(\partial |\nabla c|)^2} \right]_0. \quad (1.2)$$

Dabei entspricht  $\kappa_2 (\nabla c)^2$  dem ursprünglichen  $\frac{1}{2}\rho'(z)^2$ . Dieser Term berücksichtigt den Beitrag zur freien Energie aufgrund eines Konzentrationsgradienten  $\nabla c$ ; da Symmetrie bezüglich der Richtungsumkehr  $x \rightarrow -x$  gegeben sein muss, können nur gerade Exponenten vorkommen. Der Krümmungsterm  $\kappa_1 \nabla^2 c$  beschreibt entsprechend die Abhängigkeit der freien Energie von der zweiten Ableitung der Konzentration.

Durch Integration über das Volumen  $V$  erhält man die gesamte freie Energie  $F$  als

$$F = N_V \int_V (f_0 + \kappa (\nabla c)^2 + \dots) dV \quad \text{mit} \quad \kappa = -\frac{d\kappa_1}{dc} + \kappa_2, \quad (1.3)$$

wobei  $N_V$  die Teilchenzahldichte ist.

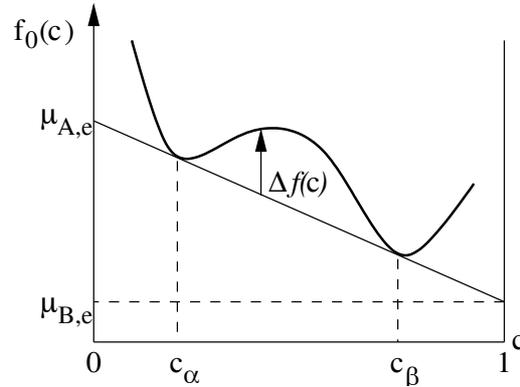
Für den Fall einer glatten Grenzfläche (d.h. mit Konzentrationsänderungen nur entlang der  $z$ -Achse) wird nun die Grenzflächenspannung berechnet. Analog zu dem in Abschnitt 1.2.2 qualitativ dargestellten Mischungsbeitrag zur freien Energie definiert man zunächst, wie in Abbildung 1.9 veranschaulicht,

$$\Delta f(c) = f_0(c) - (c\mu_{B,e} + (1-c)\mu_{A,e}),$$

wobei  $\mu_{A,e}$  und  $\mu_{B,e}$  die chemischen Potentiale der Teilchensorten A bzw. B in einer kontinuierlichen Mischphase im Gleichgewicht sind. Das heißt, im Gleichgewicht der koexistierenden Phasen  $\alpha, \beta$  mit den Konzentrationen  $c_A$  und  $c_B$  gilt in beiden Phasen, dass  $\mu_{A,e}$  das chemische Potential der Teilchen der Sorte A ist und  $\mu_{B,e}$  das der Sorte B.

Die Grenzflächenspannung  $\gamma$  ist gleich der Differenz zwischen der tatsächlichen freien Energie des Systems und der, die es bei uniform bis zur Grenzfläche ausgedehnten Phasen hätte, jeweils bezogen auf die Einheitsfläche. Damit erhält man:

$$\gamma = N_V \int_{-\infty}^{\infty} \left( \Delta f(c) + \kappa \left( \frac{dc}{dz} \right)^2 \right) dz. \quad (1.4)$$



**Abbildung 1.9:** Darstellung der Dichte  $f_0$  der freien Energie für ausgedehnte Bereiche gleicher Konzentration  $c$ . Es gibt ein lokales Maximum und zwei Minima. Eine Doppeltangente berührt die Funktion  $f_0$ ; die Konzentrationen an den Berührungspunkten sind die Konzentrationen der beiden im Gleichgewicht vorliegenden Phasen. Für jede dazwischenliegende Konzentration  $c$  des Gesamtsystems gibt die Doppeltangente an, welchen Wert die Mittelung der Werte von  $f_0$  der beiden Einzelphasen hat. Die freie Energiedichte einer einzigen Mischphase bei dieser Konzentration wäre um  $\Delta f$  größer. Analog zum Entmischungsfall in Abbildung 1.7 (b) ist es also für das System energetisch günstiger, anstatt eine Phase der Energiedichte  $f_0$  anzunehmen, sich durch teilweise Entmischung in zwei Phasen räumlich zu trennen, sodass die mittlere Energiedichte auf der Doppeltangente liegt.

Nach Minimieren und unter Benutzung des Zwischenergebnisses  $\Delta f(c) = \kappa (dc/dx)^2$  findet man für die Grenzflächenspannung zwei äquivalente Ausdrücke:

$$\gamma = 2N_V \int_{-\infty}^{\infty} \Delta f(c(z)) dz \quad (1.5)$$

$$\gamma = 2N_V \int_{c_\alpha}^{c_\beta} (\kappa \Delta f(c))^{\frac{1}{2}} dc. \quad (1.6)$$

In (1.5) wird über den Ordnungsparameterverlauf  $c(z)$  integriert, während in (1.6) allein die Funktion  $\Delta f(c)$  eingeht.

### 1.3.3 Zwei-Dichten-Theorie für binäre Benetzungsfilme

Die in Abschnitt 1.3.2 dargestellte Beschreibung des Grenzbereichs zwischen zwei Phasen mit einem in Richtung senkrecht zur Grenzfläche variierendem Verlauf einer Dichte bzw. Konzentration  $c(z)$  ist zutreffend für die Oberfläche einer Flüssigkeit bzw. die Phasengrenzfläche zwischen zwei flüssigen Mischphasen. Eine Verallgemeinerung ist die Situation einer

Oberfläche einer binären Mischung. Hier ändert sich nicht nur die Dichte beim Übergang von der Flüssigkeit zum Dampf, gleichzeitig kann auch eine Variation des Dichteverhältnisses der beiden Teilchensorten, also der Konzentration, vorliegen. Damit variiert mehr als eine skalare Größe beim Übergang von der flüssigen Mischphase zum Dampf.

Zur Beschreibung eines binären Benetzungsfilmes und einer Grenzfläche Substrat-Dampf wird daher eine Verallgemeinerung der in Abschnitt 1.3.2 vorgestellten Theorie auf mindestens zwei unabhängige Teilchenzahldichten benötigt. Von Sullivan wurde dies entwickelt für die Untersuchung von Wand-Benetzung in Flüssigkeiten [Sul79, Sul81] und erweitert von Telo da Gama und Evans [Gam83, Gam83b], die die Grenzflächen einer binären Flüssigkeit mit Mischungslücke bzw. ohne Mischungslücke [Gam80] beschreiben.

Die Erweiterung der Theorie für einen binären flüssigen Film eines Systems mit Mischungslücke wurde entwickelt von Hadjiagapiou und Evans [Had85].

### Die molekulare Wechselwirkung

Die attraktiven und repulsiven Teile der Wechselwirkung werden unterschiedlich behandelt, beide jedoch als kurzreichweitig.

Die attraktive Wechselwirkung der Flüssigkeitsmoleküle untereinander wird in Mean-Field-Näherung beschrieben durch das Paarpotential

$$\omega_{ij}(r) = \frac{a_{ij}\lambda^3 e^{-\lambda r}}{4\pi\lambda r}. \quad (1.7)$$

Dabei ist  $\lambda$  die inverse Reichweite der Wechselwirkung,  $a_{ij}$  die Stärke der Anziehung zwischen Teilchen der Sorten  $i$  und  $j$ , wobei  $i, j \in \{1, 2\}$ . Der Abstand der Teilchen ist dimensionslos als  $\lambda r$  notiert.

Die Wechselwirkung zwischen der festen Wand bei  $z = 0$  und den Flüssigkeitsmolekülen wird beschrieben durch das Potential

$$V_i(z) = \begin{cases} \infty & \text{für } z < 0 \\ -\epsilon_i e^{-\lambda z} & \text{für } z > 0 \end{cases} \quad (1.8)$$

Hier wird die Stärke der Anziehung durch  $\epsilon_i$  beschrieben; die Reichweite ist bei allen Potentialen die gleiche.

Für die Potentiale werden die üblichen Mittelungsregeln angenommen, mit denen sie aus den intermolekularen Potentialen der Reinstoffe bestimmt werden:

$$a_{12} = (a_{11}a_{22})^{1/2} \quad (1.9)$$

$$\epsilon_i = (\epsilon_w a_{ii} d^{-3})^{1/2}, \quad (1.10)$$

wobei  $d$  der Abstand von zwei Flüssigkeitsmolekülen ist.

Der repulsive Teil der Wechselwirkung wird als Wechselwirkung harter Kugeln behandelt, die über  $f^h(\rho_1, \rho_2)$ , die Dichte der freien Energie einer homogenen Mischung mit Teilchenzahldichten  $\rho_1, \rho_2$ , in die Rechnung eingeht.

Das Modell entspricht wegen der Annahme kurzreichweitigen Potentiale nicht dem realen System, das in dieser Arbeit untersucht wurde. Hier sind langreichweitige Van-der-Waals-Potentiale beherrschend. Dennoch kann das Modell von Hadjiagapiou und Evans grundlegende Phänomene bei der Bildung eines binären Benetzungsfilmes wiedergeben, wie im Folgenden dargestellt wird.

### Das großkanonische Potential

Das Integral über  $f^h(\rho_1, \rho_2)$  und das Integral über den attraktiven Teil der Paarwechselwirkung  $\omega_{ij}(r)$  ergeben die freie Energie der inhomogenen Mischung unabhängig von externen Potentialen. Zusammen mit dem Wandpotential  $V_i(z)$  und dem chemischen Potential  $\mu_i$  ist das großkanonische Potential

$$\Omega_V(\rho_1, \rho_2) = \int_{-\infty}^{\infty} f^h(\rho_1(\mathbf{r}), \rho_2(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \omega_{ij}(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|) \rho_i(\mathbf{r}) \rho_j(\mathbf{r}') \, d\mathbf{r} \, d\mathbf{r}' + \sum_{i=1}^2 \int_{-\infty}^{\infty} \rho_i(\mathbf{r}) (V_i(\mathbf{r}) - \mu_i) \, d\mathbf{r}. \quad (1.11)$$

Kurzreichweitige Korrelationen werden hier nicht erfasst, sodass die Dichteoszillationen, die eine Flüssigkeit senkrecht zu einer harten Wand aufweist, in diesem Modell nicht auftreten können.

Hadjiagapiou und Evans rechnen mit folgenden Modellparametern, die die Längen- und Energieskalen festlegen: Der Durchmesser der harten Kugeln ist  $d = 3.5 \text{ \AA}$ , die inverse Potentialreichweite  $\lambda = d^{-1}$ , die Wechselwirkungsparameter  $a_{11}/k_B = 8.6 \cdot 10^4 \text{ K \AA}^3$  und  $a_{22}/a_{11} = 2$ . Die Temperatur und die Wandwechselwirkung sind variabel. Für den oberen Endpunkt der kritischen Entmischung ergibt sich die Temperatur  $T_{\text{cep}} = 165.25 \text{ K}$ , die kritische Temperatur der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf ist  $T_c = 272.3 \text{ K}$ .

Für die gewählten Potentialparameter werden nun mittels Minimierung von  $\Omega_V$  die sich ergebenden Dichteprofile berechnet, siehe unten. Aufgrund der verwendeten Potentialmodelle ergibt sich effektiv eine Eindichten-Rechnung. Um dennoch eine Unabhängigkeit der Dichten zu gewährleisten, wurden sie folgendermaßen modelliert: Die lokale Gesamteilchenzahldichte  $N(z)$  ist als Funktion von  $z$  monoton fallend, die lokalen Konzentrationen  $\rho_i(z)/N(z)$  können als Funktion von  $z$  entweder monoton steigend oder monoton fallend sein [Gam83c],[Had85].

### Benetzungsklassen und Phasenkoexistenz im Benetzungsfilm

Anhand der berechneten Dichteprofile lassen sich verschiedene Klassen des Benetzungsverhaltens unterscheiden.<sup>1</sup> Eine grundlegende Unterteilung ist die folgende [Had85]:

- Klasse I Vollständige Benetzung. Der Benetzungsfilm hat eine makroskopische Dicke und bedeckt das Substrat vollständig; bei Übergang zur Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf steigt die Filmdicke weiter an.
- Klasse II Teilweise Benetzung. Der Film ist sehr dünn, und seine Dicke bleibt auch beim Übergang zur Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf beschränkt.
- Klasse III Keine Benetzung. Es bildet sich kein Benetzungsfilm.

Diese Einteilung bezieht sich zunächst auf einkomponentige Flüssigkeiten und auf binäre Flüssigkeiten außerhalb der Mischungslücke. Für binäre Systeme im Bereich der Koexistenz zweier flüssiger Phasen (hier  $T < T_{\text{cep}}$ ) wird eine weitere Unterteilung der Klasse II vorgenommen: Klasse IIB bezeichnet nun den Fall der teilweisen Benetzung, Klasse IIA unterscheidet sich dadurch, dass eine der beiden möglichen flüssigen Phasen vollständige Benetzung zeigt, während die andere nur teilweise benetzt.

Abbildung 1.10 zeigt das von Hadjiagapiou und Evans [Had85] untersuchte System mit einer relativ hohen Substrat-Flüssigkeitswechselwirkung von  $\epsilon_w/k_B = 900\text{K}$ . Der Dampf ist hier sehr schwach untersättigt, sodass das System nahe an der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf ist. Die Abbildung zeigt, wie bei Erhöhung der Temperatur das System zunächst von der Benetzungsklasse IIA zur Klasse I übergeht und darauf innerhalb des Benetzungsfilmes der Mischungs-Phasenübergang stattfindet.

In Abbildung 1.10(a) benetzt nur die Phase  $\beta$  das Substrat, während für die Phase  $\gamma$  keine Benetzung stattfindet. Dieses ist ein Beispiel für die Benetzungsklasse IIA.

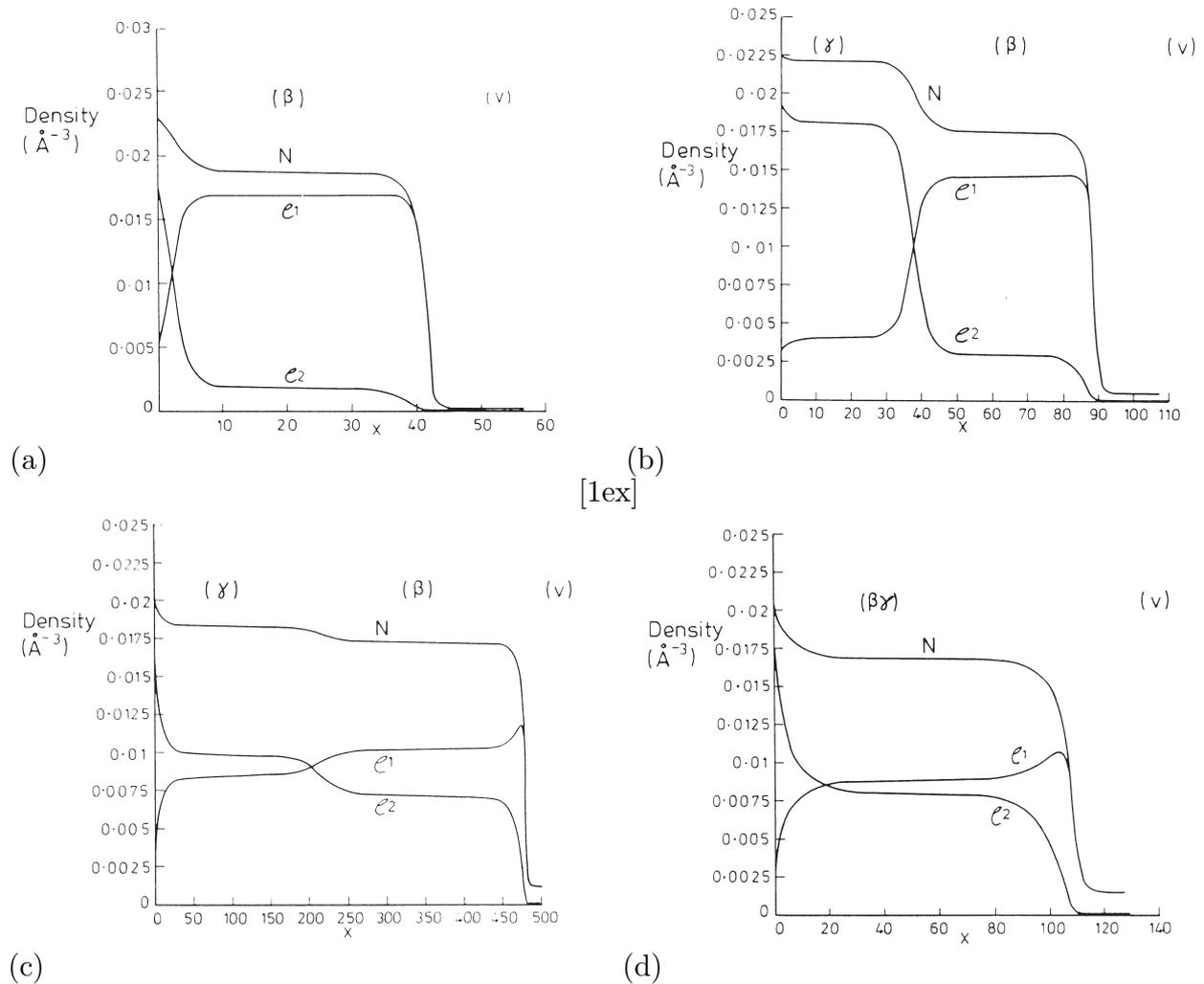
Bei höherer Temperatur kommt es zur vollständigen Benetzung beider Phasen (Klasse I). Die Abbildungen 1.10(b)–(d) zeigen den Mischungs-Phasenübergang vom Zustand bei  $T < T_{\text{cep}}$  zu  $T > T_{\text{cep}}$ . Unterhalb von  $T_{\text{cep}}$  liegt ein Benetzungsfilm aus zwei Schichten vor, den Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  (b).

Bei Annäherung an den Punkt der kritischen Entmischung werden die Zusammensetzungen der beiden Phasen einander immer ähnlicher (c). Oberhalb von  $T_{\text{cep}}$  (d) besteht der Benetzungsfilm nur noch aus einer einzigen Mischphase  $\beta\gamma$ . Bei allen gezeigten Filmen ist die Dichte der Teilchensorte 1 an der Oberfläche des Filmes erhöht, während am Substrat die Dichte der Teilchensorte 2 ansteigt.

Die hier gezeigten Dichteprofile nahe der flüssig-gasförmig Koexistenz wurden für eine Dampfzusammensetzung gleich derjenigen bei der Koexistenz des Dampfes mit zwei flüssigen

---

<sup>1</sup>Die verschiedenen Benetzungsklassen I, II, III bzw. für eine binäre Flüssigkeit die Unterteilung in IIA und IIB können im gleichen System auftreten und sind Bereichen im Phasendiagramm eines Systems zuzuordnen. Dies steht nicht im Zusammenhang mit der weiter oben erwähnten Klassifikation von Volumenphasendiagrammen binärer Systeme nach Konynenburg und Scott, die verschiedene Systeme mit äquivalenten Phasendiagrammen einer Klasse zuordnen [Sco70],[Kon80].



**Abbildung 1.10:** Teilchenzahldichteprofile von Benetzungsfilmen bei einer Dampfzusammensetzung gleich derjenigen der Dreiphasenkoexistenz. Gezeigt werden ein Übergang von der Benetzungsklasse IIA zu I und ein anschließender Mischungs-Phasenübergang bei weiterer Temperaturerhöhung. Dargestellt sind die Gesamtteilchenzahldichte  $N$  und die Dichten der beiden Komponenten über der reduzierten Entfernung  $x = \lambda z$  vom Substrat [Had85].

(a) Vollständige Benetzung mit der Phase  $\beta$ , die reich an Teilchensorte 1 ist. In Substratnähe gibt es erste Hinweise auf die Entstehung der  $\gamma$ -Phase.

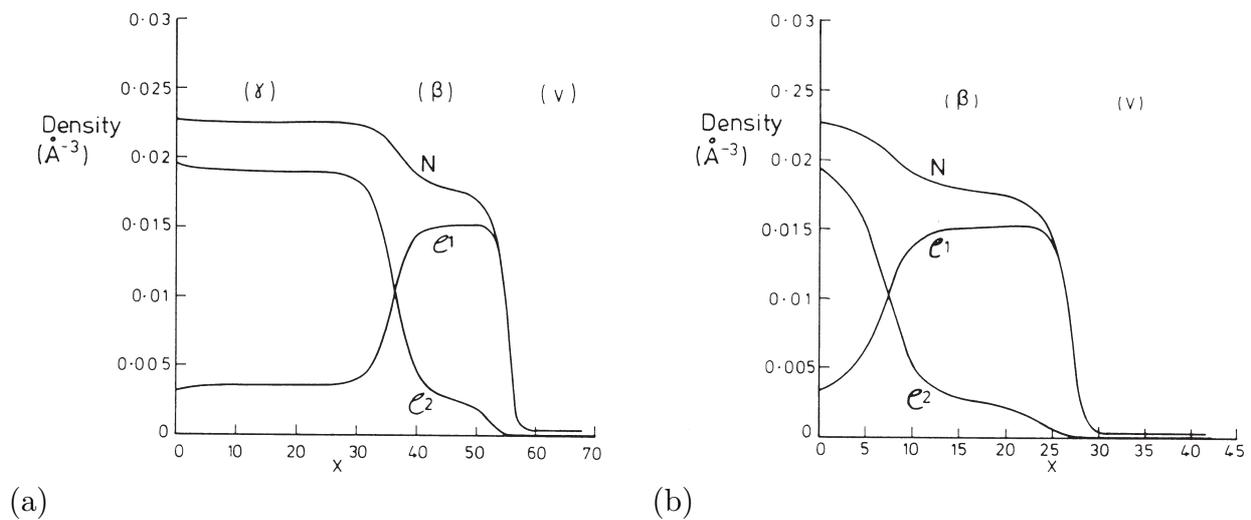
(b) Beide Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  benetzen vollständig für  $T < T_{\text{cep}}$ .

(c) Bei  $T < T_{\text{cep}}$  nähern sich in der Nähe des Mischungs-Phasenübergangs die Zusammensetzungen der beiden Phasen  $\beta$  und  $\gamma$  einander an.

(d) Vollständige Benetzung der Mischphase  $\beta\gamma$  für  $T > T_{\text{cep}}$ .

Mischphasen berechnet. Dadurch haben im phasenseperiertem Benetzungsfilm die beiden flüssigen Phasen etwa die gleiche Dicke.

Durch Veränderung der Dampfzusammensetzung wird das Gleichgewicht im Film verschoben. Abbildung 1.11(a) zeigt dies für den Fall, bei dem der Dampf nahe der Koexistenz mit der flüssigen Phase  $\gamma$  ist, während die andere Phase stärker untersättigt ist. Es entsteht ein Benetzungsfilm, der überwiegend aus der Phase  $\gamma$  besteht und nur eine sehr dünne Schicht bestehend aus der Phase  $\beta$  hat. Den umgekehrten Fall zeigt Abbildung 1.11(b). Hier besteht der Film überwiegend aus der Phase  $\beta$ .



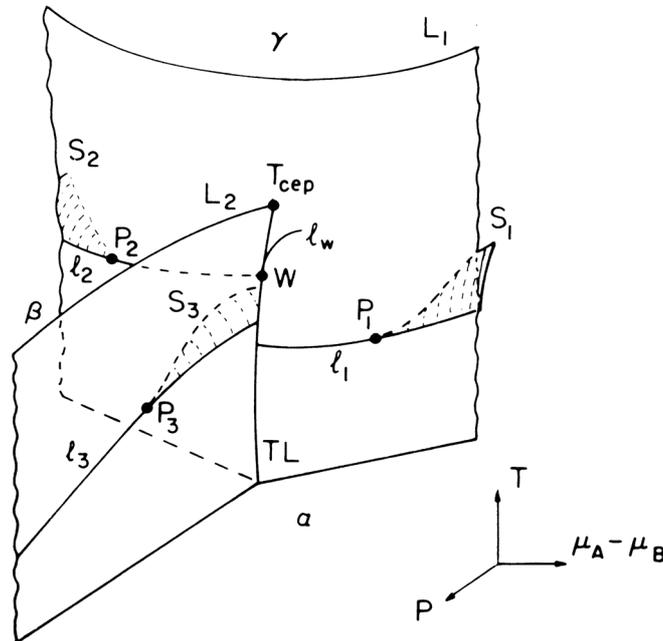
**Abbildung 1.11:** Teilchenzahldichteprofile von Benetzungsfilmen bei Dampfzusammensetzungen ungleich derjenigen der Dreiphasen-Koexistenz [Had85]. Die Temperatur ist unterhalb von  $T_{cep}$ , also in einem Bereich, in dem zwei flüssige Phasen vorliegen. Dargestellt sind wieder die Gesamtteilchenzahldichte  $N$  und die Dichten der beiden Komponenten über der reduzierten Entfernung  $x = \lambda z$  vom Substrat.

(a) Bei erhöhtem Anteil der Komponente 2 im Dampf wird der Benetzungsfilm überwiegend von der Phase  $\gamma$  gebildet.

(b) Die umgekehrte Situation liegt vor bei erhöhtem Anteil der Komponente 1 im Dampf. Der Benetzungsfilm wird hier überwiegend von der Phase  $\beta$  gebildet.

### 1.3.4 Das Benetzungsphasendiagramm

Die vorgestellten Rechnungen von Hadjiagapiou und Evans [Had85] beschreiben Punkte im Benetzungsphasendiagramm einer binären Flüssigkeit, die schon unterhalb ihrer Entmischungstemperatur  $T_{cep}$  benetzt.



**Abbildung 1.12:** Schematisches Phasendiagramm einer binären Flüssigkeit mit Benetzung schon unterhalb von  $T_{cep}$  nach Dietrich und Schick [Die86],[Die88]. Die Koordinaten sind die Temperatur  $T$ , der Druck  $p$  und die Differenz der chemischen Potentiale der beiden Teilchensorten  $\mu_A - \mu_B$ .  $\alpha$  ist die A-reiche,  $\beta$  die B-reiche flüssige Phase,  $\gamma$  die Dampfphase. Dargestellt sind Koexistenzflächen von jeweils zwei der drei Phasen, die an der Tripellinie TL aufeinandertreffen.  $L_1$  und  $L_2$  sind die kritischen Linien der Flüssigkeits-Dampf bzw. flüssig-flüssig Koexistenz. Weitere Aspekte sind im Text erläutert.

Abbildung 1.12 zeigt schematisch das allgemeine Phasendiagramm des Benetzungsverhaltens einer solchen Mischung.

Die drei Volumen-Phasen sind hier wie folgt bezeichnet:  $\gamma$  ist der Dampf,  $\alpha$  und  $\beta$  sind die flüssigen Mischphasen. Die Teilchensorten heißen A und B. Dabei ist die Phase  $\alpha$  reich an Teilchen der Sorte A,  $\beta$  reich an B. Unterhalb der kritischen Linie  $L_1$  der Koexistenz von Flüssigkeit und Dampf ist die Koexistenzfläche von Flüssigkeit und Dampf dargestellt. Sie wird unterhalb der Koexistenzlinie  $L_2$  der beiden flüssigen Phasen von deren Koexistenzfläche berührt. Die Linie TL (Tripellinie), auf der die drei Phasen koexistieren, endet am oberen kritischen Endpunkt bei  $T_{cep}$ . Hier endet die flüssig-flüssig-Koexistenz. Sowohl die entmischte als auch die gemischte Flüssigkeit ist dabei im Gleichgewicht mit der nichtkritischen Dampfphase.

Benetzung von Grenzflächen findet statt bei Annäherung an die Linien  $l_1$ ,  $l_2$  und  $l_3$ . Während bei  $l_3$  die Phase  $\beta$  eine Grenzfläche zwischen der Wand und der Phase  $\alpha$  benetzt,

findet an den Linien  $l_1$  und  $l_2$  Benetzung der Wand-Dampf-Grenzfläche durch die jeweilige flüssige Phase statt.

Die in Abbildung 1.10 gezeigten Benetzungsfilmprofile beschreiben den Weg in der Dampfphase  $\gamma$  bei ansteigender Temperatur entlang der Tripellinie TL: Oberhalb von  $l_1$  benetzt zunächst eine der flüssigen Phase die Wand-Dampf-Grenzfläche, bei  $l_2$  am Punkt W tritt die zweite flüssige Phase hinzu. Der Benetzungsfilm besteht für  $T > T(W)$  aus beiden Phasen, die sich bei Annäherung an  $T_{cep}$  einander in der Zusammensetzung angleichen. Oberhalb von  $T_{cep}$  besteht der Benetzungsfilm aus einer einzigen flüssigen Phase.

Während bei kurzreichweitigen Wechselwirkungen wie in den in Abschnitt 1.3.3 vorgestellten Rechnungen der Benetzungsphasenübergang immer von zweiter Ordnung ist, kann er bei langreichweitigen Wechselwirkungen, z.B. für Van-der-Waals-Flüssigkeiten, auch von erster Ordnung sein [Die88].

In diesem Fall gibt es vor dem eigentlichen Benetzungsphasenübergang bei Annäherung an die Linien  $l_1$ ,  $l_2$  oder  $l_3$  in Abbildung 1.12 einen prae-Benetzungsbereich ("prewetting"). Diese Bereiche sind als Flächen  $S_1$ ,  $S_2$  und  $S_3$  dargestellt. Dort wird die Grenzfläche von einem sehr dünnen Film bedeckt, der bei Annäherung an die Benetzungslinie nicht anwächst, sondern sprunghaft in vollständige Benetzung übergeht: So sei beispielsweise angenommen, dass bei Erniedrigung der Temperatur des Systems dieses einen Punkt auf der Fläche  $S_1$  erreicht, die auf der Seite der Dampfphase  $\gamma$  der Koexistenzfläche der Phasen  $\gamma$  und  $\alpha$  liegt. Es bildet sich dann ein dünner prae-Benetzungsfilm aus; bei weiterem Abkühlen bleibt dessen Dicke beschränkt, bis bei Erreichen der Linie  $l_1$  ein Benetzungsphasenübergang erster Ordnung stattfindet: Die Filmdicke wächst sprunghaft an.

Analog dazu kann auch der Benetzungsphasenübergang am Punkt W entlang der Linie TL von erster Ordnung sein; in diesem Fall gibt es eine prae-Benetzungslinie  $l_w$ .

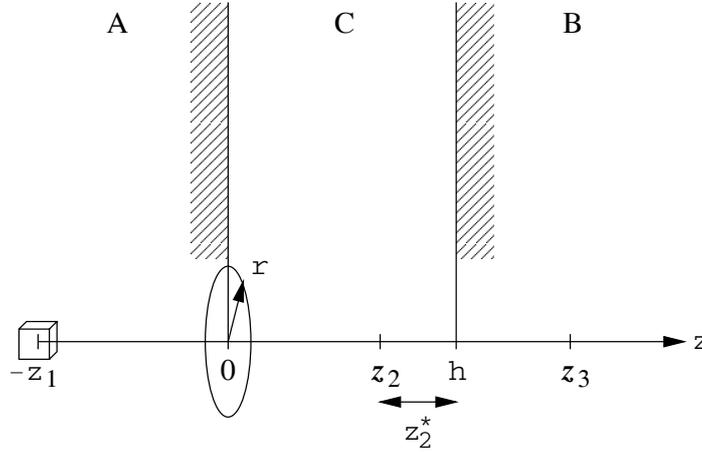
Entlang der Linien der Benetzungsphasenübergänge  $l_1$ ,  $l_2$  und  $l_3$  wechselt die Ordnung des Phasenübergangs an den Punkten  $P_1$ ,  $P_2$  und  $P_3$ , bei denen die Flächen der prae-Benetzung beginnen.

### 1.3.5 Die Van-der-Waals-Kraft als Ursache der Benetzung

Aus der Berechnung der Wechselwirkungsenergie einer Anordnung von Bereichen verschiedener Medien, z.B. eines Benetzungsfilmes von endlicher Dicke zwischen zwei halbunendlichen Phasen, gewinnt man neben einer qualitativen Begründung für die Stabilität dieser Anordnung auch ein quantitatives Verständnis für die Kraft, die auf die Grenzflächen wirkt.

Bei der Berechnung der Wechselwirkung zwischen den Medien nach der Summationsmethode nach Hamaker geht man davon aus, dass die Wechselwirkung einzelner Molekülpaare additiv ist. In diesem Abschnitt wird die Methode vorgestellt und die sogenannte Hamaker-Konstante eingeführt [Mil85],[Isr92].

## Die Wechselwirkung von zwei halbunendlichen Bereichen



**Abbildung 1.13:** Skizze zur Berechnung der Energie der Wechselwirkung von zwei Medien A, B über ein Vakuum C. Siehe Text zur Erläuterung.

Zur Berechnung der Wechselwirkung zwischen zwei halbunendlichen Bereichen im Abstand  $h$  geht man aus von der Van-der-Waals-Wechselwirkungsenergie pro Einheitsvolumen für zwei infinitesimal kleine Volumina im Abstand  $r$  mit Teilchenzahldichten  $\rho_A$  und  $\rho_B$ . Diese ist

$$\phi_{12} = -\frac{\rho_A \rho_B \beta}{r^6}, \quad (1.12)$$

wobei die Konstante  $\beta = I\alpha_0/(4\pi\epsilon_0)$  sich aus der Polarisierbarkeit  $\alpha_0$  und dem Ionisierungspotential  $I$  der Atome berechnet [Isr92].

Daraus wird dann die Wechselwirkung zwischem einem Teilchen im Bereich A und dem gesamten Bereich B berechnet (siehe Abb. 1.13). Nach einigen Integrationschritten folgt

$$\phi_B = -\frac{\pi\rho_A\rho_B\beta}{6(h+z_1)^3}. \quad (1.13)$$

Schreibt man dies als Integral über den gesamten Bereich A sowie pro Einheitsfläche senkrecht zu  $z$ , so erhält man nach einfacher Rechnung den Ausdruck

$$\phi_{AB} = -\frac{\pi\rho_A\rho_B\beta}{12h^2} \quad (1.14)$$

und schreibt mit Einführung der Hamaker-Konstante  $A_{AB} = \beta\pi^2\rho_A\rho_B$  dann

$$\phi_{AB} = -\frac{A_{AB}}{12\pi h^2}. \quad (1.15)$$

### Die Wechselwirkungsenergie über ein Medium

Für die Situation A|C|B der Wechselwirkung über ein drittes Medium C der Dicke  $h$ , wie es einem Benetzungsfilm entspricht, erhält man [Mil85, Isr92]

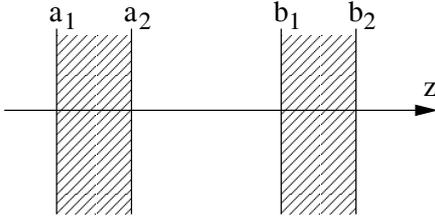
$$\phi = \frac{-\pi\rho_A\rho_B\beta_{AB} - \pi\rho_C\rho_C\beta_{CC} + \pi\rho_A\rho_C\beta_{AC} - \pi\rho_B\rho_C\beta_{BC}}{12h^2} \quad (1.16)$$

$$= \frac{-A_{\text{eff}}}{12\pi h^2}. \quad (1.17)$$

Dabei wurde die effektive Hamaker-Konstante  $A_{\text{eff}} = A_{AB} + A_{CC} - A_{AC} + A_{BC}$  definiert. Bei der Berechnung von Kapillarwellen auf der Oberfläche eines Benetzungsfilmes (siehe Abschnitt 1.4.3) wird durch die effektive Hamaker-Konstante  $A_{\text{eff}}$  die Stärke der Wechselwirkung mit dem Substrat beschrieben.

### Der allgemeine Fall

Die obigen Rechnungen lassen sich auf den allgemeineren Fall der Wechselwirkung zweier Schichten endlicher Dicke übertragen, aus dem dann komplexere Situationen zusammengesetzt werden können.



**Abbildung 1.14:** Skizze zur Wechselwirkung von zwei Bereichen  $[a_1, a_2]$  und  $[b_1, b_2]$ .

Man erhält als Wechselwirkungsenergie einer Schicht  $[a_1, a_2]$  mit einer Schicht  $[b_1, b_2]$  mit  $a_2 \leq b_1$ , wie in Abbildung 1.14 veranschaulicht, folgendes Ergebnis:

$$\phi = -\frac{A}{12\pi} \left( \frac{1}{(b_2 - a_1)^2} - \frac{1}{(b_2 - a_2)^2} - \left( \frac{1}{(b_1 - a_1)^2} - \frac{1}{(b_1 - a_2)^2} \right) \right) \quad (1.18)$$

Dabei wird die Hamaker-Konstante  $A$  berechnet für die Überschuss-Energie, d.h. die Energie der Wechselwirkung beider Substanzen abzüglich der Wechselwirkung bei Vorhandensein nur einer einzigen Substanz.

Für einen binären Benetzungsfilm ist insbesondere der Fall der Bildung von zwei flüssigen Phasen interessant. Die Energie einer solchen Situation A|C|D|B der Wechselwirkung der Bereiche A und B mit zwei Teilschichten C und D der Dicken  $c$  bzw.  $d$  lässt sich berechnen zu

$$\phi = -\frac{1}{12\pi} \cdot \left( \frac{A_{AB} - A_{AD} + A_{CD} - A_{BC}}{(c+d)^2} + \frac{A_{AD} - A_{AC} - A_{CD} + A_{CC}}{c^2} + \frac{A_{BC} - A_{CD} - A_{BD} + A_{DD}}{d^2} \right). \quad (1.19)$$

Dabei sind beispielsweise A das Substrat, B der Dampf und C und D die beiden Teilphasen des Filmes.

### Die innere Grenzfläche eines Benetzungsfilmes

Mit diesem Ergebnis lässt sich auch die innere Grenzschicht eines Filmes mit zwei Phasen betrachten. In Abschnitt 1.4.4 wird die Abhängigkeit der Wechselwirkungsenergie von der Lage der inneren Grenzfläche zur Berechnung des Kapillarwellenspektrums auf dieser Grenzfläche verwendet. Sie lässt sich wie folgt abschätzen [Hei01]: Aus Gleichung (1.19) entnimmt man, wobei man das Si-Substrat als A und den Dampf als Vakuum B ansetzt, den Ausdruck für die Wechselwirkungsenergie

$$\phi = -\frac{1}{12\pi} \cdot \left( \frac{-A_{AD} + A_{CD}}{(c+d)^2} + \frac{A_{AD} - A_{AC} - A_{CD} + A_{CC}}{c^2} + \frac{-A_{CD} + A_{DD}}{d^2} \right). \quad (1.20)$$

Man entwickelt nun  $\phi$  um den Wert  $\phi_0$  der Situation im Gleichgewicht für eine kleine Auslenkung der inneren Grenzfläche, d.h. für eine Auslenkung von  $c$  um  $c_0$  bei konstanter Filmdicke  $l = c + d$ . Wegen der Voraussetzung des Gleichgewichts ist die erste Ableitung Null, und man erhält mit Abbruch der Entwicklung nach dem Term zweiter Ordnung

$$\phi = \phi_0 + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 \phi}{\partial c^2}(c) \cdot (c - c_0)^2, \quad (1.21)$$

$$\text{mit } \frac{\partial^2 \phi}{\partial c^2}(c) = -\frac{1}{2\pi} \cdot \frac{A_{\text{eff}}}{c^4}, \quad (1.22)$$

wobei die effektive Hamaker-Konstante von dem Verhältnis  $c/d$  abhängt:

$$A_{\text{eff}} = A_{AD} - A_{AC} - A_{CD} + A_{CC} + (c/d)^4(-A_{CD} + A_{DD}). \quad (1.23)$$

### Die Berechnung der Hamaker-Konstanten $A_{12}$

Die Hamaker-Konstante für die nichtretardierte Wechselwirkung zwischen zwei Medien berechnet sich nach Israelachvili [Isr72] als

$$A_{12} = \frac{3\hbar}{8\sqrt{2}} \cdot \frac{(\epsilon_{10} - 1)(\epsilon_{20} - 1)}{\sqrt{\epsilon_{10} + 1}\sqrt{\epsilon_{20} + 1}} \cdot \frac{\omega_1\omega_2}{\omega_1\sqrt{\epsilon_{10} + 1} + \omega_2\sqrt{\epsilon_{20} + 1}}, \quad (1.24)$$

wobei  $\epsilon_{10}$  und  $\epsilon_{20}$  die statischen Dielektrizitätskonstanten der beiden Medien sind und  $\omega_1$  und  $\omega_2$  ihre charakteristischen Absorptionsfrequenzen. Für die im Experiment verwendeten Stoffe ergeben sich die in Tabelle 1.1 (b) aufgeführten Hamaker-Konstanten ("Methode 1"), wobei die die Absorptionsfrequenzen näherungsweise  $\nu = \omega/(2\pi) \approx 3 \cdot 10^{15} \text{s}^{-1}$  sind [Isr92] und Tabelle 1.1 (a) die Werte der Dielektrizitätskonstanten angibt.

**Tabelle 1.1:** Brechungsindizes  $n$  für sichtbares Licht und statische Dielektrizitätskonstanten  $\epsilon(0)$  (a) nach [CRC96] sowie Hamaker-Konstanten (b) der an der Bildung des Benetzungsfilmes beteiligten Stoffe; die Hamaker-Konstanten wurden nach den im Text beschriebenen Methoden aus den Dielektrizitätskonstanten (Methode 1) bzw. aus der Oberflächenspannung (Methode 2) berechnet.

(a)			(b)		
	$\epsilon(0)$	$n(589\text{nm})$		nach Methode 1	nach Methode 2
Hexan	1.89	1.3749	$A_{\text{Si.Hex.}}$	$15.8 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	
Perfl.	1.76	1.2515	$A_{\text{Si.Perfl.}}$	$13.9 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	
Si	11.8	3.49	$A_{\text{Perfl.Perfl.}}$	$3.32 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$2.6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
SiO <sub>2</sub>	4.41	1.57	$A_{\text{Hex.Hex.}}$	$4.25 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	$4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$
			$A_{\text{Hex.Perfl.}}$	$3.76 \cdot 10^{-20} \text{ J}$	

Für unpolare oder nur schwach polare Flüssigkeiten gilt nach Israelachvili [Isr92] näherungsweise  $A \approx \gamma \cdot 2.1 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2$ , sodass sich die Hamaker-Konstante  $A$  aus der Oberflächenspannung  $\gamma$  berechnen lässt. Der Fehler dieser Abschätzung verglichen mit experimentell bestimmten Werten beträgt 10%–20% [Isr92]. Die entsprechenden Werte für Hexan und Perfluorhexan sind ebenfalls in Tabelle 1.1 (b) aufgeführt ("Methode 2"). Sie stimmen ungefähr mit den nach der Methode 1 berechneten Werten überein.

### Die Berechnung der Hamaker-Konstanten $A_{132}$

Für die Situation der Wechselwirkung zweier Medien über ein drittes lässt sich die Hamaker-Konstante auch direkt berechnen. Man erhält nach Israelachvili [Isr92] folgendes Resultat, wobei  $A_{132}$  sich aus einem entropischen Beitrag  $A_{\nu=0}$  und einem Beitrag durch Dispersion  $A_{\nu>0}$  zusammensetzt:

$$\begin{aligned}
 A_{132} &= A_{\nu=0} + A_{\nu>0} \\
 &= \frac{3}{4} kT \left( \frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right) \left( \frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3} \right) \\
 &\quad + \frac{3h\nu}{8\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{(n_1^2 + n_3^2)^{1/2}(n_2^2 + n_3^2)^{1/2} \cdot ((n_1^2 + n_3^2)^{1/2} + (n_2^2 + n_3^2)^{1/2})}. \quad (1.25)
 \end{aligned}$$

Hier ist  $n$  der Brechungsindex für sichtbares Licht, und  $\epsilon_i$  sind die statischen Dielektrizitätskonstanten der Medien. Die Werte für die  $\epsilon_i$  und für  $n$  sind in Tabelle 1.1 (a) aufgeführt.

### Die Hamaker-Konstante bei zwei Zwischenschichten

Für die Berechnung der Hamaker-Konstanten der Wechselwirkung der Medien A und B über zwei Schichten C und D der Dicken  $c$  bzw.  $d$ , die weiter oben hergeleitet wurde, lässt sich auch

eine Näherungsformel verwenden. Nach Cazabat [Caz90] gilt für die Wechselwirkungsenergie:

$$\phi \approx -\frac{A_{ADB} - A_{CDB}}{6\pi(c+d)^3} - \frac{A_{CDB}}{6\pi d^3}. \quad (1.26)$$

Somit lässt sich für eine feste Schichtdicke  $c$  eine effektive Hamaker-Konstante für die Schichtdicke  $d$  berechnen, die nun allerdings von  $d$  explizit abhängt:

$$A_{\text{eff}} = -6\pi d^3 \left( -\frac{A_{ADB} - A_{CDB}}{6\pi(c+d)^3} - \frac{A_{CDB}}{6\pi d^3} \right). \quad (1.27)$$

Mit C als SiO<sub>2</sub>-Schicht auf einem Si-Substrat A entspricht dies der Situation eines homogenen Benetzungsfilmes D, wobei B der Dampf ist. Für Filmdicken oberhalb von  $d \approx 200\text{\AA}$  wird dabei die Hamaker-Konstante näherungsweise unabhängig von  $d$ , und der Einfluss einer 11Å dicken Oxidschicht auf den Wert der Hamaker-Konstante wird kleiner als 10%.

## 1.4 Die Struktur der Grenzflächen des Benetzungsfilmes

### 1.4.1 Beschreibung als Rauigkeit

Ein binärer Benetzungsfilm auf einem Substrat hat mehrere Grenzflächen: Neben der freien Oberfläche und der Grenzfläche zum Substrat kann bei Entmischung zusätzlich eine interne Phasengrenzfläche auftreten, die ebenfalls parallel zur Substratoberfläche liegt.

Bei der in Kapitel 2 vorgestellten Messmethode, der Röntgenstreuung, tritt die Streuung grundsätzlich an Gradienten der Elektronendichte im Material auf. Bestimmend für die Messungen sind also die Anordnung und die Struktur der Grenzflächen des Filmes. Die statistische Rauigkeit der Grenzflächen ist Thema der folgenden Abschnitte.

#### Statistik von Grenzflächen

Die parallel zur  $(x, y)$ -Ebene ausgerichtete raue Oberfläche eines ansonsten isotropen, homogenen Mediums lässt sich durch Wahrscheinlichkeiten beschreiben.

$$p_1(\mathbf{r}_{\parallel}, z) \quad (1.28)$$

sei die Wahrscheinlichkeitsdichte, dass die Oberfläche am lateralen Ort  $\mathbf{r}_{\parallel}$  die Höhe  $z$  hat, die Zweierkorrelation

$$p_2(\mathbf{r}_{1\parallel}, z_1, \mathbf{r}_{2\parallel}, z_2) \quad (1.29)$$

sei die Wahrscheinlichkeitsdichte dafür, dass die Oberfläche durch  $(\mathbf{r}_{1\parallel}, z_1)$  und  $(\mathbf{r}_{2\parallel}, z_2)$  geht. Der Erwartungswert der Höhe der Oberfläche an einem Ort  $\mathbf{r}_{\parallel}$  ist dann

$$\langle z \rangle (\mathbf{r}_{\parallel}) = \int_{-\infty}^{\infty} z p_1(\mathbf{r}_{\parallel}, z) dz. \quad (1.30)$$

Die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion ist definiert als

$$C(\mathbf{r}_{1\parallel}, \mathbf{r}_{2\parallel}) = \int_{-\infty}^{\infty} z_1 z_2 p_2(\mathbf{r}_{1\parallel}, z_1, \mathbf{r}_{2\parallel}, z_2) dz_1 dz_2. \quad (1.31)$$

Ist die Grenzfläche isotrop, so hängt die Korrelationsfunktion  $C(\mathbf{r}_{1\parallel}, \mathbf{r}_{2\parallel})$  nur vom Abstand der beiden Orte ab, und man kann eine Korrelationsfunktion  $C(\mathbf{r}_{\parallel})$  definieren durch  $C(\mathbf{r}_{\parallel}) = C(\mathbf{r}_{\parallel}, 0)$ .

### Gauß'sche Höhenverteilung

Eine statistisch raue Oberfläche mit einer vom Ort  $\mathbf{r}_{\parallel}$  unabhängigen Gauß'schen Wahrscheinlichkeitsverteilung der Höhe

$$p(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} e^{-\frac{(z-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (1.32)$$

ist allein durch  $\mu$ ,  $\sigma$  und ihre Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion  $C$  bestimmt [Dai99, Tol99]. Das zweite Moment ist  $\langle (z - \mu)^2 \rangle = \sigma^2$ .

Sinha et al. [Sin88] geben eine Funktion  $C(\mathbf{r}_{\parallel})$  an, die viele real vorkommende Oberflächen beschreibt, und berechnen dann die Streuung an einer solchen Oberfläche. Unabhängig von der Form von  $C(\mathbf{r}_{\parallel})$ , also von lateralen Korrelationen der Oberfläche, lassen sich Aussagen zur vertikalen Struktur der Oberfläche gewinnen.

Abbildung 1.15 gibt schematisch eine Realisierung einer solchermaßen beschriebenen Grenzfläche wieder. Für die Grenzfläche zwischen den zwei Bereichen mit unterschiedlichen Dichten  $\rho_1$  und  $\rho_2$  ist der Erwartungswert der Dichte am Ort  $z$ , also der Verlauf des Dichteprofiles  $\rho(z)$ , gegeben durch

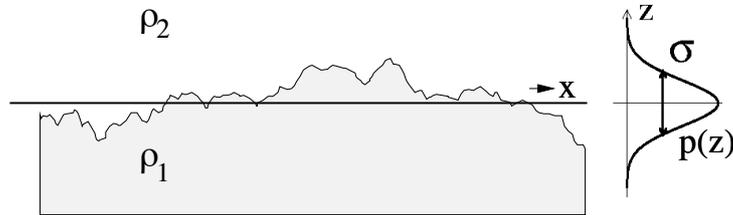
$$\rho(z) = \rho_1 + (\rho_2 - \rho_1)P(z), \quad (1.33)$$

wobei  $P(z)$  mit Wertebereich  $[0, 1]$  definiert sei als

$$P(z) = \int_{-\infty}^z p(z) dz. \quad (1.34)$$

Durch Umformen erhält man

$$P(z) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \operatorname{erf} \left( \frac{z - \mu}{\sqrt{2}\sigma} \right). \quad (1.35)$$



**Abbildung 1.15:** Skizze einer rauen Grenzfläche zwischen zwei Bereichen mit den Dichten  $\rho_1$  und  $\rho_2$ . Die Koordinatenachse  $z$  ist senkrecht zur Grenzfläche, und die Wahrscheinlichkeitsdichte  $p(z)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit, dass an einem beliebigen Ort  $(x, y)$  die Höhe der Grenzfläche bei  $z$  liegt. Der Erwartungswert  $\mu$  von  $z$  ist durch die Linie gekennzeichnet. Die Breite der Verteilung  $\sigma$  ist ein Maß für die Rauigkeit der Grenzfläche.

Dabei ist

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z e^{-t^2} dt \quad (1.36)$$

die Fehlerfunktion ("error function") mit Wertebereich  $[-1, 1]$ .

### 1.4.2 Die Grenzfläche zwischen Substrat und Flüssigkeit

Die Oberfläche des Silizium-Substrats, die mit einer natürlich gewachsenen Oxidschicht bedeckt ist, wird beschrieben durch die oben eingeführte Gauß'sche Höhenverteilung. Das Oberflächenprofil der Oxidschicht senkrecht zur Oberfläche bei  $z = z_0$  ist also — angegeben als Elektronendichteprofil —

$$\varrho(z) = \frac{1}{2}(\varrho_{\text{SiO}_2} + \varrho_{\text{Liq.}}) + \frac{1}{2}(\varrho_{\text{Liq.}} - \varrho_{\text{SiO}_2}) \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_0}{\sqrt{2}\sigma_0}\right), \quad (1.37)$$

wobei  $\sigma_0$  die Breite des Überganges von der Oxidschicht zur Flüssigkeit angibt und  $\varrho_{\text{SiO}_2}$  und  $\varrho_{\text{Liq.}}$  die Elektronendichten des Siliziumoxids bzw. der Flüssigkeit außerhalb des Grenzbereichs sind.

### 1.4.3 Die Flüssigkeitsoberfläche

In der Theorie von van der Waals und von Cahn und Hillard, die in Abschnitt 1.3.2 eingeführt wurde, ergibt eine Berechnung des Profils im thermodynamischen Gleichgewicht die Form eines tangens hyperbolicus [Cah58].

Ein zweiter Typ von Ansatz wird von Buff et al. vorgeschlagen [Buf65]. Die Autoren analysieren, welchen Energieaufwand eine Krümmung der Oberfläche einer Flüssigkeit gegen die Gravitation und gegen die Oberflächenspannung erfordert.

Die so beschriebenen Oberflächenwellen, die sogenannten Kapillarwellen, werden thermisch angeregt. Mit der Fourierdarstellung der Oberflächenauslenkungen

$$z(\mathbf{r}_{\parallel}) = \sum A(\mathbf{k}) \exp(i\mathbf{k}\mathbf{r}_{\parallel}) \quad (1.38)$$

und einem Übergang zum kontinuierlichen  $k$ -Raum, also zur hydrodynamischen Beschreibung, erhält man [Buf65]

$$\langle z^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi\gamma_0} \ln \left( 1 + \frac{\gamma_0 q_{\max}^2}{(\varrho_1 - \varrho_2)mg} \right), \quad (1.39)$$

wobei  $\gamma_0$  die Oberflächenspannung ist und  $\varrho_1 - \varrho_2$  die Differenz der Dichten auf beiden Seiten der Grenzfläche.  $q_{\max}$  begrenzt das Wellenspektrum bei kurzen Wellenlängen. Diese kurzwellige Grenze ist von der Größenordnung der Moleküle, d.h.  $q_{\max} \approx \pi/\kappa$  mit  $\kappa$  als Durchmesser der Moleküle [Buf65, Sen89]. Die Rauigkeit hängt so von der Stärke des externen (Gravitations-) Feldes ab.

Beide Ansätze wurden von Weeks verbunden [Wee77]. Er findet, dass die intrinsische Breite des Interfaces, wie sie die van der Waals folgenden Theorien beinhalten, in Bereichen von der Größe der Korrelationslänge der Flüssigkeit auftritt, während auf größeren Längenskalen eine zusätzliche Rauigkeit nach der Kapillarwellentheorie sichtbar ist.

Im Falle eines dünnen, flüssigen Filmes auf einem Substrat überwiegt die Van-der-Waals-Wechselwirkung der Moleküle mit dem Substrat als externe Kraft bei weitem die Gravitation. Hier ist auch die obere Grenze des Spektrums im Bereich der experimentell zugänglichen Wellenlängen. Sie ist gegeben durch [Tid91a]

$$q_{\min} = \frac{a}{d^2}, \quad (1.40)$$

wobei die Länge  $a = \sqrt{A_{\text{eff}}/(2\pi\gamma_{\text{cw}})}$  ist, und  $d$  der Abstand der Grenzfläche vom Substrat ist, also hier die Filmdicke.  $A_{\text{eff}}$  ist die effektive Hamaker-Konstante der Wechselwirkung (siehe Abschnitt 1.3.5),  $\gamma_{\text{cw}}$  die Grenzflächenspannung.

Für die Rauigkeit ergibt sich [Ock94] der Ausdruck

$$\sigma_{\text{surface}}^2 = \sigma_0^2 + \frac{B}{2} \ln \left( \frac{q_{\max}}{q_{\min}} \right), \quad (1.41)$$

wobei  $B = k_B T / (\pi\gamma_{\text{cw}})$  und  $\sigma_0$  die intrinsische Breite der Grenzfläche sind. Letztere liefert nur einen kleinen Beitrag von der Größenordnung  $\sigma_0 \approx 1\text{\AA}$  zur Rauigkeit der untersuchten Flüssigkeiten [Ock94, Doe99]. Mit obigem  $q_{\min}$  und mit  $q_{\max} = 2\pi/\kappa$  ergibt sich:

$$\sigma_{\text{surface}}^2 = \sigma_0^2 + \frac{k_B T}{2\pi\gamma_{\text{cw}}} \ln \left( \frac{(2\pi)^{3/2} d^2 \sqrt{\gamma_{\text{cw}}}}{\kappa \sqrt{A_{\text{eff}}}} \right). \quad (1.42)$$

Während also eine Temperatursteigerung und die Erhöhung der Filmdicke zu einer Zunahme der Amplitude der Kapillarwellen führen und so die Oberflächenrauigkeit vergrößern, bewirken die Grenzflächenspannung sowie die Van-der-Waals-Wechselwirkung mit dem Substrat eine Begrenzung der Rauigkeit.

Von Weeks wurde die Form einer Flüssigkeitsoberfläche, die von Kapillarwellen ausgelenkt wird, berechnet [Wee77]. Er zeigt, dass der Übergang von der Flüssigkeitsdichte  $\varrho_{\text{liq}}$  zur Dichte des Dampfes  $\varrho_{\text{vap}}$  durch eine Error-Funktion beschrieben wird:

$$\varrho(z) = \frac{1}{2}(\varrho_{\text{liq}} + \varrho_{\text{vap}}) - \frac{1}{2}(\varrho_{\text{liq}} - \varrho_{\text{vap}}) \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_{\text{surface}}}{\sqrt{2\pi}\sigma_{\text{surface}}}\right). \quad (1.43)$$

#### 1.4.4 Die Grenzfläche zwischen zwei flüssigen Phasen

Unterhalb der kritischen Temperatur der Entmischung des binären Systems koexistieren zwei flüssige Phasen, deren Grenzfläche ebenso eine durch Kapillarwellen vergrößerte intrinsische Breite hat. Fisk und Widom [Fis69] haben die intrinsische Profilform der Grenzfläche zwischen den beiden Phasen in der Nähe des kritischen Punktes berechnet. Sie gehen dabei aus von den Rechnungen von van der Waals [vdW93] und Cahn und Hillard [Cah58] und ersetzen die dort verwendete klassische Mean-Field-Zustandsgleichung durch eine, die das Verhalten am kritischen Punkte besser wiedergibt. Ihr Ergebnis für eine Grenzfläche bei  $z = 0$  ist das universelle Profil

$$\varrho(z) - \varrho_c = \frac{1}{2}(\varrho_1 - \varrho_2) \frac{\sqrt{2} \tanh(z/(2L))}{(3 - \tanh^2(z/2L))^{1/2}}. \quad (1.44)$$

Dabei ist  $\varrho_c$  die kritische Dichte,  $\varrho_1$  und  $\varrho_2$  sind die Dichten der koexistierenden Phasen, die am kritischen Punkt in  $\varrho_c$  übergehen, und  $L$  gibt die Breite der Grenzschicht an.

Dieser intrinsische Beitrag zur Rauigkeit der internen Grenzfläche lässt sich durch eine Error-Funktion annähern, da  $\sqrt{2} \tanh(z/(2L))/\sqrt{3 - \tanh^2(z/(2L))} \approx \operatorname{erf}(z/(2L\sqrt{2}))$ ; siehe dazu auch [Hua69]. Somit können die Kapillarwellen-Rauigkeit und die intrinsische Rauigkeit in der Nähe des kritischen Punktes der Entmischung zusammengefasst ebenfalls durch eine Error-Funktion als Profilverlauf beschrieben werden [McC99], analog zu den Gleichungen (1.37) und (1.43). Für die Breite  $\sigma_{\text{intern}}$  der Grenzschicht ergibt sich [Hei01] analog zu Gleichung (1.42):

$$\sigma_{\text{intern}}^2 = \sigma_{0,\text{intern}}^2 + \frac{k_B T}{2\pi\gamma_{\text{cw}}} \ln\left(\frac{(2\pi)^{3/2} d^2 \sqrt{\gamma_{\text{cw}}}}{\kappa \sqrt{A_{\text{eff}}}}\right). \quad (1.45)$$

Hier ist  $\gamma_{\text{cw}}$  die Grenzflächenspannung der internen Grenzfläche,  $A_{\text{eff}}$  die effektive Hamaker-Konstante, die sich in diesem Fall nach Gleichung (1.23) berechnet, und  $d$  ist der Abstand vom Substrat zur Grenzfläche. Der Parameter  $\kappa$ , der bei einer nicht-kritischen Grenzfläche der Größe eines Flüssigkeitsmoleküls entspricht, ist in der Nähe des kritischen Punktes der Entmischung ( $T_c, \varrho_c$ ) durch die Korrelationslänge der Flüssigkeit zu ersetzen [Hei01].



# Kapitel 2

## Methoden der Röntgenstreuung

### 2.1 Optische Behandlung der Röntgenreflektivität

#### 2.1.1 Dispersion und Brechungsindex

Flüssige Filme einer Dicke von wenigen Nanometern lassen sich optimal untersuchen durch Streuung von Röntgenlicht mit Wellenlängen von etwa 1 Å. Vorteile dieser Methode sind die berührungs- und zerstörungsfreie Messung und der Gewinn von tiefenaufgelöster Information.

Grundlegende Formeln zur Beschreibung der Röntgenreflektivität einer Probe lassen sich aus der Anwendung der Optik gewinnen, wie im Folgenden gezeigt wird.

Für die Messungen wurde harte Röntgenstrahlung verwendet, genauer gesagt: Photonen mit Energien im Bereich von 8 bis 15 keV. Bei der Wechselwirkung mit Materie genügt das elektrische Feld der Helmholtzgleichung der Optik

$$\Delta E(\mathbf{r}) + k^2 n^2 E(\mathbf{r}) = 0, \quad (2.1)$$

mit der Vakuumwellenzahl  $k$  und dem Brechungsindex  $n$ . Die klassische Theorie beschreibt die gebundenen Elektronen als gedämpfte harmonische Oszillatoren, mit denen das Feld der einfallenden Strahlung wechselwirkt. Der Brechungsindex ist dann

$$n = 1 + N \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - 2i\omega\eta_j}, \quad (2.2)$$

wobei  $N$  die Anzahl der Atome pro Einheitsvolumen,  $f_j$  die jeweilige Anregungsstärke,  $\eta_j$  der Dämpfungsfaktor und  $\omega_j$  die Eigenfrequenz sind [Tol99].

Der komplexe Formfaktor  $f_j$  lässt sich mit reellen Zahlen schreiben als

$$f_j = f_j^0 + f_j' + i f_j'', \quad (2.3)$$

wobei  $f_j'$  und  $f_j''$  frequenzabhängig sind.

Die untersuchte Probe besteht aus den leichten Elementen H, C, F, O und Si, deren Resonanzfrequenzen kleiner als die Frequenz der verwendeten Röntgenstrahlen sind. Daher kann man zunächst vereinfacht schreiben

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (2.4)$$

mit positiven  $\delta$  und  $\beta$ . Dabei sind

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \varrho(\mathbf{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j^0 + f_j'}{Z} \quad \text{und} \quad (2.5)$$

$$\beta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \varrho(\mathbf{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j''}{Z} \quad (2.6)$$

mit dem klassischen Elektronenradius  $r_e = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 mc^2}$ , der Elektronendichte  $\varrho(\mathbf{r})$  und der Summe der Elektronen  $Z = \sum_j Z_j$ , wobei  $Z_j$  die Zahl der Elektronen zu dem Atom mit Formfaktor  $f_j$  ist.

Weiterhin kann für  $\omega \gg \omega_j$  auch  $f_j'$  gegen  $f_j^0$  vernachlässigt werden [Jam82], und es ergibt sich

$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \varrho - i \frac{\lambda}{4\pi} \mu. \quad (2.7)$$

Dabei ist  $\mu$  der lineare Absorptionskoeffizient.

Somit sind  $\delta$  und  $\beta$  material- und wellenlängenabhängige Größen. Die Werte von  $\delta$  liegen bei  $10^{-6}$ ,  $\beta$  ist um weitere ein bis zwei Größenordnungen kleiner.

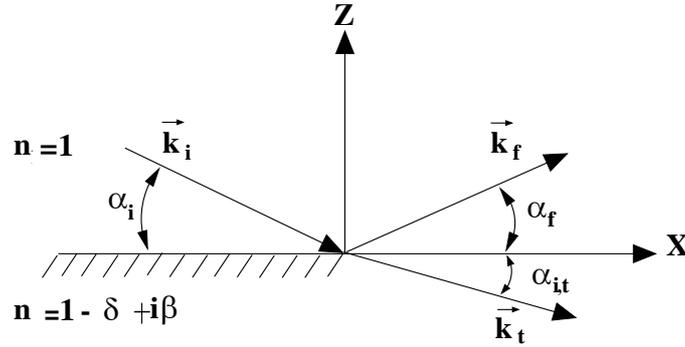
Im Ergebnis ist also der Realteil des Brechungsindex geringfügig kleiner als eins. Daher existiert ein kritischer Winkel  $\alpha_c$ , unterhalb dessen externe Totalreflektion stattfindet: Sieht man von der Absorption ab, ist in diesem Bereich der reflektierte Anteil der Strahlung eins und der durch die Oberfläche transmittierte Anteil null.

Für Winkel oberhalb von  $\alpha_c$  sinkt der Anteil der reflektierten Strahlung stark ab. Existieren neben der Oberfläche innerhalb der Probe weitere Grenzflächen, an denen  $\delta$  variiert, so interferiert die an ihnen gestreute Strahlung mit der an der Oberfläche gestreuten, sofern die Streuzentren innerhalb des Kohärenzvolumens der Strahlung liegen. Dies ist bei den vorgestellten Experimenten mit Filmdicken unterhalb von 500Å immer der Fall.

### 2.1.2 Fresnel-Reflektivität einer ideal glatten Oberfläche

Abbildung 2.1 zeigt eine Skizze der Wellenvektoren bei der Streuung von Röntgenlicht an einer glatten Oberfläche mit einer einfallenden Welle<sup>1</sup>  $\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_0 e^{i\mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r}}$ , wobei  $\mathbf{k}_r$  und  $\mathbf{k}_t$  die

<sup>1</sup>Die explizite Zeitabhängigkeit  $e^{i\omega t}$  wird nicht notiert.



**Abbildung 2.1:** Die Streuvektoren der einfallenden Welle  $\mathbf{k}_i$ , der reflektierten Welle  $\mathbf{k}_f$  und der durch die glatte Oberfläche transmittierten Welle  $\mathbf{k}_t$ . Der Brechungsindex für Röntgenstrahlung im Medium ist  $n = 1 - \delta + i\beta$ .

Wellenvektoren der reflektierten und transmittierten Welle sind. Für die Reflektions- und Transmissionskoeffizienten  $r_{s,p}$  und  $t_{s,p}$  in

$$\mathbf{E}_r = r_{s,p} \mathbf{E}_i e^{i(\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}}, \quad \mathbf{E}_t = t_{s,p} \mathbf{E}_i e^{i(\mathbf{k}_t - \mathbf{k}_i) \cdot \mathbf{r}} \quad (2.8)$$

ergeben sich die aus der Optik bekannten Fresnel-Formeln

$$r_s = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}, \quad r_p = \frac{n^2 k_{i,z} - k_{t,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}}, \quad (2.9)$$

$$t_s = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}, \quad t_p = \frac{2k_{i,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (2.10)$$

für die beiden Fälle einer s- oder p-polarisierten ebenen Welle  $\mathbf{E}_i$ . Wegen  $n \approx 1$  sind für Röntgenstrahlung beide Fälle identisch.

Die Intensität des reflektierten Anteils der Strahlung ist die Fresnel-Reflektivität. Für kleine Einfallswinkel  $\alpha_i$  ist sie

$$R_F = \frac{(\alpha_i - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha_i + p_+)^2 + p_-^2} \quad (2.11)$$

mit

$$p_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} \pm \frac{1}{2} (\alpha_i^2 - \alpha_c^2). \quad (2.12)$$

Dabei ist  $\alpha_c = \sqrt{2\delta}$  der kritische Winkel der Totalreflektion. Für Winkel  $\alpha_i \gtrsim 3\alpha_c$  gilt näherungsweise  $R_F \simeq (\alpha_c/2\alpha_i)^4$ .

### 2.1.3 Berechnung von Reflektivitäten: Der Parratt-Algorithmus

Für die Berechnung der Reflektivität einer Probe, die in lateraler Richtung im Mittel homogen ist, deren Brechungsindex aber in Richtung senkrecht zur Oberfläche variiert, hat sich der

Algorithmus nach Parratt bewährt [Par54]. Er basiert auf den Formeln zur Reflektion und Transmission einer ideal glatten Oberfläche.

Dabei wird der Verlauf des Brechungsindex in der Probe angenähert durch eine Vielzahl dünner Schichten mit jeweils konstantem Brechungsindex, der sich von Schicht zu Schicht nur wenig ändert. In jeder Schicht gibt es eine transmittierte sowie eine reflektierte Welle, und für die Übergänge der Wellen von einer Schicht zur anderen gelten jeweils die Fresnel-Formeln. Mit der Voraussetzung, dass von der Unterseite des Substrats keine Welle zurückgestreut wird, lässt sich so durch Rekursion die insgesamt von der Probe reflektierte Intensität berechnen. Dieser rekursive Algorithmus ist äquivalent zu einer von Abelès eingeführten Methode, bei der für jeden Übergang von einer Schicht zur nächsten eine Transfer-Matrix die elektromagnetischen Felder verknüpft [Abe50],[Lek87].

Auf diese Weise lässt sich mit Vorwissen über das untersuchte System ein Schichtmodell an eine gemessene Reflektivität anpassen. Für eine darüber hinausgehende Analyse ist ein anderer Ansatz nötig; in Abschnitt 2.1.6 wird eine Methode der Invertierung von Reflektivitäten vorgestellt. Sie verwendet die Beschreibung der Röntgenstreuung in Born'scher Näherung, die im Folgenden dargestellt wird.

### 2.1.4 Die Born'sche Reihe

In diesem Abschnitt wird ein Ansatz zur Berechnung der Streuung einer Röntgenwelle an einem Streupotential vorgestellt. Aus der exakten Lösung, der Born'schen Reihe, ergibt sich dann eine einfache Näherung. Diese erste Born'sche Näherung gilt bei geringer Streuintensität und gibt einen direkten Zusammenhang zwischen dem Streupotential und der Reflektivität.

Die Helmholtzgleichung für das skalare Feld  $E$  lässt sich statt mit einem Brechungsindex  $n$  auch mit einem Streupotential  $V$  formulieren: Definiert man

$$V = k^2(1 - n^2), \quad (2.13)$$

dann ergibt sich aus der Helmholtzgleichung die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$(\Delta_r + k^2)E(\mathbf{r}) = VE(\mathbf{r}). \quad (2.14)$$

Mit der Green'schen Funktion  $G(\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  als Lösung der Gleichung

$$(\Delta_r + k^2)G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \quad (2.15)$$

und der Lösung  $E_0(\mathbf{r})$  der homogenen Differentialgleichung

$$(\Delta_r + k^2)E_0(\mathbf{r}) = 0 \quad (2.16)$$

erfüllt die gesuchte Lösung von (2.14) die Integralgleichung

$$E(\mathbf{r}) = E_0(\mathbf{r}) + \int d^3\mathbf{r}' G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') E(\mathbf{r}'). \quad (2.17)$$

Die Lösung von (2.16) ist eine ebene Welle  $e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}$ . Gleichung (2.15) hat als physikalisch sinnvolle Lösung, die sich asymptotisch wie eine auslaufende Kugelwelle verhält [Nol5.2], nur

$$G(\mathbf{r} - \mathbf{r}') = \frac{-e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{4\pi|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}. \quad (2.18)$$

Damit lautet die Integralgleichung jetzt

$$E(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \frac{1}{4\pi} \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} E(\mathbf{r}'). \quad (2.19)$$

Eine formelle Lösung ist nun die rekursiv definierte Born'sche Reihe:

$$E(\mathbf{r}) = \sum_{n=0}^{\infty} E^{(n)}(\mathbf{r}) \quad (2.20)$$

$$\text{mit } E^{(0)}(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}}, \quad (2.21)$$

$$E^{(n)}(\mathbf{r}) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} E^{(n-1)}(\mathbf{r}'). \quad (2.22)$$

Beim Streuprozess ist hier  $E^{(0)}(\mathbf{r})$  die einfallende Welle,  $E^{(1)}(\mathbf{r})$  lässt sich interpretieren als der Beitrag der einmal gestreuten Welle und die höheren Terme als Beiträge durch Mehrfachstreuung.

Die Näherung der Lösung durch Abbruch der Reihe nach dem Term erster Ordnung wird als (erste) Born'sche Näherung bezeichnet.

### 2.1.5 Streuung in Born'scher Näherung

Die erste Born'sche Näherung der Lösung der Wellengleichung lautet

$$E(\mathbf{r}) = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi} \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') \frac{e^{ik|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|}}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}'}}_{\text{gestreute Welle} =: E_s(\mathbf{r})}. \quad (2.23)$$

Dabei ist  $\mathbf{k}$  der Wellenvektor der einlaufenden Welle und  $k$  ihr Betrag.

Die Streuamplitude  $f(\mathbf{e}_r)$  zur Richtung  $\mathbf{e}_r$  von  $\mathbf{r}$  ist definiert durch

$$E_s(\mathbf{r}) \xrightarrow{r \rightarrow \infty} f(\mathbf{e}_r) \frac{e^{ikr}}{r}. \quad (2.24)$$

Mit der Näherung  $|\mathbf{r} - \mathbf{r}'| = r - \mathbf{e}_r \mathbf{r}'$  für einen großen Abstand  $r$  von den Streuzentren  $\mathbf{r}'$ , die sich auf einen den Ursprung enthaltenden Bereich beschränken sollen, erhält man allgemein

$$f(\mathbf{e}_r) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') e^{-ik\mathbf{e}_r \mathbf{r}'} E(\mathbf{r}') \quad (2.25)$$

und in erster Born'scher Näherung

$$f(\mathbf{e}_r) = -\frac{1}{4\pi} \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') e^{-ik \mathbf{e}_r \mathbf{r}'} e^{ik \mathbf{r}'} \quad (2.26)$$

$$= -\frac{1}{4\pi} \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') e^{-ik (\mathbf{e}_r - \mathbf{e}_i) \mathbf{r}'} \quad (2.27)$$

$$= -\frac{1}{4\pi} \int d^3\mathbf{r}' V(\mathbf{r}') e^{-i\mathbf{q} \mathbf{r}'}, \quad (2.28)$$

mit  $\mathbf{e}_i := \frac{\mathbf{k}}{k}$  als Richtung der einlaufenden Welle und  $\mathbf{q} := k(\mathbf{e}_r - \mathbf{e}_i)$  als Streuvektorübertrag. Hier ist also die Streuamplitude die Fouriertransformierte des Streupotentials in Bezug auf den Streuvektorübertrag  $\mathbf{q}$ .

Nun ist aufgrund der für Röntgenstrahlen sehr geringen Abweichung des Brechungsindex von 1 in sehr guter Näherung  $1 - n^2 \approx 2(1 - n) = 2(\delta - i\beta)$ . Da sowohl  $\beta$  als auch  $\delta$  proportional zur Elektronendichte  $\varrho$  sind, kann man das Streupotential  $V = k^2(1 - n^2) \approx k^2 \cdot 2(\delta - i\beta)$  bis auf einen Proportionalitätsfaktor ersetzen durch  $\varrho$ .

Ein grundlegendes Ergebnis ist also: Die Streuamplitude ist in Born'scher Näherung proportional zur Fouriertransformierten der Elektronendichte.

Für die Situation der Streuung an einer Oberfläche lässt sich dieses mit Einführung der oben vorgestellten Fresnel-Reflektivität als eindimensionales Integral über die Koordinate  $z$  senkrecht zur Oberfläche formulieren [Als94], und man erhält die spekuläre Reflektivität aus der allgemeinen Formel

$$R(\mathbf{q}) = \left| \int \varrho(\mathbf{r}) e^{-i\mathbf{q} \mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2, \quad (2.29)$$

wobei  $\varrho(\mathbf{r})$  die Elektronendichte der streuenden Probe ist, als

$$R(q_z) = R_F(q_z) \cdot \left| \frac{1}{\varrho_\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{d\varrho(z)}{dz} e^{-iq_z z} dz \right|^2, \quad (2.30)$$

wobei  $\varrho_\infty$  die mittlere Elektronendichte der Probe ist, und der Streuvektorübertrag  $\mathbf{q} = (0, 0, q_z)$  ist. Die Reflektivität ergibt sich also in Born'scher Näherung direkt aus der Fresnel-Reflektivität und der eindimensionalen Fouriertransformierten des Elektronendichtegradienten. Auf diesem einfachen Zusammenhang beruht die im folgenden Abschnitt dargestellte Auswertungsmethode der Invertierung von Reflektivitäten.

### 2.1.6 Invertierung von Reflektivitäten

Die Invertierung in Born'scher Näherung ist ein Verfahren, ein modellfreies Streupotential, i.e. Elektronendichteprofil, zu einer gegebenen, gemessenen Reflektivität zu bestimmen. Da die gemessene Intensität keine Informationen über die Phase der gestreuten Welle enthält, greift man, um die Phaseninformation zu ersetzen, auf Vorkenntnisse über das System zurück.

Zunächst wird eine Streuphase als aus einem Modellprofil bekannt angenommen; dieses Profil und damit die Streuphase wird dann iterativ variiert. Dies wird im Folgenden näher ausgeführt; für eine darüber hinausgehende Darstellung sei verwiesen auf [Doe99b],[Zim00].

Die gemessene Reflektivität sei geschrieben als

$$R(q_z) = R_F(q_z) |F(q_z)|^2$$

mit der Definition des Strukturfaktors  $F(q_z)$  nach Gleichung (2.30), wobei  $q_z$  der Wellenvektorübertrag vertikal zur Probenoberfläche ist. Von dem komplexen Strukturfaktor  $F(q_z)$  ist also zunächst nur der Betrag  $|F(q_z)|$  bekannt.

Hat  $F$  als Funktion der komplexen Zahl  $q_z$  keine Nullstellen, dann ist die Phase  $\phi$  von  $F$  festgelegt als sogenannte Hilbert-Phase

$$\phi_H(q_z) = -\pi + \frac{2q_z}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\ln(|F(\tilde{q}_z)|) - \ln(|F(q_z)|)}{\tilde{q}_z^2 - q_z^2} d\tilde{q}_z. \quad (2.31)$$

Hat  $F$  Nullstellen  $a_j$ , die zunächst unbekannt sind, so lässt sich die Phase  $\phi(q_z)$  schreiben als Summe

$$\phi(q_z) = \phi_H(q_z) + \sum_{j=1}^n 2 \arccos \left( \frac{2q_z \operatorname{Im}(a_j)}{q_z^2 - |a_j|^2} \right). \quad (2.32)$$

Während das exakte Streupotential  $\varrho(z)$  der gemessenen Reflektivität  $R(q_z)$  und daher auch die Streuphase  $\phi(q_z)$  noch unbekannt sind, sind sowohl der Betrag  $|F_0(q_z)|$  als auch die Phase  $\phi_0(q_z)$  des Strukturfaktors  $F_0(q_z)$  der angenommenen Näherung des Streupotentials  $\varrho_0(z)$  eindeutig bestimmt.

Um eine bessere Näherung zu erhalten, definiert man nun Fourierkomponenten einer auf das Potential  $\varrho_0(z)$  anzuwendenden Modifikation  $\Delta\varrho(z)$  als

$$\begin{aligned} \Delta\tilde{\varrho}(q_z) &= \frac{i\varrho_{\infty}}{q_z} \left( |F_0(q_z)| e^{i\phi_0(q_z)} - |F(q_z)| e^{i\phi(q_z)} \right) \\ &= \frac{i\varrho_{\infty}}{q_z} \left( |F_0(q_z)| - |F(q_z)| e^{i\Delta\phi(q_z)} \right) e^{i\phi_0(q_z)} \end{aligned} \quad (2.33)$$

$$\text{mit } \Delta\phi(q_z) = \phi(q_z) - \phi_0(q_z). \quad (2.34)$$

Da von der Phase  $\phi$  aber nur der Anteil  $\phi_H$  bekannt ist, muss zur Berechnung von (2.34) eine Phase näherungsweise geschätzt werden. Als Näherung bietet sich an, die Gleichheit der Nullstellen von  $F$  und  $F_0$  anzunehmen. In diesem Fall ist die Phasendifferenz gleich der Differenz der Hilbertphasen von gemessener Reflektivität und der Reflektivität des angenommenen Potentials  $\varrho_0(z)$ , die z.B. mit dem Paratt-Algorithmus bestimmt wird:

$$\Delta\phi(q_z) = \Delta\phi_H(q_z) = \phi_H(q_z) - \phi_{0,H}(q_z) \quad (2.35)$$

Nun enthält die Gleichung für die Fourierkomponenten der Phasenmodifikation  $\Delta\tilde{\varrho}$  nur bekannte Größen:

$$\Delta\tilde{\varrho}(k) = iq_z \left( |F_0(q_z)| - |F(q_z)| e^{i\Delta\phi_H(q_z)} \right) e^{i\phi_0(q_z)}. \quad (2.36)$$

Die Fouriertransformierte

$$\Delta\varrho(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta\tilde{\varrho}(q_z) e^{iq_z z} dq_z \quad (2.37)$$

ergibt schließlich als Potentialmodifikation ein neues Streupotential  $\varrho_1 = \varrho_0 + \Delta\varrho$ .

Bei Gleichheit der Nullstellen von  $F$  und  $F_0$  gilt, dass die Reflektivität des neuen Potentials  $\varrho_1$  gleich der gemessenen Reflektivität  $R$  ist und das gesuchte Potential somit gefunden wurde. Aufgrund der gemachten Näherung iteriert man nun aber die obige Rechnung und nimmt  $\varrho_1$  als Basispotential  $\varrho_0$  für den nächsten Iterationsschritt.

Eine Vereinfachung der Rechnung ergibt sich durch die Annahme, dass die Phasendifferenz  $\Delta\phi$  sogar identisch 0 sei. Dies führt nach Doerr lediglich zur Erhöhung der nötigen Iterationszahl, jedoch zum gleichen Ergebnis [Doe99b].

Das Verfahren der Invertierung kann also zum anfangs vorgegebenen Startpotential  $\varrho_0$  solche Potentiale finden, deren komplexer Strukturfaktor die gleichen Nullstellen hat. Mit dieser Einschränkung des Suchraumes ist das Invertierungsverfahren eine gute Ergänzung zur Anpassung der Messung mittels parametrisierter Filmprofile, da die starre Vorgabe der Profilform entfällt und unerwartete Lösungen gefunden werden können, die eine bessere Anpassung an die gemessene Reflektivität ergeben. Während bei der Anpassung von parametrisierten Modellen die prinzipielle Form des Profils (i.e. des Streupotentials) vorgegeben ist, die Nullstellenmenge des Strukturfaktors jedoch nicht, liegt beim Invertierungsverfahren eine komplementäre Situation vor. Es ist jedoch sinnvoll, Vorwissen über das System auch hier zur Einschränkung der Profil-Modifikationen einzusetzen. So wurde bei den Anpassungen in dieser Arbeit der Substrat-Bereich und der äußerste Übergang zum Dampf nicht zur Variation durch die Invertierung freigegeben.

## 2.2 Diffuse Streuung an einer rauen Oberfläche

Zur Behandlung der Streuung an einer Oberfläche eines isotropen homogenen Mediums greift man zurück auf die Gleichung (2.28) für die Streuamplitude in Born'scher Näherung. Da die Streuamplitude proportional zur Fouriertransformierten der Elektronendichte ist, erhält man für die Streuintensität in Abhängigkeit des Streuvektorübertrags  $\mathbf{q}$  mit der Definition der Streufunktion  $S(\mathbf{q})$

$$\begin{aligned} I(\mathbf{q}) \sim S(\mathbf{q}) &= \left| \int \varrho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} d\mathbf{r} \right|^2 \\ &= \iint \varrho(\mathbf{r}) \varrho(\mathbf{r}') e^{i\mathbf{q}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')} d\mathbf{r} d\mathbf{r}' \end{aligned} \quad (2.38)$$

Aus dieser Form der Gleichung lässt sich die diffuse Streuung mit einem lateralen Anteil des Streuvektorübertrags entwickeln, wie im Folgenden dargestellt wird.

Man definiert  $z(x, y)$  als Höhenfunktion der Oberfläche, die parallel zur  $(x, y)$ -Fläche liegt, sodass für die Dichte gilt

$$\varrho(\mathbf{r}) = \begin{cases} \Delta\rho & \text{für } z < z(x, y) \\ 0 & \text{für } z \geq z(x, y) \end{cases} \quad (2.39)$$

Nimmt man an, dass die Höhen zufällig verteilt sind in der Weise, dass man eine Funktion  $g(X, Y)$  definieren kann durch

$$g(X, Y) = \langle (z(x', y') - z(x, y))^2 \rangle, \quad (2.40)$$

wobei die Mittelung über alle Koordinatenpaare  $(x, y), (x', y')$  mit dem Abstand  $(X, Y)$  ausgeführt wird, so lässt sich nach Umformen obiger Gleichung in ein Oberflächenintegral dieses nach Auflösung des einen Integrals schreiben [Sin88] als

$$S(\mathbf{q}) = \frac{(\Delta\rho)^2}{q_z^2} \iint e^{q_z^2 g(X, Y)/2} e^{-i(q_x X + q_y Y)} dX dY. \quad (2.41)$$

Man definiert nun wie vorher eine Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion  $C(X, Y)$  durch

$$C(X, Y) = \langle z(\mathbf{r}_{\parallel}) z(\mathbf{r}_{\parallel} + (X, Y)) \rangle_{\mathbf{r}_{\parallel}}, \quad (2.42)$$

wobei die Mittelung über die x-y-Ebene erfolgt. Nach Definition (Gleichung 2.40) lässt sich dann  $g(X, Y)$  schreiben als

$$g(X, Y) = 2 \langle z^2 \rangle - 2 \langle h(x', y') h(x, y) \rangle, \quad (2.43)$$

und mit der Definition einer Rauigkeit  $\sigma^2 = \langle z^2 \rangle$  gilt

$$C(X, Y) = \sigma^2 - \frac{1}{2} g(X, Y). \quad (2.44)$$

Damit lässt sich Gleichung (2.41) schreiben als

$$S(\mathbf{q}) = \frac{(\Delta\rho)^2}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \iint e^{q_z^2 C(X, Y)} e^{-i(q_x X + q_y Y)} dX dY. \quad (2.45)$$

Bezieht man nun die Auflösung des Experiments, gegeben durch  $\delta_{q_x}$  und  $\delta_{q_y}$ , ein, so erhält man für die experimentell relevante Situation in  $y$ -Richtung weit geöffneter Spalte mittels Integration über  $q_y$  und mit der Einführung der Abschneidefunktion  $e^{-4\pi^2 X^2/L^2}$  mit  $L = 2\pi/\delta_{q_x}$  folgendes Resultat [Tol99]:

$$S(q_x, q_z) = \frac{(\Delta\rho)^2}{q_z^2} e^{-q_z^2 \sigma^2} \int_0^\infty e^{q_z^2 C(X)} e^{-4\pi^2 X^2/L^2} \cos(q_x X) dX, \quad (2.46)$$

wobei  $C(X) = C(X, 0)$  und  $L$  die Kohärenzlänge der Strahlung in Richtung  $x$  ist. Somit lässt sich die diffuse Streuung an einer Oberfläche mit dem Dichtesprung  $\Delta\rho$  für den Streuvektorübertrag  $\mathbf{q} = (q_x, 0, q_z)$  aus der Korrelationsfunktion  $C(X)$  und der Rauigkeit  $\sigma^2$  berechnen.

### 2.2.1 Diffuse Streuung eines dünnen flüssigen Films

In die Berechnung der diffusen Streuung eines dünnen Filmes geht die Einschränkung der Kapillarwellenbewegung durch die endliche Filmdicke ein. Außerdem ist nicht mehr die Gravitation, sondern die Wechselwirkung mit dem Substrat die entscheidende Kraft auf die Flüssigkeitsoberfläche.

Aus der Beschreibung von Kapillarwellen auf der Oberfläche einer Flüssigkeit erhält man für die spektrale Leistungsdichte, d.h. die Fouriertransformierte der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion [Tol99],

$$\tilde{C}(\mathbf{q}_{\parallel}) = \frac{B}{4\pi} \frac{1}{q_{\parallel}^2 + q_{1,c}^2}. \quad (2.47)$$

Dabei ist  $B = k_B T / (\pi\gamma)$  eine Konstante,  $\gamma$  die Oberflächenspannung und  $q_{1,c}$  der untere Abschneide-Wellenvektor des Kapillarwellenspektrums. Wenn nur die Gravitation auf die Flüssigkeit wirkt, z.B. bei der Oberfläche einer halbumendlichen Flüssigkeit, ist  $q_{1,c} = \sqrt{\rho g / \gamma}$ .  $\rho$  ist hier der Dichteunterschied zwischen Flüssigkeit und Dampf,  $g$  die Erdbeschleunigung.

Die Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion erhält man [San91] als Fouriertransformierte von  $\tilde{C}$ . Es ergibt sich eine modifizierte Bessel-Funktion zweiter Art nullter Ordnung  $K_0$ :

$$C(R) = \frac{B}{2} K_0(q_{1,c} R). \quad (2.48)$$

Ist  $q_{1,c}$ , wie oben beschrieben, durch die Gravitation bestimmt, dann ist das Produkt  $q_{1,c} R$  für alle bei der Messung auflösbaren  $R$  klein genug<sup>2</sup>, um  $K_0$  zu entwickeln als

$$C(R) \simeq -\frac{B}{2} (\ln(q_{1,c} R / 2) + \gamma_E), \quad (2.49)$$

wobei  $\gamma_E$  die Euler'sche Konstante ist.

Bezieht man nun die Transmissionsfunktionen für die ein- und ausfallende Strahlung ein und legt die obige Entwicklung von  $K_0$  zu Grunde, so erhält man einen allgemeinen Ausdruck für die detektierte Intensität  $I(q_x, q_z)$  [Sin88, Tol99]. Für festes  $q_z$  und  $q_x \gg \delta_{q_x}$  lässt sich daraus die folgende Proportionalität des diffusen Anteils der Streuintensität gewinnen:

$$I_{\text{diff.}}(q_x, q_z) \sim q_x^{\eta(q_z)-1} \quad (2.50)$$

mit

$$\eta(q_z) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} q_z^2 = \frac{1}{2} B q_z^2. \quad (2.51)$$

<sup>2</sup>Wegen  $q_g = \sqrt{g\rho/\gamma} \approx 10^{-7}-10^{-8} \text{Å}^{-1}$  ist  $q_g \ll \delta_{q_x}$  erfüllt, also  $q_g \ll 2\pi/L$ , somit  $q_g L \ll 1$ .

Bei dünnen flüssigen Filmen ist der untere Abschneide-Wellenvektor  $q_{l,c}$  der Kapillarwellen nicht mehr durch die Gravitation bestimmt, sondern durch die Van-der-Waals-Wechselwirkung der Flüssigkeit mit dem Substrat. Mit der Filmdicke  $d$  und einer Länge  $a = \sqrt{A_{\text{eff}}/(2\pi\gamma)} \approx 5\text{--}10\text{\AA}$ , die sich aus der die Wechselwirkung beschreibenden effektiven Hamaker-Konstante  $A_{\text{eff}}$  ergibt, ist  $q_{l,c} = q_{\text{vdW}}(d) = a/d^2$ . Die oben verwendete Entwicklung von  $K_0$  und die Gleichung (2.50) für die diffuse Streuung sind dann nur noch gültig unter der Voraussetzung, dass  $q_x \gg q_{\text{vdW}}$ , denn

$$q_{l,c}R \ll 1 \iff q_{\text{vdW}}2\pi/q_x \ll 1 \iff q_{\text{vdW}} \ll q_x. \quad (2.52)$$

Für den Bereich der Wellenvektoren  $q_x$  zwischen  $\delta_{q_x}$  und  $q_{l,c} = q_{\text{vdW}}$  sind Terme höherer Ordnung bei der Entwicklung von  $K_0$  zu berücksichtigen, was hier nicht näher ausgeführt werden soll.

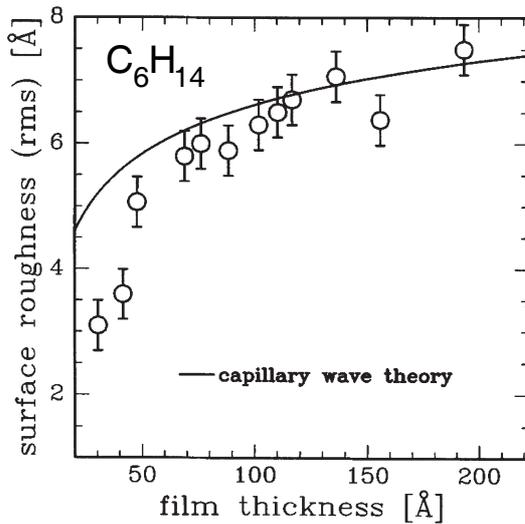
Die Streuung von der unteren Grenzfläche des Filmes (zum Substrat hin) ist bei glatten Materialien wie den in dieser Arbeit verwendeten Silizium-Wafern gering und kann gegenüber der Streuung an der Oberfläche vernachlässigt werden. Zu einem möglichen Einfluss der Substratrauigkeit auf die Oberflächenrauigkeit durch vertikale Korrelation der Rauigkeiten sei verwiesen auf [Tol99, Abschnitt 5.4].

Eine wichtige Einschränkung der Gültigkeit der Herleitung von Gleichung (2.50) ergibt sich für einen Film mit zwei Komponenten unterschiedlicher Elektronendichte: Hat der flüssige Film eine innere Struktur, insbesondere eine weitere, interne Grenzfläche nahe der Oberfläche, so wird die detektierte diffuse Streuung modifiziert. Neben den Höhen-Höhen-Korrelationsfunktionen der beiden Grenzflächen können auch Kreuzkorrelationen zwischen den Grenzflächen vorhanden sein, die bei der Berechnung der Streuung berücksichtigt werden müssen.

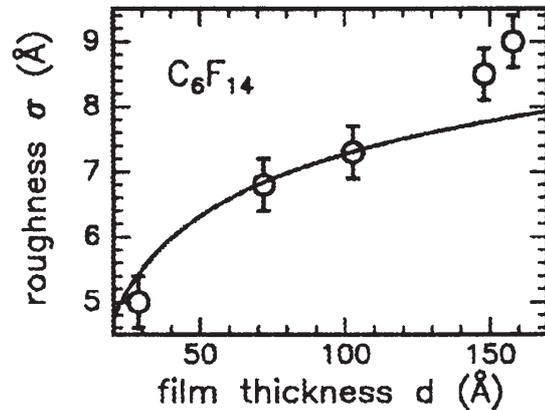
## 2.3 Röntgenmessungen an einkomponentigen Filmen

A. Doerr et al. haben Benetzungsfilme einkomponentiger Flüssigkeiten untersucht [Doe98], [Doe99], [Doe99b], [Doe00]. Einige Aspekte dieser Untersuchungen werden in diesem Abschnitt kurz vorgestellt: In den Arbeiten von Doerr wurde die Beschreibung der Oberfläche dünner flüssiger Filme mit dem Kapillarwellenmodell experimentell bestätigt, und die Grenzfläche zum Substrat wurde untersucht. Die Ergebnisse liefern wertvolle Vorkenntnisse für die Erweiterung der Messungen auf binäre Benetzungsfilme.

Die untersuchten Benetzungsfilme von Hexan, Perfluorhexan, Cyclohexan, Dekan und Ethanol weisen eine Oberflächenrauigkeit auf, die sich mit dem Kapillarwellenmodell beschreiben lässt. Abbildung 2.2 zeigt für Hexan (a) und Perfluorhexan (b) die aus Messungen der spekulären Röntgenreflektivität gewonnene Oberflächenrauigkeit  $\sigma$ . Die Linien entsprechen Berechnungen der Kapillarwellen-Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit der Filmdicke



(a)



(b)

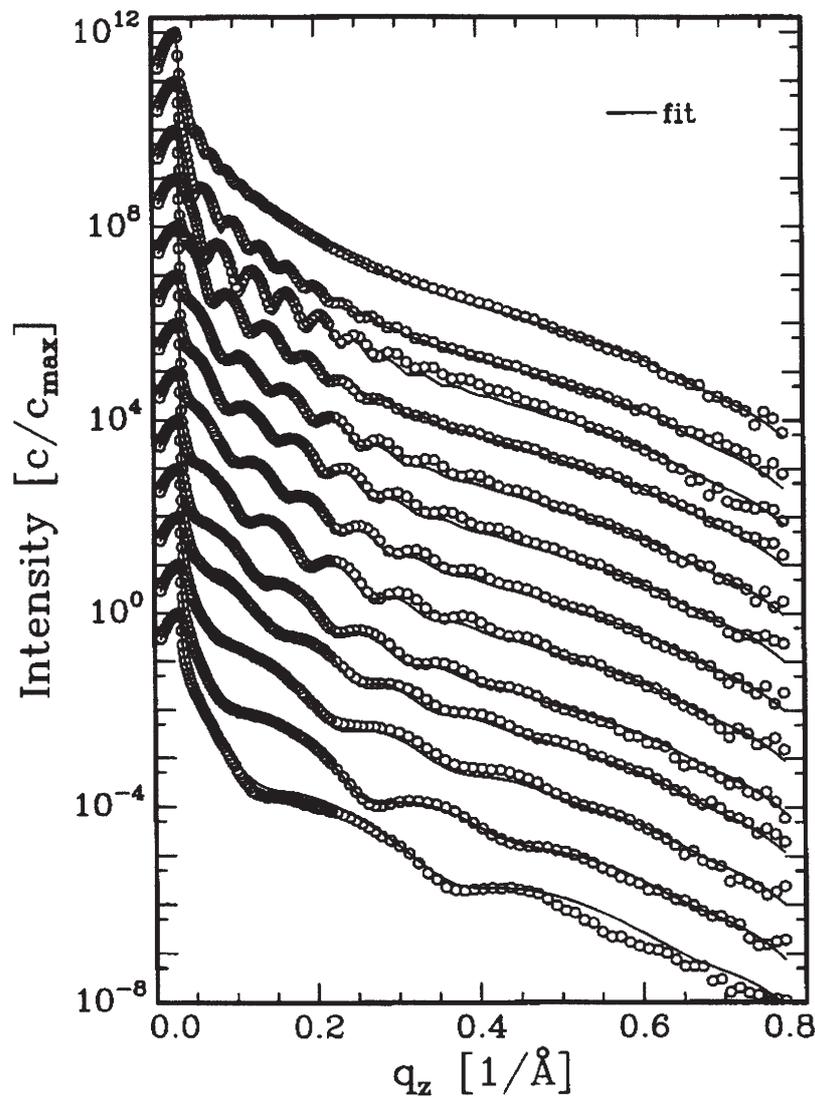
**Abbildung 2.2:** Oberflächenrauigkeit von Benetzungsfilmen von Hexan (a) und Perfluorhexan (b). Die als Symbole dargestellten Werte wurden aus Messungen der spekulären Röntgenreflektivität gewonnen. Die Linien stammen aus Berechnungen des Kapillarwellenspektrums [Doe98],[Doe99].

[Doe98],[Doe99]. Die gemessenen Rauigkeiten liegen im Rahmen der aus den theoretischen Berechnungen erwarteten Werte und bestätigen somit das verwendete Kapillarwellenmodell.

Die untere Grenzfläche des Filmes zum Substrat wurde wie folgt untersucht: Da man hier einen Einfluss der Substratoberfläche auf die Struktur des Filmes erwartet, wurde bei der Invertierung der angepassten Filmprofile nur der entsprechende Bereich zur Variation freigegeben und dort ein Dichteverlauf gesucht, der für alle untersuchten Filme einer Messreihe gültig ist [Doe98], [Doe99].

Abbildung 2.4 zeigt die aus der gemeinsamen Invertierung der Reflektivitäten gewonnenen Dichteprofile von Hexan-Benetzungsfilmen, Abbildung 2.3 die dazugehörigen Reflektivitäten; diese sind nicht auf die Fresnel-Reflektivität normiert, sodass die große Variation der Intensität über einen Bereich von acht Größenordnungen sichtbar wird. Dennoch ist zu erkennen, dass die berechneten Reflektivitäten teilweise deutliche Abweichungen von den gemessenen Werten zeigen. Dies ist ein Hinweis dafür, dass die für die Anpassung gemachte Annahme eines für alle Messungen identischen Übergangs vom Substrat zur Flüssigkeit zu weitgehend ist.

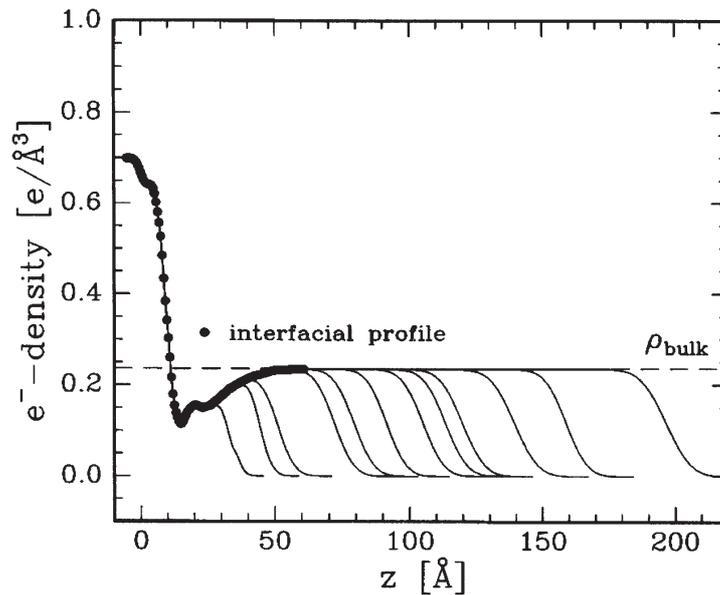
Abbildung 2.5 stellt exemplarisch Dichteprofile eines Hexan- und eines Perfluorhexanfilms ähnlicher Dicke gegenüber, die jeweils mit der beschriebenen Methode bestimmt wurden. Beide Flüssigkeiten zeigen eine leichte Dichteoszillation am Substrat, die im Falle von Hexan



**Abbildung 2.3:** Reflektivitäten von Benetzungsfilmen von Hexan. Die Kreise stellen die Messungen dar, die Linien sind Anpassungen von Dichteprofilen, die in Abbildung 2.4 dargestellt sind [Doe98].

von einer starken Dichteabsenkung überlagert ist.

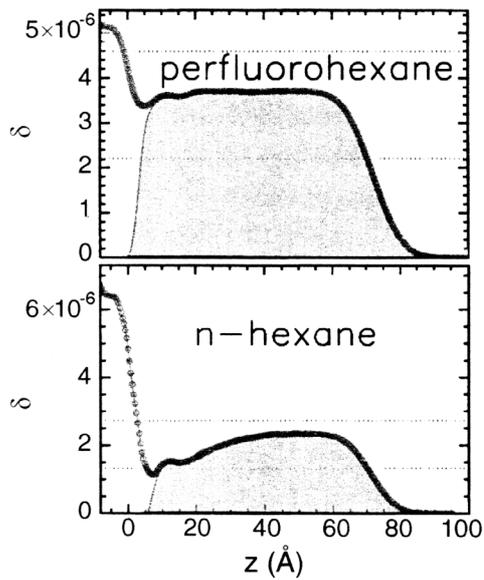
Die Dichtereduktion der Flüssigkeit am Substrat, die insbesondere bei den Messungen von Hexan sehr deutlich ist, entspricht qualitativ Berechnungen von Plischke et al. für Teilchen, die über ein Lennard-Jones-Potential wechselwirken [Pli86]. Die Autoren finden eine Dichteoszillation senkrecht zur Wand mit einer Periode, die dem Durchmesser der Teilchen



**Abbildung 2.4:** Elektronendichteprofile zu den Reflektivitäten aus Abbildung 2.3 von Hexanfilmen auf einem Si/SiO<sub>2</sub>-Substrat. Auf der linken Seite ist die Oberfläche des Substrates zu sehen. Die Dichte der Flüssigkeit im Volumen  $\rho_{\text{bulk}}$  ist als gestrichelte Linie eingezeichnet; sie gibt die Dichte des Filmes fern vom Substrat vor. Das Dichteprofil des Substrates und des Übergangs zur Flüssigkeit wurde für sämtliche Filme gemeinsam durch Invertierung angepasst [Doe98].

entspricht. Es wird diskutiert, ob diese Oszillation bei niedriger Packungsdichte mit einer Reduktion der Dichte in einer Gas-ähnlichen Schicht an der Wand verbunden sein kann [Pli86], [Doe00].

Zusammenfassend lässt sich festhalten: a) Die Rauigkeit der Oberfläche von flüssigen Benetzungsfilmen von Hexan und von Perfluorhexan wird durch das Kapillarwellenmodell quantitativ wiedergegeben. Damit verbunden ist, dass die Form des Dichteprofiles an der Oberfläche des Benetzungsfilmes durch eine Error-Funktion beschrieben wird. b) Während der Benetzungsfilm überwiegend die Dichte des Volumensystems hat, kann es an der Grenzfläche zum Substrat einen Bereich geben, in dem die Dichte des Filmes reduziert ist.



**Abbildung 2.5:** Dichteprofile eines Hexan- und eines Perfluorhexanfilmes ähnlicher Dicke. Dargestellt ist die Dispersion  $\delta$  über dem Abstand  $z$  von der Substratoberfläche; da die Filme aus Messreihen mit verschiedener Wellenlänge der Röntgenstrahlung stammen, sind die absoluten Werte von  $\delta$  nicht vergleichbar. Beide Filme zeigen eine Dichteoszillation am Substrat; insbesondere bei Hexan ist die Dichte in einem Bereich nahe des Substrates darüber hinaus stark reduziert [Doe00].

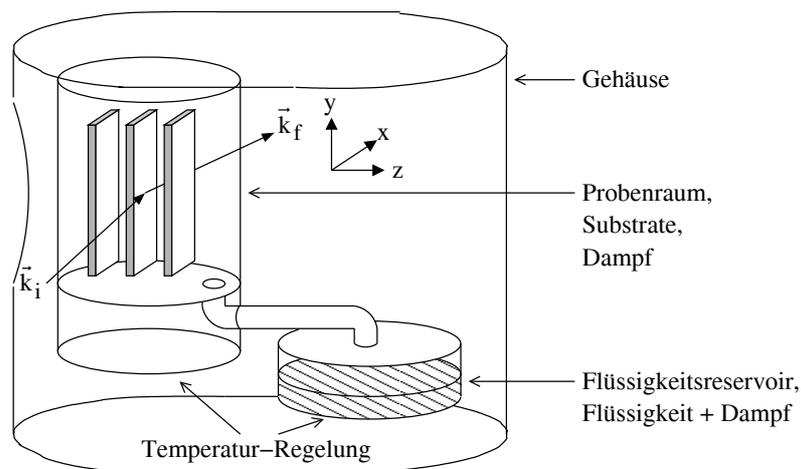


# Kapitel 3

## Zum Experiment

### 3.1 Einführung in den Aufbau des Experiments

Zu Beginn dieses Kapitels soll Abbildung 3.1 eine Vorstellung vom Aufbau des Experiments vermitteln.



**Abbildung 3.1:** Skizze des Experiments zur Benetzung einer binären Flüssigkeit.

Die Probenzelle zur Präparation und in-situ-Messung der binären Benetzungsfilme enthält zwei durch eine Rohrleitung verbundene Kammern: Das Flüssigkeitsreservoir und den oberhalb gelegenen Probenraum, der die Substrate beherbergt. Die Temperaturen beider Kammern werden getrennt geregelt. Zum einen gibt die Temperatur des Probenraumes die Temperatur der Substrate ("Wafer")  $T_{\text{waf}}$  und des umgebenden Dampfes vor, zum anderen kann über die Temperatur der Flüssigkeit im Reservoir  $T_{\text{res}}$  Einfluss auf den Druck und die Zusammensetzung des Dampfes genommen werden.

Ein für die verwendete Röntgenstrahlung transparentes Fenster der Messkammer ermöglicht die Messungen an den flüssigkeitsbenetzten Substraten. Am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor Hasylab wurde bei Messzeiten an den Instrumenten D4.1 und W1.1 monochromatisierte Röntgenstrahlung mit einer Wellenlänge im Bereich von  $0.8\text{\AA}$  bis  $1.4\text{\AA}$  verwendet; für Vormessungen kam eine Laborröntgenanlage zum Einsatz.

Die folgenden Abschnitte beschreiben das Experiment im Detail.

## 3.2 Das binäre System $\text{C}_6\text{H}_{14}/\text{C}_6\text{F}_{14}$ auf $\text{Si}/\text{SiO}_2$

### 3.2.1 Einige Stoffdaten der Moleküle $\text{C}_6\text{H}_{14}$ und $\text{C}_6\text{F}_{14}$

Als Material des Films wurden die beiden Substanzen (n-)Hexan (Strukturformel  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ , Summenformel  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) und Perfluor(n-)hexan ( $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_4\text{CF}_3$ ,  $\text{C}_6\text{F}_{14}$ ) ausgewählt.

Diese bei Raumtemperatur in der flüssigen Phase vorliegenden Kettenmoleküle haben einen hohen Dampfdruck und erlauben daher die Präparation eines dünnen Filmes durch Benetzung. Des Weiteren zeigt diese binäre Flüssigkeit eine Mischungslücke und ist somit ein typischer Vertreter von Paaren chemisch ähnlicher Moleküle. Wichtig für die Untersuchung der flüssigen Filme war der gute Streukontrast für Röntgenlicht — die Brechzahlen im Röntgenbereich von Hexan, Perfluorhexan und dem Substrat Silizium stehen zueinander etwa im Verhältnis 1:2:3. Dies ermöglichte die tiefenaufgelöste Bestimmung der Zusammensetzung der Benetzungsfilme unterschiedlicher Dicke.

Vorteilhaft für die Untersuchungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit war auch, dass das Volumenmischverhalten schon früher Gegenstand von Untersuchungen war, was im Folgenden noch dargestellt wird, und dass Benetzungsfilme der reinen (nicht gemischten) Substanzen von A. Doerr untersucht wurden, wie in Abschnitt 2.3 referiert.

Hexan und Perfluorhexan sind farblose Flüssigkeiten. Während die Hexan-Moleküle flexibel sind und in verschiedenen Konfigurationen vorliegen, sind Perfluorhexan-Moleküle relativ starr. Dies hat unter anderem Einfluss auf ihre Anordnung an einer Wand [Doe00]. Außerdem unterscheidet sich Perfluorhexan von Hexan durch den höheren Dampfdruck und durch die größere Dichte.

Einige Eigenschaften der beiden Substanzen sind in Tabelle 3.1 zusammengestellt.

### Bezugsquellen

Hexan (Gehalt mind. 99.5%) wurde bezogen von Fluka Chemika, Perfluorhexan (Gehalt mind. 99%) von Sigma-Aldrich Chemie. Beide Chemikalien wurden aufgrund der vorliegenden Reinheit ohne weitere Behandlung verwendet. Für eine Befüllung der Probenzelle wurden 1.2 bis 2.0 ml Flüssigkeit verwendet.

**Tabelle 3.1:** Einige Stoffdaten von *n*-Hexan und Perfluorhexan nach [CRC96] bzw. <sup>(1)</sup> [Mou72].

Name	n-Hexan	Perfluorhexan
Summenformel	$C_6H_{14}$	$C_6F_{14}$
CAS RN	110-54-3	355-42-0
Schmelzpunkt	-95.3°C	-87.1°C
Siedepunkt	68.7°C	56.6°C
	(341.85 K)	(329.75 K)
Molgewicht	86.18 g/mol	338.04 g/mol
Dichte	0.6548 g/cm <sup>3</sup>	1.6995 g/cm <sup>3</sup>
Dampfdruck bei 25°C	20.2 kPa	29.5 kPa
Oberflächenspannung	17.9 mN/m <sup>2</sup>	12.0 mN/m <sup>2</sup>
kritische Temperatur <sup>1</sup>	507.68 K	448.77 K
kritischer Druck <sup>1</sup>	3.0348 MPa	1.8681 MPa
kritische Dichte <sup>1</sup>	—	0.558 g/cm <sup>3</sup>

### 3.2.2 Daten zur Mischung von $C_6H_{14}$ und $C_6F_{14}$

#### Das Volumen-Mischungsphasendiagramm

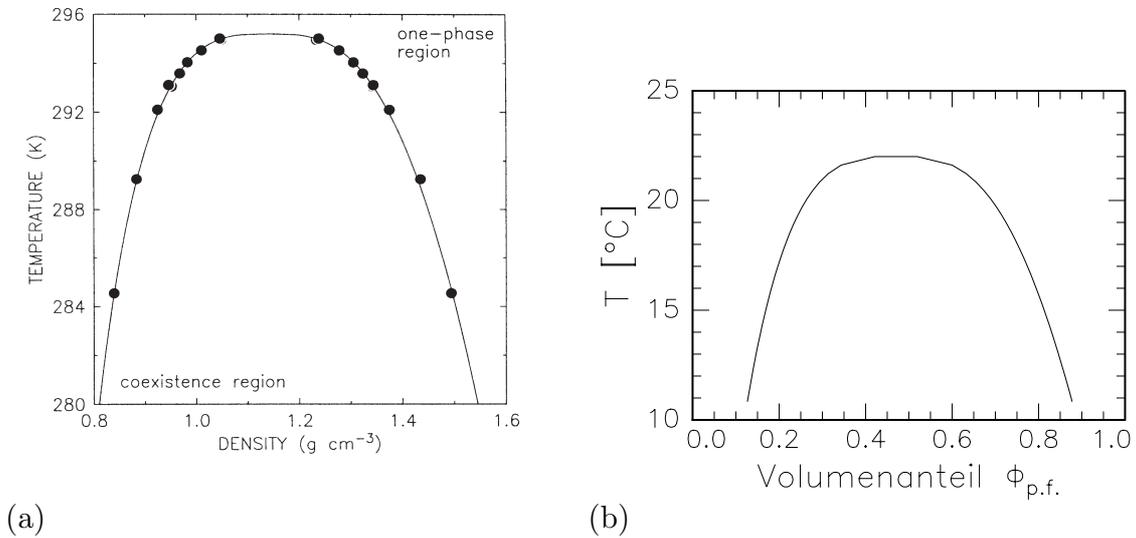
Abbildung 3.2 zeigt das Mischungsdiagramm im Volumen nach McClain et al. [McC99]: Für verschiedene Temperaturen in der Nähe der kritischen Temperatur der Entmischung  $T_c$  wurde aus der Röntgentransmission der beiden koexistierenden Phasen der jeweilige Volumenanteil von Perfluorhexan  $\phi_{p.f.}$  bestimmt. Der Volumenanteil ist umgerechnet in die Massendichte  $\varrho$  nach

$$\varrho = \phi_{p.f.} \varrho_{p.f.} + (1 - \phi_{p.f.}) \varrho_{hex.} \quad (3.1)$$

Die Linie ist eine Anpassung der Funktion

$$\varrho_{\pm} = \varrho_c (1 \pm 0.5At^{\beta} + Ct^{1-\alpha}), \quad (3.2)$$

die sich aus einem Ising-Modell ergibt. Dabei steht + für die Perfluorhexan-reiche Phase mit höherer Dichte und – für die Hexan-reiche Phase;  $t = (T_c - T)/T_c$  ist die reduzierte Temperatur. McClain et al. verwenden die Literaturwerte  $\alpha = 0.11$  und  $\beta = 0.32$  für die universellen Exponenten des 3D-Ising-Modells und bestimmen folgende Parameterwerte:  $T_c = (295.17 \pm 0.04)K$ ,  $\varrho_c = (1.141 \pm 0.001)gcm^{-3}$ ,  $A = 1.899 \pm 0.004$  und  $C = 0.51 \pm 0.05$ . Die kritische Dichte  $\varrho_c$  entspricht einem Volumenanteil des Perfluorhexans von  $\phi_{p.f.} \approx 0.5$ .



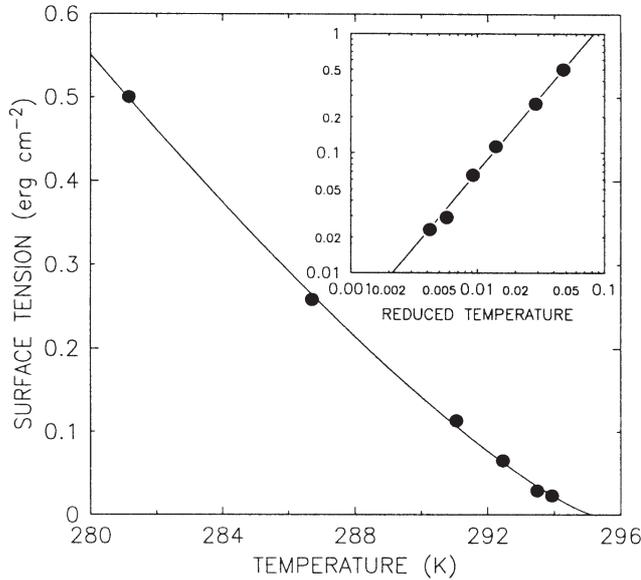
**Abbildung 3.2:** Das Volumen-Phasendiagramm von Hexan und Perfluorhexan in der Nähe des kritischen Punktes der Mischung bei  $T_c \approx 295.17\text{K} \approx 22.0^\circ\text{C}$ . Dargestellt ist die Koexistenzkurve der Massendichten der zwei flüssigen Mischphasen in Abhängigkeit der Temperatur (a). Die Kurve in (a) wird durch Gleichung (3.2) beschrieben. (b) zeigt die gleiche Koexistenzkurve, umgerechnet auf die Perfluorhexan-Volumenanteile der zwei Phasen. Die Punkte in (a) markieren die Dichten der koexistierenden Phasen bei der jeweiligen Temperatur, die aus dem mittels Röntgentransmission gemessenen Volumenanteil von Perfluorhexan berechnet wurden [McC99].

### Die Grenzflächenspannung bei kritischer Zusammensetzung

Für eine Mischung kritischer Zusammensetzung wurde von McClain et al. die Grenzflächenspannung der Phasengrenzfläche im Volumensystem bestimmt [McC99]. Abbildung 3.3 zeigt die Abhängigkeit der Grenzflächenspannung  $\gamma$  von der Temperatur des Systems. Hier ist  $\gamma$  angegeben in  $\text{erg/cm}^2 = \text{mJ/m}^2$ . Die Linie stellt eine Anpassung der Gleichung  $\gamma = (0.1k_B T_c / \xi_0^2) t^{2\nu}$  dar. Dabei ist  $\nu = 0.63$  der Exponent der Volumen-Korrelationslänge  $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$  und  $t = (T_c - T)/T_c$  die reduzierte Temperatur. Der Wert  $\xi_0$  wurde bestimmt zu  $\xi_0 = 1.32\text{\AA}$  [McC99].

### Wechselwirkungsparameter der Moleküle

Von Mousa et al. [Mou72] wurden neben den schon in Tabelle 3.1 aufgeführten kritischen Konstanten  $T^0$ ,  $p^0$  und  $\rho^0$  für Perfluorhexan und  $T^0$  und  $p^0$  für Hexan auch Parameter von Mischungen gemessen. Dies sind a) die kritische Temperatur und der kritische Druck der Mischung für fünf verschiedene molare Mischungsverhältnisse — hier nicht aufgeführt — und



**Abbildung 3.3:** Grenzflächenspannung der Grenzfläche zwischen den zwei flüssigen Mischphasen im Volumensystem mit kritischer Zusammensetzung. Die Grenzflächenspannung ist angegeben in  $\text{erg}/\text{cm}^2 = \text{mJ}/\text{m}^2$  [McC99].

b) der Wert  $\gamma = 0.92$  in der empirischen Mittelungsregel

$$\epsilon_{12} = 2\gamma((1/\epsilon_{11}) + (1/\epsilon_{22}))^{-1} \quad (3.3)$$

der Mean-Field-Wechselwirkungspotentiale [Mou72].

Aus den Daten des kritischen Punktes der reinen Komponenten und der oberen kritischen Lösungstemperatur ( $T_{UCS}$ ) wurden von Clements et al. [Cle97c] die Mean-Field-Wechselwirkungsparameter  $\epsilon_{ij}$  und die Hartkugel-Durchmesser  $\sigma$  der  $CH_n$ - und  $CF_n$ -Molekülsegmente bestimmt. Sie finden für Hexan  $\epsilon_{11}/k_B = 3019$  K,  $\sigma_1 = 3.810$  Å, für Perfluorhexan  $\epsilon_{22}/k_B = 2581$  K,  $\sigma_1 = 4.173$  Å und für die Mittelung  $\epsilon_{12}/k_B = 2511$  K.

### 3.2.3 Das Silizium-Substrat

Als Substrat wurden Silizium-Einkristall-Wafer aus der Halbleiterproduktion eingesetzt. Die Wafer wurden zur Verfügung gestellt von der Firma Wacker Siltronic AG. Es wurden zurechtgeschnittene Stücke der Größe  $20 \times 20$  mm<sup>2</sup> und  $20 \times 25$  mm<sup>2</sup> ausgesucht, die eine für die Röntgenmessungen nötige außerordentlich plane Oberfläche mit einer Rauigkeit von  $\sigma_{\text{rms}} < 3$  Å aufwiesen. Die weiteren Kenndaten waren: Orientierung  $\langle 100 \rangle$ , poliert, Ziehverfahren: CZ, p-Dotierung (Bor), spezifischer Widerstand  $2\text{--}4$  Ωcm, Scheibendicke  $625 \pm 15$  μm.

Die Wafer wurden gereinigt mit einer verkürzten RCA-Standardprozedur [Ker70], um herstellungsbedingte organische Verunreinigungen von der polierten Oberfläche zu entfernen. Dazu wurden die Wafer in eine 5:1:1 Mischung aus entionisiertem Wasser, 30%  $NH_4OH$  (Ammoniaklösung) und 30%  $H_2O_2$  (Wasserstoffperoxid, unstabilisiert) gegeben. Diese wurde

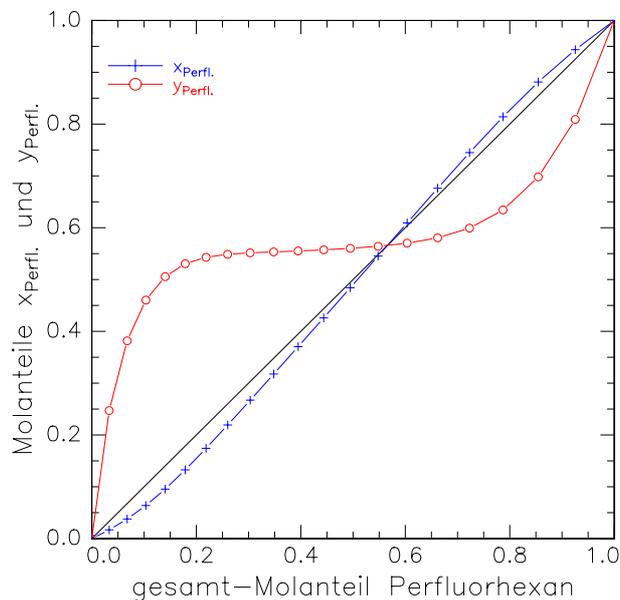
erwärmt und 10 Minuten bei 75–85°C gehalten. Nach Spülen mit entionisiertem Wasser wurden die Wafer an Luft getrocknet. Die Oxidschicht wird bei dieser Prozedur nicht angegriffen.

Auf diese Weise erhält man eine saubere, sehr glatte Oberfläche mit einer natürlich gewachsenen amorphen Oxidschicht einer Dicke von 10–15 Å und einer typischen Oberflächenrauigkeit von  $\sigma_{\text{rms}} \sim 2\text{--}3\text{Å}$ . Die so gereinigte Oberfläche ist hydrophil und wird gut von Hexan und Perfluorhexan benetzt.

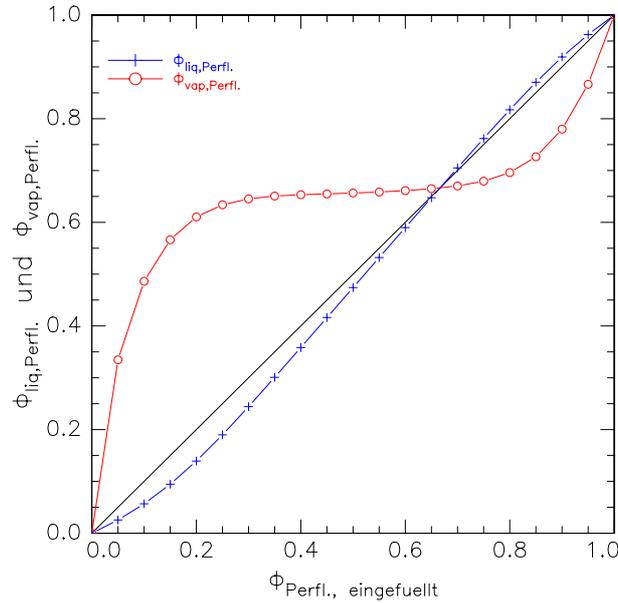
Die Wafer wurden sofort nach der Trocknung in die Probenzelle eingebracht, welche daraufhin auf weniger als 1 mbar Druck evakuiert wurde. Dies diente neben der Vorbereitung auf das Einfüllen der Flüssigkeiten auch dazu, eine erneute Verunreinigung der Oberflächen zu vermeiden.

### 3.2.4 Die Dampfzusammensetzung

Nach dem Einfüllen der Mischung in die evakuierte Probenkammer stellt sich ein Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit ein. Abbildung 3.4 zeigt die sich ergebenden Molanteile von Perfluorhexan in der Flüssigkeit  $x_{\text{Perfl.}}$  und im Dampf  $y_{\text{Perfl.}}$  bei  $T=298.15\text{ K}$  für eine Befüllung mit einer Flüssigkeitsmenge, deren Volumen 2% des Gesamtvolumens beträgt. Abbildung 3.5 zeigt den gleichen Zusammenhang ausgedrückt im Volumenanteil  $\phi_{\text{Perfl.}}$ .



**Abbildung 3.4:** Molanteile von Perfluorhexan in der Flüssigkeit  $x_{\text{Perfl.}}$  und im Dampf  $y_{\text{Perfl.}}$  im Gleichgewicht in Abhängigkeit des gesamten Molanteils von Flüssigkeit und Dampf, berechnet für eine Befüllung von 2% des Volumens. Die Dampfzusammensetzung ist über einen weiten Bereich nahe der azeotropen Zusammensetzung  $x_{\text{AZ}} = y_{\text{AZ}} \approx 0.56$ .



**Abbildung 3.5:** Volumenanteile von Perfluorhexan in der Flüssigkeit  $\phi_{\text{liq,Perfl.}}$  und im Dampf  $\phi_{\text{vap,Perfl.}}$  im Gleichgewicht in Abhängigkeit des gesamten Volumenanteils  $\phi_{\text{Perfl.,eingefuehrt}}$  von Flüssigkeit und Dampf, berechnet für eine Befüllung von 2% des Volumens.

Die Berechnung erfolgte durch iteratives Lösen der Gleichungen

$$n_{j,v} = \frac{\gamma_j x_j p_j^* V}{RT}. \quad (3.4)$$

Dabei ist  $n_{j,v}$  die Molzahl von Komponente  $j$  (1 = Perfluorhexan, 2 = Hexan) im Dampf,  $x_j$  der Molanteil von Komponente  $j$  in der Flüssigkeit,  $p_j^*$  der Dampfdruck des Reinstoffs  $j$  bei 298.15 K.  $V$  ist das Volumen der Dampfphase, berechnet nach

$$V = V_{\text{Kammer}} - n_1 V_1^* - n_2 V_2^* - (n_1 + n_2) V^E \quad (3.5)$$

mit den Molvolumina  $V_j^*$  und dem Überschussvolumen  $V^E$ . Letzteres ist vernachlässigbar [Mat00] und wurde Null gesetzt, da keine Daten verfügbar waren. Die  $\gamma_j$  sind die Aktivitätskoeffizienten, die in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Flüssigkeit wie folgt berechnet wurden:

Mit experimentell von Matteoli und Lepori [Mat00] bestimmten Parametern der empirischen Redlich-Kister Gleichung für die Gibbs'sche Exzessenthalpie

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \sum_{i=1}^4 a_i (x_1 - x_2)^{i-1}, \quad (3.6)$$

$$a_1 = 2.104, a_2 = -0.2569, a_3 = 0.2260, a_4 = -0.1606$$

lässt sich die molare Exzessenthalpie

$$\bar{g}_i^E = \left( \frac{\partial G^E}{\partial n_i} \right)_{T,p,n_{j \neq i}} \quad (3.7)$$

berechnen als [Gme92]:

$$\bar{g}_1^E = (1 - x_1) \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right)_{T,p}(x_1) + G^E(x_1), \quad (3.8)$$

$$\bar{g}_2^E = (-x_1) \left( \frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right)_{T,p}(x_1) + G^E(x_1). \quad (3.9)$$

Mit

$$RT \ln \gamma_i = \bar{g}_i^E \quad (3.10)$$

erhält man die Aktivitätskoeffizienten.

### 3.2.5 Die Bedingungen für Benetzung aus der Dampfphase

Der für das Benetzungsexperiment interessante Bereich des Phasendiagramms ist der Bereich in der Nähe des oberen kritischen Entmischungspunktes, jedoch bei so weit reduziertem Druck, dass im Gleichgewicht ohne äußere Kräfte nur Dampf vorliegt, nicht aber eine flüssige Phase. Durch die attraktive Wechselwirkung zwischen Substrat und Flüssigkeit entsteht dann unterhalb der Benetzungstemperatur ein flüssiger Benetzungsfilm.

Um die Reduktion des Dampfdruckes zu erreichen, wurde im Experiment ein Aufbau mit zwei Teilkammern gewählt, die durch eine Rohrleitung verbunden sind. Die tieferliegende Kammer dient als Flüssigkeitsreservoir, in der Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht vorliegen. Die zweite Kammer enthält die Substrate. Hier ist aufgrund des Höhenunterschiedes von einigen Zentimetern der Dampfdruck geringfügig reduziert, sodass bei gleicher Temperatur an den Substraten Kondensation unterbunden wird.

Die Flüssigkeitsmenge, mit der die evakuierte Probenzelle gefüllt wird, wurde so gewählt, dass in dem Flüssigkeitsreservoir der Dampf mit der Flüssigkeit koexistiert. Dort herrscht also der Sättigungsdampfdruck.

Unterhalb der Entmischungstemperatur und bei geeigneter Gesamtzusammensetzung (innerhalb der flüssig-flüssig Mischungslücke) befindet sich das System im Flüssigkeitsreservoir auf der Dreiphasen-Koexistenzlinie  $L_1L_2G$ . Dadurch ist die Zusammensetzung der drei Phasen festgelegt unabhängig von der genauen Einstellung der Gesamtzusammensetzung (siehe erstes und zweites  $p$ - $x$ -Diagramm in Abb. 1.5 auf Seite 11).

Oberhalb der Entmischungstemperatur gibt es eine Koexistenz von Dampf und Flüssigkeit, bei der die Zusammensetzung beider Phasen von der Gesamtzusammensetzung abhängt.

Die Dampfzusammensetzung liegt dabei zwischen der azeotropen Zusammensetzung und der der flüssigen Phase (siehe drittes  $p$ - $x$ -Diagramm in Abb. 1.5).

Für die Abnahme des Partialdrucks mit der Höhe  $z$  über dem Flüssigkeitsspiegel im Reservoir gilt

$$-\frac{dp_i}{dz}(z) = \varrho_i(z) g, \quad (3.11)$$

wobei  $\varrho_i(z)$  die Massendichte der Komponente  $i$  in der Höhe  $z$  und  $g$  die Erdbeschleunigung ist. Es wird vorausgesetzt, dass sich die Dampf-Mischung ideal verhält, d.h. jede Komponente so, als ob sie allein das Volumen  $V$  einnähme. Mit  $n_i$  als Anzahl der Mole der Teilchensorte  $i$  folgt aus

$$p_i = \frac{n_i RT}{V}$$

dann mit der Molmasse  $M_i$ :

$$\varrho_i = \frac{n_i M_i}{V} = \frac{p_i}{RT} M_i. \quad (3.12)$$

Es gilt also nach Gleichung (3.11):

$$-\frac{dp_i}{dz}(z) = \frac{g}{RT} M_i p_i(z) \quad (3.13)$$

mit der barometrischen Höhenformel als Lösung:

$$p_i(z) = p_{i,z=0} e^{-M_i g z / RT}. \quad (3.14)$$

Bei  $T = 298.15$  K nimmt der Partialdruck von Hexan in einer Höhe von  $z = 10$  cm um den Faktor 0,999973 ab, der Partialdruck von Perfluorhexan um 0,999893. Die Gleichgewichtszusammensetzung verschiebt sich also zu Gunsten von Hexan.

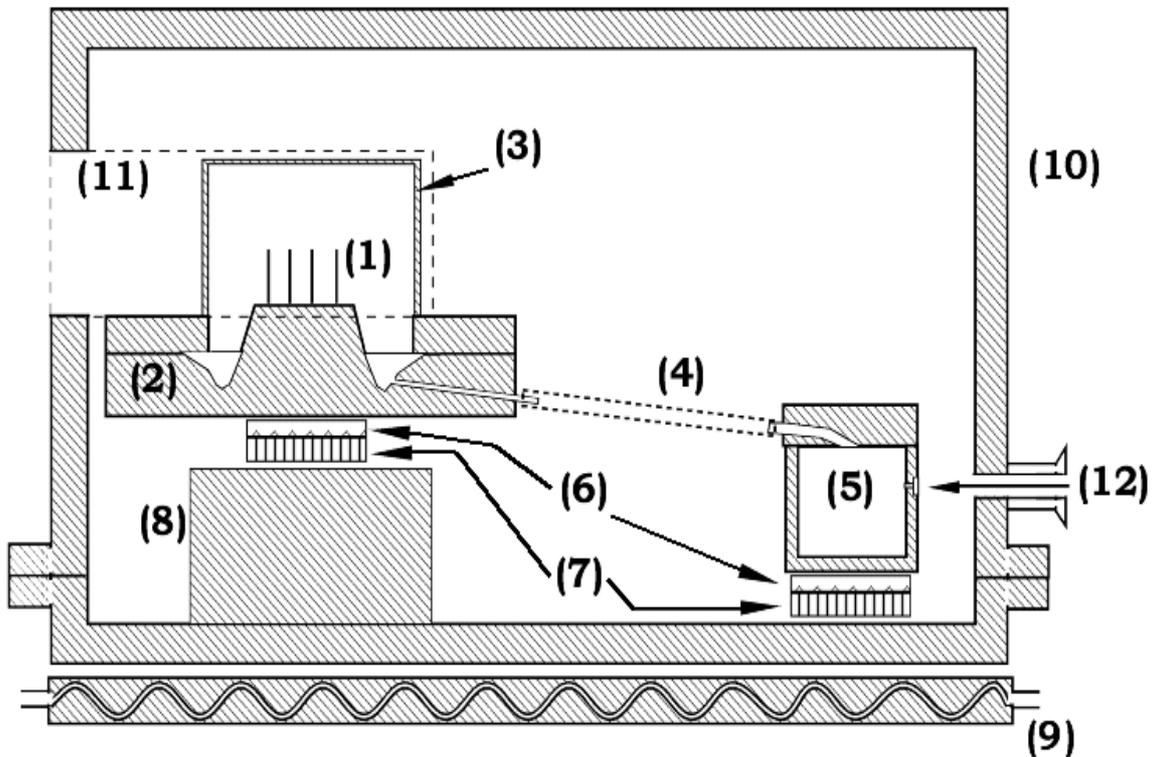
## 3.3 Die Probenumgebung

### 3.3.1 Aufbau der Probenzelle

Die Präparation von Benetzungsfilmen aus der Dampfphase stellt besondere Anforderungen an die Temperaturstabilität. Die verwendeten Probenzellen wurden stetig verbessert.

Für die Messzeiten im August 2000 und im Februar 2001 stand darüber hinaus ein Temperaturregler höchster Genauigkeit zur Verfügung. Der Aufbau der hier verwendeten Probenzelle wird im Folgenden exemplarisch dargestellt.

Abbildung 3.6 zeigt eine Skizze der Probenzelle. (1) ist dabei der Probenraum mit der Waferhalterung, auf der bis zu vier Wafer parallel zueinander befestigt werden können. Das



**Abbildung 3.6:** Skizze der Probenzelle [Kur00]. Der Aufbau ist in zwei Kammern unterteilt: Die Messkammer (2) und (3), die die Substrate (1) enthält, und das Flüssigkeitsreservoir (5). Weitere Erläuterungen erfolgen im Text.

Bild zeigt den Aufbau für senkrecht stehende Wafer. Der Probenhalter ist auf einem Isoflansch (2) montiert, ein für die verwendete Röntgenstrahlung durchsichtiger Beryllium-Zylinder (3) samt Deckel umschließt den dampfgefüllten Probenraum. Über den Schlauch (4) ist der Probenraum mit dem Flüssigkeitsreservoir (5) verbunden.

Sowohl der Probenraum als auch das Flüssigkeitsreservoir sind temperaturgeregelt über Heizfolien (6) und mit konstanter Spannung betriebenen Peltierkühlungen (7). Deren Abwärme wird an die Grundfläche des Gehäuses abgegeben, was im Falle der höherliegenden Probenkammer über einen Metallblock (8) erfolgt. Eine Wasserkühlung (9) verhindert die allmähliche Erwärmung des Gehäuses (10) durch die Abwärme der Regelung. Das Gehäuse ist während der Messungen evakuiert, um den Wärmefluss zwischen der Außenwand und den temperaturgeregelten inneren Kammern gering zu halten. Das Röntgenfenster (11) ist mit Kaptonfolie bespannt.

Über den Zugang (12) wird mittels einer Spritze durch ein Gummiseptum das Flüssigkeitsreservoir befüllt.

### 3.3.2 Temperaturregelung

Die Regelung erfolgt durch die Geräte 330 und 340 der Firma Lakeshore. Diese bieten eine über einen Messpunkt gesteuerte PID-Regelung für eine Heizung. Die Messauflösung des Sensors am Gerät 340 ist kleiner als 3 mK bei Raumtemperatur, am Gerät 330 kleiner als 15 mK. In der Praxis wurden unter günstigsten Bedingungen Temperaturschwankungen von weniger als  $\pm 0,01$  K über die Dauer einer Messung erreicht.

## 3.4 Diffraktometer und Synchrotronmessplätze

### 3.4.1 Labordiffraktometer

Für zeitintensive Vormessungen stand im Kieler Labor eine Röntgenanlage der Firma Rigaku mit Kupfer-Drehanode zur Verfügung. Der an dieser Anlage benutzte Messplatz "SILKE" mit einem Zweikreisdiffraktometer wurde im Rahmen dieser Arbeit bezüglich des Signal-Untergrund-Verhältnisses optimiert und mit einer Computer-Steuerung des Absorbers und dem makrobasierten Messprogramm "spec" der Firma Certified Scientific Software ausgerüstet.

Die etwa einen halben Tag dauernde Messung einer Reflektivität über den Bereich  $q_z = 0 \dots 0,7 \text{ \AA}^{-1}$  konnte dadurch weitgehend automatisiert werden. Die Intensitäten reichten dabei von umgerechnet  $3 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$  bis zum Untergrund von  $0,2 \text{ s}^{-1}$ , also über mehr als sieben Größenordnungen. Abbildung 3.7 zeigt schematisch den Aufbau des Diffraktometers.

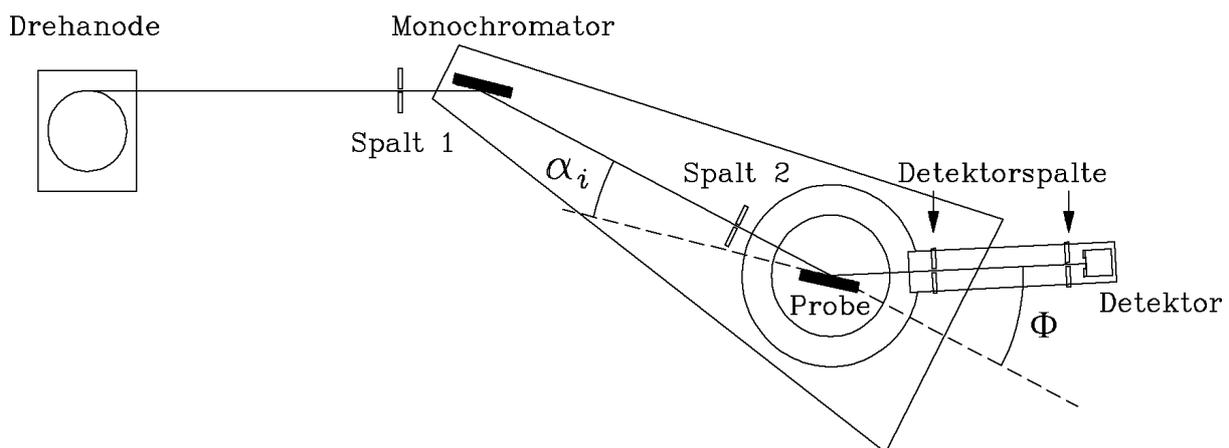
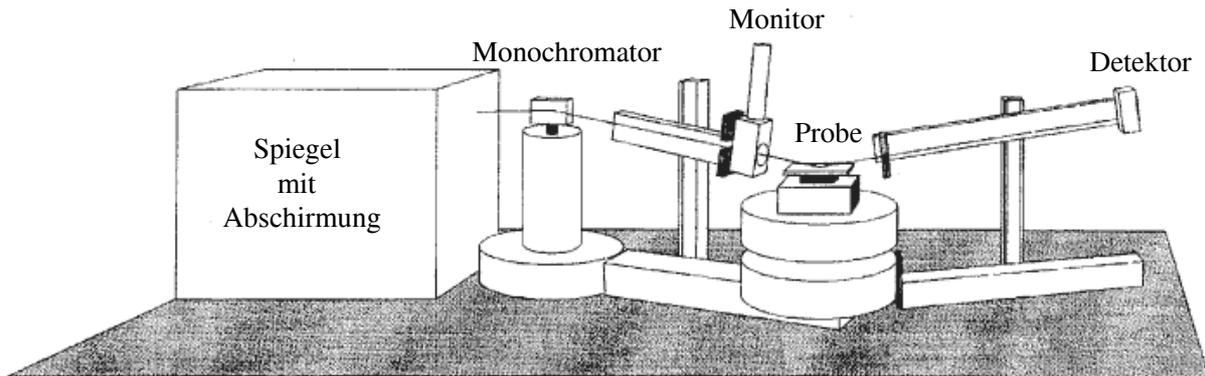


Abbildung 3.7: Skizze des Labordiffraktometers "SILKE" [Zim96].

### 3.4.2 Messplatz D4.1 am Hasylab

Am Hamburger Synchrotronstrahlungslabor Hasylab fanden drei Messzeiten am Instrument W1.1 sowie drei Messzeiten am Instrument D4.1 statt.



**Abbildung 3.8:** Aufbau des Messplatzes D4.1 am Hasylab. Der Primärstrahl trifft von links kommend auf den Spiegel und den Monochromator. Durch den ersten Strahlarm, an dem ein Strahlungsmonitor zur Kontrolle der Intensität montiert ist, trifft der Strahl auf die Probe. Durch den zweiten Strahlarm erreicht die von der Probe reflektierte Strahlung den Detektor. Während im Bild zur Messung an einer horizontalen Probenoberfläche die Strahlarme zur Probe nach unten geneigt sind, wurde bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit das Diffraktometer mit horizontalen Strahlarmen und vertikal aufgestellter Probe verwendet. Grafik bzw. Bearbeitung aus [wwwHa] und [Kur00].

Am Messplatz D4.1 wird direkt die Synchrotronstrahlung an einem Ablenkmagneten des Positronenspeicherrings genutzt. Die Strahlung hat zunächst ein sehr breites Wellenlängenspektrum. Durch Reflexion an einem Goldspiegel wird der Energiebereich der Photonen eingeschränkt. Danach wird durch Braggreflektion an einem Monochromatorkristall Strahlung der gewünschten Wellenlänge selektiert. Über ein Mehrfachspaltsystem erfolgt primärseitig, i.e. im Strahlweg vor der Probe, die Vorgabe des Querschnittes des Strahls, mit dem die Probe beleuchtet wird. Zur Justierung und zur Definition des Einfallswinkels auf die Probenoberfläche befindet sich die Probenzelle auf einem Goniometer. Schließlich misst sekundärseitig ein Detektor die Intensität der reflektierten Strahlung in einer vorgegebenen Richtung. Beispielsweise wird bei der Messung einer spekulären Reflektivität die Bedingung Einfallswinkel gleich Ausfallswinkel eingehalten.

Abbildung 3.8 zeigt schematisch den Aufbau des Messplatzes.

### 3.4.3 Messplatz W1.1 am Hasylab

Im Unterschied zum Messplatz D4.1 wird am W1.1 mittels eines sogenannten Wigglers die nutzbare Strahlungsintensität vervielfacht. Dazu werden die im Speicherring umlaufenden Photonenpakete beim Durchgang durch den Wiggler, der aus zwei gegenüberliegenden Reihen von Permanentmagneten besteht, abwechselnd in entgegengesetzte Richtungen beschleunigt, sodass sie einer wellenförmigen Bahn folgen. Die aufgrund der Beschleunigung abgestrahlte Energie hat ihr Maximum im gewünschten Bereich harter Röntgenstrahlung.

Über einen gekühlten Doppelmonochromator wird die Wellenlänge schmalbandig mit hoher Reflektivität selektiert. Der Röntgenstrahl durchläuft auch hier ein Mehrfachspaltsystem, bevor er in der an dem Diffraktometer montierten Probenzelle auf die Probenoberfläche trifft. Wie am D4.1 misst ein Detektor mit einem Zweifachspaltsystem die richtungsabhängige Streuintensität.

Abbildung 3.9 zeigt eine Skizze des Diffraktometers. Die im Strahlweg davor angeordneten Teile des Instruments, wie z.B. der Monochromator, befinden sich aufgrund der höheren Strahlung in einer gesonderten Strahlenschutzhütte.

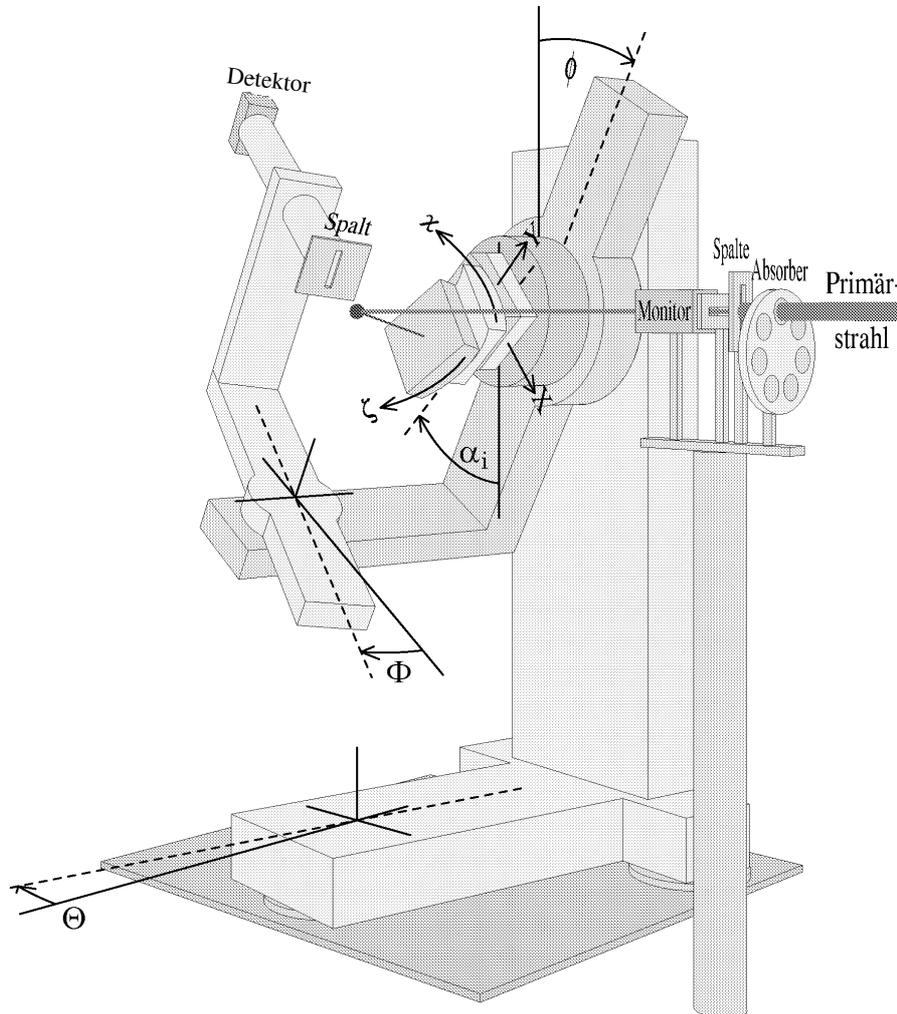
### 3.4.4 Detektor

Als Detektor kam sowohl an den Synchrotron-Messplätzen als auch am Labordiffraktometer ein Natriumiodid-Szintillationszähler zum Einsatz. Die Zählrate wird dabei durch die Totzeit des Zählers und die dadurch bei höheren Zählraten einsetzende Nichtlinearität limitiert auf maximale Werte von 10.000-20.000 Zählereignisse/s. Aus diesem Grund wird vor dem Detektor ein sogenannter Absorber verwendet, der es erlaubt, die zu detektierende Intensität mit mehreren Abstufungen um Größenordnungen abzuschwächen.

## 3.5 Messablauf

Bei der Aufnahme einer Messreihe hat sich ein Vorgehen bewährt, das für jede Messung bei festgelegten Temperaturen der Messkammer ( $T_{\text{waf}}$ ) und des Flüssigkeitsreservoirs ( $T_{\text{res}}$ ) wie folgt gegliedert ist.

1. Die gewünschten Temperaturen von Messkammer und Flüssigkeitsreservoir werden eingestellt; dabei erfolgt die Änderung der Temperatursollwerte in kleinen Schritten von  $0.01^\circ\text{C}$ , die einen rampenförmigen Verlauf annähern.
2. Es wird gewartet bis zur Stabilisierung der neuen Temperaturen.
3. Auf einer beliebigen Stelle der Probe wird wiederholt die Röntgenreflektivität gemessen. Hier zeigt sich, ob die Filmdicke sich noch verändert. Dieses kann eine Wartezeit bis zu einigen Stunden erforderlich machen.



**Abbildung 3.9:** Aufbau des Diffraktometers am Messplatz W1.1 am HasyLab. Der von rechts kommende Strahl passiert den Absorber und fällt auf die nicht dargestellte Probe, die sich am Drehpunkt des Diffraktometers befindet. Dieser ist mit einem Punkt markiert. Die von der Probe reflektierte Intensität wird vom Detektor gemessen. Das Diffraktometer wurde in der Position mit festen Winkeln  $\Theta = 0$ ,  $\Phi = 0$  und  $\zeta = 0$  und Variation von Probenwinkel  $\alpha_i$  und Detektorwinkel  $\phi$  verwendet, so dass beim Einfallswinkel  $\alpha_i = 0$  die Probenoberfläche horizontal war. Grafik aus [See97].

4. Ist der Film stabil, so wird auf einer bisher unbestrahlten Stelle der Probe die Messung der Reflektivität und des longitudinal diffusen Streuuntergrundes vorgenommen.

Der Wechsel auf eine neue Stelle der Probe wird vorgenommen, um einer Verfälschung der Messung durch Strahlenschäden vorzubeugen: Eine längere Beleuchtung desselben Bereiches der Probe führt erfahrungsgemäß zu einer Veränderung der Reflektivität des Filmes. Am Instrument W1.1 des Hasylab beschränkt dieser Effekt die Dauer einer Messung und erzwingt das oben beschriebene Verfahren. Die Strahlungsintensität am Instrument D4.1 ist demgegenüber deutlich geringer; um eine Vergleichbarkeit zu gewährleisten und um Strahlenschäden sicher ausschließen zu können, wurde jedoch auch bei den Messungen an diesem Messplatz der obige Messablauf eingehalten.



# Kapitel 4

## Messungen und Auswertung

### 4.1 Allgemeines

#### 4.1.1 Aufbereitung der Messdaten

Bei der Auswertung einer gemessenen Reflektivität ist zu beachten, dass die Messdaten nicht direkt der theoretischen Reflektivität entsprechen. Es sind die im Folgenden beschriebenen Effekte des diffusen Streuuntergrundes, der Probengeometrie und der Winkelauflösung zu berücksichtigen.

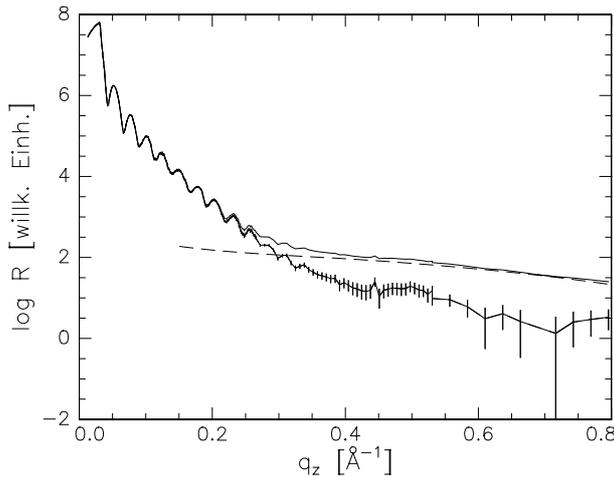
#### **Longitudinal diffuse Messung des Untergrundes**

Bei der Messung einer Reflektivität registriert der Detektor neben der spekulär gestreuten Strahlung auch zusätzliche diffuse Streustrahlung. Letztere wurde in Abschnitt 2.2 diskutiert und tritt auch bei einem lateralen Wellenvektorübertrag von  $q_x = 0$  auf, d.h. bei der Messung der spekulären Reflektivität. Um eine eindeutige Anpassung einer berechneten an die gemessene Reflektivität zu gewährleisten, wurde daher eine Subtraktion der diffusen Streustrahlung inklusive der geringen Untergrundzählrate vorgenommen.

Zu diesem Zweck wird zu jeder Reflektivität noch eine weitere Messung durchgeführt, bei der die Probe um einen konstanten Winkel  $\Delta\Theta$  leicht aus der spekulären Reflektionsbedingung verkippt ist. Hier wird ein gröberes Raster in  $\Theta$  gewählt, da die longitudinal diffuse Strahlung nur eine langsam variierende Funktion von  $\mathbf{q}(\Theta)$  ist. Aufgrund der geringeren Strahlungsintensität ist außerdem an jedem Messpunkt eine längere Zählzeit erforderlich als bei der Messung der spekulären Streuung.

Hinsichtlich der Stärke der Streustrahlung müssen die Messplätze D4.1 und W1.1 des Hasylab, die im Rahmen dieser Arbeit zu Messungen eingesetzt werden konnten, unterschiedlich bewertet werden: Der Strahl am Instrument W1.1 ist über ein Doppelmonochromatorsystem sowohl geometrisch als auch bezüglich der Wellenlänge scharf definiert, sodass die spekuläre

Reflektivität über einen großen Bereich  $q_z = 0 \dots 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  vom longitudinal diffusen Untergrund getrennt werden konnte. Am Instrument D4.1 lag eine andere Situation vor. Oberhalb eines Wellenvektorübertrages von  $q_z \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  konnte hier die Reflektivität nicht mehr von der Untergrundintensität getrennt werden. Schon für Werte von  $q_z \gtrsim 0.4 \text{ \AA}^{-1}$  ergaben sich große Fehlergrenzen, wie Abbildung 4.1 exemplarisch zeigt.



**Abbildung 4.1:** Am Instrument D4.1 gewonnene Rohdaten einer Reflektivität (—, ohne Fehlerbalken) und longitudinale diffuse Streuung (- -) sowie die sich nach Abzug des Untergrundes ergebende Reflektivität mit Fehlergrenzen an den jeweiligen Messpunkten (—, mit Fehlerbalken).

### Der Geometriefaktor

Die gemessene Reflektivität zeigt für kleine Winkel zunächst einen Anstieg bis zu einem Maximum am kritischen Winkel, wie in Abbildung 4.1 zu sehen ist. Dieser Anstieg im Bereich der externen Totalreflektion ist dadurch bedingt, dass unterhalb eines Beleuchtungswinkels  $\alpha_b$  nur ein Teil des Strahls auf die Probenoberfläche trifft. Nimmt man einen rechteckigen Strahlquerschnitt an, so trifft bei einem Einfallswinkel  $\alpha < \alpha_b$  des Strahls auf die Probenoberfläche nur der Anteil  $\sin \alpha / \sin \alpha_b$  der einfallenden Strahlung auf die Probe. Dieser Effekt wurde bei der Anpassung berechneter Reflektivitäten berücksichtigt.

### Die Winkelauflösung

Die primärseitige Beschränkung des Querschnitts des Strahls durch Spalte setzt die Divergenz des Strahls herab. Durch die Divergenz und eine endliche Frequenzauflösung des Monochromators sind der Einfallswinkel des Strahls auf die Probe und der Streuvektorübertrag nur mit einer Verteilung einer gewissen Breite bestimmt. Die theoretische Reflektivität wird so mit einer in der Regel gaußförmigen Auflösungsfunktion gefaltet.

Auch die Auflösungsfunktion des Detektors hat eine bestimmte Breite, da er Strahlung aus einem durch die sekundärseitigen Spalte festgelegten Winkelbereich registriert. Um die Auswertung einfach zu halten, wurde bei den Messungen darauf geachtet, dass die Breiten der primär- und sekundärseitigen Auflösungsfunktionen von ähnlicher Größe sind. Dieses

Vorgehen setzt voraus, dass das gesamte Diffraktometer sehr gut justiert ist. Wurden zu starke Abweichungen von dieser Prämisse festgestellt, so wurde auf eine andere Methode der Auflösungseinstellung zurückgegriffen: Die Breite des einfallenden Strahls wurde so weit erhöht, dass bei einer nun gaußverbreiterten rechteckigen Auflösungsfunktion stets wiederum das Maximum des reflektierten Strahls im Akzeptanzbereich des Detektors lag.

### 4.1.2 Messungen am unbenetzten Substrat

Eine Messung der Reflektivität dient zur Bestimmung des vertikalen Elektronendichteprofiles. Im Folgenden wird der Begriff Dichteprofil auch für den Verlauf der Dispersion  $\delta(z)$  verwendet, da  $\delta$  proportional zur Elektronendichte ist (Kapitel 2). Die Reflektivität enthält Information sowohl über den Flüssigkeitsfilm als auch über das Substrat, z.B. dessen Oberflächenrauigkeit. Wie diese Informationen getrennt werden können, wird hier erläutert.

Das Substrat, also der Siliziumwafer mit natürlich gewachsener Oxidschicht, hat ein charakteristisches Dichteprofil. Zur Oberfläche des Substrates gibt es eine Untersuchung von Nitz [Nit95]. Er findet nach Reinigen des Wafers ein Anwachsen einer Schicht über einen Zeitraum von  $\sim 200$ h mit einer Enddicke von 11-12Å, was in der Größenordnung von zwei Atomlagen liegt.

Abbildung 4.2 zeigt einen typischen Profilverlauf des unbenetzten Substrates. Die Oxidschicht hat eine Dicke von  $D \approx 10$ Å, ihre Oberfläche hat eine Rauigkeit  $\sigma_{\text{SiO}_2} \approx 2.5$ Å. Charakteristisch für das Vorhandensein der Oxidschicht ist eine Einbuchtung im Verlauf der Reflektivität bei  $q_z \approx 0.3$ Å<sup>-1</sup>. Sie zeigt, dass eine charakteristische Länge in der Größenordnung der Dicke der Oxidschicht im vertikalen Dichtegradienten vorhanden ist. Für das Substrat in Abbildung 4.2 ist die Einbuchtung aufgrund des geringen Dichteunterschiedes zwischen Silizium und der Siliziumoxid nur schwach ausgeprägt.

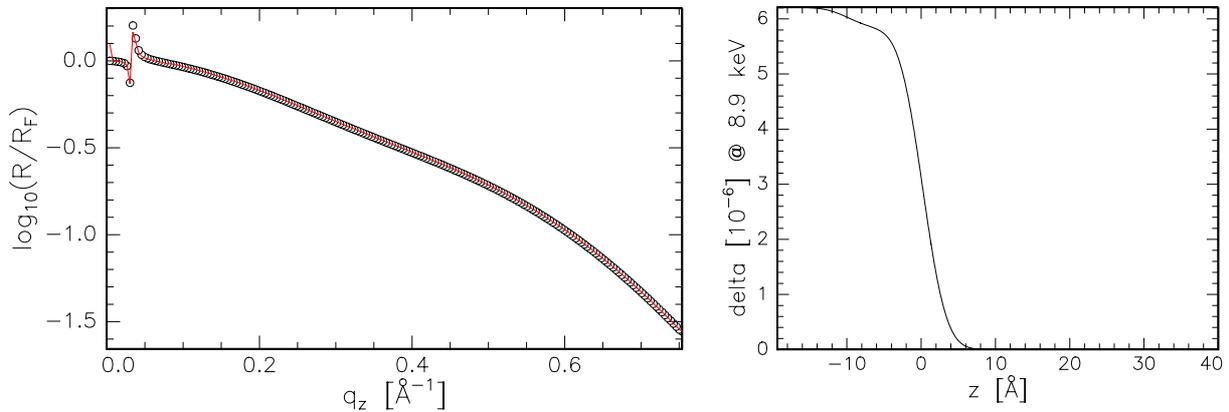
Die Reflektivität  $R$  wurde auf die Fresnel-Reflektivität  $R_F$  eines ideal glatten Si-Substrates normiert. Während die Reflektivitäten  $R$  und  $R_F$  proportional  $\sim q_z^{-4}$  schnell über 7-9 Größenordnungen abfallen,<sup>1</sup> wird durch die Normierung eine begrenzte Variation erreicht. Diese Darstellung bewährt sich insbesondere bei Reflektivitäten benetzter Substrate, da sie die von der Fresnel-Reflektivität  $R_F$  abweichenden Strukturen klarer hervortreten lässt. Man sieht dies unmittelbar in der Born'schen Näherung der Reflektivität mit dem Strukturfaktor  $F$ , die für Streuvektorüberträge mit Einfallswinkel  $\alpha_i \gtrsim 3\alpha_c$ , also über den größten Teil des gemessenen  $q_z$ -Bereichs, gilt:

$$R(q_z) = R_F(q_z) |F(q_z)|^2, \quad (4.1)$$

siehe Gleichung (2.30). Abbildung 4.2 zeigt am kritischen Winkel bei  $q_z \approx 0.04$ Å<sup>-1</sup> einen auffälligen Sprung in der Darstellung von  $R/R_F$ . Dieser wird verursacht durch eine minimale Abweichung bei der Berechnung von  $R$  und  $R_F$  am kritischen Winkel und wird nicht weiter berücksichtigt.

---

<sup>1</sup>Eine nicht normierte Reflektivität, allerdings eines benetzten Substrates, findet sich in Abbildung 4.1 auf Seite 68.



**Abbildung 4.2:** Berechnung der Reflektivität (links) und des  $\delta$ -Profils (rechts) eines Wafers mit typischer Oxidschicht. Die Reflektivität  $R$  ist normiert auf die Fresnel-Reflektivität  $R_F$ . Das  $\delta$ -Profil zeigt auf der rechten Seite den Wert von  $\delta \approx 6.2 \cdot 10^{-6}$  des Silizium-Kristalls bei einer Energie der Photonen von  $8.9\text{keV}$ . Nahe der Oberfläche schließt sich mit einem etwas geringeren  $\delta$  der Bereich der Oxidschicht an, dessen raue Oberfläche durch eine Error-Funktion beschrieben wird.

Bei der Auswertung der Messungen an benetzten Substraten wurden die Parameter der Oxidschicht mit typischen Werten vorgegeben; zuvor wurden bei einigen Messreihen auch die trockenen Substrate untersucht. Diese Messungen an verschiedenen Stellen bzw. Teilstücken des ursprünglichen Wafers zeigen eine Variation in Rauigkeit und Dicke der Oxidschicht. Die Rauigkeit der Oxidschicht variiert dabei um weniger als  $\pm 0.5\text{\AA}$ , die Dicke etwa um  $\pm 3\text{\AA}$ . Daher muss für eine Anpassung der Dichteprofile von einer starren Vorgabe der Oxid-Parameter abgesehen werden. Feinere Strukturen in der Flüssigkeit, insbesondere in den ersten Moleküllagen an der Grenzfläche zum Substrat, müssen dabei von der Oxidstruktur selbst unterschieden werden.

Für größere Streuvektorüberträge  $q_z$  wird die Rauigkeit des Substrates bestimmend für den Verlauf der Reflektivität: Die Grenzfläche vom Substrat zum flüssigen Film ist die Grenzfläche mit der geringsten Rauigkeit, und der Streubeitrag einer Grenzfläche fällt mit zunehmendem Streuvektorübertrag umso schneller ab, je größer ihre Rauigkeit ist.

### 4.1.3 Fitverfahren und Invertierung

Die Anpassung eines Dichteprofiles an eine gemessene Reflektivität erfolgt in zwei Schritten. Im ersten Schritt wird ein Schichtmodell angepasst; das Ergebnis dient im zweiten Schritt als Ausgangsprofil für das Invertierungsverfahren. Beide Methoden werden im Folgenden erläutert.

1. Ein Schichtmodell beschreibt das Substrat, die Oxidschicht des Substrates und den flüssigen Film. Eine Schicht wird dabei durch drei Parameter beschrieben: Ihre Dicke, die Rauigkeit des Übergangs zur nächstäußeren Schicht und ihre Dispersion bzw. Elektronendichte. Das Substrat wird durch eine halbunendliche Silizium-Schicht und eine Oxidschicht beschrieben. Die Parameter des Substrates werden ausgehend von Standardwerten angepasst: Die Rauigkeiten der Si/SiO<sub>2</sub>-Grenzfläche und der SiO<sub>2</sub>/Flüssigkeits-Grenzfläche sind  $\sigma = 2.5\text{\AA}$ , und die Dicke der Oxidschicht wird  $10\text{\AA}$  gesetzt.

Zunächst wird die Oberflächenrauigkeit und die Dicke des flüssigen Filmes mit homogener Dichte angepasst. Bei der Mehrzahl der untersuchten Filme reicht das Modell eines homogenen Filmes zur Anpassung der Reflektivität nicht aus. Hier wird eine Aufteilung des Filmes in zwei Schichten vorgenommen; bei einigen Filmen wird eine weitere Verbesserung der Anpassung durch eine Aufteilung in drei Schichten erreicht.

Als freie Parameter sind somit vorhanden:

- Die Dicke der Oxidschicht und die Rauigkeit des Übergangs von der Oxidschicht zur Flüssigkeit; außerdem die Rauigkeit des Si/SiO<sub>2</sub>-Übergangs und die Dichte der amorphen Oxidschicht.
- Die Dispersion  $\delta$  und damit die Konzentration von Perfluorhexan in den Teilbereichen des flüssigen Filmes.
- Die Lage und die Rauigkeit der Grenzfläche(n) zwischen den Teilbereichen des flüssigen Filmes.
- Die Dicke des Filmes.

Durch Minimierung der quadratischen Abweichung zwischen der gemessenen und der aus dem parametrisierten Dichteprofil berechneten Reflektivität wird das Dichteprofil bestimmt.

2. Die Invertierung der Reflektivität erfolgt nach dem in Abschnitt 2.1.6 beschriebenen iterativen Algorithmus [Doe99b], [Zim00b]. Dabei wird als Startprofil das in Schritt 1 gewonnene parametrisierte Dichteprofil eingesetzt.

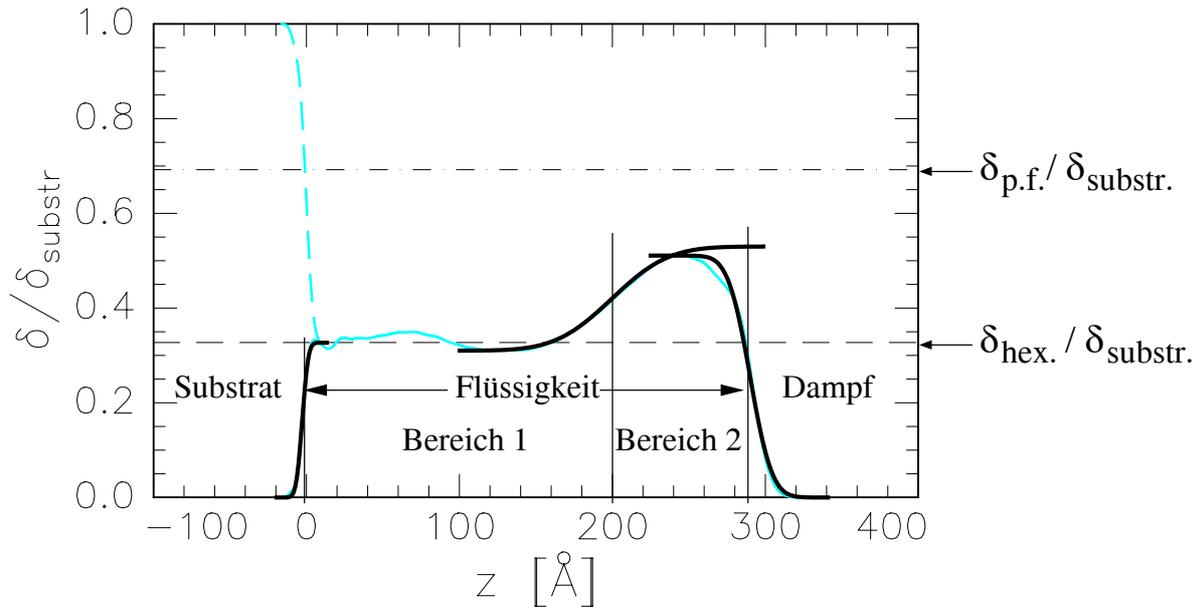
Es wurden typischerweise bis zu 200 Iterationen durchgeführt, wobei jeweils die errechnete Profilmodifikation  $\Delta\rho$  aus Gleichung (2.37) um dem Faktor 0.1 verringert wurde, d.h. das Streupotential für die nächste Iteration war  $\rho_1 = \rho_0 + 0.1\Delta\rho$ . Durch diese Verkleinerung der Profilveränderung je Iterationsschritt kann das optimale Dichteprofil mit größerer Genauigkeit erreicht werden.

Der Bereich des Substrates bis zum Wendepunkt der Error-Funktion, die den Übergang zur Flüssigkeit beschreibt, wurde nicht variiert. Ebenso wurde, sofern nicht anders angegeben, der Übergang vom Dampf zur Flüssigkeit nicht variiert. Das heißt:

- Das Dichteprofil wird nur zwischen der Grenzfläche zum Substrat und der Oberfläche des Filmes variiert.

#### 4.1.4 Analyse der gewonnenen Dichteprofile

Aus den mittels Invertierung angepassten Dichteprofilen werden zur weiteren Analyse der Messreihen charakteristische Parameter extrahiert. Dies wird in diesem Abschnitt anhand des in Abbildung 4.3 gezeigten Beispielpfils erläutert.



**Abbildung 4.3:** Beispiel eines Dichteprofiles eines flüssigen binären Benetzungsfilmes. Das Profil des Substrates ist im Hintergrund gestrichelt eingezeichnet. Dargestellt ist jeweils die auf den Wert des Substratmaterials normierte Dispersion  $\delta/\delta_{\text{substr}}$  über dem vertikalen Abstand  $z$  von der Substratoberfläche bei  $z \approx 0 \text{\AA}$ . Der flüssige Film ist in zwei Bereiche unterschiedlicher Dichte geteilt; die interne Grenzfläche bei  $z \approx 200 \text{\AA}$  und die beiden äußeren Grenzflächen des Filmes sind eingetragen. An den Dichteverlauf an den Grenzflächen wurde jeweils eine Error-Funktion angepasst; deren Verlauf ist jeweils über einen größeren Bereich dargestellt (dicke Linien). Die Werte  $\delta/\delta_{\text{substr}}$  von reinem Hexan und reinem Perfluorhexan sind durch unterbrochene Linien markiert.

Die Abbildung zeigt im Hintergrund gestrichelt das Dichteprofil inklusive Substrat bei  $z \lesssim 0 \text{\AA}$  und mit einer durchgezogenen Linie das Dichteprofil des flüssigen Filmes, der von  $z \approx 0 \text{\AA}$  bis  $z \approx 288 \text{\AA}$  reicht. Beide Dichteprofile sind normiert auf die von der Wellenlänge der Röntgenstrahlung abhängigen Dispersion  $\delta_{\text{substr}}$  des Substrates. Mit unterbrochenen Linien sind die normierten Werte  $\delta_{\text{hex.}}/\delta_{\text{substr}} \approx 0.33$  von reinem Hexan (- - -) und  $\delta_{\text{p.f.}}/\delta_{\text{substr}} \approx 0.69$  von reinem Perfluorhexan (- · · · -) eingetragen.

Der Flüssigkeitsfilm ist in zwei Bereiche unterteilt, deren Grenzfläche bei  $z_{\text{intern}} \approx 200 \text{\AA}$  liegt. An die drei Grenzflächen wurde jeweils eine Error-Funktion angepasst (siehe Ab-

schnitt 1.4), deren Parameter  $\sigma$  die Rauigkeit und damit die Breite der Grenzfläche beschreibt. Diese Anpassungen sind durch dicke Linien dargestellt: Die Grenzfläche vom Substrat zur Flüssigkeit liegt bei  $z_{\text{substr}} \approx 0\text{\AA}$ . Ihre Rauigkeit ist  $\sigma_{\text{substr}}$ . Im angrenzenden Bereich 1 des Filmes hat dieser eine Dichte, die annähernd die von reinem Hexan ist.

Der breite Übergang zum oberflächennahen Bereich 2 liegt bei  $z \approx 200\text{\AA}$ , seine Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  ist der Breite entsprechend relativ groß. Dieser Übergang beschreibt einen Dichteanstieg des flüssigen Filmes vom Bereich 1 zum Bereich 2. Ein solcher Dichteanstieg ist das Hauptmerkmal der inneren Struktur der untersuchten Benetzungsfilme.

Kleinere Dichteschwankungen können zusätzlich auftreten. In Abbildung 4.3 ist dies der Fall im Bereich  $z = 2\text{\AA}$  bis  $z = 15\text{\AA}$  nahe des Substrates; außerdem zeigt sich eine leicht erhöhte Dichte bei  $z \approx 80\text{\AA}$ .

Im Bereich 2 hat die Flüssigkeit eine mittlere Dichte zwischen den Werten von Hexan und von Perfluorhexan. Dies bedeutet, dass hier eine Mischung beider Molekülsorten vorliegt.

Eine lokale Konzentration von Perfluorhexan in der Mischung am Ort  $z$  wird aus dem Wert der Dispersion  $\delta$  am Ort  $z$  bestimmt: Der Volumenanteil  $\phi_{\text{p.f.}}$  von Perfluorhexan ist

$$\phi_{\text{p.f.}} = \frac{\delta - \delta_{\text{hex.}}}{\delta_{\text{p.f.}} - \delta_{\text{hex.}}} \quad (4.2)$$

Im dargestellten Beispiel ist also für Bereich 1 der Volumenanteil von Perfluorhexan  $\phi_{\text{p.f.,1}} \approx 0$ , für Bereich 2 erreicht er einen Maximalwert  $\phi_{\text{p.f.,2}} = \phi_{\text{p.f.,max}} \approx 0.5$ .

Die Oberfläche des Filmes, also der Übergang zum Dampf, liegt bei  $z_{\text{surface}} \approx 288\text{\AA}$ . Ihre Rauigkeit  $\sigma_{\text{surface}}$  ist kleiner als die Rauigkeit der inneren Grenzfläche des Filmes. Aus dem Abstand der beiden äußeren Grenzflächen des Filmes ergibt sich die Filmdicke  $D = z_{\text{surface}} - z_{\text{substr}}$ .

Nach Gleichung (4.2) wird auch die mittlere Konzentration von Perfluorhexan im Film, also der Volumenanteil  $\phi_{\text{p.f.}}$  am Gesamtfilm, bestimmt. Dazu wird ein mittleres  $\delta$  des Filmes berechnet, indem der Wert von  $\delta$  über den gesamten flüssigen Film integriert und durch die Filmdicke  $D$  dividiert wird.

#### 4.1.5 Zur Bestimmung der Fehler

Die statistischen Fehler der Einzelzählungen der Punkte einer Reflektivitätsmessung ergeben sich aus dem jeweiligen Zählraten; hier wird bei  $N$  Zählereignissen  $\Delta N = \sqrt{N}$  angesetzt, also von einer Poisson-Verteilung ausgegangen.

Eine kleinere Fehlerquelle ist die fehlerbehaftete Messung der Absorptionsfaktoren, die die Intensitätsabschwächungen der verschiedenen Absorberstufen verknüpfen. Die Absorber werden während einer Reflektivitätsmessung wegen der über Größenordnungen abfallenden Streuintensität abschnittsweise gewechselt; da zur Auswertung auf den Beginn der Reflektivität normiert wird, sind die mit einem anderen Absorber gemessenen Teile der Reflektivität fehlerbehaftet. Dieser Effekt ist jedoch sehr gering: Ein durch einen solchen Fehler

beim Absorberwechsel hervorgerufener Sprung in der Reflektivität würde durch die auf die Fresnelreflektivität normierte Darstellung sofort sichtbar. Es zeigt sich, dass die Fehler der Absorberfaktoren bei allen Messungen vernachlässigbar klein sind.

Während also die Fehler der Messdaten bekannt sind, liefert die zur Berechnung von Dichteprofilen verwendete Anpassungs- und Invertierungsmethode prinzipiell keine Fehlergrenzen der bestimmten Parameter. Daher wurde zu einer Methode gegriffen, die sich anlehnt an das Prinzip der Monte-Carlo-Simulation von fehlerbehafteten Datensätzen aus den Numerical Recipes [Pre92]. Das Verfahren basiert auf einer Modellierung der erwarteten Messfehler, mit der man dann aus dem gemessenen Datensatz ein Ensemble von mit derselben Statistik fehlerbehafteten Datensätzen erzeugt. Diese werden dann ebenso wie der originale Datensatz ausgewertet, sodass man ein Ensemble von Dichteprofilen erhält. Die Verteilung dieser Dichteprofile zeigt nun auf, wie stark und auf welche Bereiche oder Parameter des aus der Messung bestimmten Dichteprofiles sich die Messfehler auswirken. Auf diese Weise konnten die Fehlergrenzen der errechneten Parameter abgeschätzt werden.

#### 4.1.6 Zur Eindeutigkeit der Dichteprofile

##### Profile mit gleicher Korrelationsfunktion des Dichtegradienten

Profile mit gleicher Korrelationsfunktion des Dichtegradienten haben in kinematischer Näherung die gleiche Reflektivität. Zwei Gründe können zur eindeutigen Bestimmung des richtigen Dichteprofiles beitragen:

Zum einen werden die Profile, wenn sie sich deutlich unterscheiden in dynamischer Rechnung, d.h. bei Anwendung des Parratt-Algorithmus, unterschiedliche Reflektivitäten haben. Dieses betrifft etwa den Bereich  $q_z < 0.08 \text{Å}^{-1}$ . Da sowohl bei der Anpassung von Schichtmodellen als auch bei der anschließenden Invertierung die Reflektivität dynamisch berechnet wird, ist hier eine entsprechende Abweichung von der gemessenen Reflektivität feststellbar.

Zum anderen ist ein Teil des Profils bekannt: Das Substrat hat die oben beschriebene Profilform, bei der insbesondere die geringe Rauigkeit der Oberfläche charakteristisch ist, und der Übergang des flüssigen Filmes zum Dampf wird den Verlauf einer Error-Funktion annehmen (siehe Abschnitt 1.4.3). Aufgrund der in Abschnitt beschriebenen leichten Variation der Parameter der Oxidschicht wird das Substrat zunächst in Form eines Schichtmodells angepasst. Bei der anschließenden Invertierung wird der Substratbereich hingegen von weiteren Veränderungen ausgenommen. Damit wird der Raum der möglichen Ergebnisse der Invertierung weiter eingegrenzt.

#### 4.1.7 Übersicht über die Messungen

Tabelle 4.1 gibt eine Übersicht über die im Folgenden vorgestellten Messungen. Bei Serie A wurde bei konstanter Substrattemperatur die Temperatur des Flüssigkeitsreservoirs und

**Tabelle 4.1:** Die Temperaturen des Substrates ( $T_{\text{waf}}$ ) und des Flüssigkeitsreservoirs ( $T_{\text{res}}$ ) für die verschiedenen Messreihen.

	$T_{\text{waf}}$	$T_{\text{res}}$
Serie A	30°C	23°C → 32°C
Serie B	30°C → 20°C	25°C
Serie C	18°C → 25°C	$T_{\text{res}} = T_{\text{waf}} + 2^\circ\text{C}$
Serie D	26°C → 15°C	$T_{\text{res}} = T_{\text{waf}} + 2^\circ\text{C}$

damit der Dampfdruck variiert. Bei Serie B wurde eine Variation der Substrattemperatur bei fester Temperatur des Flüssigkeitsreservoirs vorgenommen.

Filme großer Dicke wurden in den Messreihen C und D untersucht. Dazu wurde hier die Substrattemperatur schrittweise erhöht (Serie C) und verringert (Serie D), während jeweils die Temperatur des Flüssigkeitsreservoirs um 2°C höher war.

## 4.2 Filme minimaler bis mittlerer Dicke

Die Abschnitte 4.2.1 und 4.2.2 beschreiben zwei Messreihen mit dünnen Filmen, deren Dicke im Bereich von 23Å bis 51Å liegt, und Filmen mittlerer Dicken von 125Å bis 145Å.

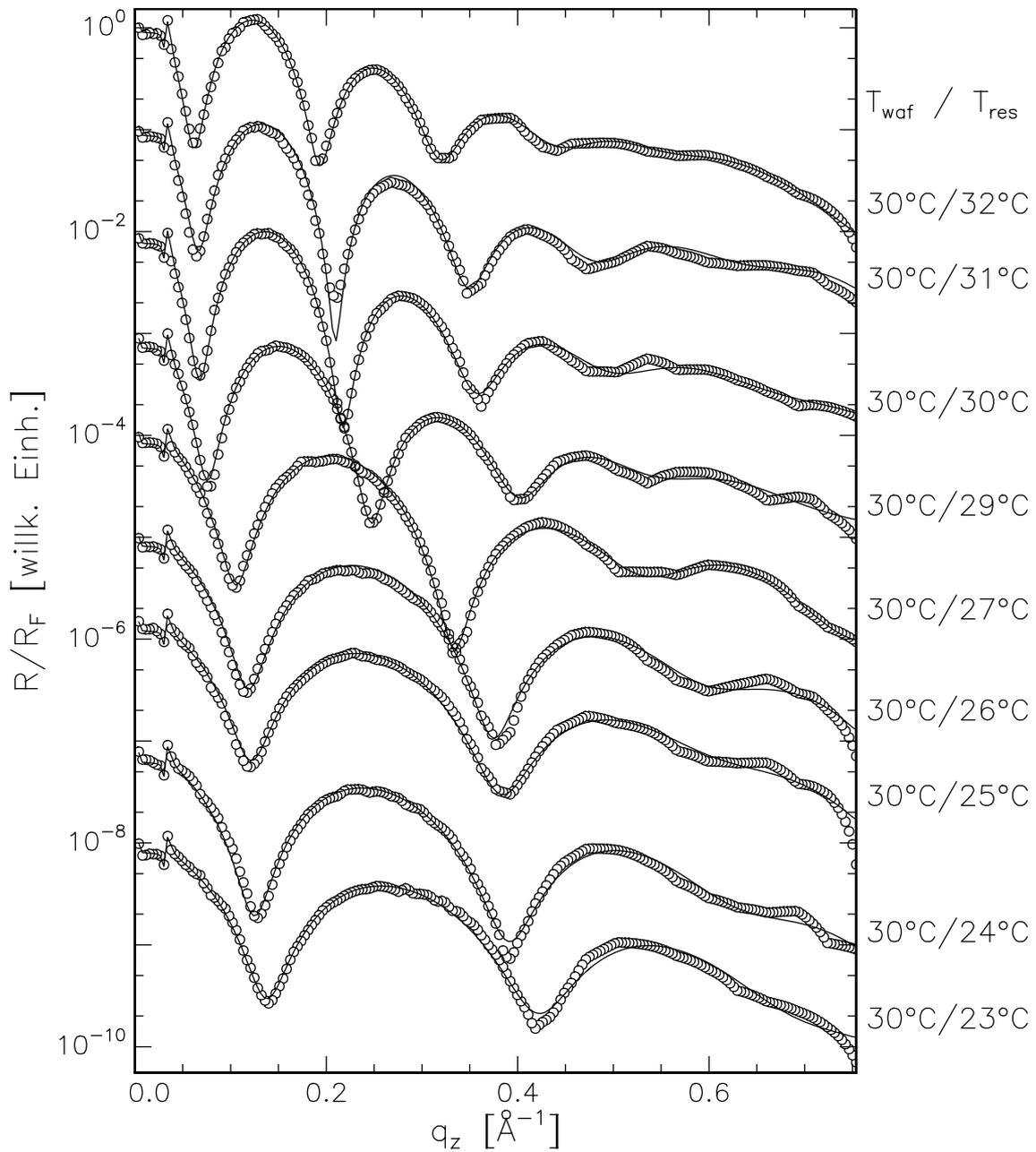
Die Messreihe A fand statt bei konstanter Temperatur  $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$  der Messkammer mit den Substraten für verschiedene Temperaturen  $T_{\text{res}}$  des Flüssigkeitsreservoirs. Bei der Messreihe B wurde hingegen die Substrattemperatur variiert bei konstanter Temperatur  $T_{\text{res}} = 25^\circ\text{C}$  des Flüssigkeitsreservoirs.

Das Reservoir wurde befüllt mit einer Mischung, deren Volumenanteil von Perfluorhexan  $\phi_{\text{p.f.}} = 0.5$  war. Daraus ergibt sich nach der Berechnung in Abschnitt 3.2.4 bei  $T = 25^\circ\text{C}$  eine Flüssigkeitszusammensetzung  $\phi_{\text{liq,p.f.}} = 0.46$  und eine Dampfzusammensetzung  $\phi_{\text{vap,p.f.}} = 0.65$ .

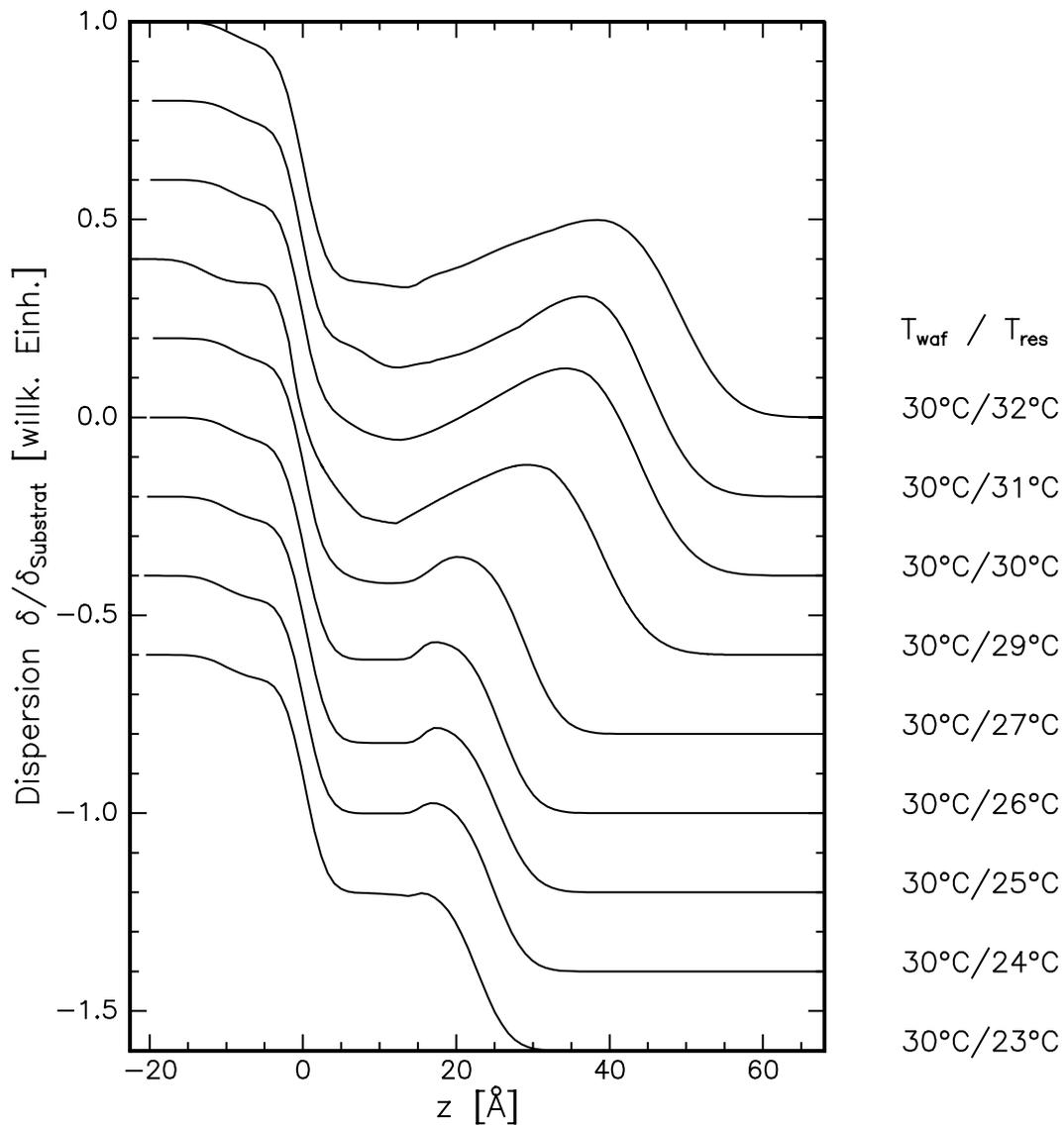
### 4.2.1 Serie A: $T_{\text{waf}} = \text{const.}$

Bei dieser Messreihe wurde für konstante Substrattemperatur  $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$  die Temperatur des Flüssigkeitsreservoirs schrittweise von  $T_{\text{res}} = 23^\circ\text{C}$  bis  $32^\circ\text{C}$  erhöht.

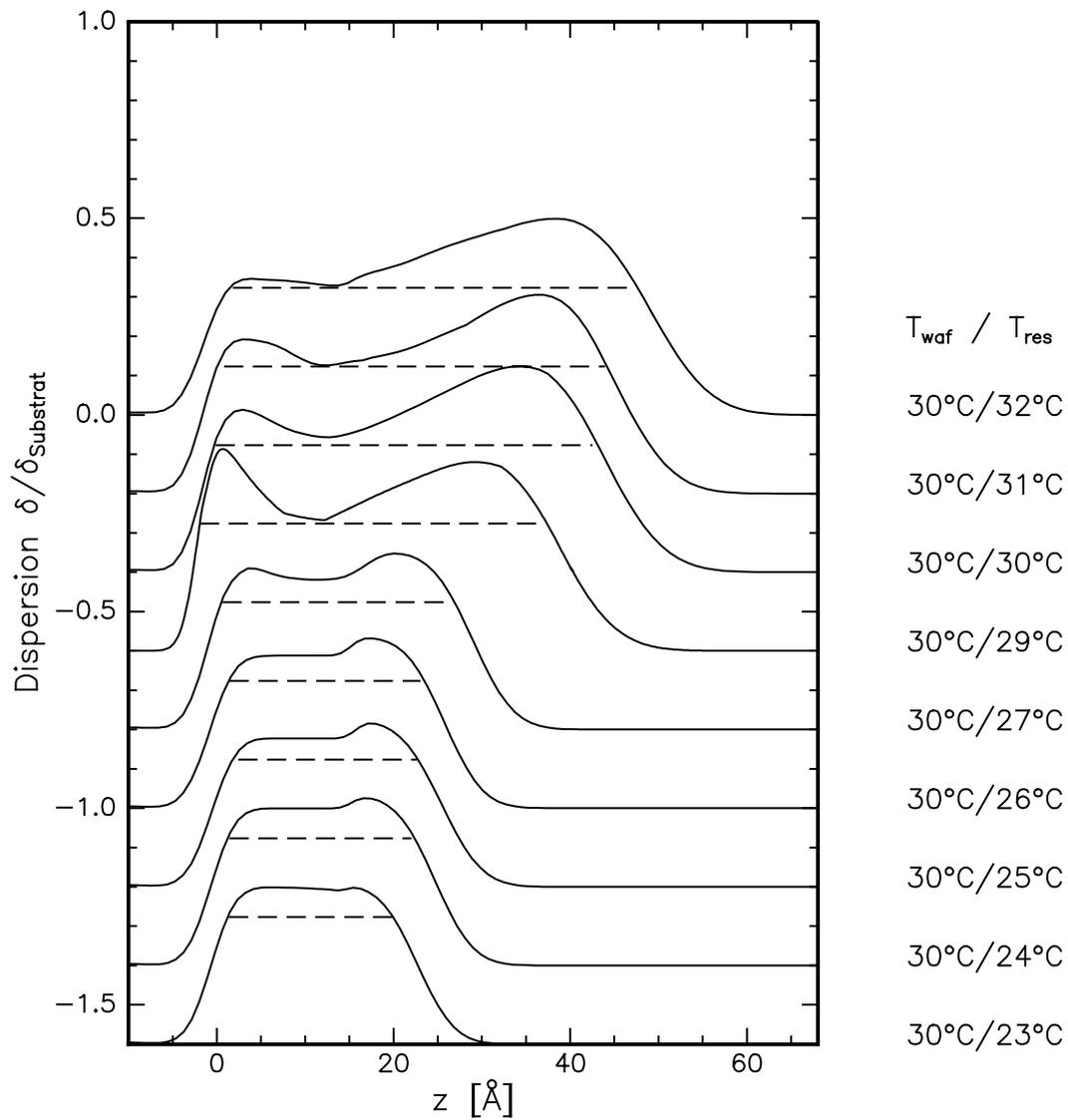
Hier und in den folgenden Abschnitten werden die Reflektivitätsmessungen aller Serien nach dem gleichen Grundprinzip vorgestellt: In drei Abbildungen werden die Reflektivitäten, die zugehörigen Dichteprofile und die Dichteprofile der flüssigen Filme nach Abzug des Substrates gezeigt. Die Reflektivitäten sind dabei wie folgt dargestellt: Abbildung 4.4 zeigt die gemessenen Reflektivitäten (Kreise) und die aus den angepassten Dichteprofilen berechneten Reflektivitäten (Linien). Es wurde jeweils auf die Fresnel-Reflektivität normiert.



**Abbildung 4.4:** Reflektivitäten der Messreihe A mit Variation der Temperatur des Flüssigkeitsreservoirs und damit des Dampfdruckes. Dargestellt sind die Messungen (Kreise) und die Reflektivitäten der durch Invertierung erreichten Anpassungen der Dichteprofile (Linien). Die Reflektivitäten sind zur Verdeutlichung um eine Größenordnung zueinander verschoben.



**Abbildung 4.5:** Dichteprofile für die Messreihe A. Die Profile sind um  $\delta/\delta_{\text{Substrat}} = 0.2$  gegeneinander verschoben. Das Substrat ist auf der linken Seite bei  $z < 0 \text{ \AA}$  zu sehen. Abbildung 4.4 zeigt die entsprechenden Reflektivitäten. Abgesehen von der fehlenden Messung bei  $T_{\text{res}} = 28^\circ\text{C}$  wurden die Messungen in aquidistanten Abständen der Temperatur  $T_{\text{res}}$  des Flüssigkeitsreservoirs vorgenommen.



**Abbildung 4.6:** Dichteprofile für die Messreihe A. Gezeigt sind die flüssigen Filme nach Abzug der Substratdichte. Die Grenzfläche zum Substrat liegt auf der linken Seite bei  $z \approx 0$ . Die gestrichelte Linie zeigt als Referenz jeweils die Dispersion von Hexan im Volumen. Abgesehen von der fehlenden Messung bei  $T_{\text{res}} = 28^\circ\text{C}$  wurden die Messungen in aquidistanten Abständen der Temperatur  $T_{\text{res}}$  des Flüssigkeitsreservoirs vorgenommen. Abbildung 4.5 zeigt die Dichteprofile mit Substrat, Abbildung 4.4 die dazugehörigen Reflektivitäten.

Abbildung 4.5 zeigt die entsprechenden Dichteprofile. Sie sind in gleicher Reihenfolge den Reflektivitäten zugeordnet und wie diese mit der Angabe der beiden Temperaturen  $T_{\text{waf}}$  und  $T_{\text{res}}$  gekennzeichnet. Die  $z$ -Achse bezeichnet den Abstand von der Oberfläche der  $\text{SiO}_2$ -Schicht des Substrates, die sich bei  $z \approx 0$  befindet. Abbildung 4.6 stellt direkt die Struktur der Benetzungsfilme dar. Sie zeigt die Dichteprofile jeweils nach Abzug des Dichteprofiles des Substrates.

Die Qualität der Anpassungen ist gut, wie Abbildung 4.4 zeigt: Zwischen den gemessenen und den aus den Anpassungen der Dichteprofile berechneten Reflektivitäten besteht eine hohe Übereinstimmung. Die Reflektivitäten zeigen Oszillationen über mehr als 1.5 Größenordnungen. Die Amplitude verringert sich für größere Wellenvektorüberträge  $q_z$ . Die Periode der Oszillationen verringert sich mit zunehmender Temperatur  $T_{\text{res}}$  des Reservoirs; dies entspricht einem Anwachsen der Filmdicke. Am kritischen Winkel bei  $q_z \approx 0.04 \text{ \AA}^{-1}$  ist ein Sprung in den Kurven zu beobachten: Sowohl die gemessene Reflektivität als auch die aus den Anpassungen berechnete Reflektivität zeigen in der auf  $R_F$  normierten Darstellung diesen Sprung. Die Ursache dieses Effektes ist rechnerischer Natur und liegt in einer leichten Abweichung des kritischen Winkels der berechneten Fresnel-Reflektivität  $R_F$  von dem tatsächlichen Wert: Da die Reflektivitäten  $R$  und  $R_F$  am kritischen Winkel sehr stark abfallen, zeigt eine Abweichung der kritischen Winkel bei der Normierung von  $R$  auf  $R_F$  den beschriebenen Effekt. Für die Auswertung der Messungen ist dieser unerheblich.

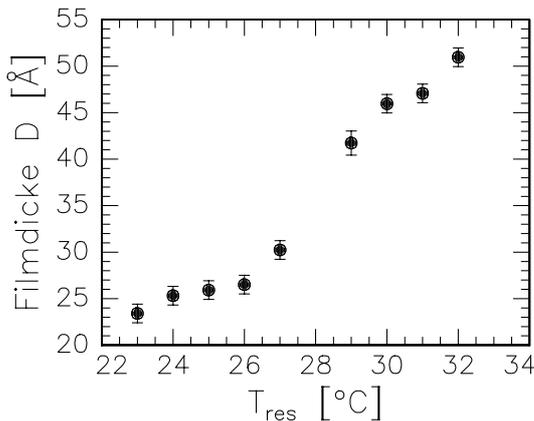
Die Dichteprofile in den Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen einen Anstieg der Filmdicke mit zunehmender Temperatur  $T_{\text{res}}$  des Reservoirs; bei  $T_{\text{res}} = 28^\circ\text{C}$  war keine Messung gelungen, sodass die Messreihe hier eine Lücke aufweist. Der Substratbereich ist bei allen Messungen von ähnlicher Form, wie in Abbildung 4.5 zu sehen ist.

Die Filme weisen überwiegend den in Abschnitt 4.1.4 beschriebenen Bereich höherer Dichte nahe der Oberfläche des Filmes auf. Dieser Dichteanstieg im Film ist für die dickeren Filme stärker ausgeprägt als für die weniger dicken.

Die Grafik 4.6 der Filmprofile zeigt, dass sich das Perfluorhexan hauptsächlich an der Oberfläche der Filme (in der Grafik auf der rechten Seite) befindet, wo typischerweise die höchste Dichte und damit die höchste lokale Perfluorhexan-Konzentration erreicht wird. Nahe des Substrates gibt es einen etwa  $10 \text{ \AA}$  großen Bereich, in dem der Perfluorhexan-Anteil ebenfalls erhöht ist, wohingegen im Abstand von  $z = 10 - 15 \text{ \AA}$  von der Substratoberfläche eine Absenkung der Dichte auf den Wert von reinem Hexan beobachtet wird. Bei den Filmen einer geringeren Dicke  $D \approx 25 \text{ \AA}$  konnte dies nicht festgestellt werden. Allerdings ist hier ein Abstand von  $z = 10 - 15 \text{ \AA}$  von der Substratoberfläche schon nahe der Filmoberfläche; offenbar überwiegt hier der Effekt der Anreicherung des Perfluorhexans an der Oberfläche.

Obwohl abgesehen von dem Festhalten des Dichteprofiles in den Bereichen des Substrates und des Übergangs zum Dampf bei der Invertierung keine Einschränkungen für das Profil im Bereich des flüssigen Films gemacht wurden, zeigen die Profile eine kontinuierliche Entwicklung. Eine Ausnahme ist lediglich die Messung bei  $T_{\text{res}} = 29^\circ\text{C}$ , für die die Abbildung 4.6 zeigt, dass der Film in der Nähe des Substrates bei ein von der Serie abweichendes Profil hat.

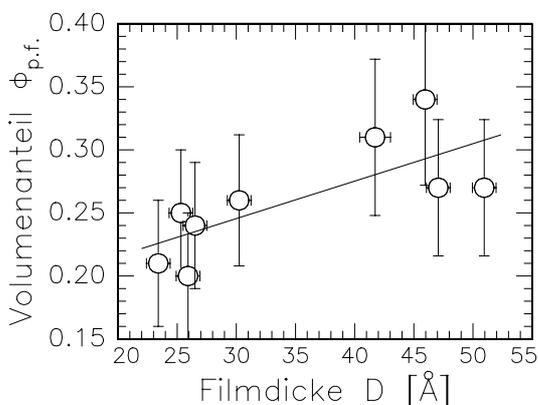
Bei  $T_{\text{res}} = 23^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{res}} = 24^\circ\text{C}$  ließ sich mit ähnlicher Qualität ein Modell mit homogener Flüssigkeitsdichte anpassen. Durch die Abweichung von einer homogenen Flüssigkeitsdichte in den hier gezeigten Anpassungen wurde nur eine geringe Verbesserung der Anpassungsqualität erreicht.



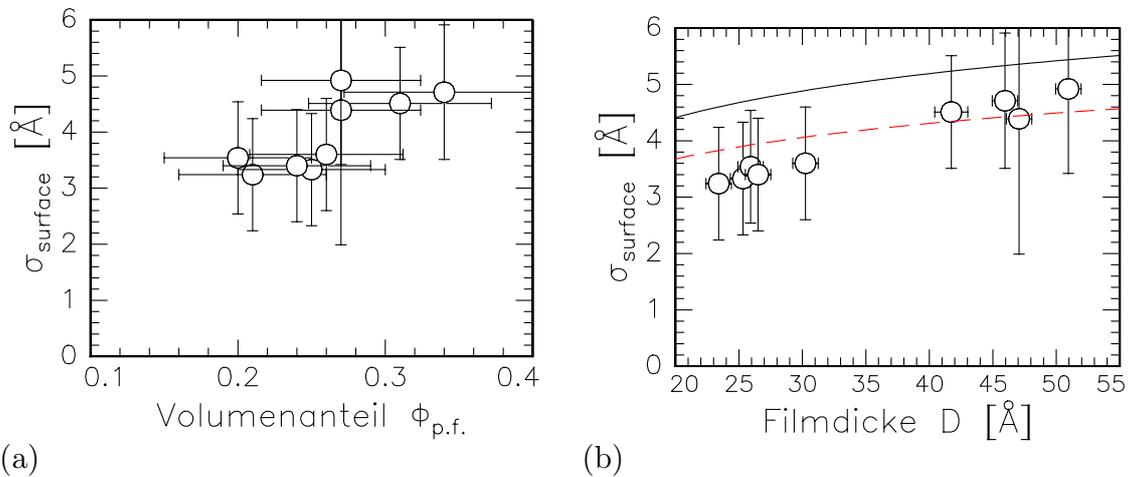
**Abbildung 4.7:** Gemessene Dicke  $D$  der Filme in Abhängigkeit von der Temperatur  $T_{\text{res}}$  des Flüssigkeitsreservoirs bei konstanter Messkammertemperatur  $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$ . Mit Erhöhung von  $T_{\text{res}}$  steigt die Filmdicke aufgrund der Erhöhung des Dampfdruckes.

Die Filmdicke ist für jede Messung mit hoher Genauigkeit bestimmbar; der Fehler beträgt  $\Delta D < 2\text{Å}$ . Abbildung 4.7 zeigt einen monotonen Anstieg der Filmdicke von  $23\text{Å}$  bis zu  $51\text{Å}$  bei schrittweiser Erhöhung der Temperatur  $T_{\text{res}}$  des Flüssigkeitsreservoirs von  $23^\circ\text{C}$  bis auf  $32^\circ\text{C}$ . Dies spiegelt die Steigerung des Dampfdruckes wieder, die das System bei konstanter Temperatur  $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$  näher an die Koexistenzlinie von Dampf und Flüssigkeit führt.

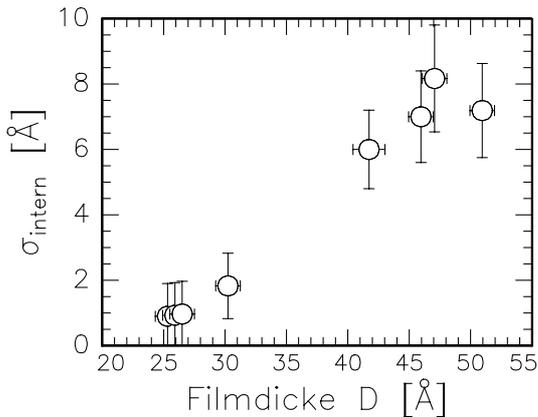
Die Fehler in dieser und in den weiteren Grafiken beziehen sich auf die individuellen Messungen. Da zur Vermeidung von Strahlenschäden an den untersuchten Filmen die einzelnen Messungen auf verschiedenen Stellen der Substrate stattfanden, wie in Abschnitt 3.5 erläutert wurde, unterliegen die Filme jedoch dem Einfluss lokal unterschiedlicher Substrateigenschaften. Solche systematischen Änderungen der Benetzungsbedingungen wurden nicht in die Fehlerschätzung einbezogen.



**Abbildung 4.8:** Volumenanteil  $\phi_{\text{p.f.}}$  von Perfluorhexan im Film in Abhängigkeit von der Filmdicke. Ein leichter Anstieg des Perfluorhexan-Gehalts mit steigender Filmdicke ist feststellbar.



**Abbildung 4.9:** Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{\text{surface}}$  in Abhängigkeit vom Volumenanteil  $\phi_{\text{p.f.}}$  von Perfluorhexan im Film (a) und in Abhängigkeit von der Filmdicke (b). Hier sind zum Vergleich die Rauigkeiten nach dem Kapillarwellenmodell mit dem Literaturwert der Oberflächenspannung für Perfluorhexan (—) und für Hexan (- -) dargestellt.



**Abbildung 4.10:** Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  des Übergangs zu höherer Perfluorhexankonzentration an der Filmoberfläche in Abhängigkeit von der Filmdicke. Die Filme mit Dicken im Bereich von  $25\text{\AA}$ , bei denen Werte  $\sigma_{\text{intern}} \leq 2\text{\AA}$  gefunden wurden, konnten mit vergleichbarer Qualität auch ohne einen solchen Dichteanstieg angepasst werden; der Dichteunterschied ist hier ohnehin sehr gering.

Die Zusammensetzung der Filme liegt im Bereich von  $\phi_{\text{p.f.}} = 0.20 \dots 0.35$ , wie Abbildung 4.8 zeigt. Mit zunehmender Filmdicke wird ein leichter Anstieg des Perfluorhexan-Anteils beobachtet.

Abbildung 4.9 zeigt eine Darstellung der Oberflächenrauigkeit in Abhängigkeit von der Filmzusammensetzung (a) und der Filmdicke (b). Die größere Rauigkeit der Filme mit höherem Perfluorhexangehalt, die in Abbildung 4.9 (a) erkennbar ist, liegt offenbar im Wesentlichen begründet in der Zunahme der Oberflächenrauigkeit mit der Filmdicke, wie Abbildung 4.9 (b) deutlich macht. Zum Vergleich sind die Rauigkeiten dargestellt, die sich für reine Hexan- bzw. Perfluorhexanfilme nach dem Kapillarwellenmodell ergeben (siehe Abschnitt 1.4.3). Diese sind von vergleichbarer Größe: Aufgrund der Beimischung von Perfluorhexan ist eine Verrin-

gerung der Oberflächenspannung und damit eine Erhöhung der Rauigkeit zu erwarten. Die sehr dünnen Filme mit Filmdicken  $D < 35\text{\AA}$  zeigen jedoch eine verringerte Rauigkeit.

Abbildung 4.10 zeigt die Rauigkeit der Film-internen Grenzfläche des oberflächennahen Bereichs höherer Dichte, siehe Abschnitt 4.1.4. Die Werte  $\sigma_{\text{intern}}$  für die sehr dünnen Filme sind dabei nicht aussagekräftig, da diese Filme nur einen sehr geringen Dichteanstieg zeigen und sich auch mit einem homogenen Dichteprofil anpassen ließen. Bei den Filmen mit Dicken  $D > 40\text{\AA}$  ist die Rauigkeit der internen Grenzfläche größer als die Rauigkeit der Oberfläche. Dies ist plausibel, da die Grenzflächenspannung zwischen den zwei Bereichen des Filmes deutlich unter der der Filmoberfläche liegt.

### 4.2.2 Messreihe B: $T_{\text{res}} = \text{const.}$

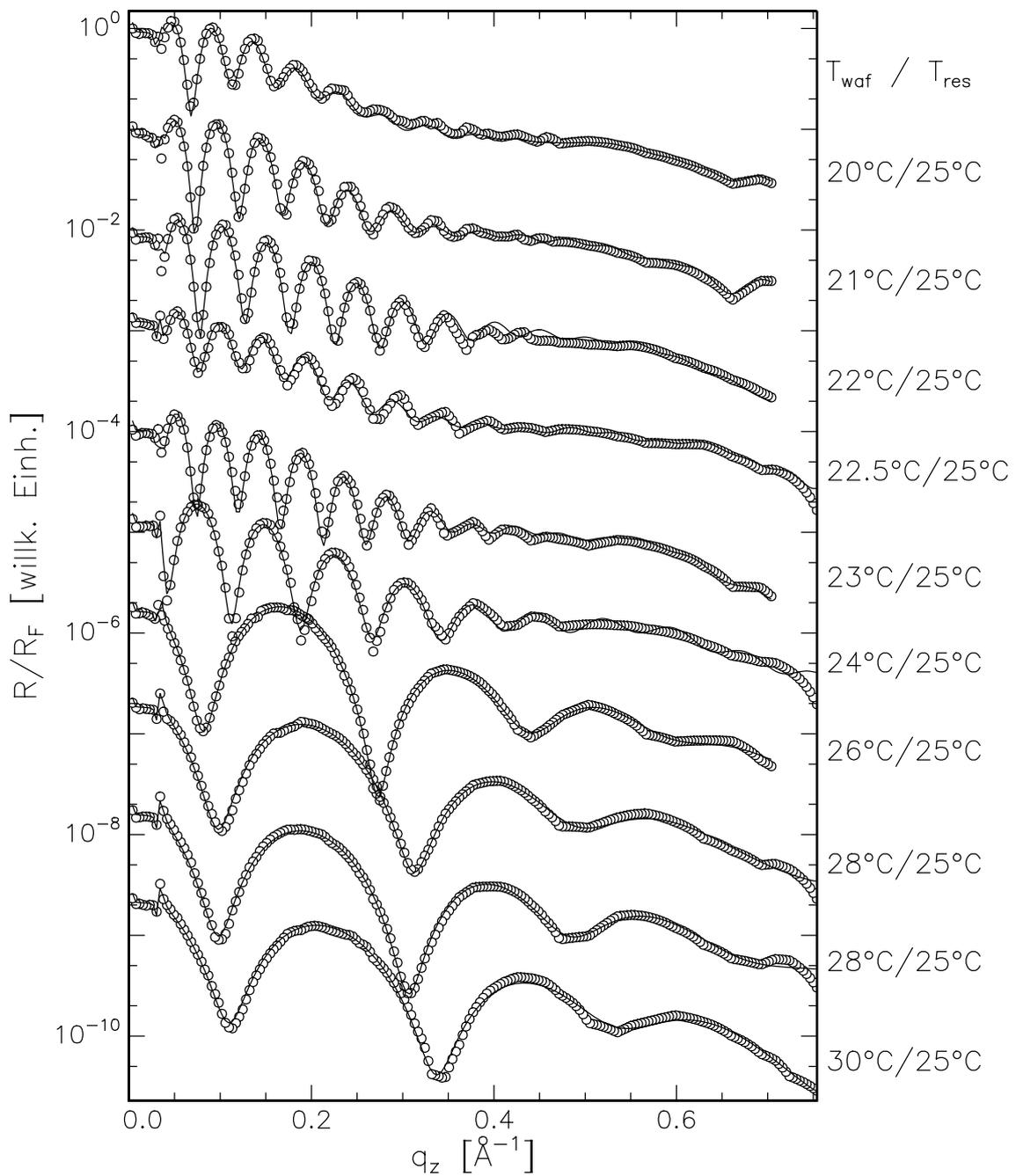
Diese Messreihe diente der Untersuchung der Abhängigkeit der Struktur des Benetzungsfilmes von der Temperatur  $T_{\text{waf}}$  des Substrates und der umgebenden Zelle bei einer konstanten Temperatur des Flüssigkeitsreservoirs von  $T_{\text{res}} = 25^\circ\text{C}$ . Dazu wurde  $T_{\text{waf}}$  schrittweise von  $30^\circ\text{C}$  bis  $20^\circ\text{C}$  verringert. Für Temperaturen mit  $T_{\text{waf}} > T_{\text{res}}$  ergaben sich sehr dünne Filme mit einer ähnlichen Struktur wie in der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Messreihe. Für niedrige Temperaturen  $T_{\text{waf}} < T_{\text{res}}$  wurden Filme mittlerer Dicke gefunden.

Die Reflektivitäten und die durch Invertierung angepassten Dichteprofile sind in den Abbildungen 4.11 - 4.13 dargestellt. Abbildung 4.11 zeigt die gemessenen Reflektivitäten (als Kreise) und die aus den Dichteprofilen berechneten Reflektivitäten (als Linien). Die Messungen bei  $T_{\text{waf}} < T_{\text{res}}$  weisen eine wesentlich kleinere Oszillationsperiode  $\Delta q_z$  auf als die Messungen bei  $T_{\text{waf}} > T_{\text{res}}$ . Dies entspricht einem starken Anwachsen der Filmdicke von  $T_{\text{waf}} > T_{\text{res}}$  zu  $T_{\text{waf}} < T_{\text{res}}$ .

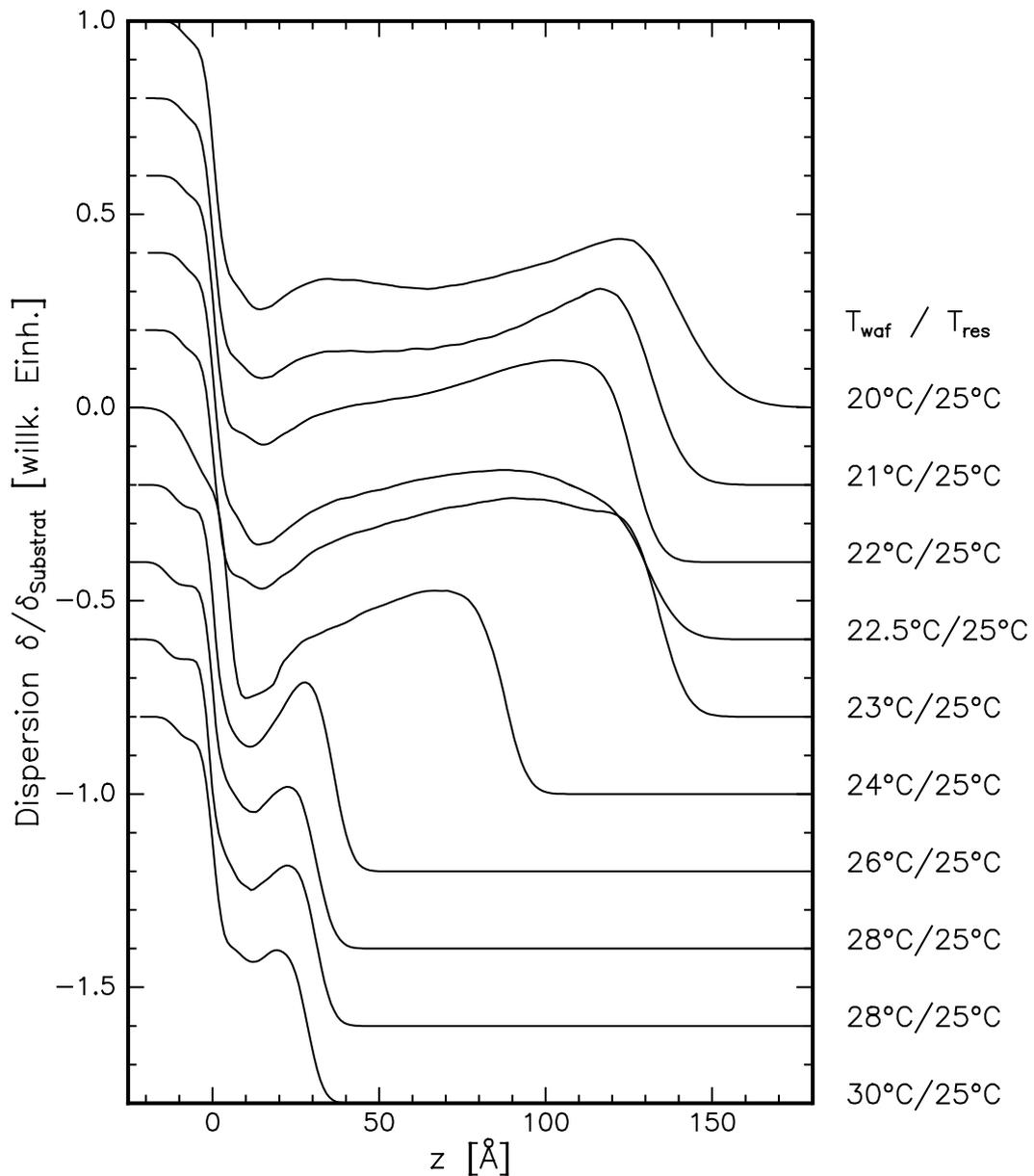
Abbildung 4.12 zeigt die jeweils entsprechenden vollständigen Dichteprofile, bei denen auf der linken Seite das Substrat liegt, und Abbildung 4.13 stellt die Dichteprofile der Benetzungsfilm nach Abzug des Substratprofils dar.

Während bei den Messungen mit  $T_{\text{waf}} > 24^\circ\text{C}$  die Anpassung der Dichteprofile mit guter Qualität möglich war, zeigen die Anpassungen für Temperaturen  $T_{\text{waf}} \leq 24^\circ\text{C}$  Abweichungen von den gemessenen Reflektivitäten. Im Einzelnen betrifft dies die Messungen mit  $T_{\text{waf}} < 22.5^\circ\text{C}$  sowie  $T_{\text{waf}} = 23^\circ\text{C}$ . Hier weist insbesondere der Bereich bei  $q_z = 0.04\text{\AA}^{-1}$  nahe dem kritischen Winkel Abweichungen zwischen dem Ergebnis der Invertierung und der gemessenen Reflektivität auf: Einige signifikante Messpunkte im Bereich  $q_z = 0.03\dots 0.05\text{\AA}^{-1}$  werden von den berechneten Kurven nicht getroffen. Bei der Messung mit  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$  sind zudem noch Abweichungen im Bereich von  $q_z = 0.35\text{\AA}^{-1}$  bis  $0.55\text{\AA}^{-1}$  sichtbar. Die Anpassung für die Messung mit  $T_{\text{waf}} = 22.5^\circ\text{C}$  zeigt ebenfalls leichte Abweichungen.

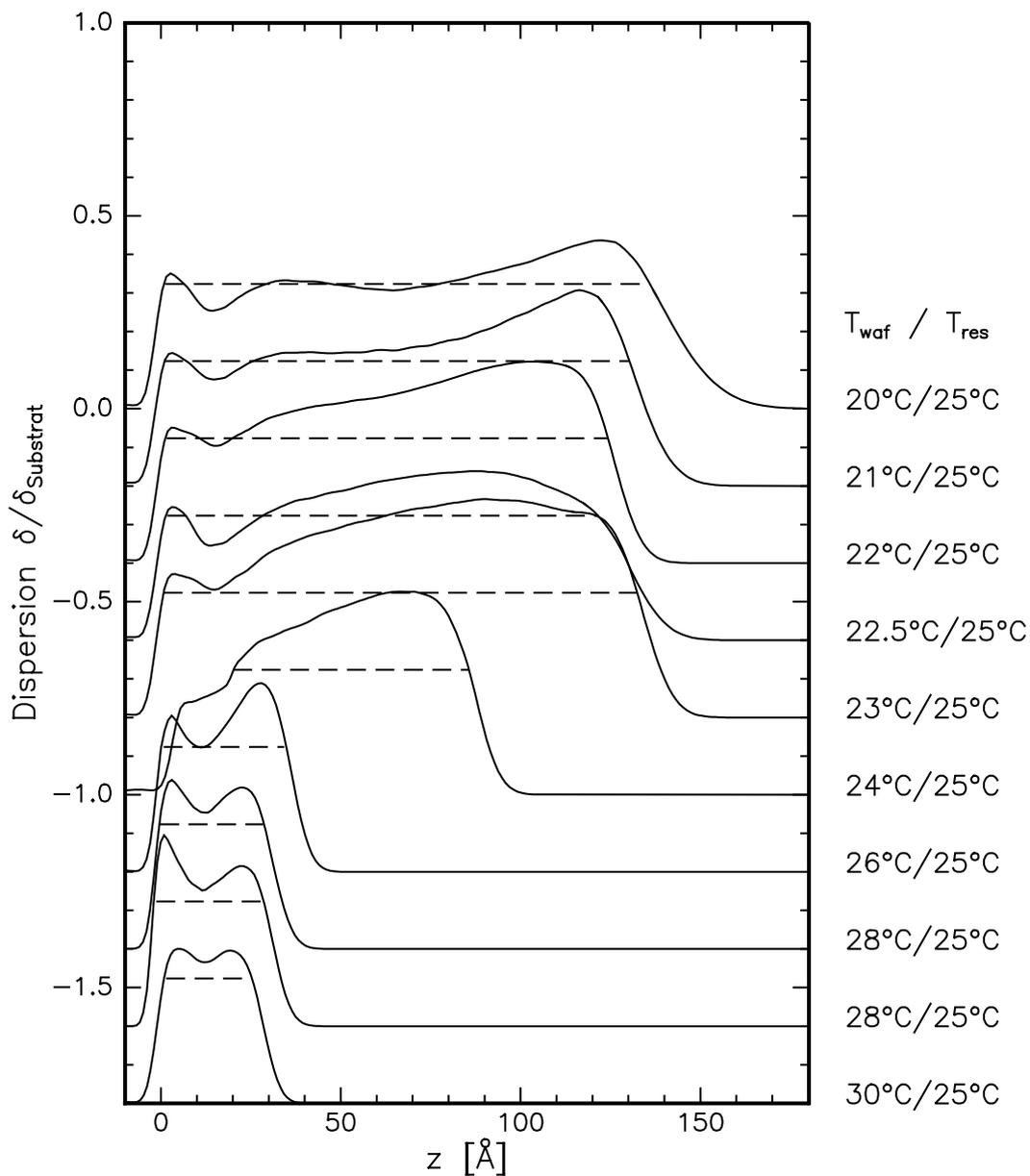
Bei  $T_{\text{waf}} = 24^\circ\text{C}$  zeigt die beste Anpassung eines Dichteprofiles für  $q_z > 0.45\text{\AA}^{-1}$  noch Oszillationen der Reflektivität, die nicht mit der Messung übereinstimmen. Aufgrund dieser qualitativen Abweichungen wurde davon ausgegangen, dass das entsprechende Dichteprofil nicht den Film beschreibt. Daher wurde die Messung mit  $T_{\text{waf}} = 24^\circ\text{C}$  bei der weiteren



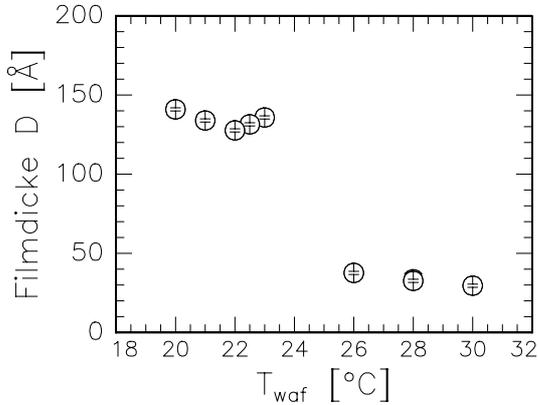
**Abbildung 4.11:** Gemessene (o) und berechnete (—) Reflektivitäten der Messreihe B bei konstanter Temperatur des Flüssigkeitsreservoirs  $T_{\text{res}} = 25^\circ\text{C}$ . Abbildung 4.12 zeigt die den berechneten Reflektivitäten entsprechenden Dichteprofile.



**Abbildung 4.12:** Dichteprofile für die Messreihe B. Die Oberfläche des Substrates liegt bei  $z \approx 0 \text{ \AA}$ . Die flüssigen Filme zeigen einen Sprung der Dicke im Bereich von  $T_{\text{waf}} = 26^\circ\text{C}$  bis  $T_{\text{res}} = 23^\circ\text{C}$ . Die Temperaturschritte zwischen den Messungen sind nicht äquidistant.



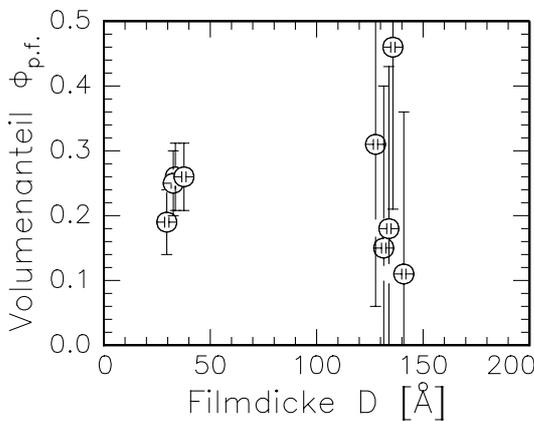
**Abbildung 4.13:** Dichteprofile der flüssigen Filme der Serie B nach Abzug des Substratprofils im Bereich  $z < 0\text{Å}$ . Die gestrichelte Linie zeigt als Referenz jeweils die Dispersion von Hexan im Volumen. Die Filme zeigen einen Sprung der Dicke im Bereich von  $T_{\text{waf}} = 26^\circ\text{C}$  bis  $T_{\text{res}} = 23^\circ\text{C}$ . Die Temperaturschritte zwischen den Messungen sind nicht äquidistant.



**Abbildung 4.14:** Film Dicke  $D$  in Abhängigkeit von der Messkammer- und Substrattemperatur  $T_{\text{waf}}$  bei konstanter Temperatur des Flüssigkeitsreservoirs  $T_{\text{res}} = 25^{\circ}\text{C}$ .

Auswertung nicht berücksichtigt.

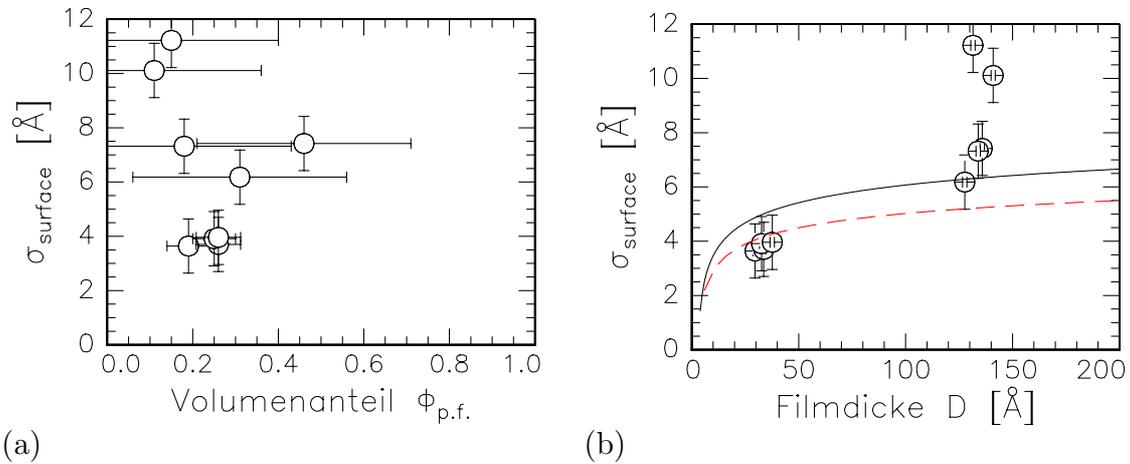
Abbildung 4.14 zeigt die Dicke  $D$  der Benetzungsfilme für die Messungen bei verschiedenen Temperaturen  $T_{\text{waf}}$ . Die Messungen wurden in der Reihenfolge sinkender Substrattemperaturen  $T_{\text{waf}}$  durchgeführt. Auffällig ist der Sprung von geringer Film Dicke  $D \approx 30\text{\AA} - 40\text{\AA}$  für  $T_{\text{waf}} \geq 26^{\circ}\text{C} > T_{\text{res}}$  zu mittlerer Film Dicke  $D \approx 125\text{\AA} - 140\text{\AA}$  für  $T_{\text{waf}} \leq 23^{\circ}\text{C} < T_{\text{res}}$ , also in dem Bereich, in dem die Temperatur der Messkammer  $T_{\text{waf}}$  die Temperatur des Reservoirs  $T_{\text{res}} = 25^{\circ}\text{C}$  erstmals unterschreitet. Eine mögliche Ursache für diesen Anstieg der Film Dicke ist das Auftreten von Kondensation in der Messkammer und ein dadurch erhöhter Dampfdruck am Substrat.



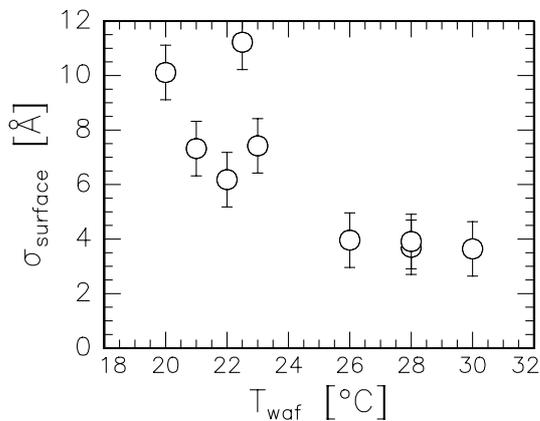
**Abbildung 4.15:** Volumenanteil  $\phi_{\text{p.f.}}$  von Perfluorhexan im Film in Abhängigkeit von der Film Dicke. Die relativ großen Fehler der dickeren Filme ergeben sich aus der geringeren Qualität der Anpassungen der entsprechenden Dichteprofile.

Abbildung 4.15 gibt den Volumenanteil von Perfluorhexan  $\phi_{\text{p.f.}}$  im Benetzungsfilm in Abhängigkeit von der Film Dicke an. Die Filme mit  $D > 100\text{\AA}$  weisen einen großen Fehler in der Bestimmung von  $\phi_{\text{p.f.}}$  auf, da, wie oben erwähnt, die Anpassung der Dichteprofile nicht mit der gleichen Qualität gelang.

Abbildung 4.16 zeigt die Rauigkeit  $\sigma_{\text{surface}}$  der Filmoberfläche in Abhängigkeit vom Volumenanteil von Perfluorhexan im Film  $\phi_{\text{p.f.}}$  (a) sowie in Abhängigkeit von der Film Dicke  $D$  (b). Hier sind zum Vergleich die Rauigkeiten, die man für reine Hexan- und Perfluor-

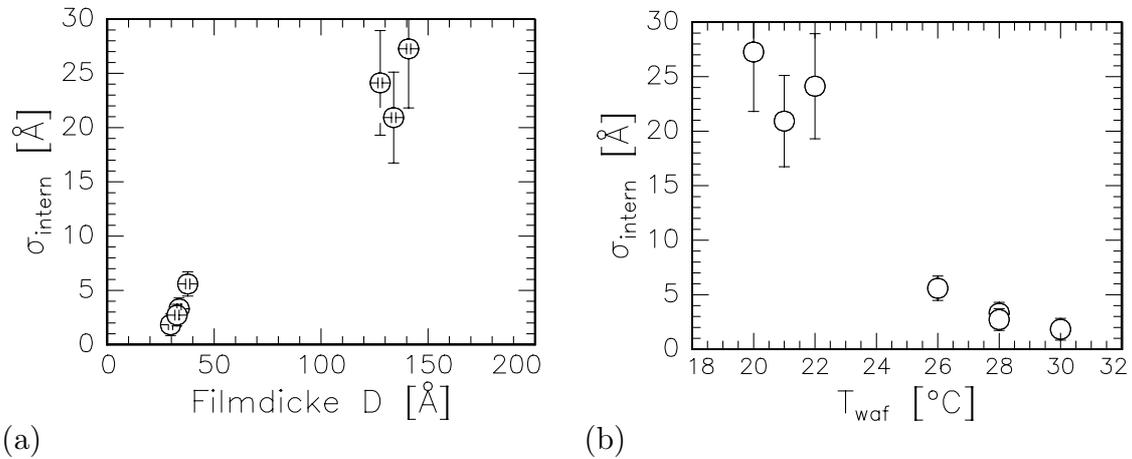


**Abbildung 4.16:** Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{\text{surface}}$  in Abhängigkeit vom Volumenanteil  $\phi_{\text{p.f.}}$  von Perfluorhexan im Film (a) sowie in Abhängigkeit von der Filmdicke (b). Zum Vergleich die Rauigkeiten nach dem Kapillarwellenmodell mit dem Literaturwert der Oberflächenspannung für Perfluorhexan (—) und für Hexan (- -). Zu den gemessenen Werten bei Filmdicken nahe  $140\text{\AA}$  siehe Text.

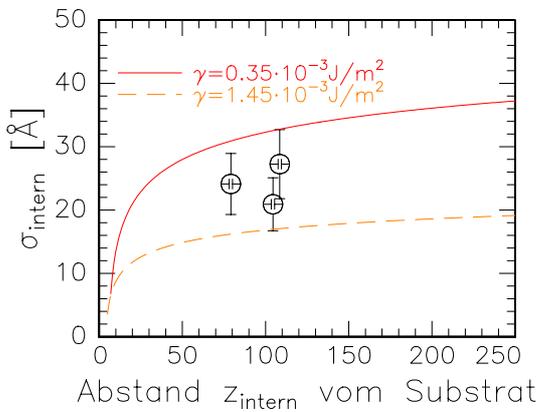


**Abbildung 4.17:** Rauigkeit  $\sigma_{\text{surface}}$  der Oberfläche in Abhängigkeit von der Substrattemperatur.

hexanfilme nach dem Kapillarwellenmodell erwarten würde, durch Linien dargestellt (siehe Abschnitt 1.4.3). Die dünnen Filme mit Dicken  $D < 40\text{\AA}$  haben eine etwas geringere Rauigkeit als nach dem Kapillarwellenmodell erwartet. Für die Filme mit Dicken im Bereich  $130\text{\AA} - 140\text{\AA}$  zeigt sich ein unerwartetes Verhalten: Die Rauigkeiten nehmen hier Werte von  $7\text{\AA} - 12\text{\AA}$  an, wobei die Filmdicke beschränkt bleibt. Eine Erklärung dieses Verhaltens ist, dass die Grenze der Temperaturstabilität der Probenzelle und des Temperaturreglers, die bei dieser Messreihe zur Verfügung standen, eine höhere Filmdicke nicht zuließ. Die Temperaturstabilität war hier etwa  $\pm 0.015^\circ\text{C}$  über die Dauer der Messung. Nahe der hier maximal erreichten Filmdicke ist sie das Maß für die Beschränkung des Anwachsens des Benetzungs-



**Abbildung 4.18:** Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  des Dichteanstiegs zur Filmoberfläche in Abhängigkeit von der Filmdicke (a) und von der Substrattemperatur (b). Dargestellt sind nur die Messungen, bei denen sich ein solcher Dichteanstieg in Form einer Error-Funktion anpassen ließ.



**Abbildung 4.19:** Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  der inneren Grenzfläche in Abhängigkeit vom Abstand der Grenzfläche zum Substrat. Gezeigt sind nur die Messungen mit  $T_{\text{waf}} < T_{\text{cep}}$ , für die im Volumensystem eine Phasengrenzfläche erwartet wird. Zum Vergleich sind Abschätzungen der Rauigkeiten nach dem Kapillarwellenmodell für zwei entmischte Phasen als Linien eingezeichnet, jeweils für zwei Grenzflächenspannungen  $\gamma$ , die den Bereich der experimentell bestimmten Werte nach unten und nach oben eingrenzen.

filmes, während die Gleichgewichtsbedingung der molekularen Wechselwirkungen eigentlich einem dickeren Film entsprechen würde. Aufgrund dessen hängt auch die Rauigkeit der Oberfläche der so zusätzlich in ihrer Dicke beschränkten Filme nicht mehr in der erwarteten Weise von der Filmdicke ab. Wie die Darstellung der Rauigkeit  $\sigma_{\text{surface}}$  in Abhängigkeit von der Substrattemperatur in Abbildung 4.17 zeigt, gibt es einen Trend zu höherer Oberflächenrauigkeit des Filmes mit sinkender Substrattemperatur.

Die Benetzungsfilme zeigen in Richtung zur Oberfläche einen Anstieg der Dichte. Die Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  dieses Anstiegs, der sich bei der überwiegenden Zahl der Filme durch eine Error-Funktion beschreiben lässt (siehe Abschnitt 4.1.4), ist in Abbildung 4.18 in Abhängig-

keit von der Filmdicke  $D$  (a) sowie von der Substrattemperatur  $T_{\text{waf}}$  (b) dargestellt. Hier ist die Tendenz ablesbar, dass bei den Filmen mit Temperaturen  $T_{\text{waf}} \leq 22^\circ\text{C}$ , die von deutlich größerer Dicke sind, die Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  ebenfalls größer ist.

Dazu ist in Abbildung 4.19 für die Filme mit  $T_{\text{waf}} \leq 22^\circ\text{C}$  die Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  über dem Abstand dieser internen Grenzfläche vom Substrat dargestellt. Eine Abschätzung der effektiven Hamaker-Konstante der internen Grenzfläche, berechnet für eine reine Hexan-Schicht und eine darüber angeordnete Perfluorhexanschicht (siehe Abschnitt 1.4.4), liefert einen Anhaltspunkt für die Grenzflächenspannung: Eingezeichnet ist der Verlauf der Rauigkeit nach dem Kapillarwellenmodell für zwei Werte der Grenzflächenspannung  $\gamma$ , die eine Eingrenzung des aus den Messwerten bestimmbaren Werts angeben:  $\gamma = (0.9 \pm 0.6)\text{mJ/m}^2$ . Die Grenzflächenspannung der internen Grenzfläche ist also etwa um einen Faktor 10–20 kleiner als die Oberflächenspannung des Filmes, die im Bereich von  $12\text{mJ/m}^2$  bis  $18\text{mJ/m}^2$  liegt. Die Größenordnung der Werte von  $\gamma$  ist vergleichbar mit einer groben Abschätzung aus der Differenz der geschätzten Oberflächenspannungen der zwei Phasen des Filmes.

### 4.3 Serien C, D: $T_{\text{waf}} = T_{\text{res}} - 2^\circ\text{C}$

Am Hasylab-Instrument D4.1 wurden bei einer Messzeit Filme mit großer Dicke  $D \geq 150\text{\AA}$  untersucht. Die Temperatur  $T_{\text{res}}$  des Flüssigkeitsreservoirs war dabei stets um  $2^\circ\text{C}$  höher als die Temperatur  $T_{\text{waf}}$  von Substrat und Probenraum, d.h. bei Veränderung der Temperaturen wurde stets die Bedingung  $T_{\text{waf}} = T_{\text{res}} - 2^\circ\text{C}$  eingehalten.

Bei dieser Messzeit stand eine Temperaturregelung höchster Präzision, das Gerät 340 der Firma Lakeshore, siehe Abschnitt 3.3.2, zur Verfügung. Dadurch, sowie durch die Verwendung einer weiterentwickelten Probenzelle und die Einhaltung der angegebenen Temperaturdifferenz, gelang es, Filme mit bis zu  $350\text{\AA}$  Dicke zu präparieren.

Es wurden zwei Messreihen durchgeführt, die Serien C und D. Sie werden im Folgenden gemeinsam vorgestellt. Die Abbildungen 4.20 bis 4.22 zeigen Reflektivitäten und Dichteprofile der Messreihe C, bei der die Temperatur schrittweise erhöht wurde; es wurden Filme mit Dicken von  $150\text{\AA}$  bis  $240\text{\AA}$  präpariert. Die Abbildungen 4.23 bis 4.25 zeigen die Messreihe D, bei der die Temperatur schrittweise verringert wurde; die Dicke der Filme liegt hier im Bereich von  $220\text{\AA}$  bis  $340\text{\AA}$ . Beide Messreihen erstrecken sich über Temperaturen unterhalb und oberhalb der kritischen Temperatur der Entmischung im Volumensystem  $T_{\text{cep}} \approx 22^\circ\text{C}$ .

Obwohl die vergleichsweise geringe Strahlungsintensität am Instrument D4.1 — es handelt sich nur um Strahlung von einem Ablenkmagneten, nicht von einem Wiggler — erst nach längerer Zeit zu Strahlenschäden an der Probe führen sollte, wurde auch hier für jede Messung eine andere Stelle des Wafers verwendet. Der Messungen erfolgten dabei wiederum nach dem in Abschnitt 3.5 erläuterten Ablauf.

### 4.3.1 Reflektivitäten und Dichteprofile der Messreihen C und D

Die Messungen der Messreihe C ( $18^\circ\text{C} \leq T_{\text{waf}} \leq 25^\circ\text{C}$ ) sind in Abbildung 4.20 dargestellt. Wiederum ist die Reflektivität normiert auf die Fresnel-Reflektivität einer glatten Si-Oberfläche. Die Linien entsprechen den aus den angepassten Dichteprofilen berechneten Reflektivitäten; Abbildung 4.21 zeigt die zugehörigen Dichteprofile. Nach Abzug des Substratanteils ergeben sich die Dichteprofile der Flüssigkeit, die in Abbildung 4.22 zu sehen sind. Aufgrund des hohen Streuuntergrunds bei großen Wellenvektorüberträgen  $q_z$  ergeben sich dort größere Fehlergrenzen, wie die Abbildung 4.20 zeigt. Daten für Wellenvektorüberträge  $q_z > 0.5\text{\AA}^{-1}$  konnten wegen zu großer Fehler nicht in die Auswertung einbezogen werden.

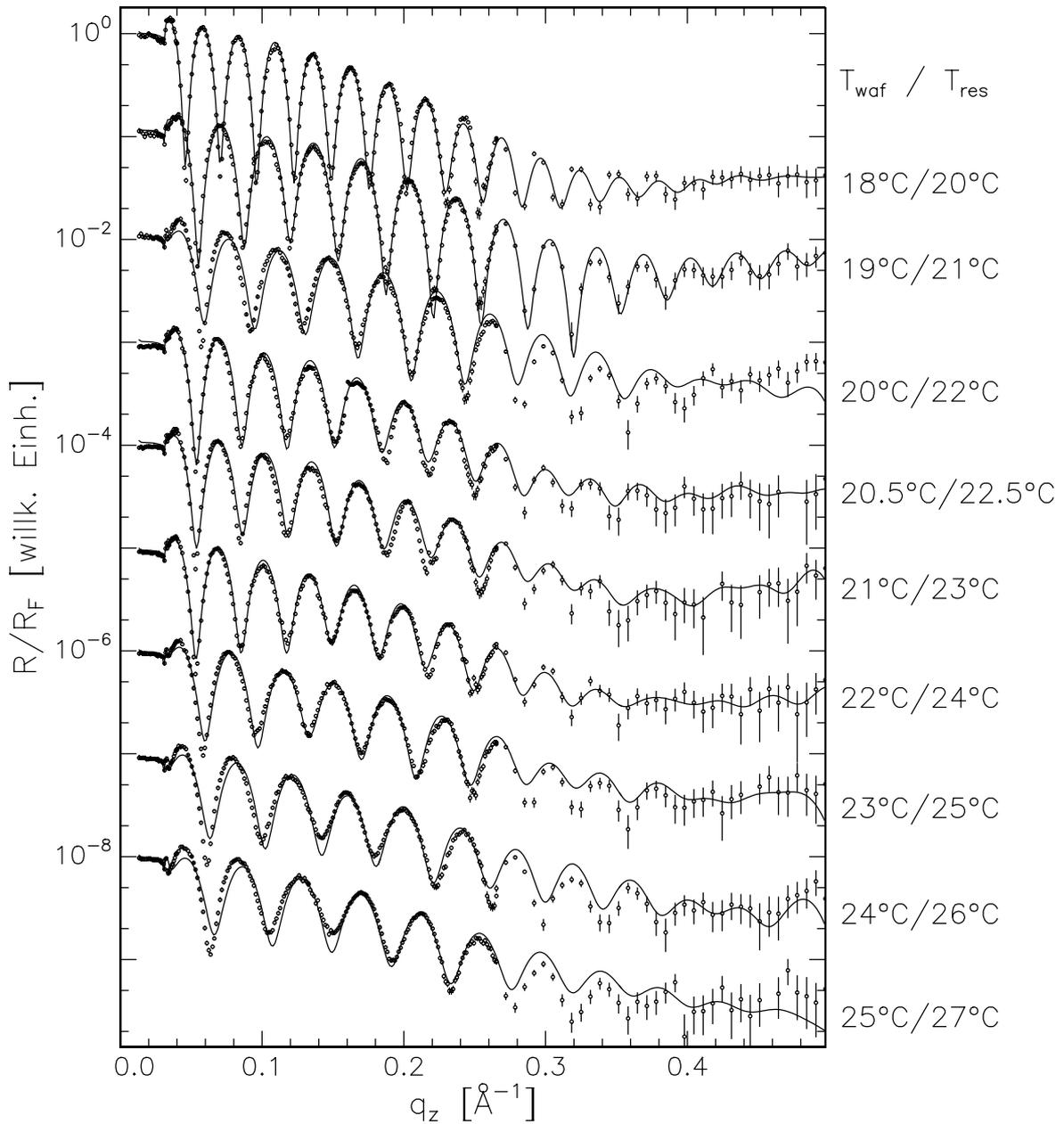
Die gezeigten Dichteprofile stellen die beste gefundene Anpassung dar, obwohl bei einigen Messungen starke Abweichungen von den Messdaten in der Darstellung der Reflektivitäten zu erkennen sind. Die Anpassungen für die Messungen bei  $T_{\text{waf}} = 20^\circ\text{C}$ ,  $20.5^\circ\text{C}$  und  $21^\circ\text{C}$  sowie  $T_{\text{waf}} = 23^\circ\text{C}$ ,  $24^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$  wurden durchgeführt unter Vorgabe einer Mindestdichte des Filmes. Diese betrug 95% der Dichte von Hexan, da im Rahmen der Fehler und möglicher lokaler Dichteschwankungen eine deutlich geringere Dichte der Flüssigkeit auszuschließen ist. Die mit dieser Vorgabe berechneten Reflektivitäten der betreffenden Dichteprofile weichen besonders im Bereich  $q_z > 0.25\text{\AA}^{-1}$  deutlich von den gemessenen Reflektivitäten ab. Ohne die Vorgabe der Mindestdichte konnten verbesserte Anpassungen erreicht werden, die allerdings teilweise über große Bereiche des flüssigen Filmes eine zu geringe Dichte aufwiesen und daher nicht berücksichtigt wurden; die zu niedrige Dichte lag insbesondere vor im gesamten Bereich  $z \lesssim 100\text{\AA}$  für  $T_{\text{waf}} = 20^\circ\text{C}$  und  $26^\circ\text{C}$ , weniger ausgeprägt auch bei  $T_{\text{waf}} = 24^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$ . Bei den gezeigten Dichteprofilen zu den Messungen bei  $T_{\text{waf}} = 20^\circ\text{C}$ ,  $24^\circ\text{C}$  und  $25^\circ\text{C}$  wurde auch der Übergang von der Flüssigkeit zum Dampf variiert.

Auffällig ist in Abbildung 4.21 der relativ scharfe Übergang des Delta-Profiles vom Silizium zur Oxidschicht des Substrates ( $z \approx -10\text{\AA}$ ) bei der Messung mit  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$ . Dieses Resultat der Anpassung der Substrat-Parameter ist unerwartet, zeigt aber nur, dass lokale Abweichungen des gefundenen Dichteprofiles von dem wirklichen Dichteprofil des Filmes in Bereichen unterhalb einer Länge von etwa  $2\pi/q_{z,\text{max}} \approx 12\text{\AA}$  möglich sind, wobei  $q_{z,\text{max}} = 0.5\text{\AA}^{-1}$  der maximale Wellenvektorübertrag ist, der in die Auswertung eingeht.

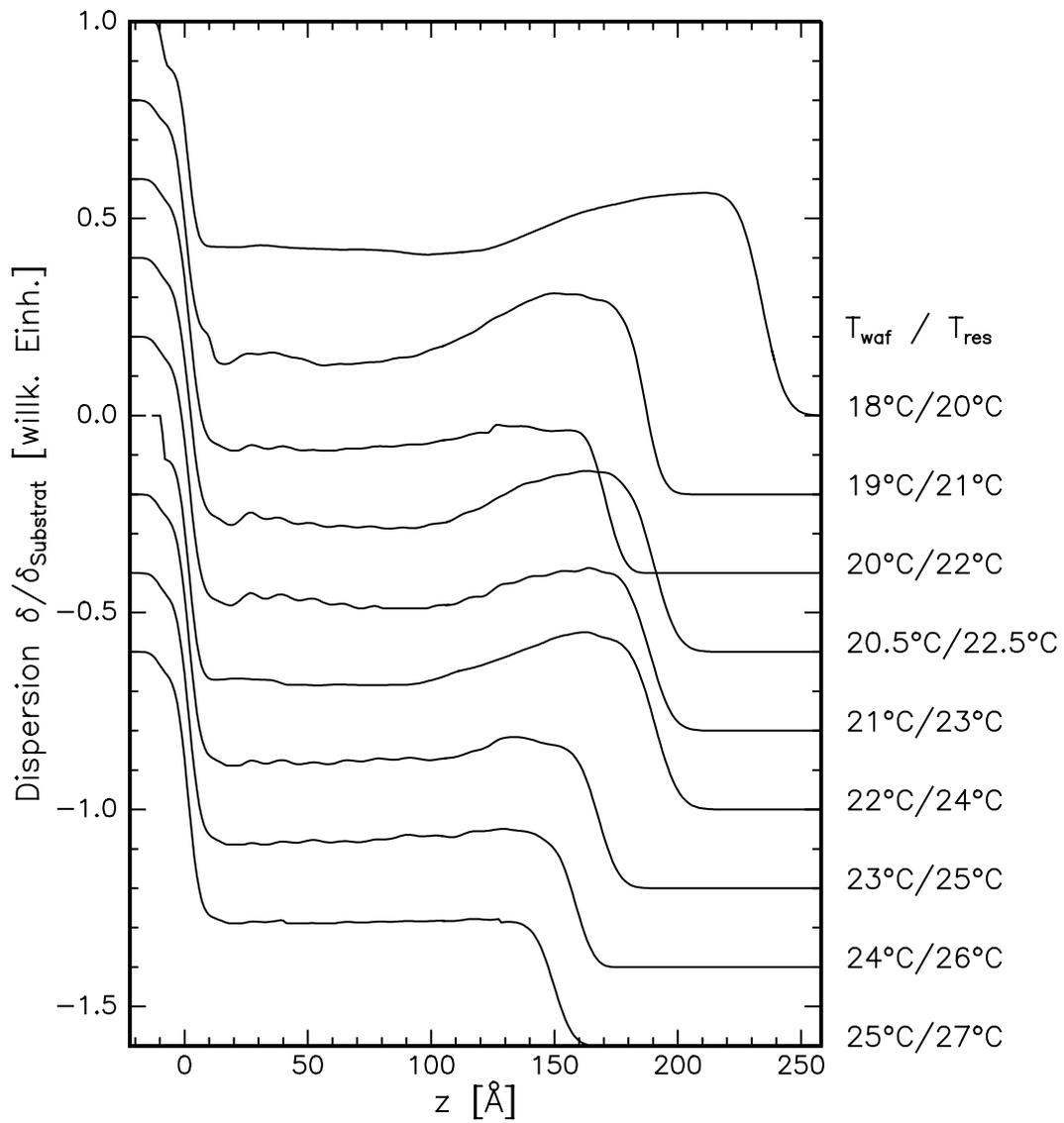
Die Dichteprofile der Messungen bei  $20^\circ\text{C}$ ,  $20.5^\circ\text{C}$ ,  $21^\circ\text{C}$  und  $23^\circ\text{C}$  weisen im Bereich  $z = 10\text{\AA}$  bis  $z = 80\text{\AA}$  leichte Oszillationen auf. Diese Oszillationen mit Perioden von  $\approx 10\text{\AA}$  sind Artefakte des Invertierungsprozesses, die durch die dort enthaltene Fourier-Transformation verursacht werden (siehe Gleichung 2.37).

Abbildung 4.23 zeigt die Reflektivitäten der Messreihe D mit  $26^\circ\text{C} \geq T_{\text{waf}} \geq 15^\circ\text{C}$ . Die Temperatur des Flüssigkeitsreservoirs war jeweils um  $2^\circ\text{C}$  höher, also  $T_{\text{res}} = T_{\text{waf}} + 2^\circ\text{C}$ . Dargestellt sind die Messpunkte mit Fehlerbalken sowie die Reflektivitäten der angepassten Dichteprofile. Für  $q_z \gtrsim 0.4\text{\AA}^{-1}$  steigt die Größe der Fehler an, da auch hier wie bei der Serie C die Reflektivität nahe der Untergrundstreuung war.

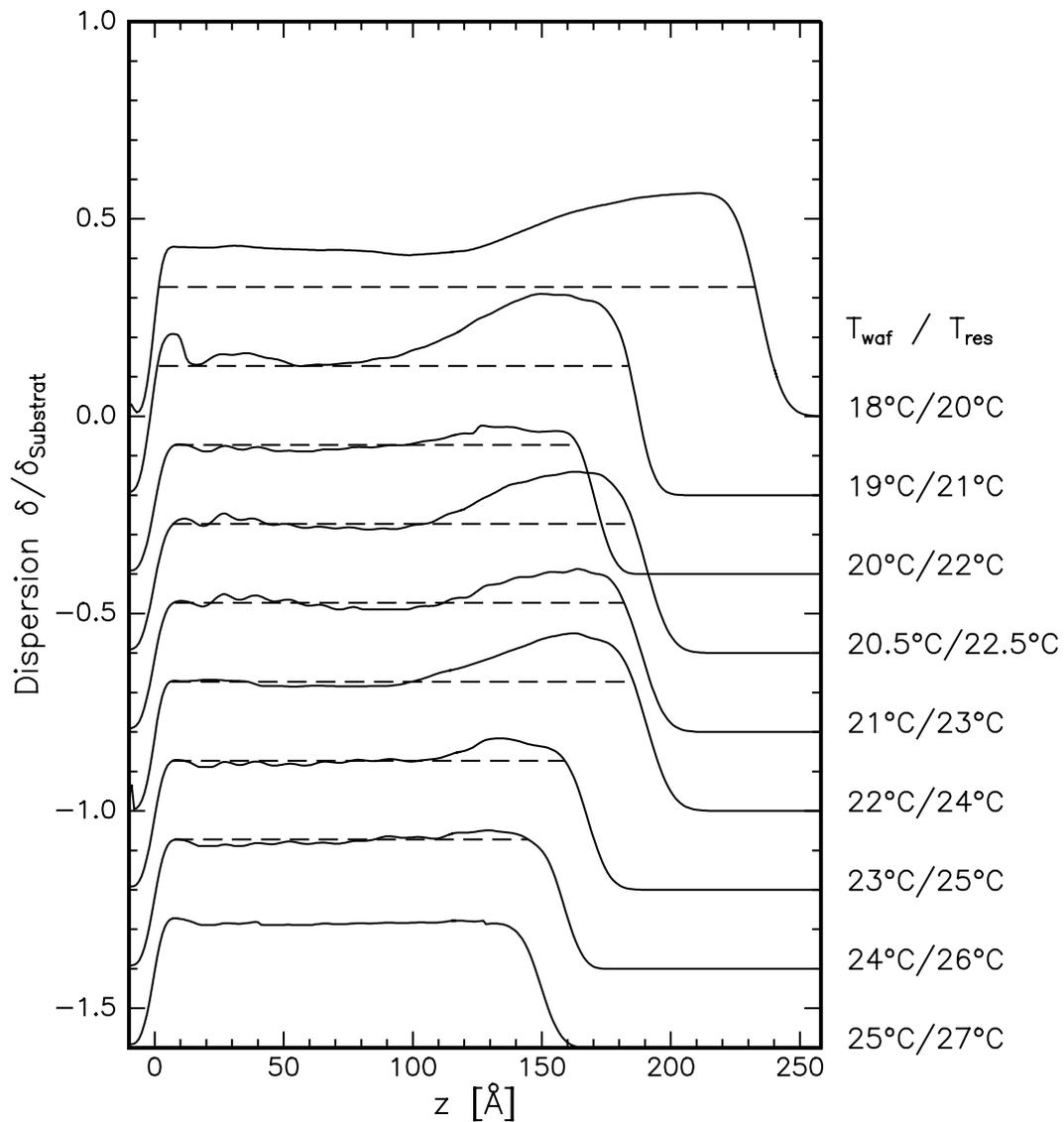
Die Qualität der durch Invertierung erreichten Anpassungen ist größtenteils gut. Al-



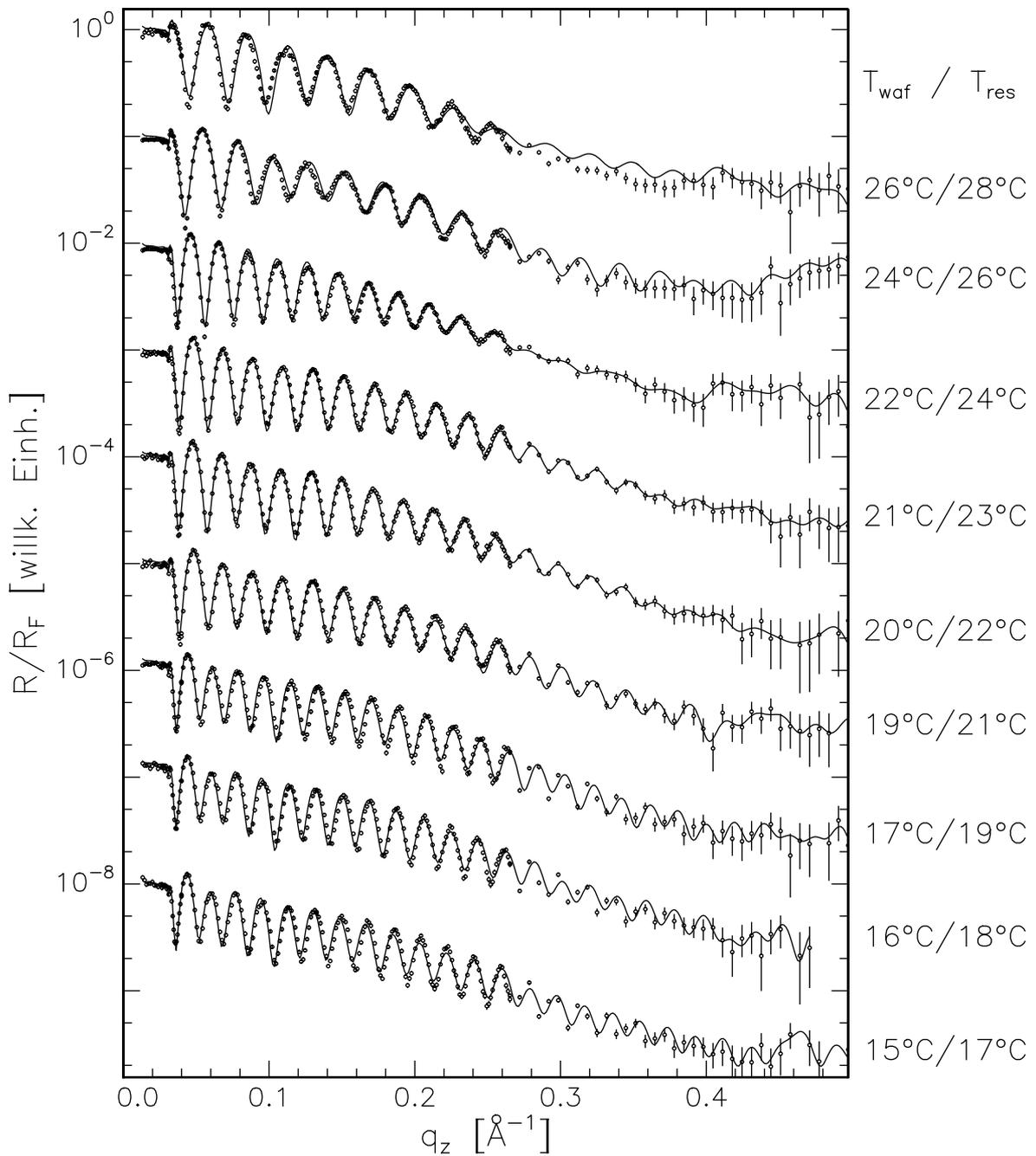
**Abbildung 4.20:** Reflektivitäten der Messreihe C. Die Messungen wurden in der Reihenfolge steigender Temperatur durchgeführt. Dargestellt sind die Messungen (Kreise) und die Berechnungen (Linien) aus den Anpassungen der Dichteprofile, die durch Invertierung erreicht wurden.



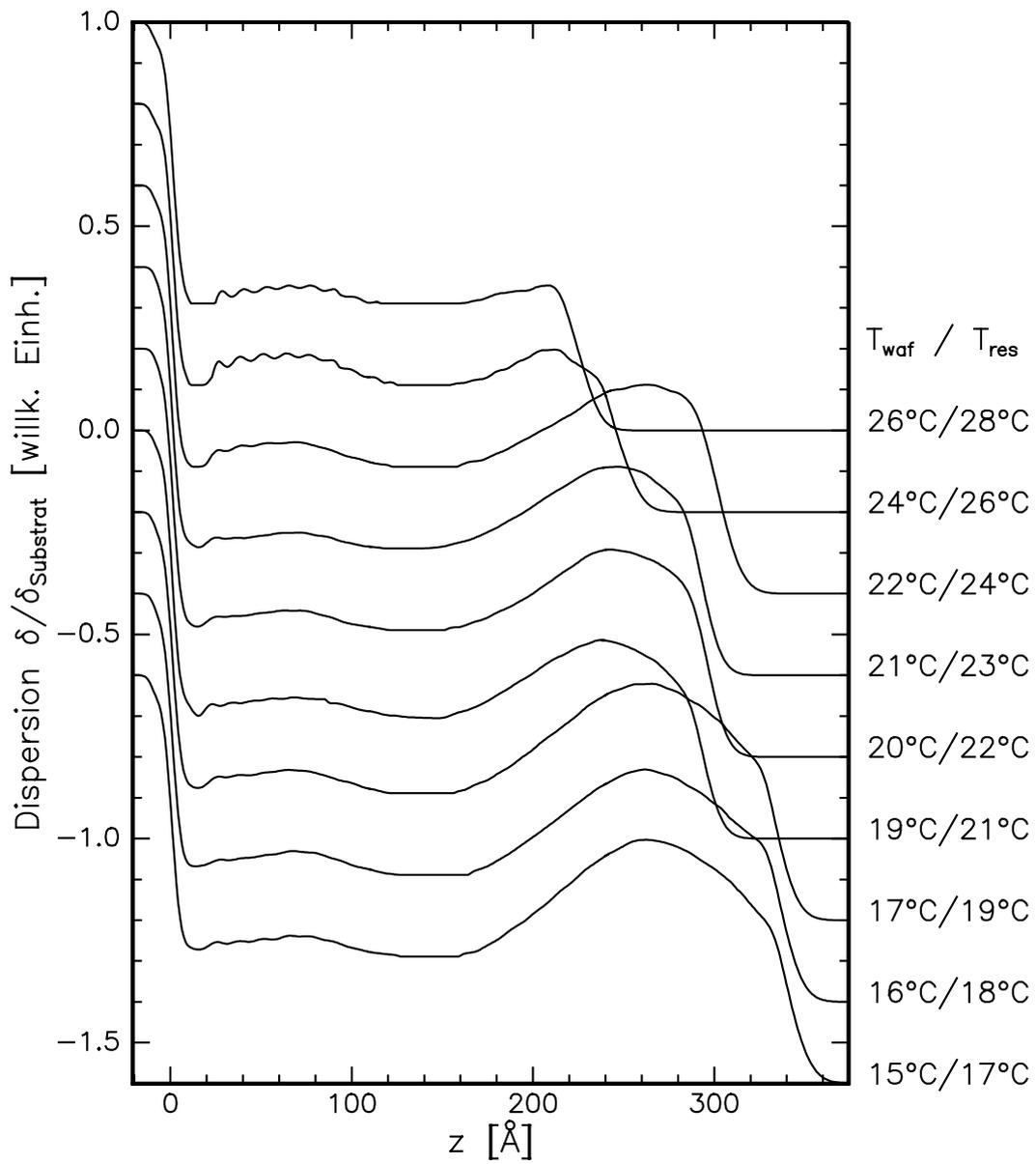
**Abbildung 4.21:** Dichteprofile für die Messreihe C. Das Substrat ist auf der linken Seite bei  $z < 0 \text{ \AA}$  zu sehen. Abbildung 4.20 zeigt die entsprechenden Reflektivitäten. Bis auf die zusätzliche Messung bei  $T_{\text{waf}} = 20.5^\circ\text{C}$  sind die Temperaturschritte äquidistant.



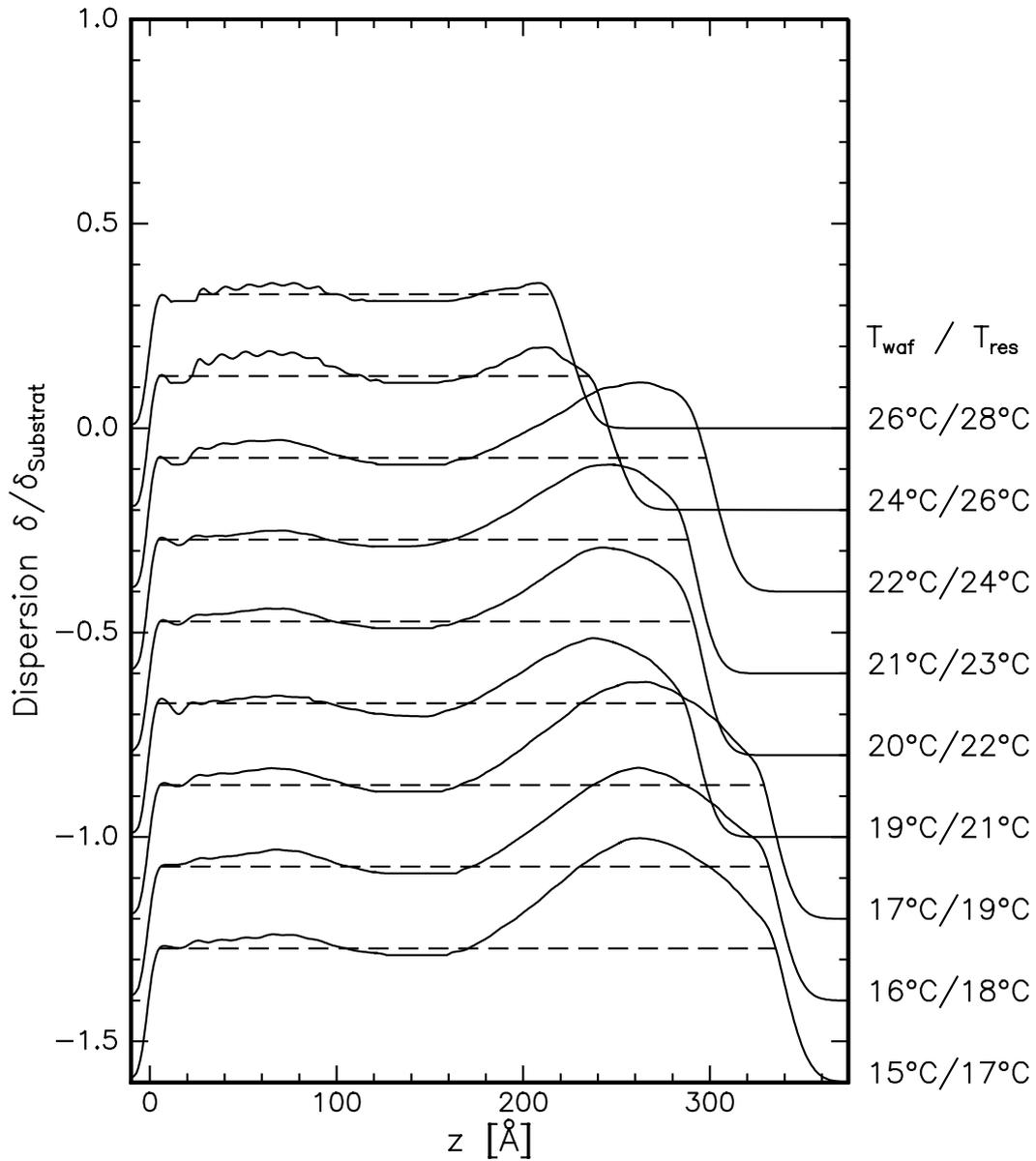
**Abbildung 4.22:** Dichteprofile für die Messreihe C. Gezeigt sind die flüssigen Filme nach Abzug der Substratdichte. Die Grenzfläche zum Substrat liegt auf der linken Seite bei  $z \approx 0$ . Die gestrichelte Linie zeigt als Referenz jeweils die Dispersion von Hexan im Volumen. Bis auf die zusätzliche Messung bei  $T_{\text{waf}} = 20.5^\circ\text{C}$  sind die Temperaturschritte äquidistant. Abbildung 4.21 zeigt die Dichteprofile mit Substrat, Abbildung 4.20 die dazugehörigen Reflektivitäten.



**Abbildung 4.23:** Reflektivitäten der Messreihe D. Dargestellt sind die Messungen (o) und die durch Invertierung erreichten Anpassungen der Dichteprofile (—).



**Abbildung 4.24:** Dichteprofile für die Messreihe D. Das Substrat ist auf der linken Seite bei  $z < 0\text{\AA}$  zu sehen. Abbildung 4.23 zeigt die entsprechenden Reflektivitäten.



**Abbildung 4.25:** Dichteprofile für die Messreihe D. Gezeigt sind die flüssigen Filme nach Abzug der Substratdichte. Die Grenzfläche zum Substrat liegt auf der linken Seite bei  $z \approx 0$ . Die gestrichelte Linie zeigt als Referenz jeweils die Dispersion von Hexan im Volumen. Abbildung 4.24 zeigt die Dichteprofile mit Substrat, Abbildung 4.23 die dazugehörigen Reflektivitäten.

lerdings weist die berechnete Reflektivität der Messung bei  $T_{\text{waf}} = 26^\circ\text{C}$  oberhalb von  $q_z = 0.24\text{\AA}^{-1}$  eine große Abweichung von den Messdaten auf.

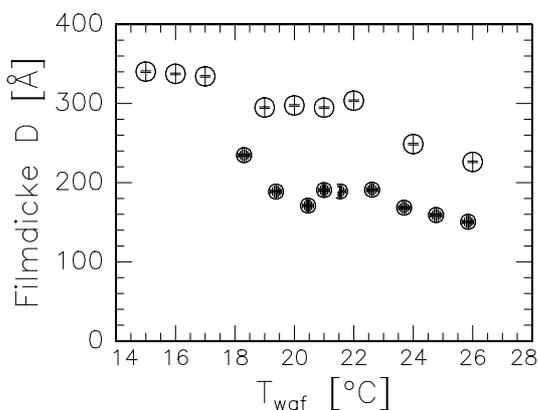
Abbildung 4.24 zeigt die normierten Dichteprofile zu der Messreihe, Abbildung 4.25 die normierten Dichteprofile der Benetzungsfilme nach Abzug der Substratprofile. Die Profile der Messungen bei  $T_{\text{waf}} = 26^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{waf}} = 24^\circ\text{C}$  weisen im Bereich  $z = 5\dots 110\text{\AA}$  Oszillationen mit einer Periode von  $\approx 12\text{\AA}$  auf. Dabei handelt es sich wiederum um Artefakte der Invertierung.

Wie schon bei der Vorstellung der Serie C beschrieben, musste auch hier für einige Messungen eine Mindestdicke des flüssigen Filmes vorgegeben werden, um Anpassungen von Profilen auszuschließen, die über einen größeren Bereich des Filmes eine Dichte unterhalb von 95% der Dichte von reinem Hexan hätten. Dies betrifft einerseits den Bereich  $z < 180\text{\AA}$  bei  $T_{\text{waf}} = 26^\circ\text{C}$  und andererseits den Bereich von  $z = 60\text{\AA}$  bis  $z = 200\text{\AA}$  in der Mitte der Filme bei  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$ ,  $21^\circ\text{C}$  und  $20^\circ\text{C}$ . Die Vorgabe der Mindestdicke wurde mit Ausnahme der Messung bei  $T_{\text{waf}} = 19^\circ\text{C}$  bei allen Messungen der Serie D gemacht. Ohne diese Vorgabe war die Qualität der Anpassungen für die Messungen bei  $T_{\text{waf}} = 26^\circ\text{C}$  und bei  $T_{\text{waf}} = 24^\circ\text{C}$  deutlich besser.

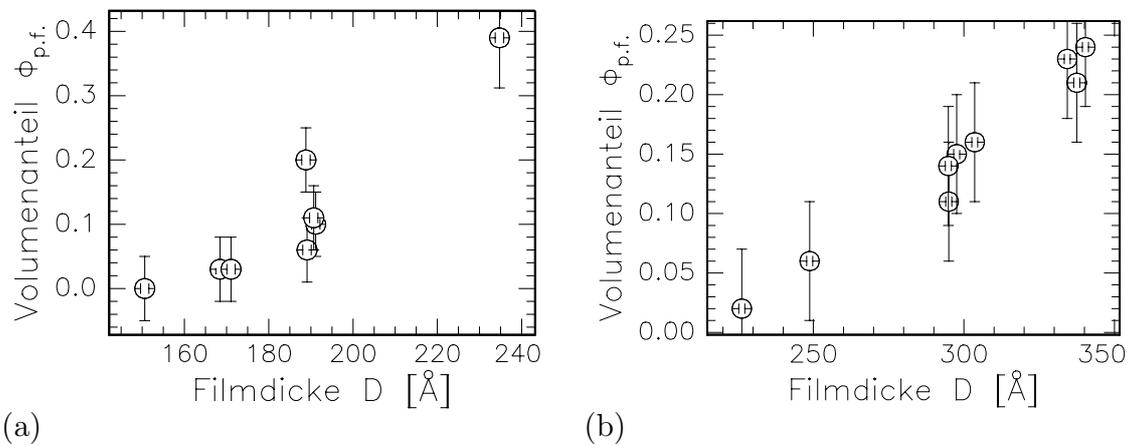
### 4.3.2 Auswertung der zwei Messreihen

Die Profile der flüssigen Filme lassen eine Aufteilung der Filme in Bereiche erkennen: Beinahe allen Filmen gemeinsam ist ein oberflächennaher Bereich erhöhter Dichte mit einem breiten Übergang zum anderen Teil des Filmes, der eine niedrigere Dichte hat. Dieser Teil des Films hat bei der Messreihe C (Abbildung 4.22) eine homogene Dichte, die überwiegend dem Wert von reinem Hexan entspricht. Demgegenüber ist bei der Serie D (Abbildung 4.25) eine leichte Dichteabsenkung etwa in der Mitte des Filmes zu beobachten.

Auffällig ist, dass bei einigen Profilen der Serie D im Abstand von etwa  $15\text{\AA}$  vom Substrat eine Dichtesenke auftritt. Dieser Effekt wurde auch bei den Messreihen A und B beobachtet.



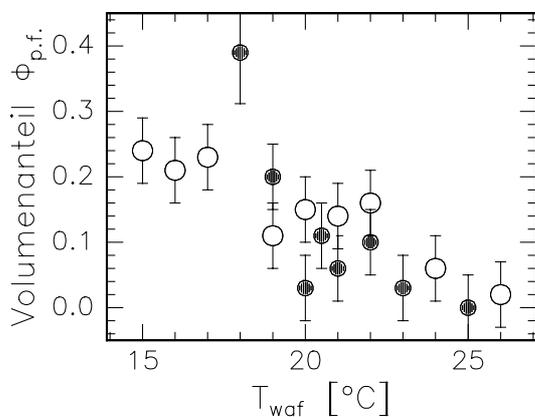
**Abbildung 4.26:** Filmstärke in Abhängigkeit von der Messkammer- und Substrat-Temperatur  $T_{\text{waf}}$  für die Messungen in der Reihenfolge steigender Temperatur ( $\bullet$ ) und sinkender Temperatur ( $\circ$ ).



**Abbildung 4.27:** Volumenanteil  $\phi_{p.f.}$  von Perfluorhexan im Film in Abhängigkeit von der Filmdicke. (a) zeigt die Messreihe C in der Reihenfolge steigender Temperatur, (b) die Messreihe D mit sinkender Temperatur.

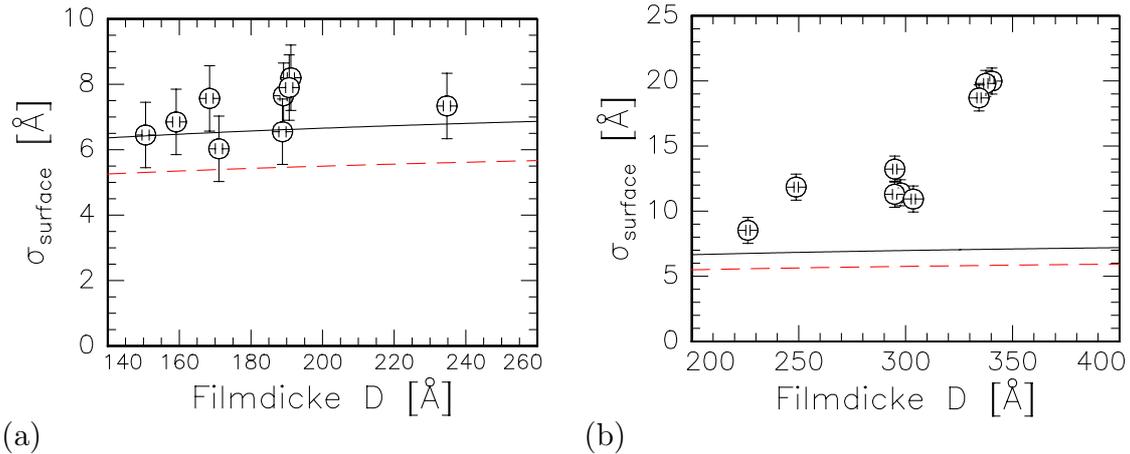
Abbildung 4.26 zeigt für beide Messreihen die Filmdicke in Abhängigkeit von der Messkammer- und Substrattemperatur  $T_{waf}$ . Beide Messreihen zeigen den gleichen Trend: Bei höherer Temperatur des Systems ist die Filmdicke geringer. Die generell höhere Filmdicke bei der Messreihe D ist möglicherweise dadurch zu erklären, dass die Messungen auf einem anderen Wafer stattfanden. Außerdem könnte es sein, dass die Wafer und der Dampf bei den Serien C und D unterschiedlich schnell aufgeheizt und abgekühlt wurden und sich dadurch unterschiedliche Benetzungsbedingungen vor der Stabilisierung der jeweiligen Temperaturen ergaben.

Abbildung 4.27 zeigt den Volumenanteil von Perfluorhexan am Film in Abhängigkeit von der Filmdicke, jeweils für die Messungen der Serien C und D. Die Messungen zeigen deutlich, dass grundsätzlich der Gehalt an Perfluorhexan mit steigender Filmdicke zunimmt.



**Abbildung 4.28:** Volumenanteil  $\phi_{p.f.}$  von Perfluorhexan im Film in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Es sind die Messungen der Serien C ( $\bullet$ ) und D ( $\circ$ ) dargestellt.

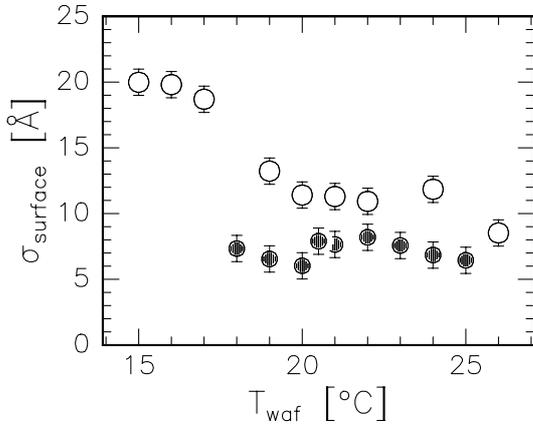
Die gemeinsame Darstellung des Volumenanteils von Perfluorhexan für die zwei Messreihen über der Substrattemperatur  $T_{\text{waf}}$  in Abbildung 4.28 macht deutlich, dass die Anreicherung des Perfluorhexans im Film nicht nur von der Filmdicke abhängt, sondern auch von der Temperatur: Bei niedrigeren Temperaturen wird der Volumenanteil des Perfluorhexans größer. Die Messung bei  $T_{\text{waf}} = 18^\circ\text{C}$  der Serie C zeigt einen deutlich höheren Wert; sie entspricht damit nicht dem annähernd gemeinsamen Verlauf der zwei Messreihen.



**Abbildung 4.29:** Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{\text{surface}}$  in Abhängigkeit von der Filmdicke. (a) zeigt die Messreihe C, (b) die Messreihe D. Zum Vergleich sind jeweils die Rauigkeiten nach dem Kapillarwellenmodell mit dem Literaturwert der Oberflächenspannung für Perfluorhexan (—) und für Hexan (- -) angegeben.

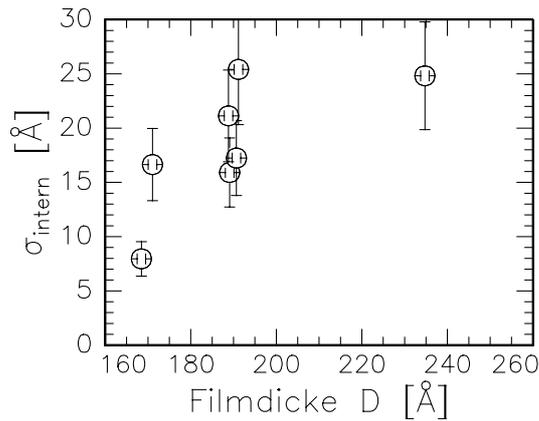
Abbildung 4.29 zeigt die Rauigkeit der Filmoberfläche in Abhängigkeit von der Filmdicke; dabei zeigt Abbildung 4.29 (a) die Messreihe C, (b) die Messreihe D. Zu beiden Messreihen sind zum Vergleich die nach dem Kapillarwellenmodell erwarteten Rauigkeiten eines reinen Hexanfilmes (—) und eines reinen Perfluorhexanfilmes (- -) eingezeichnet. Die Filme bis zu Dicken von  $240\text{\AA}$  zeigen den erwarteten Verlauf, d.h. eine Rauigkeit in der Größenordnung der Rauigkeit eines einkomponentigen Filmes. Bei den Filmen sehr großer Dicke im Bereich von  $250\text{\AA}$  bis  $350\text{\AA}$  nimmt die Rauigkeit hingegen mit ansteigender Filmdicke stärker als erwartet zu. Ursächlich hierfür ist neben Schwankungen der Filmdicke an der hier erreichten Grenze der Temperaturstabilität möglicherweise auch der gleichzeitige Anstieg der Rauigkeit der inneren Grenzfläche im Film (siehe unten, Abbildung 4.31): Die Auslenkungen dieser inneren Grenzfläche durch Kapillarwellen könnten mit denen der benachbarten Oberfläche des Filmes wechselwirken.

Abbildung 4.30 zeigt die Rauigkeit der Filmoberfläche in Abhängigkeit von der Temperatur  $T_{\text{waf}}$  des Substrates. Die Messungen der Serie C mit steigender Temperatur ( $\bullet$ ), die an Filmen mit Dicken im Bereich von  $150\text{\AA}$  bis  $240\text{\AA}$  gemacht wurden, zeigen keine Variation der Oberflächenrauigkeit. Demgegenüber weisen die Messungen der Serie D mit sinkender

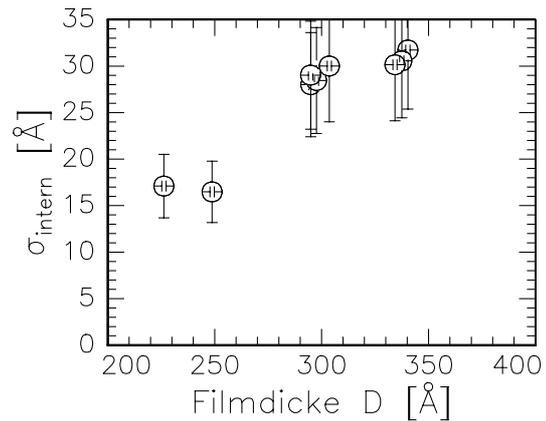


**Abbildung 4.30:** Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{\text{surface}}$  in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für die Messreihen C (●) und D (○).

Temperatur (○), die bei größeren Filmdicken im Bereich von  $220\text{\AA}$  bis  $340\text{\AA}$  gemacht wurden, einen Anstieg der Rauigkeit mit der Temperaturabnahme auf. Dieser Effekt ist keine einfache Temperaturabhängigkeit, sondern im Wesentlichen dem Einfluss der Filmdicke zuzuschreiben, wie anhand der Abbildung 4.29 dargestellt wurde.



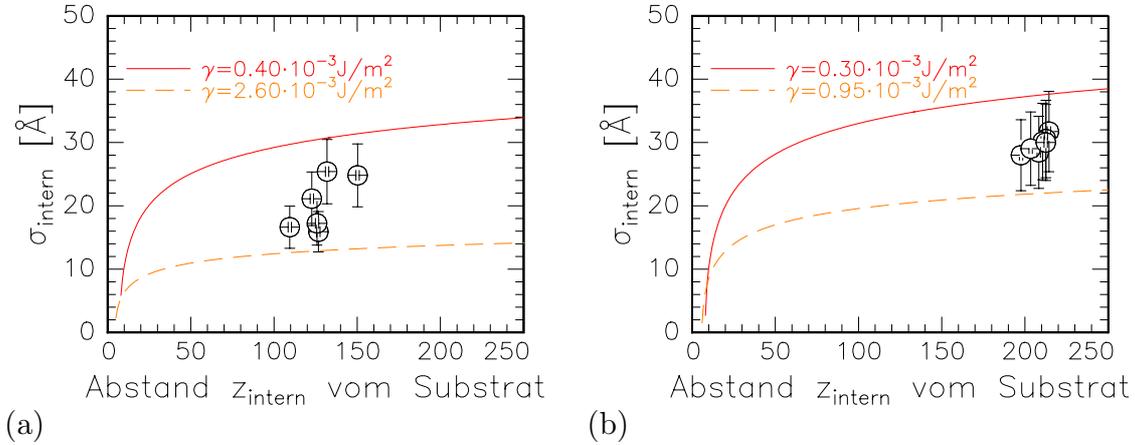
(a)



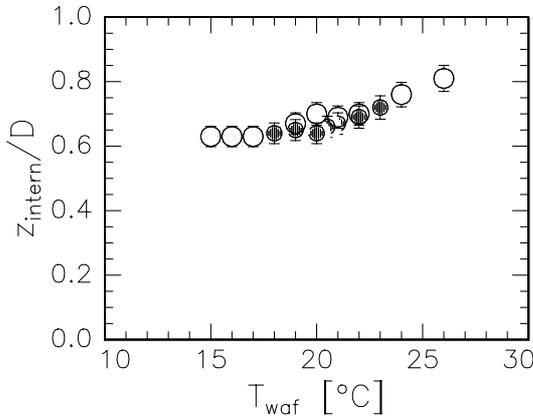
(b)

**Abbildung 4.31:** Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  der inneren Grenzfläche in Abhängigkeit von der Filmdicke. (a) zeigt die Messreihe C, (b) die Messreihe D.

Wie oben schon erwähnt, weisen fast alle Filme dieser beiden Messreihen einen Bereich höherer Dichte nahe der Filmoberfläche auf. Der Dichteanstieg lässt sich durch eine Error-Funktion beschreiben, deren Parameter  $\sigma_{\text{intern}}$  die Rauigkeit angibt, die die Grenzfläche zwischen den zwei Filmbereichen hat (siehe Abschnitt 4.1.4). Die Abbildungen 4.31 und 4.32 zeigen die Rauigkeit dieser internen Grenzfläche, wobei jeweils (a) die Messreihe C zeigt und (b) die Messreihe D. Während in Abbildung 4.31  $\sigma_{\text{intern}}$  aller Filme in Abhängigkeit von der Filmdicke angegeben ist, sind in Abbildung 4.32 nur für die Messungen bei Temperaturen  $T_{\text{waf}} < T_{\text{cep}} \approx 22^{\circ}\text{C}$  die Werte von  $\sigma_{\text{intern}}$  in Abhängigkeit vom Abstand  $z_{\text{intern}}$



**Abbildung 4.32:** Rauigkeit  $\sigma_{\text{interior}}$  der inneren Grenzfläche in Abhängigkeit vom Abstand der Grenzfläche zum Substrat. Gezeigt sind nur die Messungen mit  $T_{\text{waf}} < T_{\text{cep}}$ , für die im Volumensystem eine Phasengrenzfläche erwartet wird (○), dabei zeigt (a) die Messreihe C und (b) die Messreihe D. Zum Vergleich sind Abschätzungen der Rauigkeiten nach dem Kapillarwellenmodell für zwei entmischte Phasen eingezeichnet, jeweils für zwei Grenzflächenspannungen  $\gamma$ , die den Bereich der experimentell bestimmten Werte nach unten und nach oben eingrenzen.



**Abbildung 4.33:** Position  $z_{\text{interior}}$  der inneren Grenzfläche dividiert durch die Filmdicke  $D$ , in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. (●): Messungen der Serie C, (○): Messungen der Serie D.

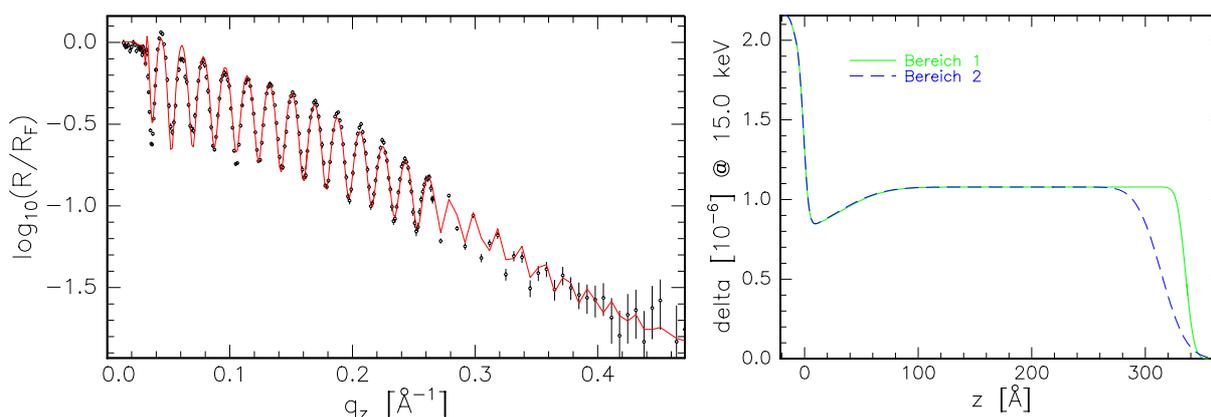
zwischen dem Substrat und der Grenzfläche dargestellt. Für diese Messungen unterhalb der Entmischungstemperatur  $T_{\text{cep}}$ , bei denen man im Volumensystem eine entsprechende Phasengrenzfläche erwartet, ist mit Linien der Verlauf der Grenzflächenrauigkeit für zwei entmischte Phasen angegeben. Hieraus ergibt sich eine grobe Abschätzung der Grenzflächenspannung  $\gamma_{\text{interior}} \approx (1.5 \pm 1.1) \text{ mJ/m}^2$  für die Filme mit mittleren Dicken, bei denen die Grenzfläche bei  $z_{\text{interior}} \approx 130 \text{ Å}$  liegt, und  $\gamma_{\text{interior}} \approx (0.7 \pm 0.4) \text{ mJ/m}^2$  für die Filme großer Dicke mit einer inneren Grenzfläche bei  $z_{\text{interior}} \approx 210 \text{ Å}$ . Die Größenordnung dieser Werte entspricht einer einfachen Abschätzung aus der Differenz der Oberflächenspannungen der beiden Phasen.

Abbildung 4.33 zeigt die Position der internen Grenzfläche  $z_{\text{interior}}$ , dividiert durch die

Filmdicke  $D$ , in Abhängigkeit von der Temperatur  $T_{\text{waf}}$ . Dabei entspricht  $z_{\text{intern}}/D = 0$  der Substratoberfläche,  $z_{\text{intern}}/D = 1$  der Oberfläche des Films. Die Grafik zeigt, dass die Position der internen Grenzfläche im Bereich von  $z_{\text{intern}}/D = 0.6$  bis  $z_{\text{intern}}/D = 0.8$  liegt, wobei die Grenzfläche mit steigender Temperatur zu Filmoberfläche hin wandert. Das heißt, dass der Bereich höherer Dichte an der Filmoberfläche  $30\% \pm 10\%$  des Filmes einnimmt, wobei eine Tendenz zur Vergrößerung dieses Bereiches mit Abnahme der Temperatur gegeben ist.

### 4.3.3 Untersuchungen zur lateralen Struktur

Da die Messungen für Temperaturen wenige Grad unterhalb der Entmischungstemperatur  $T_{\text{cep}} \approx 22^\circ\text{C}$  sich nicht mit der gleichen Qualität anpassen ließen wie die Messungen bei  $T_{\text{waf}} > T_{\text{cep}}$ , wurde überprüft, ob hier eine laterale Phasenseparation im Film vorliegen könnte, d.h. eine Aufteilung des Filmes nicht in zwei parallele Schichten wie in den bisher gezeigten Dichteprofilen, sondern in zwei Bereiche, die nebeneinander auf dem Substrat existieren.



**Abbildung 4.34:** Reflektivität (links) und Dichteprofile der Anpassung von zwei Bereichen des Filmes mit verschiedenen Dichteprofilen an die Messung bei  $T_{\text{waf}} = 16^\circ\text{C}$  aus der Serie D (siehe Abbildung 4.23). Dargestellt sind links die gemessene Reflektivität ( $\circ$  mit Fehlerbalken) und die aus der Anpassung der zwei Bereiche berechnete Reflektivität (—).

Es wurden zwei verschiedene Ansätze verfolgt, wobei jeweils parametrisierte Dichteprofile der zwei Bereiche gleichzeitig angepasst wurden: Bei dem einen Ansatz wurden sämtliche Parameter der Dichteprofile der beiden Bereiche unabhängig variiert, bei einem zweiten Ansatz wurde nur die Dicke und die Oberflächenrauigkeit als unabhängig variiierbar angenommen.

1. Für einen Datensatz wurde eine freie Aufteilung des beleuchteten Filmbereichs in zwei Bereiche mit verschiedenem Dichteprofil berechnet. Da die Freigabe der Dichte der beiden Bereiche zur Variation keine physikalisch mögliche Anpassung ergab, konnte eine laterale Entmischung des Filmes ausgeschlossen werden.

2. Auch eine Anpassung mit zwei Bereichen gleicher Dichte wurde vorgenommen. Die beste Anpassung der zwei Bereiche mit überwiegend identischem Dichteprofil, bei der nur die Filmdicke und die Oberflächenrauigkeit individuell angepasst wurden, ist in Abbildung 4.34 zu sehen. Dargestellt ist die gemessene Reflektivität sowie die aus der Anpassung der zwei Bereiche berechnete Reflektivität. Dazu sind die beiden Dichteprofile gezeigt. Die sehr geringe Oberflächenrauigkeit des Bereichs 1 schließt aus, dass das Modell einen realen Film beschreibt.

Somit ist bestätigt, dass die Beschreibung des Benetzungsfilms mit einem einzigen Dichteprofil vorzunehmen ist: Eine Unterteilung der Probenfläche in zwei Bereiche mit verschiedenen Dichteprofilen führt nicht zu sinnvollen Ergebnissen.

## 4.4 Reflektivität und diffuse Streuung nahe $T_{\text{cep}}$

Die Untersuchung der diffusen Streuung war nicht eine zentrale Zielrichtung der vorliegenden Arbeit; die Messungen haben lediglich Testcharakter und werden ergänzend vorgestellt.

Für Filme mit einer Konzentration nahe der kritischen Zusammensetzung  $\phi_{\text{p.f.}} = 0.5$  des Volumensystems wurde die diffuse Streuung für zwei Wellenvektorübertrage vertikal zur Probenoberfläche  $q_z = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  sowie  $q_z = 0.30 \text{ \AA}^{-1}$  gemessen. Nur die Messungen mit  $q_z = 0.15 \text{ \AA}^{-1}$  waren auswertbar, im anderen Fall war der Streuuntergrund zu hoch. Die Filmdicken lagen im Bereich  $D \approx 50 \text{ \AA}$ .

Die Messungen wurden am Hasylab-Instrument W1.1 bei einer Energie  $E = 10 \text{ keV}$ , entsprechend einer Wellenlänge  $\lambda = 1.238 \text{ \AA}$ , durchgeführt. Die Befüllung des Reservoirs erfolgte mit dem Volumenanteil von Perfluorhexan  $\phi_{\text{p.f.}} = 5/6$ . Die Temperaturen wurden von  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$  bis  $25^\circ\text{C}$  schrittweise erhöht, dabei war stets  $T_{\text{res}} = T_{\text{waf}} + 3^\circ\text{C}$ .

Abbildung 4.35 zeigt die dazugehörigen normierten spekulären Reflektivitäten dieser Serie E und die aus den angepassten, parametrisierten Dichteprofilen berechneten Reflektivitäten. Die Anpassungen sind von guter Qualität.

Abbildung 4.36 zeigt die Dichteprofile der flüssigen Filme nach Abzug des Substratprofils im Bereich  $z \lesssim 0 \text{ \AA}$ . Die Dichte der Filme ist an der Oberfläche deutlich erhöht; dies entspricht einer höheren Perfluorhexan-Konzentration in diesem Bereich. Auffällig ist die insgesamt erhöhte Dichte des Filmes bei  $T_{\text{waf}} = 23^\circ\text{C}$ ; hier entspricht die maximale lokale Dichte im Rahmen der Fehler der von reinem Perfluorhexan. Die Filmdicke sinkt mit steigender Temperatur geringfügig.

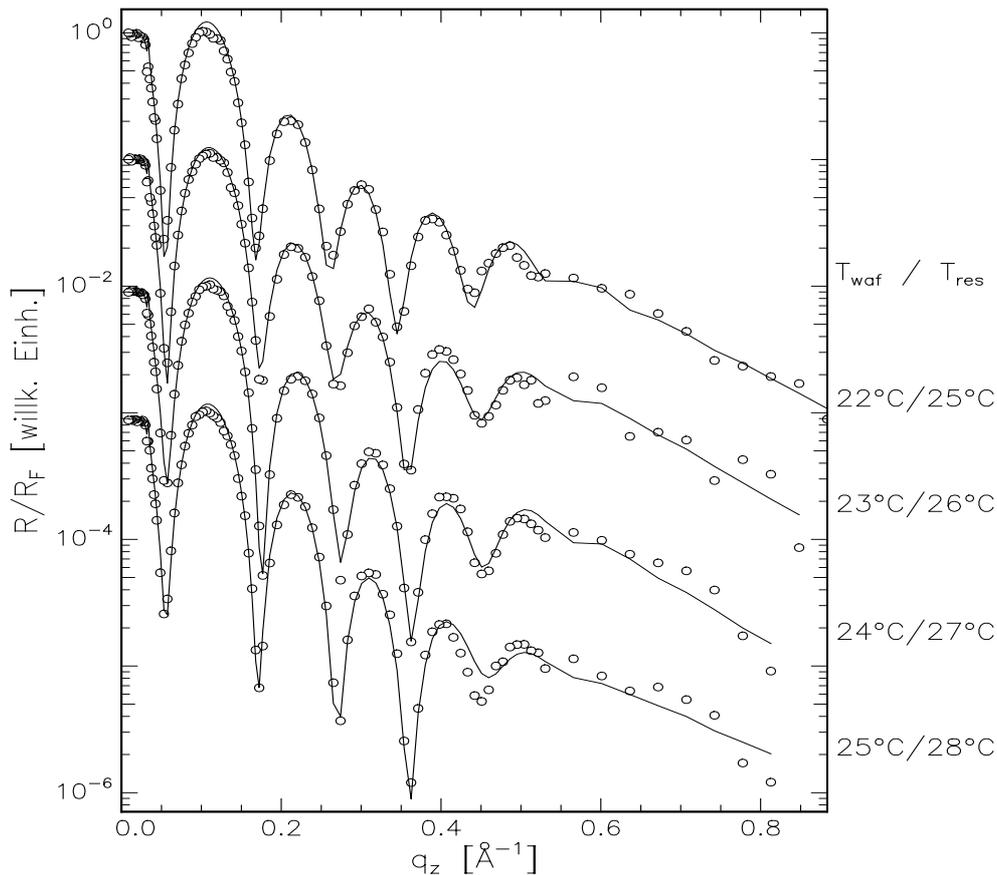
Abbildung 4.37 zeigt die Messungen der diffusen Streuung an diesen Filmen. Die Temperatur des Substrates  $T_{\text{waf}}$  ist jeweils angegeben. Es ist nur der Bereich  $q_x > 0 \text{ \AA}^{-1}$  gezeigt; die Verlauf der diffusen Streuung ist ähnlich bei negativen Werten von  $q_x$ . Der spekuläre Reflex verursacht den starken Anstieg der Intensität im Bereich  $q_x < 5 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$ . Bei  $q_x \approx 2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$  ist jeweils ein lokales Maximum zu sehen; dieses tritt auf, wenn der Einfallswinkel gleich dem kritischen Winkel der Probenoberfläche ist. Im Bereich von  $q_x \approx 7 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$

bis  $q_x \approx 1 \cdot 10^{-1} \text{\AA}^{-1}$  ist die kinematische Näherung zur Berechnung der Streuintensität anwendbar (Abschnitt 2.2). Für eine genauere Beschreibung der diffusen Streuung sei verwiesen auf die Darstellung von M. Tolan [Tol99] und Verweise darin.

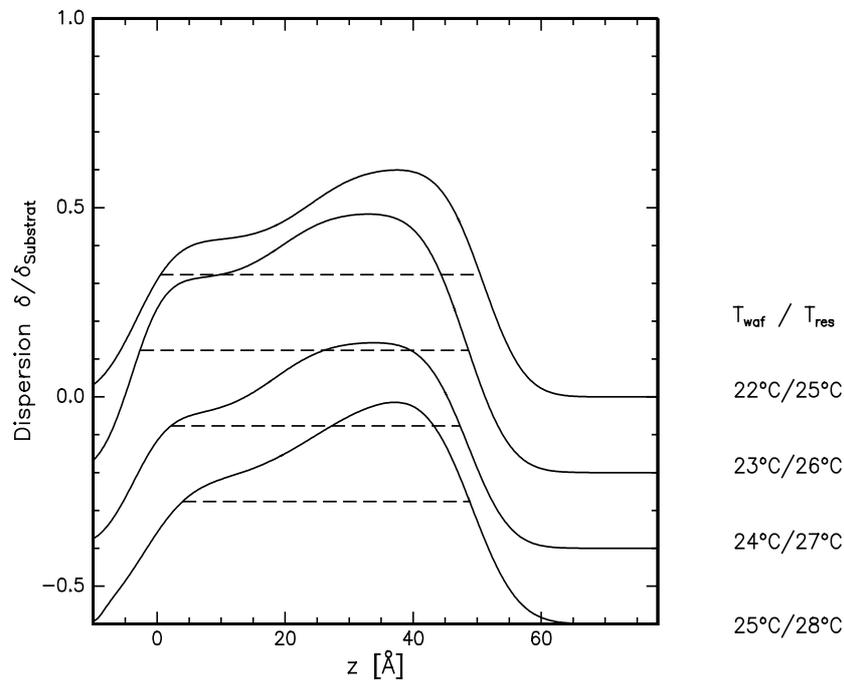
Im Bereich der Gültigkeit der kinematischen Näherung wurde an die gemessene Intensität  $I$  die Funktion

$$I(q_x, q_z) = K q_x^{\eta(q_z)-1} \quad \text{mit} \quad \eta(q_z) = \frac{q_z^2 k_B T}{2 \pi \gamma} \quad (4.3)$$

angepasst, wobei der Proportionalitätsfaktor  $K$  und die Grenzflächenspannung  $\gamma$  die freien Parameter waren; siehe Gleichung (2.50). Ein solcher Verlauf der diffusen Intensität  $I(q_x)$  im Bereich oberhalb eines unteren Abschneide-Wellenvektor  $q_{l,c}$  entspricht der Streuung von einer Grenzfläche eines dünnen Filmes, wie in Abschnitt 2.2 beschrieben wurde. Die Linien in Abbildung 4.37 zeigen jeweils die Anpassung. Die daraus bestimmten Abschätzungen der Grenzflächenspannung und die jeweiligen Fehlerbereiche sind in Tabelle 4.2 aufgeführt. Der Verlauf der diffusen Streuung wird durch die angepasste Funktion (4.3) insbesondere bei der



**Abbildung 4.35:** Gemessene (o) und berechnete (—) Reflektivitäten der Messreihe E.

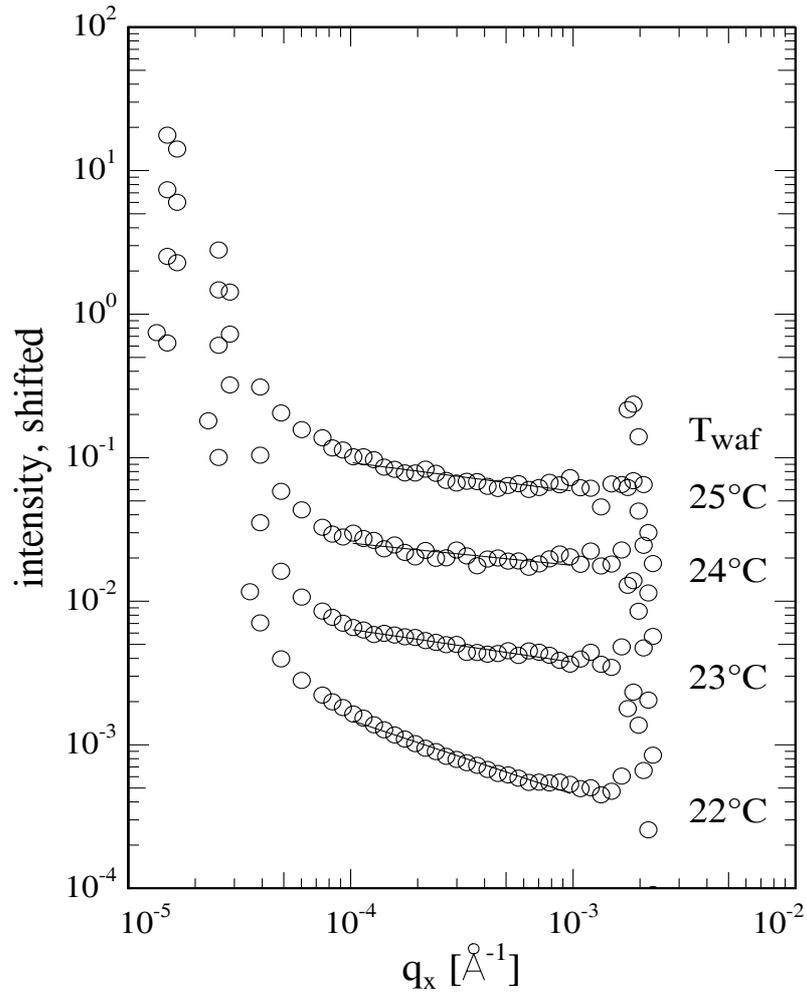


**Abbildung 4.36:** Dichteprofile der flüssigen Filme der Messreihe E nach Abzug des Substratprofils im Bereich  $z < 0$  Å. Die gestrichelte Referenzlinie zeigt jeweils die Dispersion von Hexan im Volumen.

**Tabelle 4.2:** Aus den Messungen der diffusen Streuung der Serie E bestimmte Grenzflächenspannung; der Fehlerbereich ist jeweils in Klammern angegeben.

$T_{\text{waf}}$	$\gamma$ [mJ/m <sup>2</sup> ]
22°C	3.04 (2.30...4.20)
23°C	1.91 (1.70...2.00)
24°C	1.75 (1.60...1.80)
25°C	1.85 (1.60...2.10)

Messung mit  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$  nicht korrekt wiedergegeben. Dies ist ein Hinweis dafür, dass die diffuse Streuung nicht allein von einer Grenzfläche stammt. Hier wären weitere Messungen und eine tiefer gehende Analyse nötig, um eine Erklärung der diffusen Streuung von Filmen mit einer inneren Phasengrenzfläche zu erhalten.



**Abbildung 4.37:** Diffus gestreute Intensität der Filme der Serie E in Abhängigkeit des lateralen Wellenvektorübertrags  $q_x$  bei vertikalem Wellenvektorübertrag  $q_z = 0.15\text{\AA}^{-1}$ . Die Messungen sind gegeneinander verschoben dargestellt.

# Kapitel 5

## Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Die Struktur der Benetzungsfilme

In Kapitel 4 zeigte sich, dass die binären Benetzungsfilme eine innere Struktur haben. Im Folgenden wird zunächst die Unterteilung der Filme in zwei Bereiche genauer betrachtet. Im Anschluss erfolgt in Abschnitt 5.1.2 eine Diskussion der Phasengrenzfläche zwischen den Bereichen sowie eine Untersuchung zum Auftreten kritischen Verhaltens. Die Abschnitte 5.1.3 und 5.1.4 behandeln die Grenzflächen des Filmes zum Substrat und zum Dampf.

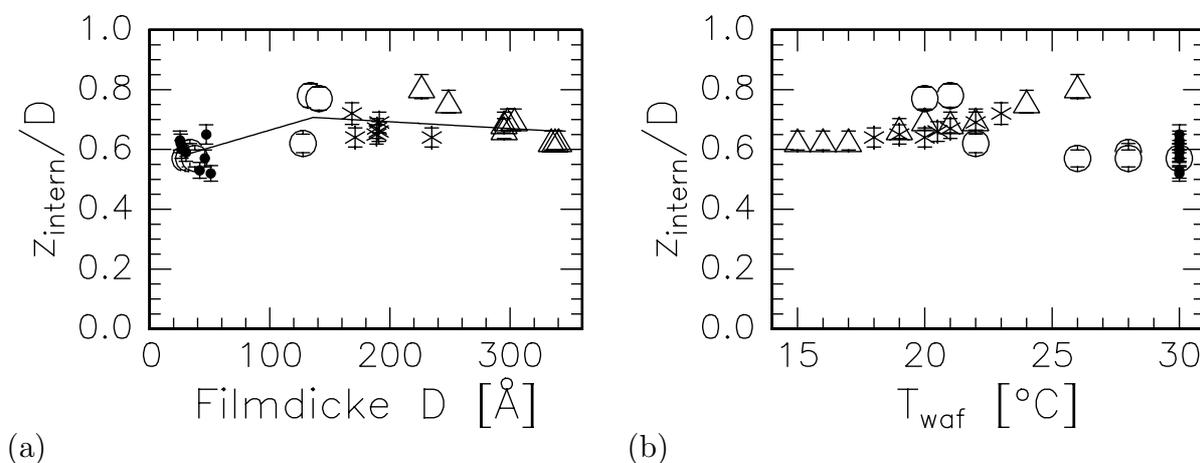
#### 5.1.1 Bereiche innerhalb der flüssigen Filme

Die Dichteprofile der flüssigen Filme zeigen, dass in beinahe allen untersuchten Filmen eine Erhöhung der Dichte entlang der Normalen in Richtung der Filmoberfläche auftritt (siehe Abbildungen 4.6, 4.13, 4.22 und 4.25). Dieser Übergang von niedriger zu höherer Dichte lässt sich durch eine Error-Funktion beschreiben, wie in den Abschnitten 1.4.4 und 4.1.4 erläutert wurde.

Abbildung 5.1 zeigt die relative Position  $z_{\text{intern}}$  der Mitte des Übergangsbereiches bezogen auf die Filmdicke und dargestellt in Abhängigkeit von der Filmdicke (a) sowie in Abhängigkeit von der Temperatur des Substrats (b). Daraus ist zunächst ersichtlich, dass der Bereich höherer Dichte an der Filmoberfläche sich über etwa 30% des Filmes erstreckt. Es lassen sich also im Film typischerweise zwei große Bereiche unterscheiden: Nahe der Filmoberfläche ist die Dichte hoch. Dieser Bereich wird vom übrigen Teil des Filmes durch eine Grenzfläche getrennt.

Dieses gilt sowohl für die dünnen Filme mit Dicken kleiner als  $60\text{\AA}$  als auch für die Filme mit Dicken größer als  $100\text{\AA}$ . Bei den sehr dünnen Filmen mit  $D < 30\text{\AA}$  ist allerdings der Dichteunterschied zwischen beiden Bereichen nur sehr gering oder verschwindet ganz; hier ist die Zweiteilung des Filmes nicht mehr zwingend gegeben (siehe insbesondere Abbildung 4.6).

Des Weiteren zeigt Abbildung 5.1, dass die Lage der Grenzfläche  $z_{\text{intern}}$ , die die zwei



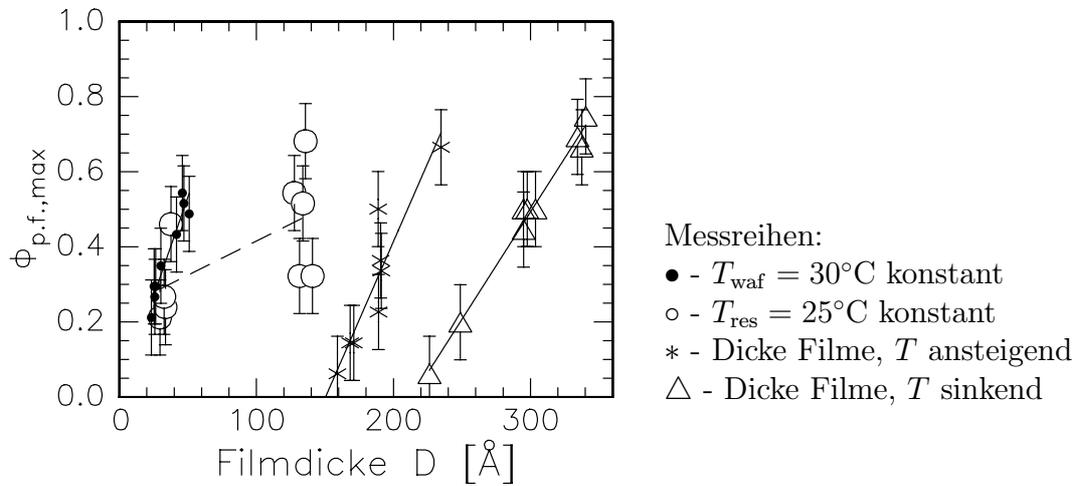
**Abbildung 5.1:** Relative Lage der internen Grenzfläche des Filmes bezogen auf die Filmdicke, dargestellt in Abhängigkeit von der Filmdicke (a) und von der Substrattemperatur (b). Die Linien dienen der Orientierung. Die Messreihen sind mit folgenden Symbolen dargestellt: Serie A(●), Serie B(○), Serie C(\*), Serie D(△). Im Mittel teilt die Grenzfläche den Film in zwei Bereiche im Verhältnis 2:1.

Teilbereiche des Filmes trennt, nur zwischen  $0.5 \cdot D$  und  $0.8 \cdot D$  variiert. Dies gilt für alle Temperaturen, bei denen Filme präpariert wurden.

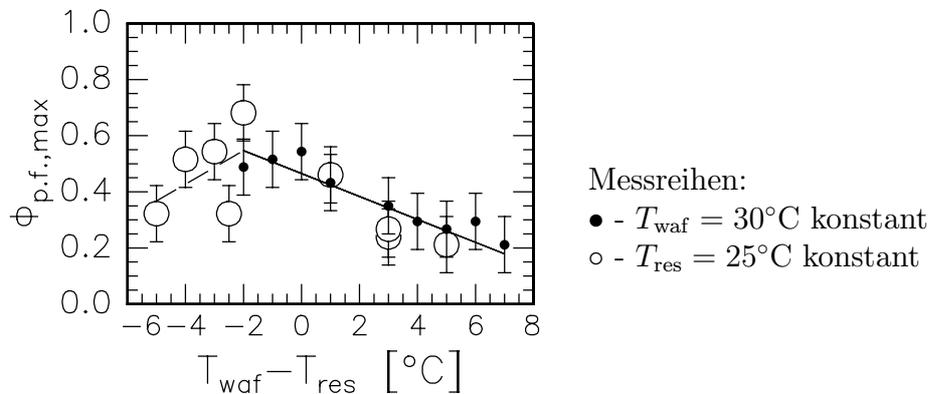
Die kritische Temperatur der Entmischung von Hexan und Perfluorhexan beträgt im Volumensystem  $T_{\text{cep}} \approx 22^{\circ}\text{C}$ . Unterhalb dieser Temperatur wird dort eine teilweise Entmischung und die Ausbildung einer Phasengrenzfläche zwischen den zwei Mischphasen beobachtet (siehe Abschnitte 1.2.1 und 3.2.2). Oberhalb von  $T_{\text{cep}}$ , wo im Volumensystem eine einzige, homogene Phase vorliegt, haben die Benetzungsfilme jedoch keine homogene Dichte. So ist noch bei Temperaturen bis  $T_{\text{waf}} = 30^{\circ}\text{C}$  ein Dichteanstieg in Richtung der Filmoberfläche vorhanden, der einer Anreicherung von Perfluorhexan an der Oberfläche entspricht (Gleichung 4.2). Abbildung 4.6 in Abschnitt 4.2.1 zeigt dies für Filme mit Dicken von  $42\text{\AA}$  bis  $52\text{\AA}$  bei  $T_{\text{waf}} = 30^{\circ}\text{C}$ , Abbildung 4.13 ebenso für Filmdicken von  $30\text{\AA}$  bis  $40\text{\AA}$  bei Temperaturen zwischen  $T_{\text{waf}} = 26^{\circ}\text{C}$  und  $30^{\circ}\text{C}$ .

Auch in den untersuchten Filme größerer Dicke zeigt sich oberhalb von  $T_{\text{cep}}$  noch eine Anreicherung von Perfluorhexan an der Oberfläche. Abbildung 4.25 zeigt dies bei Filmen der Dicke  $D \approx 220\text{\AA}$  bis  $250\text{\AA}$  bei  $T_{\text{waf}} = 24^{\circ}\text{C}$  und  $26^{\circ}\text{C}$ . Weitere Messungen an Filmen mit Dicken von  $150\text{\AA}$  bis  $180\text{\AA}$  im Temperaturbereich  $T_{\text{waf}} = 23\text{\AA}$  bis  $26^{\circ}\text{C}$  weisen ebenfalls einen inhomogenen Dichteverlauf der Filme mit einer Dichteerhöhung zur Oberfläche hin auf, wie Abbildung 4.22 zeigt. Hier ist jedoch aufgrund der geringeren Qualität der Anpassungen der Dichteprofile der Absolutwert der Dichte nicht sicher bestimmt.

Die Abbildungen 4.6, 4.13, 4.22 und 4.25 der Dichteprofile der flüssigen Filme zeigen, dass im substratnahen Teil des Filmes die Dichte deutlich geringer ist und um einen Wert



**Abbildung 5.2:** Lokales Maximum des Volumenanteils  $\phi_{\text{p.f.,max}}$  von Perfluorhexan im Film, dargestellt in Abhängigkeit von der Filmdicke.  $\phi_{\text{p.f.,max}}$  steigt jeweils mit zunehmender Filmdicke an. Der Verlauf ist für die einzelnen Messreihen zur Orientierung durch eine Gerade angenähert.



**Abbildung 5.3:** Lokales Maximum des Volumenanteils  $\phi_{\text{p.f.,max}}$  von Perfluorhexan im Film, dargestellt in Abhängigkeit von der Differenz  $T_{\text{waf}} - T_{\text{res}}$  zwischen der Temperatur des Substrates und der des Flüssigkeitsreservoirs.  $\phi_{\text{p.f.,max}}$  erreicht bei  $T_{\text{waf}} - T_{\text{res}} \approx -2^\circ\text{C}$  ein Maximum, wie die Linien verdeutlichen.

schwankt, der der Dichte von reinem Hexan entspricht. Dieser ist in den Abbildungen jeweils als gestrichelte Linie eingetragen.

Nach Abbildung 5.2 steigt die maximale Konzentration von Perfluorhexan  $\phi_{\text{p.f.,max}}$  innerhalb jeder Messreihe mit zunehmender Filmdicke an, sieht man von der großen Streuung

der Werte der Messreihe mit konstanter Temperatur  $T_{\text{res}}$  des Flüssigkeitsreservoirs ab. Dieser Anstieg von  $\phi_{\text{p.f.,max}}$  hängt offensichtlich nicht von der absoluten Filmdicke ab, sondern findet innerhalb der jeweiligen Messreihen bei ganz unterschiedlichen Filmdicken in ähnlicher Weise statt. Auf die Temperaturabhängigkeit dieser Entwicklung wird weiter unten eingegangen.

Die Grafiken 5.1 und 5.2 zeigen, dass mit steigender Filmdicke der Volumenanteil von Perfluorhexan im oberflächennahen Bereich des Filmes zunimmt und gleichzeitig die absolute Größe dieses Bereiches wächst. Dieses führt zu einer starken Zunahme des Gesamtgehaltes von Perfluorhexan im Film. Dies bestätigen die entsprechenden Abbildungen 4.8, 4.15 und 4.27 für die einzelnen Messreihen.

Die Temperaturabhängigkeit der Anreicherung des Perfluorhexans stellt sich wie folgt dar. Für die Messreihen, bei denen entweder  $T_{\text{waf}}$  oder  $T_{\text{res}}$  konstant gehalten wurde, zeigt Abbildung 5.3 den maximalen lokalen Volumenanteil von Perfluorhexan  $\phi_{\text{p.f.,max}}$  in Abhängigkeit von der Temperaturdifferenz  $\Delta T = T_{\text{waf}} - T_{\text{res}}$ . Tendenziell steigt bei Verringerung von  $\Delta T$  die maximale Perfluorhexankonzentration an. Unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen lässt sich feststellen, dass ein Maximum bei  $\Delta T \approx -2$  erreicht wird und  $\phi_{\text{p.f.,max}}$  zu stärker negativen  $\Delta T$  wieder sinkt; dies wird durch die eingezeichneten Linien veranschaulicht. Die Messreihen mit konstanter Temperaturdifferenz  $T_{\text{waf}} - T_{\text{res}}$  sind hier nicht gesondert dargestellt; anhand der Abbildung 4.28 des Gesamt-Volumenanteils von Perfluorhexan in Abhängigkeit von  $T_{\text{waf}}$  wird jedoch deutlich, dass die Anreicherung von Perfluorhexan mit sinkender Temperatur zunimmt.

## Zusammenfassung der Ergebnisse

Ein wesentliches Ergebnis der Untersuchungen ist: Mit einzelnen Ausnahmen sind die vermessenen binären Benetzungsfilme unterteilt in zwei Bereiche, befinden sich also im Zweiphasengebiet des Filmes. Der substratnahe Bereich nimmt etwa 2/3 des Volumen des Filmes ein. Er hat eine niedrige Dichte, die nahe an der Dichte von reinem Hexan liegt. Der zweite Bereich des Filmes hat eine Dichte, die zwischen der von Hexan und Perfluorhexan liegt, also einer Mischung entspricht. Er nimmt das obere Drittel des Filmes ein. Dort wurden lokal Volumenanteile bis zu  $\phi_{\text{p.f.,max}} = 0.7 \pm 0.1$  erreicht.

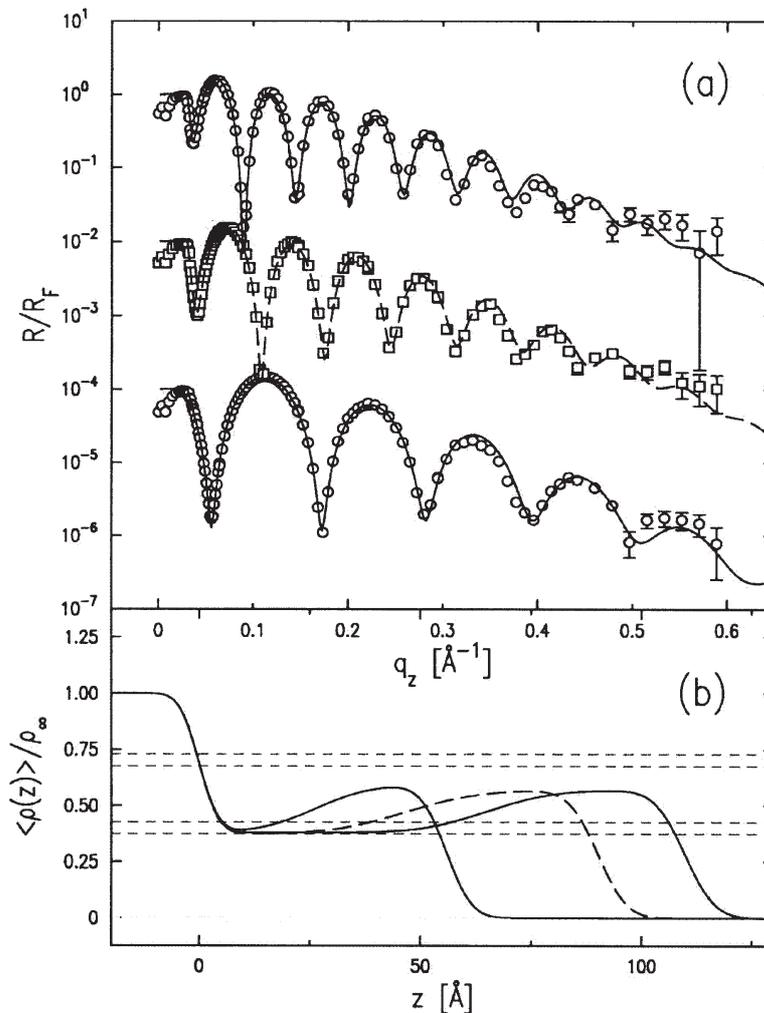
Die Anreicherung des Perfluorhexans an der freien Oberfläche des Filmes wurde im gesamten untersuchten Parameterbereich gefunden. Sie ist bei Temperaturen von  $T_{\text{waf}} = 15^\circ\text{C}$  bis  $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$  sowohl unterhalb als auch oberhalb der Temperatur  $T_{\text{cep}} \approx 22^\circ\text{C}$  vorhanden, bei der im Volumensystem der Übergang von zwei flüssigen Mischphasen für  $T < T_{\text{cep}}$  zu einer einzigen Phase für  $T > T_{\text{cep}}$  stattfindet. Auf diese Abweichung des Phasendiagramms des binären Filmes vom Volumensystem wird weiter unten in Abschnitt 5.2 eingegangen. Grundsätzlich entspricht eine Anreicherung von Perfluorhexan, der Komponente mit geringerer Oberflächenspannung, an der Oberfläche des Filmes plausiblen Energievorstellungen, da so die Oberflächenspannung abgesenkt wird.

Ferner zeigen viele der untersuchten Filme einen leichten Anstieg der Dichte in einer

schmalen Schicht am Substrat; diese Grenzfläche der Filme wird in Abschnitt 5.1.3 diskutiert.

### Vergleiche mit anderen Untersuchungen

Heilmann et al. [Hei01] haben für das verwandte binäre System Methylcyclohexan/Perfluormethylcyclohexan Benetzungsfilme mit Röntgenstreuung untersucht. Abbildung 5.4 zeigt die publizierten Reflektivitäten (a) als offene Symbole; die Linien sind die daran angepassten Reflektivitäten von parametrisierten Modellfilmen, deren Dichteprofile (b) zeigt. Die Reflektivitäten sind normiert auf die Fresnelreflektivität  $R_F$  und verschoben dargestellt, die Dichteprofile sind auf die Dichte  $\rho_\infty$  des Substrates normiert. Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 30°C durchgeführt, und damit deutlich unterhalb der Entmischungstemperatur des Volumensystems von 46°C.



**Abbildung 5.4:** Reflektivitäten (a) und Dichteprofile (b) von Messungen an binären Benetzungsfilmen des Systems Methylcyclohexan/Perfluormethylcyclohexan [Hei01].

Die Dichteprofile beschreiben einen in zwei Bereiche geteilten Film mit einem Übergang mit großer Rauigkeit. Die Grenzflächen werden durch Error-Funktionen beschrieben. Der substratnahe Bereich hat die Dichte des Methylcyclohexans, der oberflächennahe Bereich hat eine mittlere Dichte.

Eine qualitative Übereinstimmung mit den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ist somit festzustellen: Die perfluorierte Komponente reichert sich in einem Bereich nahe der Filmoberfläche an; hier wird eine mittlere Zusammensetzung erreicht, während im substratnahen Bereich die Dichte der nicht-fluorierten Komponente gefunden wird.

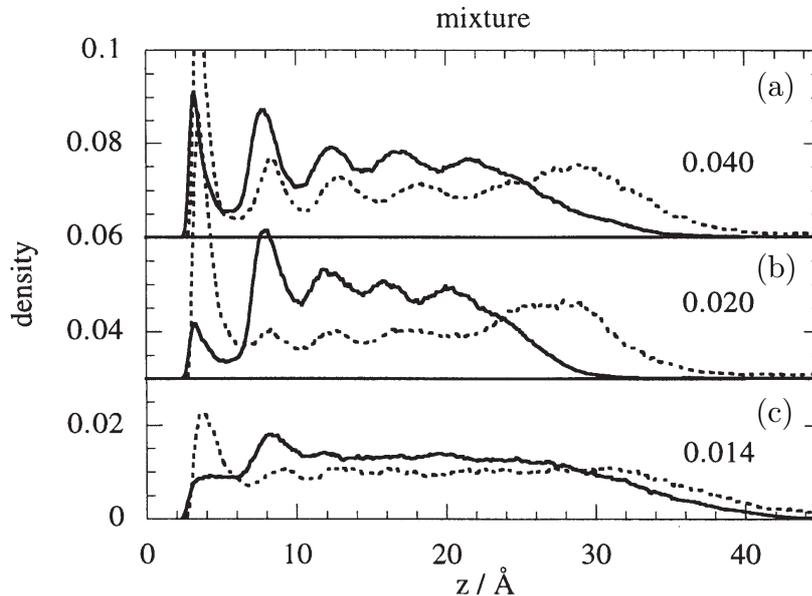
Von Vasilyuk und Lynden-Bell [Vas01] wurden Molekulardynamik-Simulationen von dünnen Filmen der binären Mischung Hexan/Perfluorhexan durchgeführt. Dazu wurde die Wechselwirkung zwischen den  $\text{CH}_n$ - oder  $\text{CF}_n$ -Gruppen zweier verschiedener Moleküle sowie mit den Oxid-Molekülen des Substrates in Form eines Lennard-Jones-Potentials angesetzt:

$$V_{ij}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left( \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right). \quad (5.1)$$

Dabei wurden für die Größenparameter  $\sigma_{ij}$  der Molekülgruppen und die Wechselwirkungsstärke  $\epsilon_{ij}$  individuelle Werte für die Potentiale der verschiedenen Paarungen  $\text{CH}_2$ - $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ - $\text{CH}_3$ ,  $\text{CF}_2$ - $\text{CF}_2$  und  $\text{CF}_3$ - $\text{CF}_3$  verwendet. Für Wechselwirkungen zwischen protonierten und fluorierten Molekülgruppen wurden die Mittelungsregeln  $\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj})$  und  $\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}$  benutzt. Die intramolekularen Wechselwirkungen wurden wie folgt modelliert: Die Bindungslänge C-C wurde fixiert, und für die Torsions- und Biegebewegungen der Moleküle wurden empirische Potentiale angenommen. Die verwendeten Parameter liefern eine korrekte Beschreibung der Phasenseparation im Volumensystem (siehe [Vas01] und Zitate darin).

Die Autoren haben für drei verschiedene Werte der Oxiddichte und damit der Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der Flüssigkeit einen Film äquimolarer Zusammensetzung bei der Temperatur  $T = 300\text{K} \approx 27^\circ\text{C}$ , also oberhalb der Entmischungstemperatur im Volumen  $T_{\text{cep}} \approx 22^\circ\text{C}$ , simuliert. Die Zusammensetzung entspricht einem Volumenanteil von Perfluorhexan von  $\phi_{\text{p.f.}} = 0.605$ . Abbildung 5.5 zeigt die Dichteprofile der beiden Molekülsorten, wobei die Dichte angegeben ist als Anzahl von  $\text{CX}_n$ -Gruppen pro  $\text{\AA}^3$ . Auffällig sind die starken Oszillationen der Dichten, die durch Packungseffekte an der harten, ideal glatten Wand verursacht werden. Darüber hinaus ist eine Anreicherung von Perfluorhexan an der Oberfläche deutlich sichtbar, die in den beiden Fällen (a) und (b) am größten ist. Von den drei Fällen (a), (b) und (c) entspricht der Fall (c), bei dem die Dichte der Oxid-Ionen des Substrates und damit die Wechselwirkung mit der Flüssigkeit am geringsten ist, am ehesten dem Experiment verwendeten Silizium-Wafer [Vas01].

Die Dichten der beiden Molekülsorten wurden umgerechnet in das entsprechende Delta-Profil, wie es eine Messung mit Röntgenreflektometrie ergeben würde. Abbildung 5.6 zeigt gestrichelt die jeweiligen Deltaprofile des Filmes auf dem ideal glatten Substrat der Simulationsrechnungen. Die durchgezogenen Linien geben das Delta-Profil nach einer Faltung mit einer Substratoberflächenrauigkeit von  $\sigma = 2.5\text{\AA}$  wieder.

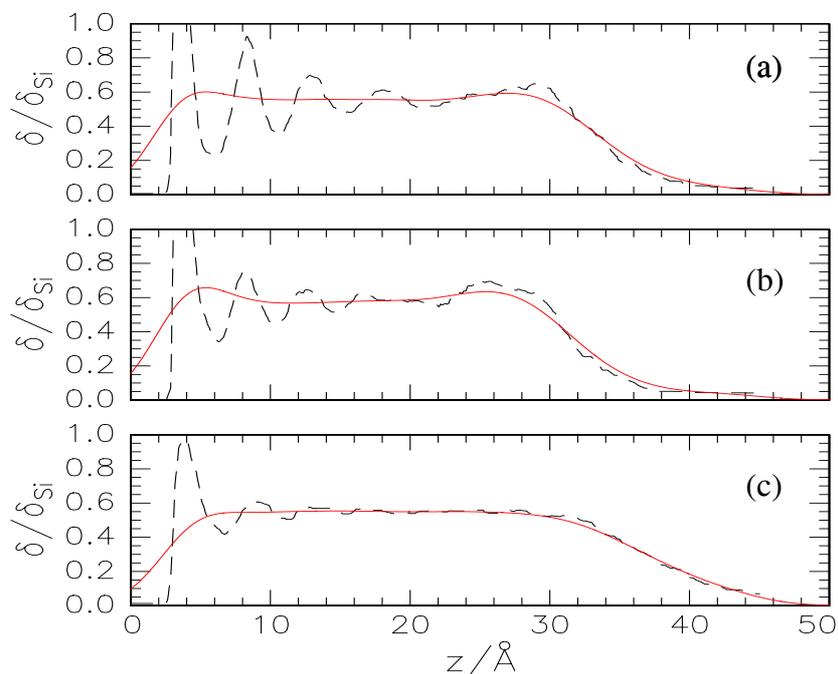


**Abbildung 5.5:** Dichten von Hexan (—) und Perfluorhexan (· · ·) in einem dünnen Film einer äquimolaren Mischung bei einer Temperatur  $T = 27^\circ\text{C}$  (300K), berechnet durch Molekulardynamik-Simulation [Vas01]. Die Dichten sind angegeben als Anzahl der  $\text{CX}_n$ -Gruppen pro  $\text{\AA}^3$ . Die Berechnungen wurden für drei verschiedene Dichten der Oxidschicht des Substrates durchgeführt; der bei (a), (b) und (c) jeweils angegebene Parameter ist die Anzahl der  $\text{O}_2$ -Ionen pro  $\text{\AA}^3$  des  $\text{SiO}_2$ -Substrates. Er ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen dem Substrat und der Flüssigkeit [Vas01].

Es zeigt sich zum einen, dass die berechnete Anreicherung des Perfluorhexans im Delta-Profil kaum zu erkennen ist, besonders im Fall (c). Zum anderen ist aufgrund der Substrat-rauigkeit auch die Dichteoszillation verschmiert und im Delta-Profil nicht vorhanden.

Messungen an Filmen vergleichbarer Dicke wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit durchgeführt. Allerdings haben diese Filme einen geringeren Perfluorhexan-Anteil. Zum einen ist dies die Messung eines Filmes der Dicke  $D = 35\text{\AA}$  der Serie A bei einer Substrattemperatur von  $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$  und einer Reservoirtemperatur  $T_{\text{res}} = 27^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.6). Dieser Film zeigt im Vergleich mit den Simulationsrechnungen eine etwas größere Dichtevariation zu beiden Grenzflächen des Filmes hin. Der Volumenanteil des Perfluorhexans beträgt hier  $\phi_{\text{p.f.}} = 0.26 \pm 0.05$ .

Zum anderen haben auch die Messungen im Bereich  $T_{\text{waf}} = 26^\circ\text{C} \dots 30^\circ\text{C}$  der Serie B eine Filmstärke im Bereich von  $30\text{\AA}$  bis  $40\text{\AA}$  (Abbildung 4.13). Diese Filme zeigen ebenfalls eine etwas höhere Dichtevariation als die Simulationen. Der Volumenanteil von Perfluorhexan ist



**Abbildung 5.6:** Berechnete  $\delta/\delta_{\text{Si}}$ -Profile für die drei Simulationen (a) bis (c) aus Abbildung 5.5 nach [Vas01] (---), sowie nach Faltung mit einer Substratraugigkeit  $\sigma = 2.5\text{\AA}$  (—), wie es dem Experiment entspricht. Die Wechselwirkung der Flüssigkeit mit dem Substrat nimmt von (a) nach (c) ab (siehe Abbildung 5.5). Die Dichteoszillationen werden durch die Faltung verschmiert, und die Anreicherung von Perfluorhexan an den Grenzflächen, die die Dichten der einzelnen Substanzen in Abbildung 5.5 zeigen, ist im  $\delta$ -Profil nur schwach erkennbar (a), (b). Im Fall (c) ist die ohnehin nur geringe Anreicherung im  $\delta$ -Profil nicht mehr sichtbar.

$$\phi_{\text{p.f.}} = 0.23 \pm 0.07.$$

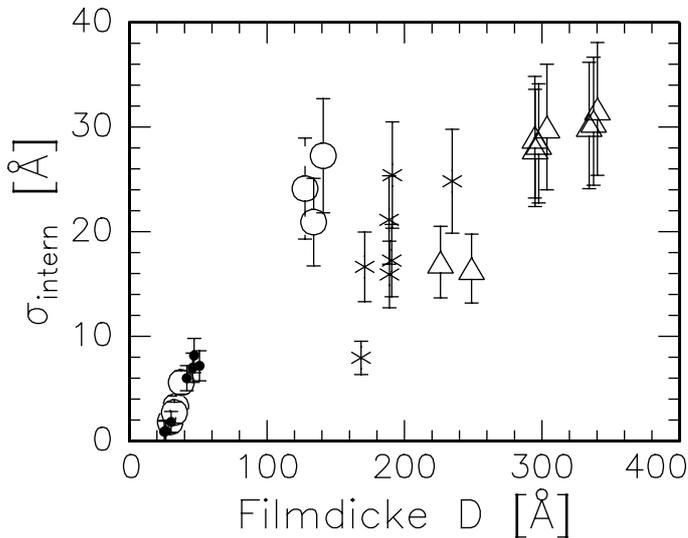
Sieht man davon ab, dass die simulierten Filme eine andere Zusammensetzung haben, so erkennt man eine qualitative Übereinstimmung zwischen den Simulationen von Vasilyuk und Lynden-Bell [Vas01] und den im Rahmen dieser Arbeit experimentell untersuchten Filmen: Sowohl die Messungen als auch die Simulationen zeigen eine Anreicherung von Perfluorhexan an den beiden Grenzflächen des Filmes. Diese Anreicherung ist allerdings in den Simulationsrechnungen geringer als im Experiment. Weitere von Vasilyuk und Lynden-Bell geplante, umfangreiche Simulationen sollten die Basis für Vergleiche zwischen Theorie und Experiment vergrößern.

### 5.1.2 Die interne Phasengrenzfläche

Die Separation des Filmes in zwei Bereiche wurde mit verschieden starker Ausprägung bei den untersuchten Filmen festgestellt. Im folgenden Abschnitt wird zunächst die Struktur der Grenzfläche zwischen den zwei Bereichen diskutiert. Anschließend wird auf die Situation in der Nähe der kritischen Temperatur der Entmischung eingegangen.

#### Die Struktur der Grenzfläche

Die Form des Dichteprofiles der phasenseparierten Filme wurde in Abschnitt 5.1.1 diskutiert. Der Profilverlauf der Phasengrenzfläche wird durch eine Error-Funktion beschrieben. Ihre Lage in Abhängigkeit von der Filmdicke sowie in Abhängigkeit von der Substrattemperatur zeigt Abbildung 5.1.

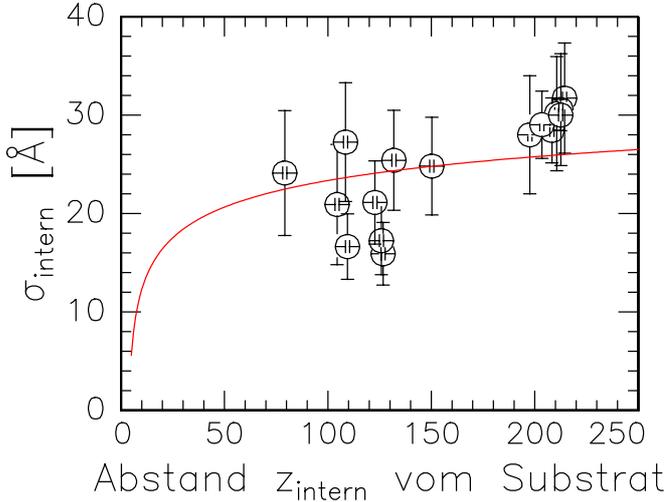


**Abbildung 5.7:** Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  der internen Grenzfläche in Abhängigkeit von der Filmdicke für die Messreihen A bis D. Die einzelnen Messreihen sind durch folgende Symbole gekennzeichnet:  
 ● - Serie A ( $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$ )  
 ○ - Serie B ( $T_{\text{res}} = 25^\circ\text{C}$ )  
 \* - Serie C  
 △ - Serie D

Die Rauigkeit der Grenzfläche ist in Abbildung 5.7 in Abhängigkeit von der Filmdicke dargestellt. Eine Tendenz steigender Rauigkeit mit zunehmender Filmdicke ist ablesbar. Bei den Messungen der Serie A mit Dicken  $D < 25\text{Å}$  konnte keine Phasenseparation festgestellt werden (siehe Abbildung 4.6). Diese Filme sind zu dünn, als dass sich zwei getrennte Bereiche ausbilden könnten. Die anderen Filme weisen einen Dichteanstieg nahe der Oberfläche auf; eine Ausnahme ist lediglich die Messung der Serie C bei  $T_{\text{waf}} = 25^\circ\text{C}$ .

Die Serie A zeigt einen Anstieg der Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  mit der Filmdicke im Bereich von  $\sigma_{\text{intern}} = 6\text{--}8\text{Å}$  bei einer Filmdicke von  $45\text{--}50\text{Å}$ . Die Serie B zeigt ebenfalls einen Anstieg von  $\sigma_{\text{intern}} \leq 6\text{Å}$  bei  $33\text{--}40\text{Å}$  Dicke zu  $\sigma_{\text{intern}} = 20\text{--}30\text{Å}$  bei  $120\text{--}140\text{Å}$  Dicke. Zusammen zeigen beide Messreihen eine kontinuierliche Entwicklung in Abhängigkeit von der Filmdicke. Die Rauigkeit hängt dabei von der Filmdicke ab, nicht nur von der Temperatur, wie die Messreihe A mit konstanter Temperatur  $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$  zeigt. Die beiden Messreihen C und D mit dickeren

Filmen liefern keine übereinstimmenden Werte. Sie zeigen dennoch die Tendenz, dass Filme größerer Dicke eine höhere Breite  $\sigma_{\text{intern}}$  der internen Grenzfläche aufweisen, die durch die Kapillarwellenrauigkeit der Grenzfläche und eine intrinsische Rauigkeit entsteht.

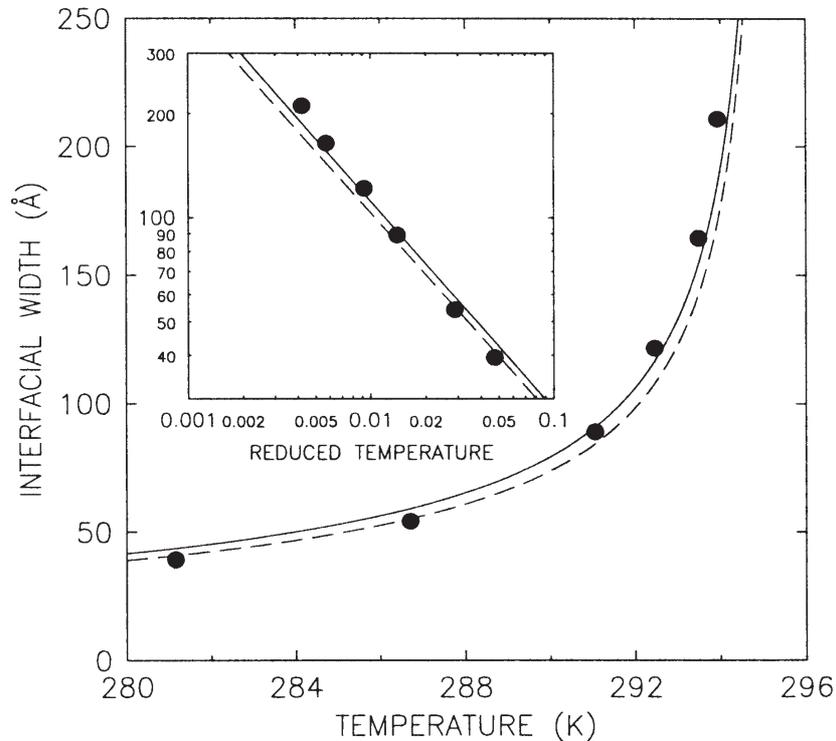


**Abbildung 5.8:** Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  der internen Grenzfläche in Abhängigkeit von dem Abstand der Grenzfläche vom Substrat; es wurden nur Messungen mit  $T_{\text{waf}} < T_{\text{cep}}$  berücksichtigt. Die Linie stellt eine Anpassung der Rauigkeit nach dem Kapillarwellenmodell dar; sie entspricht der Grenzflächenspannung  $\gamma_{\text{intern}} = 0.75 \text{ mJ/m}^2$ , deren Fehler allerdings groß ist (siehe Text).

Abbildung 5.8 zeigt die Rauigkeit der internen Grenzfläche in Abhängigkeit vom Abstand der Grenzfläche zum Substrat. Die Messungen zeigen große Schwankungen; eine einfache Systematik der Abhängigkeit von der Rauigkeit der internen Grenzfläche von ihrer Position  $z_{\text{intern}}$  oder von der Temperatur des Systems wurde nicht gefunden. Eine Anpassung des Kapillarwellenmodells unter Verwendung einer Abschätzung der Hamaker-Konstante für ein System zweier entmischter Phasen liefert die dargestellte Kurve (—). Der Wert der Grenzflächenspannung kann so abgeschätzt werden; er liegt im Bereich  $\gamma_{\text{intern}} = 0.35 \text{ mJ/m}^2$  bis  $3.00 \text{ mJ/m}^2$ , dargestellt ist die Grenzflächenrauigkeit für den angepassten Wert  $\gamma_{\text{intern}} = 0.75 \text{ mJ/m}^2$ . Die Größenordnung der Werte entspricht einer einfachen Abschätzung aus den Oberflächenspannungen der beiden Phasen.

### Zur kritischen Effekten

In der Nähe des kritischen Punktes der Entmischung einer binären Flüssigkeit im Volumen nähert sich die Zusammensetzung der zwei koexistierenden flüssigen Phasen einander an. Die Grenzflächenspannung der Phasengrenzfläche nimmt dadurch ab, und es wird aufgrund zunehmender Fluktuationen an der Grenzfläche zwischen den zwei koexistierenden Phasen eine Verbreiterung des Übergangsbereiches erwartet. Von McClain et al. wurde diese Zunahme der Grenzflächenrauigkeit für ein Volumensystem kritischer Zusammensetzung mittels Röntgenstreuung untersucht [McC99]. Abbildung 5.9 zeigt die Breite  $\sigma_{\text{bulk}}$  der Grenzfläche in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und von der reduzierten Temperatur  $t = (T_c - T)/T_c$ . Die Messwerte ( $\bullet$ ) folgen dem eingezeichneten Verlauf (—), der nach einem Kapillarwellenmodell für die Grenzfläche im Volumensystem erwartet wird, wobei die Abhängigkeit von der

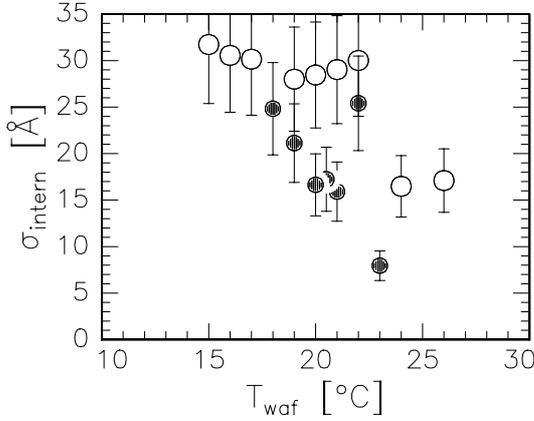


**Abbildung 5.9:** Breite der flüssig-flüssig Grenzfläche im Volumensystem Hexan/Perfluorhexan in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$  und von der reduzierten Temperatur  $t = (T_c - T)/T_c$  nach Messungen von McClain et al. [McC99].

intrinsischen Rauigkeit von dem universellen kritischen Verhalten der Grenzflächenspannung über einen einzigen freien Parameter angepasst wurde [McC99]. Mit Annäherung an die kritische Temperatur steigt die Rauigkeit der Grenzfläche stark an. Bei  $15^\circ\text{C}$  ( $t = 0.024$ ) ist die Rauigkeit  $\sigma_{\text{bulk}} \approx 60\text{\AA}$ , bei  $21^\circ\text{C}$  ( $t = 0.003$ ) bereits  $\sigma_{\text{bulk}} \approx 210\text{\AA}$ .

Da bei den Messungen im Rahmen dieser Arbeit die interne Grenzfläche immer in einem Bereich  $z_{\text{intern}} = 0.6D \dots 0.8D$  liegt, ist der Abstand von der Oberfläche des Filmes auch bei den Filmen der Dicke  $D \approx 350\text{\AA}$  zu gering, als dass ein Übergang mit einer Breite entsprechend der des Volumensystems sich voll ausbilden könnte.

Abbildung 4.18 (b) zeigt die Grenzflächenrauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die Serie B. Die Messung bei  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$  weist zwar eine höhere Rauigkeit auf als die Messungen bei den benachbarten Temperaturen, allerdings schränken die großen Fehler die Sicherheit dieser Beobachtung ein. Ursache dafür ist, dass die Anpassungen der Messungen nahe  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$ , wie in Abschnitt 4.2.2 beschrieben wurde, nicht von höherer Qualität sind.



**Abbildung 5.10:** Rauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  der inneren Grenzfläche in Abhängigkeit von der Substrattemperatur  $T_{\text{waf}}$ . (●): Messungen der Serie C, (○): Messungen der Serie D.

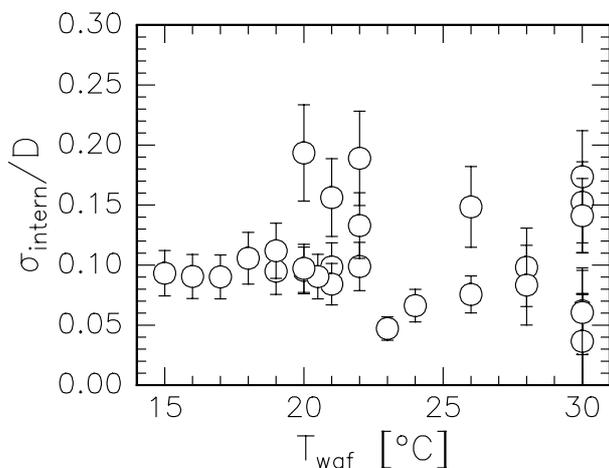
Abbildung 5.10 zeigt die Grenzflächenrauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$  in Abhängigkeit von der Temperatur für die beiden Messreihen C und D. Die Serie C, bei der die Temperatur schrittweise erhöht wurde, zeigt bei  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$  eine deutlich höhere Rauigkeit bei einem ansonsten annähernd monotonen Abfall der Rauigkeit mit zunehmender Temperatur, wobei allerdings oberhalb von  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$  nur noch die nächste Messung bei  $T_{\text{waf}} = 23^\circ\text{C}$  überhaupt eine messbare interne Grenzflächenrauigkeit aufwies. Ferner haben die Anpassungen der Messungen im betreffenden Bereich nicht die gleiche Qualität wie die der Messungen mit  $T_{\text{waf}} < 20^\circ\text{C}$  (Abbildung 4.20). Obwohl die Reflektivität der Messung mit  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$  verglichen mit den benachbarten Messungen einen stärkeren Abfall der Oszillationen im Bereich  $q_z = 0.35\text{Å}^{-1}$  bis  $0.4\text{Å}^{-1}$  zeigt, was ein Hinweis für eine höhere Rauigkeit einer Grenzfläche ist, ist die Signifikanz des beobachteten Anstiegs der Rauigkeit bei  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$  als gering anzusehen.

Die Messreihe D, bei der die Temperatur schrittweise reduziert wurde, zeigt in Abbildung 5.10 hingegen deutlich eine erhöhte Rauigkeit der internen Grenzfläche im Bereich  $T_{\text{waf}} = 20^\circ\text{C}$  bis  $22^\circ\text{C}$ , also in der Nähe der kritischen Temperatur der Entmischung bei  $T_{\text{cep}} \approx 22^\circ\text{C}$ . Dies ist ein Hinweis darauf, dass hier wie im Volumensystem beim Unterschreiten der Entmischungstemperatur die Grenzfläche eine sehr hohe Rauigkeit hat, die allerdings durch die endliche Dicke des Filmes beschränkt wird.

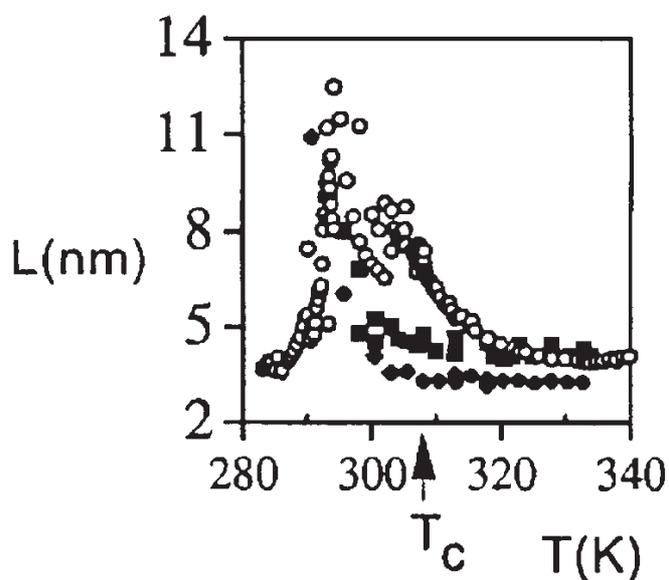
Abbildung 5.11 zeigt die Grenzflächenrauigkeit  $\sigma_{\text{intern}}$ , dividiert durch die Filmdicke. Hier zeigt sich in Abhängigkeit von der Temperatur keine Systematik; insbesondere in der Nähe der kritischen Temperatur der Entmischung des Volumensystems  $T_{\text{cep}} \approx 22^\circ\text{C}$  gibt es kein einheitliches Verhalten.

Die Abbildungen 4.14 und 4.26 zeigen die Temperaturabhängigkeit der Filmdicke der Serien B, C und D (bei der Serie A war die Substrattemperatur konstant). Alle Messreihen weisen neben dem generellen Trend zunehmender Filmdicke mit abnehmender Temperatur einen Anstieg der Filmdicke<sup>1</sup> in einem Bereich in der Nähe der kritischen Temperatur der Entmischung des Volumensystems  $T_{\text{cep}} \approx 22^\circ\text{C}$  auf.

<sup>1</sup>Bei der Serie B fand zusätzlich der in Abschnitt 4.2.2 erläuterte sprunghafte Anstieg der Filmdicke unterhalb  $T_{\text{waf}} < 25^\circ\text{C}$  statt.



**Abbildung 5.11:** Rauigkeit der internen Grenzfläche der Filme der Serien A bis D, dividiert durch die Filmdicke und dargestellt in Abhängigkeit von der Temperatur  $T_{\text{waf}}$  des Substrates.



**Abbildung 5.12:** Die Dicke  $L$  von Benetzungsfilmen des binären Systems Methanol/Hexan (offene Symbole) sowie von einkomponentigen Filmen (ausgefüllte Symbole), dargestellt in Abhängigkeit von der Temperatur  $T$ , nach Messungen von Mukhopadhyay und Law [Muk99].  $T_c$  bezeichnet die kritische Temperatur der Entmischung im Volumensystem.

Ein solches Verhalten steht in qualitativer Übereinstimmung mit theoretischen Erwartungen, nach denen in der Nähe der kritischen Temperatur der Entmischung die zunehmenden Konzentrationsfluktuationen eine auseinandertreibende Casimir-Kraft auf die beiden Grenzflächen des Filmes ausüben [Liu89], [Kre92], [Kre97], [Kre99]. Der Mechanismus lässt sich in Anlehnung an [Kre99] wie folgt skizzieren: In die freie Energie des binären Benetzungsfilmes geht das Feld des Ordnungsparameters ein, hier also der lokale Volumenanteil  $\phi_{\text{p.f.}}(\mathbf{r})$ ; vergleiche dazu auch Gleichung (1.11) für das großkanonische Potential des Modells von Hadjiagapiou und Evans [Had85] sowie die Gleichungen für die Berechnung der Wechselwirkungsenergie homogener Schichten aus Abschnitt 1.3.5. Thermische Fluktuationen des Feldes  $\phi_{\text{p.f.}}(\mathbf{r})$  liefern daher einen Beitrag zur freien Energie des Systems. Diese Fluktuationen unterliegen Randbedingungen durch die Korrelationslänge der Flüssigkeit und durch die Geometrie

des Systems. Am kritischen Punkt der Entmischung divergiert die Korrelationslänge, sodass die Filmgeometrie, hier gegeben durch die endliche Filmdicke, alleinige Randbedingung der Fluktuationen wird. Somit hängt der Beitrag der Fluktuationen zur freien Energie von der Filmdicke ab, woraus eine effektive Kraft zwischen den Grenzflächen des Filmes resultiert.

Messungen von Mukhopadhyay und Law [Muk99] bestätigen das Auftreten dieses Casimir-Effektes: Es wurde die Temperaturabhängigkeit der Filmdicke von binären Benetzungsfilmen der Mischung Methanol/Hexan mittels Ellipsometrie untersucht. Dabei sind aufgrund der verwendeten Methode die Zusammensetzung und das Konzentrationsprofil der Filme unbekannt. Abbildung 5.12 zeigt mit offenen Symbolen die Werte für das binäre System und mit ausgefüllten Symbolen die Werte von Benetzungsfilmen der reinen Substanzen. Für alle Systeme steigt die Filmdicke mit Annäherung an  $T = 295\text{K}$  stark an, was die Autoren auf ein Oberflächengefrieren der Filme zurückführen, das für Filme von langkettigeren Alkanen beobachtet wurde [Doe97], [Mer97]. Bei der Temperatur  $T \approx 294\text{K}$  wird ein zusätzliches relatives Maximum der Filmdicke des binären Systems festgestellt, das die einkomponentigen Filme nicht aufweisen. Mukhopadhyay und Law zeigen, dass dieses Verhalten auf den Casimir-Effekt zurückgeführt werden kann [Muk99].

### 5.1.3 Die Grenzfläche zum Substrat

Fast alle untersuchten Filme zeigen einen leichten Dichteanstieg im Abstand von  $z \approx 10\text{Å}$  vom Substrat mit einer benachbarten Senke bei  $z \approx 15\text{...}20\text{Å}$ . Dies wird deutlich in den Darstellungen der Dichteprofile der flüssigen Filme in den Abbildungen 4.6, 4.13, 4.22 und 4.25. Ausnahmen sind lediglich die sehr dünnen Filme mit Dicken  $D \leq 27\text{Å}$  und darüber hinaus folgende Anpassungen: In Serie C die Messungen mit  $T_{\text{waf}} = 22^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{waf}} = 18^\circ\text{C}$  und in Serie D die Messungen mit  $T_{\text{waf}} = 16^\circ\text{C}$  und  $T_{\text{waf}} = 15^\circ\text{C}$ .

Dieser Effekt entspricht einer Dichteoszillation senkrecht zum Substrat, deren Amplitude schon nach einer Oszillationsperiode gegen Null geht.

Eine ähnliche Dichteoszillation vergleichbarer Periode wurde auch bei den Messungen von Doerr et al. [Doe98, Doe00] an einkomponentigen Benetzungsfilmen von Hexan oder Perfluorhexan gefunden, wie Abbildung 2.5 zeigt. Hier tritt allerdings bei reinen Hexanfilmen die Oszillation nur als Überlagerung einer starken Dichteabsenkung über einen Bereich von  $\approx 30\text{Å}$  auf.

Ein ähnlicher Effekt wurde bei Dichtefunktionalrechnungen von Plischke und Henderson [Pli86] untersucht, die die Struktur einer Flüssigkeit sphärischer Moleküle an einer harten Wand berechnet haben, wobei die Wechselwirkung durch ein Lennard-Jones-Potential beschrieben wurde. Die Autoren finden Dichteoszillationen mit einer Periode, die etwa dem Moleküldurchmesser entspricht.

Auch die Ergebnisse der Molekulardynamik-Simulationen von Vasilyuk und Lynden-Bell [Vas01], die neben den oben beschriebenen binären Filmen (siehe Abbildung 5.5) auch einkomponentige Hexan- und Perfluorhexanfilme simuliert haben, weisen vergleichbare Oszillationen

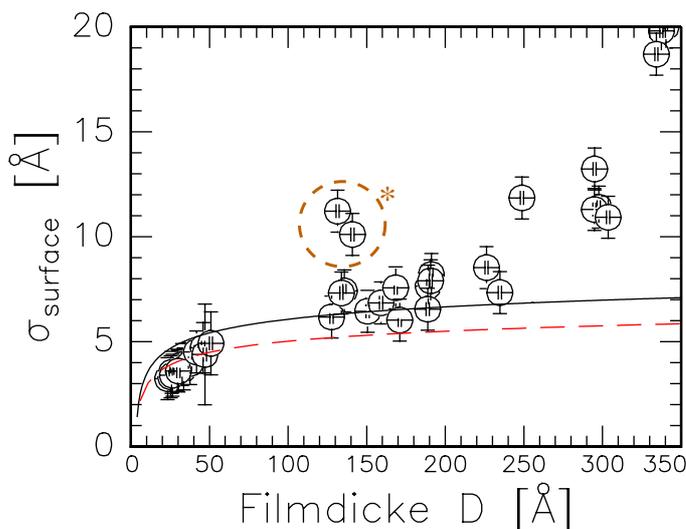
auf.

Diesen Effekten liegt eine schichtweise Packung der Moleküle an der Substratoberfläche zu Grunde, deren großflächige Ordnung mit zunehmendem Abstand vom Substrat verloren geht. Bei den im Experiment verwendeten Substraten mit einer typischen Rauigkeit von  $\sigma_{\text{substr}} \approx 2.5 \text{ \AA}$  werden solche Oszillationen stark verschmiert, wie in Abbildung 5.6 gezeigt wurde.

Die experimentell sowohl in dieser Arbeit an binären Filmen als auch in den Arbeiten von Doerr et al. [Doe98, Doe00] an einkomponentigen Filmen festgestellte Dichtemodifikation am Substrat steht somit in qualitativer Übereinstimmung mit der Theorie; quantitativ bleiben Fragen offen.

### 5.1.4 Die freie Oberfläche

Die freie Oberfläche der Benetzungsfilme hat eine Rauigkeit, die im Wesentlichen durch Kapillarwellen erzeugt wird; ihr Dichteprofil wird beschrieben durch eine Error-Funktion (siehe Abschnitte 1.4.3 und 4.1.4).



**Abbildung 5.13:** Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{\text{surface}}$  in Abhängigkeit von der Filmdicke für die Messreihen A bis D. Zum Vergleich die Rauigkeiten nach dem Kapillarwellenmodell mit dem Literaturwert der Oberflächenspannung für Perfluorhexan (—) und für Hexan (- -). Zu den mit (\*) markierten Messwerten siehe Text.

Abbildung 5.13 zeigt die Oberflächenrauigkeit  $\sigma_{\text{surface}}$  aller Filme der Messreihen A bis D (○). Zum Vergleich sind mit Linien die Rauigkeiten nach dem Kapillarwellenmodell für einkomponentige Hexan- (- -) und Perfluorhexan-Filme (—) angegeben. Grundsätzlich steigt die Rauigkeit der Filme mit zunehmender Filmdicke an. Während die dünnen Filme eine Rauigkeit unterhalb der theoretischen Kapillarwellenrauigkeit haben, folgen die Werte bei größeren Filmdicken zunächst dem erwarteten Verlauf. Die Messwerte im mit (\*) markierten Bereich stammen von Filmen, die eine große zusätzliche Rauigkeit aufgrund von Temperaturschwankungen aufwiesen, wie auf Seite 87 erläutert wurde. Hier wurde bei den dickeren

Filmen der Messreihe B die Grenze der Temperaturstabilität erreicht, die mit dem verwendeten Regler möglich war.

Bei den Filmen mit einer Dicke  $D$  größer als  $240\text{\AA}$  weicht die Oberflächenrauigkeit systematisch von dem erwarteten Verlauf ab und steigt stark an. Bei den sehr dicken Filmen mit  $D \approx 340\text{\AA}$  ist die Situation ähnlich wie bei den oben erwähnten, mit (\*) markierten Messungen — die Filmdicke wird durch die Temperaturstabilität begrenzt, und eine Schwankung der Filmdicke tritt zur Rauigkeit hinzu. Eine denkbare Erklärung für den Anstieg der Rauigkeit über den weiten Bereich von  $D = 250\text{\AA}$  bis  $D = 350\text{\AA}$  ist, dass hier die Rauigkeit der benachbarten inneren Grenzfläche des Filmes besonders groß ist und einen zusätzlichen Beitrag zur Rauigkeit der Filmoberfläche liefert (vergleiche Abbildung 5.7 in Abschnitt 5.1.2).

Heilmann et al. [Hei01] haben für das verwandte System Methylcyclohexan/Perfluor-methylcyclohexan binäre Benetzungsfilme mit Dicken von  $D = 25\text{\AA}$  bis  $D = 125\text{\AA}$  bei einer Temperatur  $T = 30^\circ\text{C}$  unterhalb der Entmischungstemperatur  $T_{\text{cep}} = 46^\circ\text{C}$  des Systems präpariert. Sie fanden Oberflächenrauigkeiten, die zwischen den theoretischen Rauigkeiten von Filmen der einzelnen Komponenten liegen, wobei die Rauigkeit innerhalb der Fehlergrenzen mit zunehmender Filmdicke zusätzlich ansteigt. Diese Daten stimmen überein mit denjenigen aus den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit; die oben erwähnte, in Abbildung 5.13 gezeigte Reduktion der Rauigkeit der sehr dünnen Filme unterhalb des Wertes von reinem Hexan ist allerdings ein abweichendes Ergebnis.

Ein Vergleich mit den Messungen von Doerr et al. an einkomponentigen Filmen [Doe98, Doe99], die in Abschnitt 2.3 vorgestellt wurden, zeigt, dass eine solche Absenkung der Oberflächenrauigkeit auch bei reinen Hexanfilmen unterhalb einer Dicke von  $D \leq 50\text{\AA}$  auftritt (Abbildung 2.2).

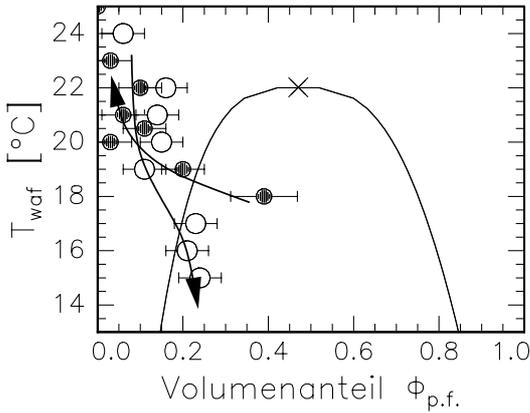
Die freie Oberfläche der binären Benetzungsfilme wird also durch das Kapillarwellenmodell zutreffend beschrieben, wobei Temperaturschwankungen und die Phasenseparation im Film bei größeren Rauigkeiten zusätzliche Beiträge zur Oberflächenrauigkeit liefern. Die gegenüber dem Kapillarwellenmodell reduzierte Rauigkeit der Oberfläche sehr dünner Filme, die überwiegend aus Hexan bestanden, stimmt mit Messungen von Doerr [Doe98] an reinen Hexanfilmen qualitativ überein.

## 5.2 Zum Phasendiagramm des Benetzungsfilmes

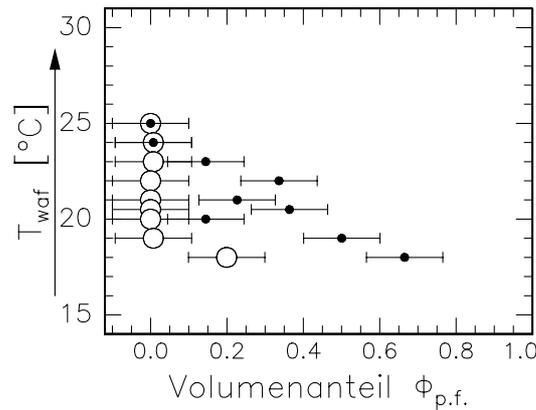
Dieser Abschnitt widmet sich der Untersuchung des Phasendiagramms des binären Benetzungsfilmes. Dabei werden Gemeinsamkeiten mit dem Verhalten des Volumensystems und Unterschiede dazu diskutiert.

In Abbildung 5.14 ist für die beiden Messreihen C (●) und D (○) die Temperatur des Substrates  $T_{\text{waf}}$  aufgetragen über dem Volumenanteil  $\phi_{\text{p.f.}}$  von Perfluorhexan im Film. Als Linie ist zusätzlich die Koexistenzlinie der zwei flüssigen Phasen des Volumensystems eingetragen (siehe auch Abbildung 3.2), wie sie von McClain et al. bestimmt wurde [McC99]. Das

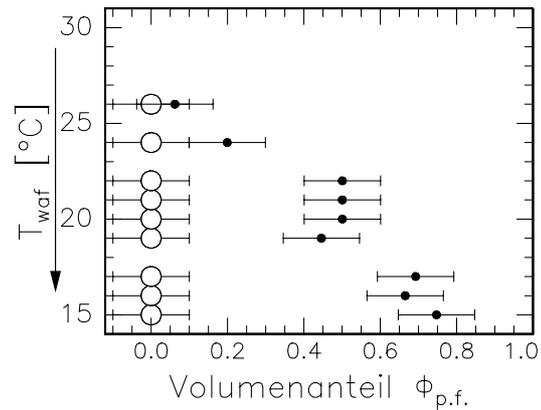
Kreuz markiert den kritischen Punkt bei  $(T_c, \phi_{p.f.,c}) \approx (22^\circ\text{C}, 0.5)$ . Die Pfeile verdeutlichen die Reihenfolge der Messungen: Serie C wurde mit schrittweise erhöhter Temperatur aufgenommen und beginnt im Zweiphasengebiet des Volumen-Phasendiagramms, Serie D wurde mit schrittweiser Reduktion der Temperatur aufgenommen und beginnt im Einphasengebiet.



**Abbildung 5.14:** Dargestellt ist die Substrattemperatur  $T_{\text{waf}}$  über dem Volumenanteil  $\phi_{\text{p.f.}}$  von Perfluorhexan im Film für die Messungen der Reihen C ( $\bullet$ ) und D ( $\circ$ ). Die Pfeile verdeutlichen den Verlauf der Serien in der Reihenfolge der Messungen. Die Linie zeigt die Koexistenzlinie von zwei flüssigen Phasen im Volumensystem nach [McC99]; x markiert den kritischen Punkt.



(a)



(b)

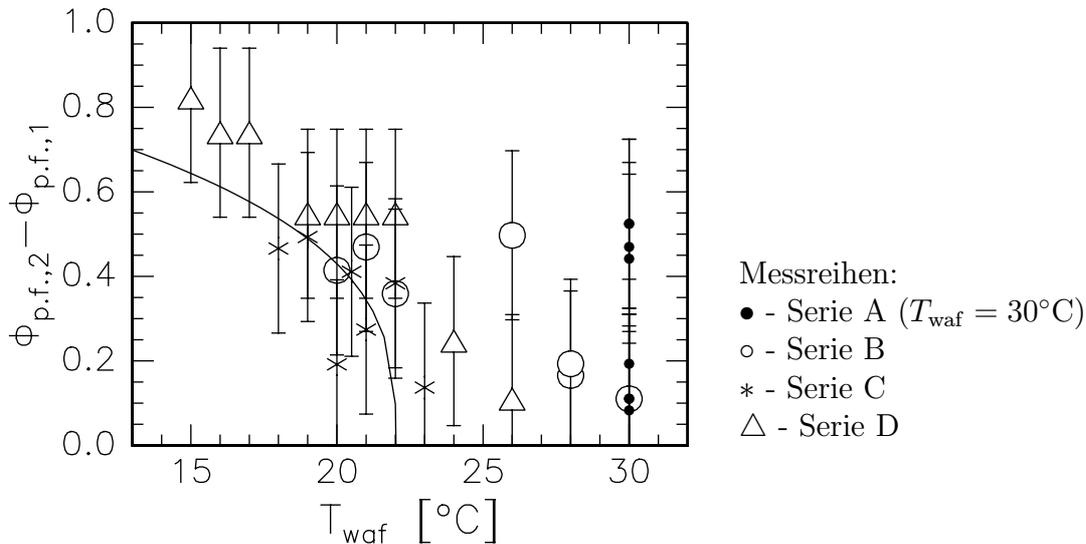
**Abbildung 5.15:** Phasendiagramm zur Koexistenz des oberflächennahen Bereiches erhöhter Dichte mit dem substratnahen Bereich des Filmes. Dargestellt sind die lokalen Volumenanteile  $\phi_{\text{p.f.}}$  von Perfluorhexan im substratnahen Bereich ( $\circ$ ) und im oberflächennahen Bereich ( $\bullet$ ) zur jeweiligen Messkammertemperatur  $T_{\text{waf}}$ . (a): Serie C mit schrittweiser Temperaturerhöhung, (b): Serie D mit schrittweiser Temperaturverringernung.

Nicht dargestellt sind die Messreihen A und B, die nach Temperatur und Perfluorhexankonzentration vollständig im Einphasengebiet des Volumenphasendiagramms liegen. Hingegen wurde bei den Serien C und D die Grenze der Mischungslücke des Volumensystems überquert. Dies spiegelt sich aber in der Struktur der Filme nicht wider: Wie im Folgenden

beschrieben wird, findet an den fraglichen Stellen kein Übergang zwischen einem einphasigen und einem in zwei Phasen unterteilten Film statt.

Abbildung 5.15 sind Phasendiagramme, die aus den Dichteprofilen der Filme der Serien C (a) und D (b) abgeleitet wurden. Zu einer Temperatur  $T_{\text{waf}}$  sind jeweils die lokalen Perfluorhexankonzentrationen auf beiden Seiten des Dichteübergangs an der inneren Grenzfläche des Filmes dargestellt. So zeigt jeweils das offene Symbol die lokale Perfluorhexankonzentration  $\phi_{\text{p.f.,1}}$  im substratnahen Bereich 1 und das ausgefüllte Symbol die lokale Perfluorhexankonzentration  $\phi_{\text{p.f.,2}}$  im oberflächennahen Bereich 2 (siehe auch Abschnitt 4.1.4). Für einen Film homogener Dichte fallen beide Werte aufeinander.

Die Abbildung 5.15 (a) zeigt, dass sich bei der Messreihe C die Konzentration des Bereichs 2 tendenziell mit steigender Temperatur der des Bereichs 1 annähert, bis oberhalb von  $T_{\text{waf}} \geq 24^\circ\text{C}$  die beiden Konzentrationen im Rahmen der Fehler gleich sind. Hier ist der Film annähernd homogen, wie auch in Abbildung 4.22 zu sehen ist. Ein anderes Bild vermittelt Abbildung 5.15 (b): Bei der Messreihe D ist der Film auch bei  $T_{\text{waf}} = 26^\circ\text{C}$  nicht homogen, und mit sinkender Temperatur steigt der Perfluorhexananteil im Bereich 2 stark an, während Bereich 1 weiterhin einen Wert  $\phi_{\text{p.f.,1}} \approx 0$  zeigt.



**Abbildung 5.16:** Differenz der lokalen Volumenanteile von Perfluorhexan am Maximum  $\phi_{\text{p.f.,2}}$  nahe der Filmoberfläche sowie am Minimum  $\phi_{\text{p.f.,1}}$  auf der substratnahen Seite des internen Dichteanstiegs zur Oberfläche, dargestellt in Abhängigkeit von der Filmdicke für die Messreihen A bis D. Zum Vergleich zeigt die Linie die entsprechenden Werte für die zwei koexistierenden Phasen des Volumensystems nach dem von McClain et al. [McC99] bestimmten Phasendiagramm.

Die Differenz  $\phi_{p.f.,2} - \phi_{p.f.,1}$  ist in Abbildung 5.16 für die Messreihen A bis D in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt. Das heißt, für eine gegebene Temperatur  $T_{\text{waf}}$  bezeichnet  $\phi_{p.f.,2} - \phi_{p.f.,1}$  den Unterschied der Konzentrationen der zwei Phasen des Filmes, wie er in Abbildung 5.15 ablesbar ist. Die Linie zeigt die entsprechenden Werte für die Differenz der Volumenanteile von Perfluorhexan in den zwei Phasen des Volumensystems, wiederum nach dem von McClain et al. bestimmten Phasendiagramm [McC99].

Die Messungen zeigen, dass abhängig von der Temperatur  $T_{\text{waf}}$  unterhalb von  $\approx 20^\circ\text{C}$  im Benetzungsfilm eine untere Grenze der Differenz  $\Delta\phi_{p.f.} = \phi_{p.f.,2} - \phi_{p.f.,1}$  der Volumenanteile der zwei Teilphasen des Filmes beobachtet werden kann, ähnlich der Mischungslücke im Volumensystem: dieser Wert der unteren Grenze von  $\Delta\phi_{p.f.}$  steigt mit sinkender Temperatur merklich an. Mit steigender Temperatur wird  $\Delta\phi_{p.f.}$  jedoch nicht Null: Auch bei  $T_{\text{waf}} \geq 23^\circ\text{C}$  sind nicht alle Filme homogen, wie insbesondere anhand der Serie A bei  $T_{\text{waf}} \geq 30^\circ\text{C}$  deutlich wird.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen: Im Benetzungsfilm wurde eine Phasenseparation im gesamten untersuchten Temperaturbereich von  $T_{\text{waf}} = 15^\circ\text{C}$  bis  $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$  gefunden. Die substratnahe Phase besteht im Wesentlichen aus reinem Hexan, die oberflächennahe Phase ist eine Mischung der zwei Komponenten.

Unterhalb einer Temperatur in der Nähe der kritischen Temperatur  $T_{\text{cep}}$  des Volumensystems lässt sich ein Mindestwert für den Grad der Entmischung des Filmes erkennen. Hier ist das Verhalten des Filmes ähnlich dem Auftreten der Mischungslücke im Volumensystem.

Es gibt jedoch wesentliche Unterschiede: Obwohl im untersuchten Bereich von  $T_{\text{waf}} = 15^\circ\text{C}$  bis  $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$  auch Filme homogener Dichte gemessen wurden, wird eine Anreicherung von Perfluorhexan an der Oberfläche, entsprechend einer teilweisen Entmischung des Filmes, auch bei der höheren Temperatur  $T_{\text{waf}} = 30^\circ\text{C}$  beobachtet. Ein Einphasengebiet ist also im Benetzungsfilm im untersuchten Temperaturbereich nicht vorhanden.

Ferner haben die zwei koexistierenden Teilphasen des Filmes nicht die Zusammensetzungen, die im Volumensystem bei der gleichen Temperatur koexistieren; stattdessen besteht die substratnahe Phase des Filmes typischerweise aus reinem Hexan, und nur die oberflächennahe Phase ist eine Mischung beider Molekülsorten. Ihre Zusammensetzung ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur; der Anteil des Perfluorhexans sinkt dabei mit steigender Temperatur. Hierin liegt ein grundlegender Unterschied zum Volumensystem: Die Zusammensetzung des Benetzungsfilmes kann sich durch Materialaustausch mit der umgebenden Dampfphase ändern.



# Kapitel 6

## Zusammenfassung und Ausblick

### Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden binäre Benetzungsfilme der Mischung aus Hexan und Perfluorhexan mit spekulärer Röntgenstreuung untersucht. Das besondere Augenmerk galt dabei den Bedingungen für die Bildung zweier Teilphasen im Film und der Struktur der inneren Phasengrenzfläche. Auch die Oberfläche und die Grenzfläche zum Substrat wurden in Abhängigkeit von der Filmdicke und der Temperatur des Systems untersucht. Dabei wurden Benetzungsfilme mit Dicken im Bereich von  $D = 25\text{\AA}$  bis  $D = 345\text{\AA}$  präpariert und Messungen im Temperaturbereich von  $15^\circ\text{C}$  bis  $30^\circ\text{C}$  durchgeführt.

Die Mischung Hexan/Perfluorhexan ist modellhaft für die Klasse von binären Systemen mit einer Mischungslücke. Das Verhalten des Volumensystems ist sehr gut bekannt; unterhalb der Temperatur  $T_{\text{cep}} \approx 22^\circ\text{C}$  weist das System eine Mischungslücke auf. Außerdem lagen Untersuchungen von A. Doerr et al. zu Hexan-Filmen und Perfluorhexan-Filmen vor [Doe98], [Doe99], [Doe99b], [Doe00]. Das Benetzungsverhalten der einzelnen Komponenten war somit bekannt.

Die Messungen im Rahmen der vorliegenden Arbeit zeigen, dass sich das Mischungsverhalten im Film wesentlich von dem des Volumensystems unterscheidet. An der Oberfläche der Benetzungsfilme bildet sich eine Teilphase, in der Perfluorhexan angereichert ist. Die Größe dieses Bereiches beträgt 20% bis 50% der Filmdicke. Diese Anreicherung ist auch bei Temperaturen deutlich oberhalb der Entmischungstemperatur  $T_{\text{cep}}$  vorhanden, also dort, wo im Volumensystem nur eine homogene Phase vorliegt. Der substratnahe Teil des Filmes besteht überwiegend aus Hexan. Dass sich das Perfluorhexan, die Komponente mit der geringeren Oberflächenspannung, an der Oberfläche des Filmes anreichert, entspricht plausiblen Energievorstellungen und zeigt, dass das makroskopische Konzept der Oberflächenspannung auf Filme mit wenigen Nanometer Dicke übertragen werden kann.

In Abhängigkeit von der Temperatur ändert sich der Perfluorhexan-Gesamtgehalt der Filme von  $\phi_{\text{p.f.}} \approx 0$  bis zu  $\phi_{\text{p.f.}} = 0.35 \pm 0.1$ . In der Perfluorhexan-angereicherten Phase

der Filme wird dabei ein maximaler lokaler Volumenanteil von Perfluorhexan von bis zu  $\phi_{p.f.,max} = 0.75 \pm 0.1$  bestimmt.

Die innere Phasengrenzfläche der Filme zeigt eine starke Zunahme der Rauigkeit mit ihrem Abstand vom Substrat und somit mit der Filmdicke. Mit einem Kapillarwellenmodell für zwei entmischte Phasen konnte aus der Rauigkeit die Grenzflächenspannung abgeschätzt werden zu  $0.35\text{mJ/m}^2$  bis  $3.00\text{mJ/m}^2$ . Diese Werte liegen etwa um einen Faktor 10–30 unter der Oberflächenspannung der Filme; die Größenordnung entspricht einer groben Abschätzung, basierend auf der Differenz der Oberflächenspannungen der beiden Phasen.

Aufgrund der Nähe der inneren Grenzfläche zur Filmoberfläche kann die Breite der Grenzfläche nicht den im Volumensystem beobachteten Verlauf bei Annäherung an die kritische Temperatur der Entmischung nehmen; eine Ursache kann zum einen der Substrateinfluss sein, zum anderen die begrenzte Geometrie des dünnen Filmes. Es wurden jedoch Hinweise für eine Vergrößerung der Filmdicke in der Nähe des Punktes der kritischen Entmischung gefunden.

Aus den Werten der Perfluorhexankonzentration in den beiden Teilphasen des Filmes wurden Phasendiagramme konstruiert. Diese zeigen einen Verlauf der Koexistenzlinien, der insofern qualitativ ähnlich dem Volumensystem ist, als dass im Bereich niedriger Temperaturen ( $T \lesssim 20^\circ\text{C}$ ) eine Mischungslücke auftritt. Allerdings gibt es wesentliche Unterschiede:

1. Ein Einphasengebiet ist im System des binären Benetzungsfilmes bis zu Temperaturen von  $30^\circ\text{C}$  nicht feststellbar.
2. In Abhängigkeit von der Temperatur und von der Filmdicke ändert sich nur die Zusammensetzung der oberflächennahen Phase. Die substratnahe Phase, die im Wesentlichen aus reinem Hexan besteht, behält ihre Zusammensetzung bei.

Es besteht eine qualitative Übereinstimmung der Struktur der Filme bei niedrigen Temperaturen mit kürzlich publizierten Messungen von Heilmann et al. im Zweiphasengebiet des verwandten binären Systems Methylcyclohexan/Perfluormethylcyclohexan [Hei01].

Eine geringere Übereinstimmung findet sich mit Molekular-Dynamik-Simulationen sehr dünner Filme ( $D \approx 35\text{\AA}$ ) mit einem Volumenanteil des Perfluorhexans  $\phi_{p.f.} = 0.605$  von Vasilyuk und Lynden-Bell [Vas01]. Die Simulationen zeigen ebenfalls eine Anreicherung von Perfluorhexan an der Filmoberfläche. Allerdings erstreckt sich diese über einen deutlich kleineren Bereich, als bei den Experimenten mit vergleichbaren Filmdicken im Rahmen der vorliegenden Arbeit.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der Grenzfläche zum Substrat entsprechen den Erwartungen aufgrund der oben zitierten Messungen an einkomponentigen Filmen: An der Grenzfläche zum Substrat wurden Dichtemodifikationen festgestellt, die vergleichbar mit Beobachtungen von Doerr et al. an Hexan-Filmen und Perfluorhexan-Filmen sind [Doe98, Doe00].

Die freie Oberfläche der Filme kann durch eine Rauigkeit nach dem Kapillarwellenmodell beschrieben werden. Für dünne Filme einer Dicke  $D < 50\text{\AA}$  ist die Rauigkeit etwas reduziert, für dickere Filme tritt ab einer Dicke  $D \gtrsim 250\text{\AA}$  ein zusätzlicher Beitrag zur Rauigkeit auf. Dieser ist möglicherweise einer Wechselwirkung mit der benachbarten inneren Grenzfläche

des Filmes zuzuschreiben, deren Rauigkeit bei den dickeren Filmen sehr groß ist. Außerdem führt hier die Grenze der Temperaturstabilität des Experiments zu einer erhöhten Rauigkeit aufgrund von Schwankungen der Filmdicke.

## Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein Beitrag zur Aufklärung der Struktur und des Mischungsverhaltens binärer Benetzungsfilme geleistet werden. Es eröffnen sich unmittelbar Ansätze für weitergehende Fragestellungen. Da Filme mit Dicken im Bereich von  $25\text{\AA}$  bis  $350\text{\AA}$  nicht das universelle Verhalten des Volumensystems aufweisen, wäre eine Untersuchung des Übergangs vom dünnen Film zum Volumen angebracht. Hierfür wäre ein Neuentwurf des experimentellen Aufbaus nötig, um zum Beispiel Filme mit Dicken im Bereich weniger Mikrometer präparieren zu können. Erste Vorversuche hierzu wurden mittels Neutronenstreuung am Hahn-Meitner-Institut unternommen.

Eine eingehende Untersuchung der diffusen Streuung mit der Methode der DWBA (Distorted Wave Born Approximation, siehe [Die95, Tol99] und Verweise darin) würde die Überprüfung einer Kopplung von Kapillarwellen der inneren Phasengrenzfläche des Films mit denen der Oberfläche ermöglichen. Eine vergleichbare Studie wurde von Li et al. für eine wässrige Teilphase auf einer halbunendlichen Flüssigkeit durchgeführt [Li01]. Dies sollte Aufschluss geben über den gegenseitigen Einfluss der Rauigkeit der inneren Phasengrenzfläche des Filmes und der beobachteten, gegenüber dem Kapillarwellenmodell erhöhten Rauigkeit der Filmoberfläche von sehr dicken Filmen ( $D > 250\text{\AA}$ ). Ferner wäre denkbar, durch die Untersuchung von Filmen einer Mischung, die im Volumen keine Mischungslücke zeigt, den starken Einfluss der äußeren Grenzflächen und der beschränkten Geometrie auf die lokale Zusammensetzung des Systems von dem Phänomen der Phasenseparation durch Entmischung zu trennen.

Untersuchungen zur Dynamik des Mischungsvorganges ließen sich mit einer neu zu entwerfenden Probenzelle am Berliner Synchrotron Bessy durchführen. Mit einem weißen Röntgenstrahl könnte unter Einsatz eines energiedispersiven Detektors ein Teilbereich der Reflektivität in kurzen Zeitabständen wiederholt gemessen werden.



# Literaturverzeichnis

- [Abe50] F. Abelès, *Recherches sur la propagation des ondes électromagnétiques sinusoidales dans les milieux stratifiés*, Ann. Physique **5**, 596 (1950).
- [Als94] J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav, L. Leiserowitz, *Principles and applications of grazing incidence x-ray and neutron scattering from ordered molecular monolayers at the air-water interface*, Phys. Rep. **246**, 251 (1994).
- [Bin97] K. Binder, P. Nielaba, V. Pereyra, *Phase coexistence in binary mixtures in thin films with symmetric walls: model calculations for two- and three-dimensional Ising lattices*, Z. Phys. B **104**, 81 (1997).
- [Bow98] J. Bowers, E. Manzanares-Papayanopoulos, I.A. McLure, R. Cubitt, *Neutron reflectivity studies of adsorption and wetting in the vicinity of a liquid/liquid critical point: alkane + perfluoroalkane mixtures at a silicon interface*, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 8173 (1998).
- [Buf65] F. P. Buff, R. A. Lovett, F. H. Stillinger, Jr., *Interfacial Density Profile for Fluids in the Critical Region*, Phys. Rev. Lett. **15**, 621 (1965).
- [Cah58] J. W. Cahn, J. E. Hilliard, *Free Energy of a Nonuniform System. I. Interfacial Free Energy*, J. Chem. Phys. **28**, 258 (1958).
- [Cal99] J. C. G. Calado, J. N. Canongia Lopes, *The building-up of phase diagrams*, Pure Appl. Chem. **71**, 1183 (1999).
- [Caz90] A.M. Cazabat, *Experimental Aspects of Wetting*, ed. J. Charvolin, J.F. Joanny, J. Zinn-Justin, *Liquids at interfaces*, Elsevier Science, Amsterdam (1990).
- [Cle97c] P.J. Clements, S. Zafar, A. Galindo, G. Jackson, I.A. McLure, *Thermodynamics of ternary mixtures exhibiting tunnel phase behaviour, Part 2. n-Hexane-hexamethyldisiloxane-perfluorohexane*, J. Chem. Soc., Faraday Trans. **93**(7), 1331 (1997).

- [CRC96] *Handbook of Chemistry and Physics*, D. R. Lide (ed.), CRC Press, 76th ed. (1995-1996).
- [Dai90] J. Daillant, J. J. Benattar, L. Leger, *Ultrathin films in wetting evidenced by x-ray reflectivity*, Phys. Rev. A **41**, 1963 (1990).
- [Dai92a] J. Daillant, O. Belorgey, *Surface scattering of x rays in thin films. Part I. Theoretical treatment*, J. Chem. Phys. **97**, 5824 (1992).
- [Dai92b] J. Daillant, O. Belorgey, *Surface scattering of x rays in thin films. Part II. Experiments on thin soap films*, J. Chem. Phys. **97**, 5837 (1992).
- [Dai99] J. Daillant, A. Gibaud, *X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*, Springer (1999).
- [Die86] S. Dietrich, M. Schick, *Order of wetting transitions*, Phys. Rev. B **33**, 4952 (1986).
- [Die88] S. Dietrich, *Wetting Phenomena*, in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, vol. 12, (C. Domb, J. L. Lebowitz, eds.) Academic Press, London (1988).
- [Die95] S. Dietrich, A. Haase, *Scattering of X-rays and neutrons at interfaces*, Physics Reports **260**, 1 (1995).
- [Doe97] A. Doerr, X.Z. Wu, B.M. Ocko, E.B. Sirota, O. Gang, M. Deutsch, *Surface freezing in mixtures of molten alkanes and alcohols*, Colloids and Surfaces A **128**, 63 (1997).
- [Doe98] A.K. Doerr, M. Tolan, T. Seydel, W. Press, *The interface structure of thin liquid hexane films*, Physica B **248**, 263 (1998).
- [Doe99] A.K. Doerr, M. Tolan, W. Prange, J.-P. Schlomka, T. Seydel, W. Press, D. Smilgies, B. Struth, *Observation of Capillary Waves on Liquid Thin Films from Mesoscopic to Atomic Length Scales*, Phys. Rev. Lett. **83**, 3470 (1999).
- [Doe99b] A.K. Doerr, *Untersuchung der strukturellen Eigenschaften dünner Benetzungsfilme*, Dissertation Univ. Kiel (1999).
- [Doe00] A. K. Doerr, M. Tolan, J.-P. Schlomka, W. Press, *Evidence for density anomalies of liquids at the solid/liquid interface*, Europhys. Lett. **52**, 330 (2000).
- [Fis69] S. Fisk, B. Widom, *Structure and Free Energy of the Interface between Fluid Phases in Equilibrium near the Critical Point*, J. Chem. Phys. **50**(8), 3219 (1969).

- [Flo95] G. Flöter, S. Dietrich, *Universal amplitudes and profiles for critical adsorption*, Z. Phys. B **97**, 213 (1995).
- [Gam80] M. M. Telo da Gama, R. Evans, *Theory of the liquid-vapour interface of a binary mixture of Lennard-Jones fluids*, Mol. Phys. **41**, 1091 (1980).
- [Gam83] M. M. Telo da Gama, R. Evans, *The structure and surface tension of the liquid-vapour interface near the upper critical end point of a binary mixture of Lennard-Jones fluids. I. The two phase region*, Mol. Phys. **48**, 229 (1983).
- [Gam83b] M. M. Telo da Gama, R. Evans, *The structure and surface tension of the liquid-vapour interface near the upper critical end point of a binary mixture of Lennard-Jones fluids. II. The three phase region and the Cahn wetting transition*, Mol. Phys. **48**, 251 (1983).
- [Gam83c] M. M. Telo da Gama, R. Evans, *Adsorption and wetting transitions at a model of the interface between a solid and a binary fluid mixture*, Mol. Phys. **48**, 687 (1983).
- [Gar89] S. Garoff, E. B. Sirota, S. K. Sinha, H. B. Stanley, *The effects of substrate roughness on ultrathin water films*, J. Chem. Phys. **90**, 7505 (1989).
- [Gen85] P.G. de Gennes, *Wetting: statics and dynamics*, Rev. Mod. Phys. **57**, 827 (1985).
- [Geo96] M. Geoghegan, R. A. L. Jones, D. S. Sivia, J. Penfold, A. S. Clough, *Experimental study of surface segregation and wetting in films of a partially miscible polymer blend*, Phys. Rev. E **53**, 825 (1996).
- [Get93] T. Getta, S. Dietrich, *Bulk and interfacial wetting properties of binary liquid mixtures*, Phys. Rev. E **47**, 1856 (1993).
- [Gme92] J. Gmehling, B. Kolbe, *Thermodynamik, 2. Aufl.*, VCH (1992).
- [Gru00] H. Grill, A. Schreyer, N. F. Berk, C. F. Majkrzak, C. C. Han, *Composition profiling in a binary polymer blend thin film using polarized neutron reflectivity*, Europhys. Lett. **50**, 107 (2000).
- [Had85] I. Hadjiagapiou, R. Evans, *Adsorption from a binary fluid-mixture — The composite wetting film at the solid-vapour interface*, Mol. Phys. **54**, 383 (1985).
- [Hei01] R. K. Heilmann, M. Fukuto, P. S. Pershan, *Quenching of capillary waves in composite wetting films from a binary vapor: An x-ray reflectivity study*, Phys. Rev. B **63**, 205405 (2001).

- [Hol99] V. Holý, U. Pietsch, T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers*, Springer Tracts in Modern Physics **149** (1999).
- [How99] J.R. Howse, J. Bowers, E. Manzanares-Papayanopoulos, I.A. McLure, R. Steitz, *Neutron reflectivity studies of critical adsorption: The correspondence between a critical adsorption profile and specular neutron reflection*, Phys. Rev. E **59**, 5577 (1999).
- [Hua69] J. S. Huang, W. W. Webb, *Diffuse Interface in a Critical Fluid Mixture*, J. Chem. Phys. **50**, 3677 (1969).
- [Hud04] C. S. Hudson, *Die gegenseitige Löslichkeit von Nikotin in Wasser*, Z. phys. Chem. **47**, 113 (1904).
- [Isr72] J. N. Israelachvili, *The calculation of van der Waals dispersion forces between macroscopic bodies*, Proc. R. Soc. Lond. A. bf 331, 39 (1972).
- [Isr92] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces, 2nd ed.*, Academic (1992).
- [Jam82] R. W. James, *The optical principles of the diffraction of x-rays*, Ox Bow Press (1982).
- [Jon99] R. A. L. Jones, R. W. Richards, *Polymers at Surfaces and Interfaces*, Cambridge University Press (1999).
- [Ker70] W. Kern, D. A. Puotinen, *Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology*, RCA Rev. **31**, 187 (1970).
- [Kon80] P. H. v. Konynenburg, R. L. Scott, *Critical Lines and Phase Equilibria in Binary van der Waals Mixtures*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London A **298**, 495 (1980).
- [Kre92] M. Krech, S. Dietrich, *Specific heat of critical films, the Casimir force, and wetting films near critical end points*, Phys. Rev. A **46**, 1922 (1992).
- [Kre97] M. Krech, *Casimir forces in binary liquid mixtures*, Phys. Rev. E **56**, 1642 (1997).
- [Kre99] M. Krech, *Fluctuation-induced forces in critical fluids*, J. Phys.: Condens. Mat. **11**, R391 (1999).
- [Kur00] T. Kurbjuhn, *Untersuchung von Benetzungsfilmen der binären Flüssigkeit Hexan/Perfluorhexan mit Röntgenstreuung*, Diplomarbeit am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik, Universität Kiel (2000).

- [Lek87] J. Lekner, *Theory of Reflection*, Martinus Nijhoff, Dordrecht, Boston, Lancaster (1987).
- [Li92] H. Li, M. Kardar, *Fluctuation-induced forces between manifolds immersed in correlated fluids*, Phys. Rev. A **46**, 6490 (1992).
- [Li01] M. Li, A. M. Tikhonov, D. J. Chaiko, M. L. Schlossman, *Coupled Capillary Wave Fluctuations in Thin Aqueous Films on an Aqueous Subphase*, Phys. Rev. Lett. **86**, 5934 (2001).
- [Liu89] A. J. Liu, M. E. Fisher, *Universal critical adsorption profile from optical experiments*, Phys. Rev. A **40**, 7202 (1989).
- [Mat00] E. Matteoli, L. Lepori, *Determination of the excess enthalpy of binary mixtures from the measurements of the heat of solution of the components: application to the perfluorohexane + hexane mixture*, Fluid Phase Equilibria **174**, 115 (2000).
- [McC99] B.R. McClain, M. Yoon, J.D. Litster, S.G.J. Mochrie, *Interfacial roughness in a near-critical binary fluid mixture: X-ray reflectivity and near-specular diffuse scattering*, Eur. Phys. J. B **10**, 45 (1999).
- [Mer97] C. Merkl, T. Pfohl, H. Riegler, *Influence of the Molecular Ordering on the Wetting of SiO<sub>2</sub>/Air Interfaces by Alkanes*, Phys. Rev. Lett. **79**, 4625 (1997).
- [Mil85] C. A. Miller, P. Neogi, *Interfacial phenomena. Equilibrium and Dynamic Effects*, Marcel Dekker, inc., N.Y. (1985).
- [Mou72] A. E. H. N. Mousa, W. B. Kay, A. Kreglewski, *The critical constants of binary mixtures of certain perfluoro-compounds with alkanes*, J. Chem. Thermodynamics **4**, 301 (1972).
- [Muk99] A. Mukhopadhyay, B.M. Law, *Critical Casimir Effect in Binary Liquid Wetting Films*, Phys. Rev. Lett. **83**, 772 (1999).
- [Nit95] V. Nitz, — *Langmuir-Blodgett Filme — Herstellung und Charakterisierung von Mono- und Multischichten*, Dissertation Univ. Kiel (1995).
- [Nol5.2] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik, 5. Quantenmechanik, Teil 2: Methoden und Anwendungen*, Zimmermann-Neufang, Ulmen (1993).
- [Ock94] B.M. Ocko, X.Z. Wu, E.B. Sirota, S.K. Sinha, M. Deutsch, *X-ray Reflectivity Study of Thermal Capillary Waves on Liquid Surfaces*, Phys. Rev. Lett. **72**, 242 (1994).

- [Par54] L. G. Parratt, *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, Phys. Rev. **95**, 359 (1954).
- [Pli86] M. Plischke, D. Henderson, *Density profiles and pair correlation functions of Lennard-Jones fluids near a hard wall*, J. Chem. Phys. **84**, 2846 (1986).
- [Pre92] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, *Numerical Recipes in FORTRAN*, Cambridge Univ. Press, 2nd ed. (1992). Abschnitt 15.6: *Confidence Limits on Estimated Model Parameters*
- [Row69] J. S. Rowlinson, *Liquids and Liquid Mixtures*, 2nd ed., Butterworth, London (1969).
- [Row89] J. S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, 2nd ed., Oxford University Press (1989).
- [San91] M. K. Sanyal, S. K. Sinha, K. G. Huang, B. M. Ocko, *X-Ray-Scattering Study of Capillary-Wave Fluctuations at a Liquid Surface*, Phys. Rev. Lett. **66**, 628 (1991).
- [Sco70] R. L. Scott, P. H. v. Konynenburg, *Van der Waals and Related Models for Hydrocarbon Mixtures*, Discussions of the Faraday Society **49**, 87 (1970).
- [See97] O. H. Seeck, *Untersuchung des Phasenübergangsverhaltens von Ammoniumhalogeniden mittels Röntgenstreuung*, Dissertation Univ. Kiel (1997).
- [Sen89] J.V. Sengers, J.M.J. van Leeuwen, *Capillary waves of a vapor-liquid interface near the critical temperature*, Phys. Rev. A **39**, 6346 (1989).
- [Sin88] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff, H. B. Stanley, *X-ray and neutron scattering from rough surfaces*, Phys. Rev. B **38**, 2297 (1988).
- [Smi00] P. Smith, R.M. Lynden-Bell, W. Smith, *The behaviour of liquid alkanes near interfaces*, Molecular Physics **98**(4), 255 (2000).
- [Sul79] D. E. Sullivan, *Van der Waals model of adsorption*, Phys. Rev. B **20**, 3991 (1979).
- [Sul81] D. E. Sullivan, *Surface tension and contact angle of a liquid-solid interface*, J. Chem. Phys. **74**, 2604 (1981).
- [Tid91a] I.M. Tidswell, T.A. Rabedeau, P.S. Pershan, S.D. Kosowsky, *Complete Wetting of a Rough Surface: An X-Ray Study*, Phys. Rev. Lett. **66**, 2108 (1991).

- [Tid91b] I.M. Tidswell, T.A. Rabedeau, P.S. Pershan, J.P. Folkers, M.V. Baker, G.M. Whitesides, *Wetting films on chemically modified surfaces: An x-ray study*, Phys. Rev. B **44**, 10869 (1991).
- [Tol99] M. Tolan, *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Springer Tracts in Modern Physics **148** (1999).
- [Vas01] A. N. Vasilyuk, R. M. Lynden-Bell, *A simulation study of films of n-hexane and n-perfluorohexane on a solid surface*, Mol. Phys. **99**, 1407 (2001).
- [vdW89] J. D. van der Waals, *Molecular Theory of a Substance Composed of Two Different Species*, 1889, englische Übersetzung des 2. Teils der 2. Auflage der Dissertation von van der Waals und Literaturnachweise in: *J. D. van der Waals: On the Continuity of the Gaseous and Liquid States / Edited with an Introductory Essay by J. S. Rowlinson*, North-Holland, Amsterdam (1988).
- [vdW93] J. D. van der Waals, *The Thermodynamic Theorie of Capillarity Under the Hypothesis of a Continuous Variation of Density*, im Original in: Verhand. Kon. Akad. Wet. Amsterdam, Sect. I 1, No. 8 (1893), dt. Übersetzung von W. Ostwald, Zeit. Phys. Chem. **13**, 657 (1894), engl. Übersetzung von J. S. Rowlinson, J. Stat. Phys. **20**, 197 (1979).
- [Wee77] J. D. Weeks, *Structure and thermodynamics of the liquid-vapor interface*, J. Chem. Phys. **67**, 3106 (1977).
- [wwwHa] <http://www-hasyllab.desy.de/>
- [Zha95] H. Zhao, A. Penninckx-Sans, L.-T. Lee, D. Beysens, G. Jannink, *Probing the Universal Critical-Adsorption Profile by Neutron Reflectometry*, Phys. Rev. Lett. **75**, 1977 (1995).
- [Zim96] U. Zimmermann, *Untersuchung von allotaktischen CoSi<sub>2</sub>/Si-Schichtsystemen und Charakterisierung magnetischer Halb-Heusler-Legierungen mittels Röntgenstreuung*, Diplomarbeit am Institut für Experimentalphysik, Universität Kiel (1996).
- [Zim00] K.-M. Zimmermann, M. Tolan, R. Weber, J. Stettner, A. K. Doerr, W. Press, *Phase determination of x-ray reflection coefficients*, Phys. Rev. B **62**, 10377 (2000).
- [Zim00b] K.-M. Zimmermann, *Untersuchung der Grenzflächenstruktur von Metall/Polymer-Systemen mittels Röntgenstreuung im Bereich der Totalreflexion*, Diplomarbeit am Institut für Experimentalphysik, Universität Kiel (2000).

**Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht:****Publikationen**

- W. Prange, M. Tolan, J. Stettner, R. Weber, M. Zimmermann, M. Traving, W. Press, *Concentration profiles in thin films of binary liquids*, HASYLAB Jahresbericht, 373 (1999).
- W. Prange, T. Kurbjuhn, M. Tolan, W. Press, *Thin liquid films of a binary mixture*, HASYLAB Jahresbericht, 421 (2000).
- W. Prange, T. Kurbjuhn, M. Tolan, W. Press, *The structure of hexane/perfluorohexane thin liquid films*, J. Phys.: Condens. Mat. **13**, 4957 (2001).

**Konferenzbeiträge**

- W. Prange, T. Kurbjuhn, J. Stettner, M. Tolan, R. Weber, M. Zimmermann, W. Press  
*Untersuchung von Benetzungsfilmen der binären Mischung Hexan/Perfluorhexan mittels Röntgenstreuung*  
Poster auf der *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* in Potsdam (2000).
- W. Prange, M. Traving, M. Tolan, W. Press  
*Binary Liquid Thin Films*  
Vortrag auf dem *Schwerpunkttreffen: Benetzung und Strukturbildung an Grenzflächen* in Günzburg (2000).
- W. Prange, T. Kurbjuhn, M. Tolan, W. Press  
*Struktur dünner flüssiger Filme der Mischung  $C_6H_{14}/C_6F_{14}$*   
Vortrag auf der *Frühjahrstagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft* in Hamburg (2001).

# Lebenslauf

Wolfgang Prange

Holtenuer Str. 136

24105 Kiel

Geburtsdatum	22. März 1972
Geburtsort	Husum/Nordsee
Staatsangehörigkeit	deutsch
1978 - 1982	Grundschulzeit an der Grund- und Hauptschule Mildstedt
1982 - 1991	Hermann-Tast Schule Husum
Juni 1991	Allgemeine Hochschulreife
Juli - Aug. 1991	Wehrdienst
1991 - 1997	12 Semester Studium der Physik (Diplom) an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Nov. 1993	Vordiplom in Physik mit Nebenfach Mathematik
Nov. 1993	Vordiplom in Mathematik mit Nebenfach Physik
Juli - Nov. 1995	Mündliche Diplomprüfungen Physik mit Nebenfach Mathematik
Jan. 1996 - März 1997	Anfertigung der Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. G. Pfister am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
Mai 1997	Diplom in Physik
Aug. 1997 - Nov. 1997	EDV-Praktikum bei Fa. Hagenuk, Kiel
1997 - 1998	2 Semester Studium der Mathematik (Diplom) an der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel
seit Apr. 1998	Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Experimentelle und Angewandte Physik der Christian-Albrechts-Universität zu Kiel. Anfertigung der vorliegenden Dissertation in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. W. Press.



# Eidesstattliche Versicherung

Hiermit versichere ich an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation — abgesehen von der Beratung durch meine wissenschaftlichen Lehrer — nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie hat weder ganz noch zum Teil an einer anderen Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegen.

Kiel, 26. September 2001

.....

(Wolfgang Prange)



# Danksagung

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. Press für die freundliche Aufnahme in seine Arbeitsgruppe und dafür, dass er mir Gelegenheit gab, mich mit binären Flüssigkeiten und Benetzungsphänomenen zu beschäftigen. Seine Anregungen und die Diskussionsbereitschaft weiß ich zu schätzen.

Herrn Prof. Dr. Metin Tolan danke ich für die Einführung in die geheimnisvolle Welt der Röntgenstreuung, und für unkomplizierte Hilfe in wirklich wichtigen Fällen.

Besonders danken möchte ich all jenen, die sich die 24-Stunden-Schichtarbeit an angenehm temperierten Messplätzen im HasyLab mit mir geteilt haben, also Dr. Alfons Doerr, Dr. Tilo Seydel, Abdelhamid Aadnan, Rüdiger Weber, Dr. Jochim Stettner, Prof. Dr. Metin Tolan, Martin Zimmermann, Dr. Martin Traving, und am allermeisten Timo Kurbjuhn. *Everything is going extremely well.* Von seiner Leistung habe ich erheblich profitiert.

Der gesamten Arbeitsgruppe danke ich für die angenehme Stimmung und für Gespräche über fachliche und sonstige Dinge. Die Hilfsbereitschaft von Dr. Jochim Stettner ist legendär.

Für die hervorragende technische Unterstützung und den Einsatz auch in Hamburg danke ich Joost Jakobs. Arnd Seeger danke ich für seine Leistung auf (Computer-)technischem Gebiet und für die Hilfe beim Kampf mit Windows.

Ein großes Dankeschön geht an die fleißigen Korrekturleser dieser Arbeit. Dr. Martin Müller hat mir damit sehr geholfen, und Dr. Michael Sprung danke ich für seinen Einsatz besonders. Der neuen Rechtschreibung haben Brigitte Säker und Peter Säker zum Durchbruch verholfen. (In wissenschaftlichen Texten werden Sätze im Passiv allerdings einfach benötigt.)

Nicht zuletzt danke ich allen noch nicht genannten Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen des Instituts und seiner Werkstatt, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Frau Prof. R. Lynden-Bell von der Queen's University in Belfast und ihren Mitarbeitern danke ich für die Mitteilung ihrer Ergebnisse vor der Veröffentlichung.

Auch Dr. Roland Steitz vom Hahn-Meitner-Institut Berlin möchte ich besonders danken für die freundliche Zusammenarbeit bei den Neutronenreflektivitätsmessungen am HMI.

Der Firma Wacker Siltronic gebührt Dank für die Zurverfügungstellung der extrem glatten Silizium-Wafer.

Meinen Eltern danke ich dafür, dass sie mir mein Studium ermöglichten.

Besonders herzlich danke ich Brigitte Säker für die vielfältige Unterstützung, die ich durch sie erfahren durfte.

Diese Arbeit wurde gefördert von der Deutschen Forschungsgemeinschaft DFG unter den Aktenzeichen Pr325/10-1 und 10-2 im Rahmen des Schwerpunktprogramms 1052 mit dem Titel "Benetzung und Strukturbildung an Grenzflächen".