

Benetzungsphasenübergänge in binären flüssigen Mischungen

-

Untersuchung der Struktur und Thermodynamik mit
Röntgenstreuung unter streifenden Winkeln

Dissertation der Fakultät für Physik
der
Ludwig-Maximilians-Universität München

vorgelegt von Anton Plech
aus Arad/Rumänien

München, den 17.12.1999

1. Gutachter: Prof. Dr. J. Peisl
2. Gutachter: Prof. Dr. R. Netz
Tag der mündlichen Prüfung: 2.3.2000

Für meinen Vater
Georg Plech

Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wird die Struktur der Grenzflächen binärer organischer Flüssigkeiten mit Röntgenstreuungsmethoden charakterisiert. Mit den Methoden der spekulären Reflektivität und der diffusen Streuung unter streifenden Winkeln werden Dichtestruktur und Fluktuationen untersucht, um das Benetzungsverhalten der koexistierenden, teilweise mischbaren Phasen zu bestimmen. Benetzung bedeutet, daß an einer Grenzfläche einer Phase zu einem Substrat eine Schicht der zweiten Phase thermodynamisch stabil werden kann. Dabei kann ein Benetzungsphasenübergang auftreten, entweder als Funktion der Temperatur in Annäherung an den kritischen Mischungspunkt des Systems oder als Funktion des chemischen Potentials in Annäherung an die Koexistenz der Phasen.

Dieser Übergang ist in den vorliegenden Systemen dadurch gekennzeichnet, daß unterhalb der Übergangstemperatur ein mikroskopisch dünner Film existiert, der am Phasenübergang um mehrere Größenordnungen wachsen kann. Insbesondere zeigt sich, daß in der gravitationsseparierten Mischung von einem einwertigen Alkohol mit einer perfluorierten (schwereren) Verbindung ein diskontinuierlicher Benetzungsübergang an der Grenzfläche Gas-Alkoholphase auftritt, der zwischen Raumtemperatur und 60 °C stattfinden kann, abhängig von der Art des Alkohols. Für das System 2-Propanol-PFMC wird eine Benetzungstemperatur von 38.3 °C und der diskontinuierliche Charakter des Phasenübergangs nachgewiesen, in Übereinstimmung mit älteren Experimenten. Zusätzlich wird hier die Struktur der mikroskopischen Filme von PFMC unterhalb der Übergangstemperatur aufgelöst und Vorläufereffekte zum Phasenübergang dokumentiert. Diese nehmen an Stärke zu, wenn ein längererkettiger Alkohol verwendet wird. Die zusätzliche Analyse der optischen Eigenschaften des Systems und Berechnung der effektiven Wechselwirkungskonstanten der Filmgrenzflächen (Hamaker-Konstante) zeigen klar, daß ein versteckter kontinuierlicher Phasenübergang aufgrund des Vorzeichenwechsels der Hamakerkonstante nicht die Ursache für die Vorläufereffekte sein kann. Letztere stehen in Verbindung mit der Stärke des polaren Anteils der Wechselwirkung, bzw. mit strukturellen Kräften der polaren Komponente. Zusätzlich kann Nukleation und Wachstum hier auf die Randbedingungen der Oberfläche zurückgeführt werden, es kann ein ausgeprägter Bereich instabiler Filmdicken beobachtet werden. Im Vergleich dazu zeigen Experimente mit vollständig benetzten Mischungen das Fehlen dieser Nukleationsbarriere. Die Struktur der dünnen Benetzungsfilme wurde mit Reflektivitätsdaten und diffuser Streuung aufgelöst. Danach paßt die Grenzflächenbreite gut zu einem einfachen Kapillarwellenmodell mit Dämpfung der Grenzflächenfluktuationen in begrenzter Geometrie. Zusätzlich kann festgestellt werden, daß die beiden Grenzflächen des Filmes bis zu größeren Dicken stark korreliert sind.

An der Grenzfläche zu einem festen Substrat (Silizium mit einer nativen Oxidschicht, bzw. Gläser) wird am System 2-Propanol -PFMC gleichfalls ein Phasenübergang bei 50.6 °C beobachtet. Hier benetzt der Alkohol die Grenzfläche zwischen PFMC und dem Substrat, wobei die Hamakerkonstante deutlich kleiner ist. Kurzreichweitige und strukturelle Kräfte

gewinnen eine größere Bedeutung, wie man am Wachstumsverhalten und am Benetzungsverhalten bei Modifikation des Substrats durch selbstorganisierte dünne Filme erkennt. An der festen Grenzfläche wird ein Dichteprofil beobachtet, das nicht mit den makroskopischen Modellen scharfer Grenzflächen mit lateralen Kapillarwellenfluktuationen übereinstimmt. Mit Hilfe von Reflektivitätsmessungen im Gleichgewicht, der Aufzeichnung des Wachstums der Filme und der Bestimmung der diffusen Streuung an den Grenzflächen kann gezeigt werden, daß der Benetzungsfilm ein ausgedehntes Adsorptionsprofil aufweist. Diese Struktur wird mit Vorhersagen aus Dichtefunktionalrechnungen an Lennard-Jones-Systemen in Verbindung gebracht. Die aktuellen Messungen stellen einen ersten direkten Nachweis für die theoretischen Vorhersagen dar.

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation	1
2	Stand der Forschung und theoretische Grundlagen	4
2.1	Benetzungsphänomene an fluiden Grenzflächen	4
2.1.1	Das Grenzflächenpotential	4
2.1.2	Benetzung als Phasenübergang	7
2.1.3	Realistische Modellierungen	12
2.1.4	Experimente zu Benetzungsübergängen	13
2.2	Fluktuierende Grenzflächen	16
2.3	Röntgenstreuung unter streifenden Winkeln	19
2.3.1	Reflexionsgesetz	19
2.3.2	Streifender Einfall	21
2.3.3	Schichtsysteme	23
2.4	Reflexion an rauhen Grenzflächen	25
2.4.1	Auswirkungen auf die spekulare Reflektivität	26
2.4.2	Diffuse Streuung	28
2.4.3	Streuung an fluiden Grenzflächen	29
2.4.4	Multiple Grenzflächen	30
3	Aufbau und Ziele des Experiments	32
3.1	Materialsysteme	32
3.2	Kammeraufbau	36
3.2.1	Präparation von Gas-Flüssig-Grenzflächen	37
3.2.2	Präparation von Flüssig-Fest-Grenzflächen	40
3.2.3	Temperaturregelung	42
3.3	Meßgeometrien und Diffraktometer	43
4	Auswertung und Diskussion der Ergebnisse	47
4.1	Benetzung an einer freien Oberfläche	48
4.1.1	Benetzungsverhalten Alkohol und PFMC	50
4.1.2	Adsorptionsverhalten Alkohol und PFMC	58
4.1.3	Benetzung Alkohol und PFMC über die Dampfphase	61
4.1.4	Grenzflächenstruktur Alkohol-PFMC	64

4.1.5	Benetzungsverhalten MC und PFMC	70
4.1.6	Vergleich mit weiteren benetzenden Systemen	72
4.2	Benetzung an einer Wand	80
4.2.1	Adsorption an der Grenzfläche zu Silizium	80
4.2.2	Benetzungsphasenübergang	85
4.2.3	Nichtgleichgewichtsverhalten	86
4.2.4	Rauhigkeit und diffuse Streuung	93
4.2.5	Benetzung auf Glas	97
4.2.6	Silizium mit einer selbstaggregierten Schicht	101
4.2.7	Zeitgesetze der Benetzung	104
5	Gesamtdarstellung der experimentellen Ergebnisse	108
6	Ausblick	120

Kapitel 1

Motivation

Benetzung begegnet uns in der makroskopischen Welt in vielen Situationen. Ob es um möglichst gute Benetzbarkeit von Materialien durch Wasser bei Reinigungsprozeduren oder um eine möglichst schwache Benetzung bei wasserabweisenden Stoffen geht [Bart97], die Wechselwirkung von Fluiden mit Grenzflächen spielt eine wichtige Rolle in der Kontrolle von Prozeßabläufen. Gleichzeitig versucht man zu verstehen, welche grundlegenden Wechselwirkungen daran beteiligt sind, um damit die Benetzbarkeit gezielt zu manipulieren. In der Erdölförderung erlangte die Fragestellung eine wichtige Bedeutung, mit welchen Maßnahmen ermöglicht werden kann, daß Wasser die erdölführenden Gesteinsschichten benetzt und die Kohlenwasserstoffe von der Grenzfläche verdrängt [Ragil98]. Angesichts der Tatsache, daß bis zu 20 % des Öls im Gestein verbleiben kann, ist die Dringlichkeit dieser Frage deutlich. Seit den Pionierarbeiten von Cahn [Cahn77] und Ebner und Saam [Ebner77] steht für die Grundlagenforschung die Erkenntnis im Vordergrund, daß der Benetzungszustand von Fluiden, die um die Adsorption an einer Grenzfläche konkurrieren, einen Phasenübergang markieren kann. Eine wichtige Rolle kommt dabei der Koexistenz der Volumenphasen über einen kritischen Punkt zu. In Analogie zu Phasenübergängen in drei Dimensionen (z. B. Schmelzen, magnetische Übergänge) können hier die Benetzungsphasen in einer reduzierten Dimension betrachtet werden. Ein mikroskopisch dünner Adsorbatfilm an der Grenzfläche kann in eine vollständige Benetzung mit einem makroskopisch dicken Film übergehen, wobei auch hier kontinuierliche und diskontinuierliche Übergänge auftreten können. Die Stärke des Konzepts erweist sich in der Verbindung zu weiteren Feldern der kondensierten Materie beziehungsweise Oberflächenphysik (Supraleiter, Oberflächenschmelzen, Nukleation von Volumenphasenübergängen an Grenzflächen), deren Grenzflächenverhalten in diesem Rahmen definiert werden kann. Die Theorie zur Beschreibung von Benetzungsphasenübergängen hatte während eines langen Zeitraums einen deutlichen Vorsprung gegenüber Experimenten, die die Charakteristika des Phasenübergangs untersuchen. Erst in jüngster Zeit wird das Experiment stimuliert durch Fortschritte in den Methoden und durch neue Anwendungen der Fragestellung auf Selbstorganisation und Strukturbildung an Grenzflächen.

Als zentrales Konzept ist die Phänomenologie der Benetzung wichtig zur Beschreibung von Volumenphasenübergängen. Als Beispiel mag hier Nukleation und Wachstum bei Phasenübergängen erster Ordnung dienen. Eine Grenzfläche kann den entscheidenden Keim zur

Nukleation darstellen. Insbesondere erkennt man, daß eine von der neuen Phase vollständig benetzte Oberfläche die Nukleationsbarriere für den Volumenphasenübergang überwindet, die neue Phase also von der Grenzfläche aus spontan wachsen kann. Eine teilweise Benetzung kann zumindest die Nukleationsbarriere herabsetzen, indem sie die kritische Keimgröße für die Nukleation verringert. Nimmt man allerdings die Erkenntnisse von Benetzungsphasenübergängen mit in dieses Bild auf, so muß die einfache Betrachtungsweise nicht mehr stimmen. Selbst wenn nämlich in Koexistenz der Volumenphasen eine vollständige Benetzung der Oberfläche vorliegt, kann eine Nukleationsbarriere auftauchen, wenn die benetzte Grenzfläche einen diskontinuierlichen Phasenübergang aufzuweisen hat. In diesem Fall kann sich eine Diskontinuität der Oberflächenphasen auch abseits der Koexistenz erstrecken (Vorbenetzungslinie) und die Nukleation einer dicken Schicht behindern, so daß wieder eine Barriere für die spontane Nukleation der neuen Volumenphase an der Grenzfläche auftaucht. Dieser Gedanke mag illustrieren, wie der Benetzungsphasenübergang auch in das Volumen hineinspielt und verschiedene Eigenschaften von kondensierter Materie beeinflusst. Im Rahmen dieser Arbeit wird versucht, über die mikroskopische Struktur der Benetzungsfilme an Grenzflächen und das globale Verhalten (Benetzungsphasendiagramm) an Grenzflächen flüssiger Mischungen Rückschlüsse auf die beteiligten Wechselwirkungen und den Ablauf des Übergangs zu erhalten. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf der Verbindung des Phasenübergangs mit Struktur und Vorläufereffekten in den mikroskopischen Benetzungsfilmen.

Die Arbeit gliedert sich in folgende Teile:

- Der erste Teil ist der Skizzierung des Benetzungsphasenübergangs gewidmet, wobei wichtige Grundlagen präsentiert werden und ein Überblick relevanter, aktueller Arbeiten gegeben wird. Neben der Benetzung wird die Beschreibung von fluiden Grenzflächen im Rahmen statistischer Modelle angesprochen, um die Ergebnisse zu interpretieren. Daran anschließend wird dargestellt, in welcher Weise aus Röntgenstreudaten unter streifenden Winkeln Informationen über die untersuchten Grenzflächen gezogen werden können. Ein wichtiger Aspekt ist die spiegelnde Reflexion von Röntgenstrahlung, die Informationen über die Dichtestruktur senkrecht zur Oberfläche liefert. Daneben wird die diffuse Streuung diskutiert, deren Interpretation Aussagen über die statistische Struktur der Grenzflächen in der Ebene liefert. Eine Formulierung der diffusen Streuung für fluktuierende Grenzflächen und Korrelation von Grenzflächen wird in Anlehnung an neueste Veröffentlichungen gegeben.
- Im experimentellen Kapitel werden die Materialsysteme vorgestellt und deren Eigenschaften aufgelistet, darunter Mischungslücken und Brechungsindizes der Phasen als Funktion der Temperatur. Ein spezielles Augenmerk gilt der experimentellen Prozeßführung und der Präparation der Grenzflächen. Es werden die Geräte vorgestellt, an denen die Röntgenstremessungen erfolgten.
- Das Hauptkapitel stellt die Messungen zusammen mit der quantitativen Auswertung dar. Im ersten Teil wird die Flüssig-Gas-Oberfläche der Mischungen charakterisiert. Dabei werden Benetzungsübergänge der Mischungen Alkohol-perfluorierte Verbindung

beobachtet. Im Vergleich dazu werden Benetzungsfilme auf anderen Mischungen analysiert und vergleichend dargestellt. Im zweiten Teil wird das gleiche System bezüglich der Benetzungseigenschaften an einem festen Substrat untersucht. Die Auswirkungen von Modifikationen der Substratgrenzfläche auf den gefundenen Benetzungsübergang werden diskutiert.

- Der letzte Abschnitt dieses Kapitels diskutiert die wichtigsten Beobachtungen im Vergleich der Gas-Grenzfläche zur Substrat-Grenzfläche und versucht ein einheitliches Bild der Phänomenologie zu erarbeiten und einen Vorschlag der beteiligten Wechselwirkungen zu geben.
- Schließlich wird noch ein kurzer Ausblick gegeben, der weiterführende Fragestellungen anspricht.

Kapitel 2

Stand der Forschung und theoretische Grundlagen

2.1 Benetzungsphänomene an fluiden Grenzflächen

Die Beschreibung von Benetzung hat sich in den letzten Jahrzehnten der Forschung in Festkörperphysik und chemischer Physik als zentrales Konzept entwickelt, das grundlegende Phänomene an Grenzflächen wie kritisches Verhalten genauso umfaßt wie anwendungsbezogene Fragestellungen, etwa Festkörperwachstum in dünnen Schichten oder Herstellung dünner funktioneller Polymerfilme. Während noch vor 10 Jahren die reduzierte Dimensionalität an Grenzflächen und die Wechselwirkung mit kritischen Phänomenen im Vordergrund standen, rückt mittlerweile die Übertragung des Benetzungsformalismus auf strukturelle Eigenschaften im Nanometerbereich, wie Strukturbildung bei Entnetzung [Herm98] oder Selbstorganisation [Stein98] ins Blickfeld. Ein Ziel ist die maßgeschneiderte Strukturherstellung auf der Nanometerskala unter Ausnutzung der Grenzflächen- und Phasenseparationseigenschaften der Systeme.

Das grundlegende Phänomen des Benetzungsverhaltens besteht in der Konkurrenz zweier, dem thermodynamischen Gleichgewicht naher Phasen (meistens fluid) bezüglich der Wechselwirkung mit einer dritten, inerten Phase ('spectator phase'). Diese Konkurrenz kann in der präferentiellen Anreicherung einer der Phasen an der Grenzfläche in einer Schicht oder komplizierteren Strukturen münden und umfaßt verschiedenste Phänomene wie Oberflächenschmelzen von Kristallen, Porenkondensation, Epitaxie oder Nukleation von Phasenübergängen an Oberflächen.

2.1.1 Das Grenzflächenpotential

Als Modellsystem zur grundlegenden Begriffsbildung wird im Folgenden die Wechselwirkung eines Fluids mit einer festen Wand in Flüssig-Gas-Koexistenz betrachtet. Das Ziel der Beschreibung des Phänomens ist die Untersuchung der Stabilität eines dünnen Filmes einer der beiden Phasen an einer Grenzfläche in Gegenwart der Substratphase. Eine allgemeine Formulierung des Problems kann im Rahmen der sog. van der Waals-Theorie (in ei-

ner Molekularfeld-Näherung) über das großkanonische Potential des Films erfolgen [Sul79], [Diet]. Hier wird das großkanonische Potential für ein einkomponentiges System nahe der Flüssig-Gas-Koexistenz und radialsymmetrische Paarwechselwirkung dargestellt:

$$\begin{aligned}\Omega[\{\rho(r)\}; \mu; T] &= \int d^3r f_h[\{\rho(r)\}; T] \\ &+ \frac{1}{2} \int d^3r \int d^3r' w(|r - r'|) \rho(r) \rho(r') \\ &+ \int d^3r (\rho_s \cdot V(r) - \mu) \rho(r)\end{aligned}\quad (2.1)$$

Das Potential Ω ist hierin ein Funktional der dreidimensionalen Dichtefunktion $\rho(r)$ und in Abhängigkeit von Temperatur T und chemischem Potential μ angegeben. Der erste Term definiert die Helmholtz-Freie-Energie des halbbunendlichen fluiden Systems und beinhaltet die kurzreichweitige Abstoßung der Teilchen, der zweite Beitrag enthält die Wechselwirkung der Teilchen in den fluiden Phasen untereinander mit $w(|r - r'|)$ als langreichweitigen attraktiven Anteil der Paarwechselwirkung. Im letzten Term wird schließlich die Wechselwirkung mit dem Substrat $V(r)$ addiert. Die allgemeine Aufgabe besteht nun darin, diesen Ausdruck für gegebene Geometrien und Potentiale nach dem Dichteverlauf zu minimieren. Die Dichte in einem freien Funktional zu lösen, kann dabei beliebig aufwendig werden. In einer planaren Geometrie wie in Skizze 2.1 wird zunächst die Dichte der Benetzungsschicht mit einer Stufenfunktion modelliert, um die Integration von Gleichung 2.1 teilweise ausführen zu können. Da die Energie mit der Fläche skaliert, empfiehlt es sich, eine flächennormierte freie Energie anzugeben, die schließlich vereinfacht geschrieben werden kann als:

$$\Omega/A = \gamma_{sub-fl} + \gamma_{fl-gas} + \omega(l) \quad (2.2)$$

mit den Grenzflächenenergien γ_{sub-fl} und γ_{fl-gas} und einem schichtdickenabhängigen Anteil $\omega(l)$, der als effektive Wechselwirkungsenergie der beiden Grenzflächen, dem sog. Grenzflächenpotential ('Interface'-Potential) interpretiert werden kann, mit:

$$\omega(l) = \rho_{fl} \left[\int_{l-d_w}^{\infty} \rho_{fl} \cdot \tilde{w}(l') dl' - \int_l^{\infty} \rho_{sub} \cdot \tilde{V}(l') dl' \right] \quad (2.3)$$

Die Größen \tilde{w} und \tilde{V} bezeichnen dabei die über den Halbraum $[z \geq l'; x; y]$ integrierten Wechselwirkungspotentiale, die nach der Integration nur noch eine z -Komponente aufweisen. Hier wird die Dichte der gasförmigen Phase vernachlässigt und bis auf einen kleinen Bereich der Größe d_w direkt an der Wand eine homogene Dichte angenommen. Das Grenzflächenpotential beschreibt damit eine effektive Anziehung bzw. Abstoßung zweier Grenzflächen und verschwindet für unendliche Abstände bei Koexistenz der Phasen. Die Diskussion von Benetzungseigenschaften kann sich im Folgenden auf die Form dieses Potentials beschränken.

Eine quantitative Beschreibung des Potentials mit konkreten Materialkonstanten ist im Rahmen der Lifshitz-Theorie bzw. DLP-Theorie (nach Dzyaloshinskii, Lifshitz und Pitaevskii [Dzya61]) möglich, wie sie bei Israelachvili [Isre] ausgeführt wird. Danach lassen sich die makroskopischen Wechselwirkungen ausgedehnter dielektrischer Körper allein über die Polarisierbarkeit der Medien beschreiben. Die Wechselwirkungen umfassen dann statische freie

Dipole und die Dispersionswechselwirkung induzierter Dipole¹. Damit erhält das Grenzflächenpotential die Form:

$$\omega(l) = \frac{-A_{132}}{12\pi \cdot l^2}$$

das mit dem Abstand wie $1/l^2$ abklingt². Der Vorfaktor A_{132} , die sogenannte effektive Hamaker-Konstante, ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zweier Halbräume verschiedener Medien 1 und 2 über eine dünne Schicht l eines weiteren Mediums 3 hinweg. Sie kann bei Kenntnis der Dielektrizitätskonstanten und Eigenfrequenzen der Materialien berechnet werden. Eine einfache Abschätzung verknüpft sie mit den optischen Eigenschaften über:

$$A_{132} \simeq \frac{3}{4}k_B T \cdot \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3}\right) \cdot \left(\frac{\epsilon_2 - \epsilon_3}{\epsilon_2 + \epsilon_3}\right) + \frac{3h\nu_e}{8\sqrt{2}} \cdot \frac{(n_1^2 - n_3^2)(n_2^2 - n_3^2)}{\sqrt{(n_1^2 + n_3^2)(n_2^2 + n_3^2)} \cdot [\sqrt{n_1^2 + n_3^2} + \sqrt{n_2^2 + n_3^2}]} \quad (2.4)$$

Dazu ist nur die Kenntnis von Brechungsindizes n_i , statischen Dielektrizitätskonstanten ϵ_i und elektronischer Eigenfrequenz ν_e der Medien im UV notwendig. Allerdings werden in diesem Ansatz kurzreichweitige, gerichtete Kräfte wie Wasserstoffbrücken oder Ladungsschichten [Pars72] nicht erfaßt. Eine negative Hamaker-Konstante steht für sich abstoßende Grenzflächen, also eine sich vergrößernde Filmdicke, eine positive Konstante für einen dünner werdenden oder instabilen Film. Die Hamaker-Konstante ist sehr nützlich, um Filmdicken nahe der Koexistenz abzuschätzen. Benetzungsfilme, die im Gleichgewicht unendlich dick werden (vollständige Benetzung), werden in der Realität in der Dicke limitiert durch eine chemische Potentialdifferenz bei Temperaturgradienten oder das Gravitationspotential. Im letzteren Fall lautet die Energie im Schwerfeld (Höhe h gegenüber dem Reservoir) $\rho gh \cdot l$, also ergibt sich die Gleichgewichtsschichtdicke l_0 durch Minimierung des modifizierten Grenzflächenpotentials:

$$\omega_g(l) = -A_{eff}/(12\pi l^2) + \rho gh \cdot l,$$

Daraus erhält man für die Gleichgewichtsdicke $l_0 = \sqrt[3]{-A_{eff}/6\pi\rho gh}$ mit $A_{eff} = A_{132}$. Diese einfache Abschätzung findet man auch tatsächlich exakt erfüllt für sehr dünne Heliumfilme auf attraktiven Substraten [Sabi73], bei dickeren Filmen gewinnt die Abschwächung der Wechselwirkung durch Retardierung an Bedeutung (d.h. durch die endliche Ausbreitungsgeschwindigkeit der Wechselwirkung).

Für eine Verallgemeinerung der Rechnungen wird das Grenzflächenpotential oft in einer Reihenentwicklung angegeben [Diet]:

¹Diese Wechselwirkungen werden allgemein als van der Waals-Wechselwirkung zusammengefaßt und mit einem Potenzgesetz $E \propto 1/r^6$ bzw. $1/r^7$ (bei Retardierung) mit dem Abstand r modelliert

²Im Falle von Retardierung mit $1/l^3$

$$\omega(l) = \Delta\mu \cdot \rho(l - d_w) + \frac{a(T)}{l^2} + \frac{b(T)}{l^3} + \dots \quad (2.5)$$

wobei $a(T)$ wieder mit der Hamaker-Konstante identifiziert werden kann, die höheren Ordnungen können durch Retardierung oder andere Effekte zustandekommen [Fenzl94].

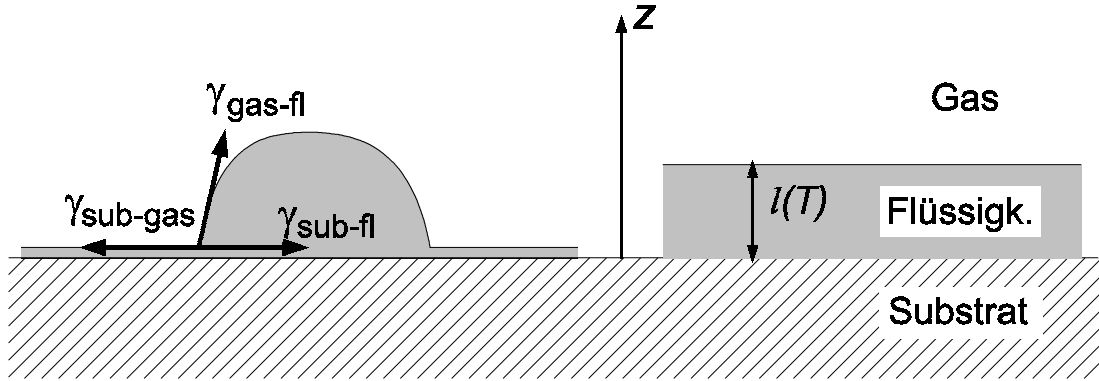


Abb. 2.1: Grundlegende Morphologie einer Koexistenz von Flüssigkeit und Gas in der Nähe einer inertierten Wand. Entweder besteht ein endlicher Grenzwinkel der Phasen zur Wand, was als teilweise Benetzung bezeichnet wird (linker Teil) oder die Wand ist vollständig von einer Phase benetzt, mit einer Filmdicke $l(T)$. Auch bei der teilweisen Benetzung kann ein Adsorbatfilm von molekularen Dimensionen stabil sein. An der Dreiphasengrenze sind die beteiligten Oberflächenspannungen skizziert, deren Kräftegleichgewicht den Grenzwinkel θ bestimmt.

2.1.2 Benetzung als Phasenübergang

In Folge von Experimenten zu spinodaler Entmischung binärer Flüssigkeiten wurde von Cahn [Cahn77] ein neues Verhalten des Benetzungszustandes nahe an kritischen Punkten gefunden. Danach kann die Grenzfläche zu einem Substrat durch eine der beiden Phasen vollständig benetzt sein, sofern die Phasen nahe dem kritischen Mischungspunkt im Gleichgewicht sind. Die Argumentation wird gestützt auf das kritische Verhalten des Grenzwinkels eines Tropfens auf Substrat, der durch das Kräftegleichgewicht der Grenzflächenspannungen tangential zu den Grenzflächen bestimmt ist (siehe Bild 2.1). Danach skaliert die Grenzflächenspannung zwischen den beiden kritischen Phasen mit $\gamma_{gas-fl} \propto t^\mu$ als Funktion der reduzierten Temperatur $t = (T_c - T)/T_c$, während die Unterschiede der Grenzflächenspannungen zum Substrat sich mit $\gamma_{sub-gas} - \gamma_{sub-fl} \propto t^{\beta_1}$ verändern. Die Konstanten $\mu = 1.3$ und $\beta_1 = 0.8$ sind die entsprechenden universellen Skalenexponenten (hier die Universalitätsklasse des Ising-Modells). Zusammen mit der Young-Dupré -Gleichung [Young05], [Zis64] erhält man dann eine Divergenz des $\cos\theta$ nach:

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sub-gas} - \gamma_{sub-fl}}{\gamma_{gas-fl}} \propto t^{-\beta_1 - \mu} \propto t^{-0.5}$$

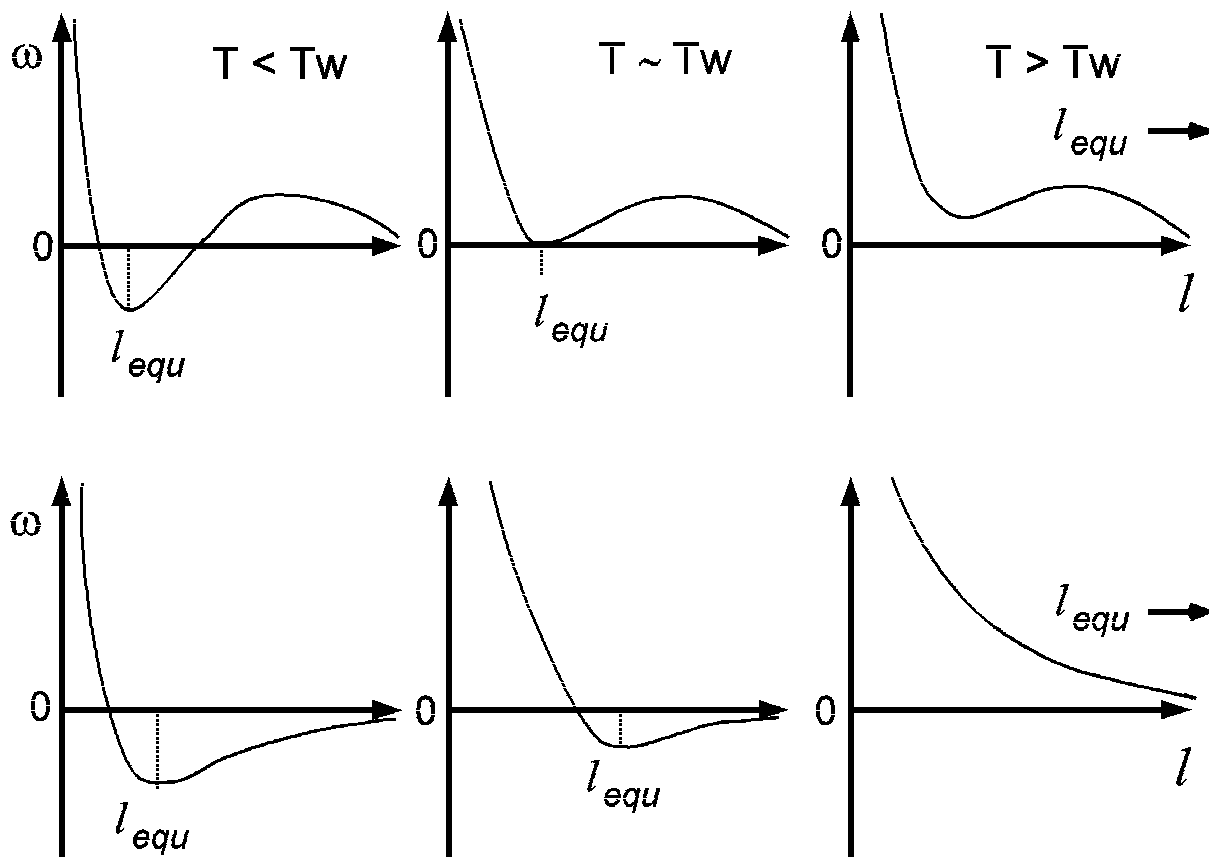


Abb. 2.2: Allgemeiner Verlauf des Grenzflächenpotentials als Funktion des Abstands l . Die oberen Kurven zeigen die Veränderung mit der Temperatur für einen diskontinuierlichen Übergang, die untere Reihe steht für eine kontinuierliche Benetzung. Das Minimum der Kurve bestimmt die Gleichgewichtsschichtdicke l_0 , für große Abstände verschwindet ω , hat bei $l = \infty$ also immer ein lokales Minimum.

Die Überschreitung von $|\cos\theta| > 1$ entspricht einem Grenzwinkel, der in Annäherung an T_c entweder Null oder 180° wird. Mit Hilfe von Landaufunktionalrechnungen mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen wird gezeigt, daß der Übergang vom Zustand endlicher Kontaktwinkel (teilweise Benetzung, 'partial wetting') zum vollständig benetzten Zustand durch einen diskontinuierlichen Phasenübergang erfolgt, wobei die Schichtdicke als Ordnungsparameter fungiert³. Die Temperatur an der Diskontinuität wird als Benetzungstemperatur T_w bezeichnet. Die weitere Analyse zeigt, daß auch abseits der Phasenkoexistenz eine Diskontinuitätslinie (Vorbenetzungslinie, 'prewetting line' PW) existiert, die dem Benetzungspunkt entspringt und selbst in einem kritischen Punkt endet, der jedoch in zwei Dimensionen existiert ('prewetting critical point').

Die Form dieser Linie ist mit Hilfe der Clausius-Clapeyron-Gleichung leicht zu beschreiben, wenn man den Zustand der Koexistenz von einem dünnen Film mit einem dicken Benet-

³Um die Analogie zu allgemeinen Phasenübergängen herzustellen wird tatsächlich $1/l$ als Ordnungsparameter OP definiert, so daß der Übergang vom endlichen OP zu verschwindendem OP erfolgt

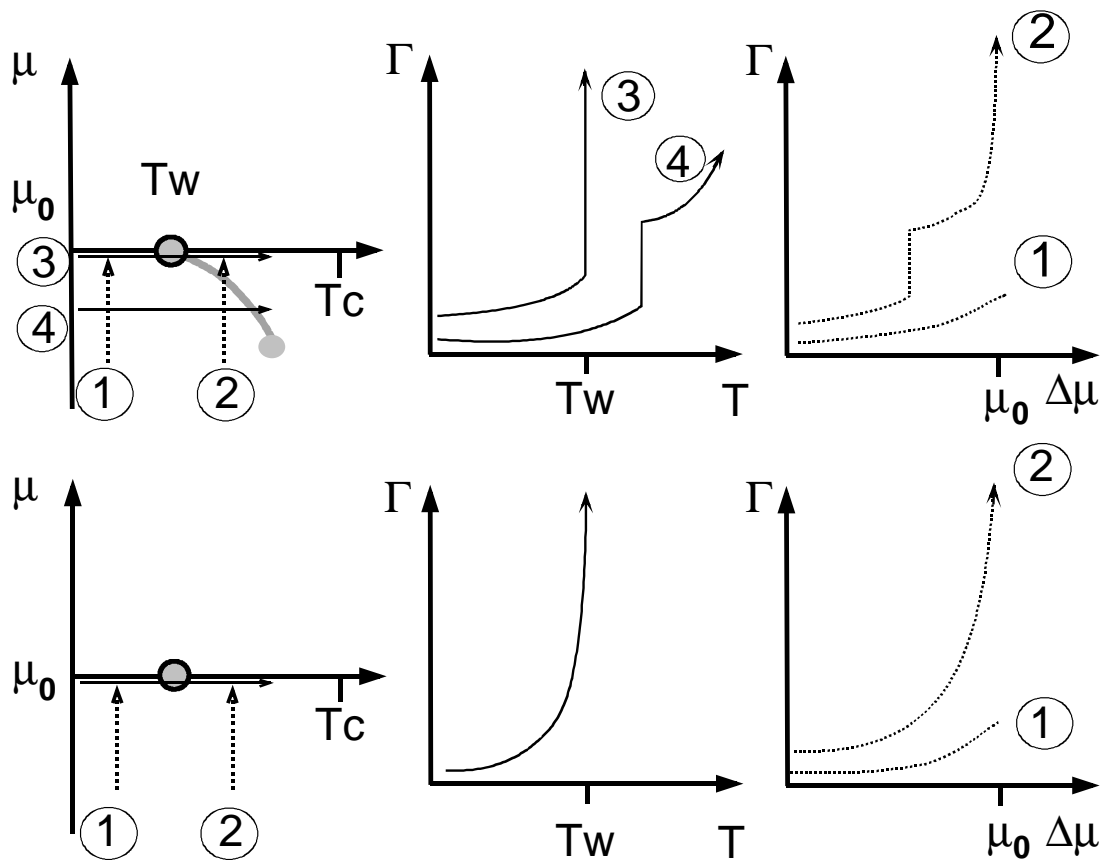


Abb. 2.3: Typischer Verlauf der Exzessadsorption Γ auf unterschiedlichen Pfaden im Phasendiagramm (μ, T) . Beim diskontinuierlichen Phasenübergang (oben) erfolgt die Diskontinuität abseits der Koexistenz ($\Delta\mu < \mu_0$) bei höheren Temperaturen und der Sprung bleibt endlich (oben, mittleres Bild). Bei der isothermen Variation des chemischen Potentials (gestrichelt) hin zur Phasenkoexistenz ($\mu = \mu_0$) erkennt man ebenfalls das Kreuzen der Vorbenetzungslinie durch einen endlichen Dickensprung. Der kontinuierliche Phasenübergang verläuft ohne Sprünge, bei Annäherung an T_w divergiert die Schichtdicke.

zungsfilm als Koexistenz zweier Oberflächenphasen interpretiert [deGen81], [Hauge], [Hauge83]:

$$\left(\frac{d\mu}{dT}\right)_{PW} \simeq \left(\frac{d\mu}{dT}\right)_{gas-fl} + \frac{const.}{l(\Delta\mu)} \quad (2.6)$$

wobei $(d\mu/dT)_{gas-fl}$ den Verlauf der Koexistenzlinie Gas-Flüssigkeit markiert und $l(\Delta\mu)$ die Schichtdicke als Funktion des Abstands von der Koexistenz ist, die für $\Delta\mu = 0$ divergiert und folgenden Verlauf besitzt:

$$l \propto -\ln(-\Delta\mu) \quad \text{für kurzreichweite Kräfte,}$$

$$l \propto (-\Delta\mu)^{-1/3} \quad \text{für van der Waals-Wechselwirkungen.} \quad (2.7)$$

Das bedeutet, daß in Annäherung an die Volumenphasenkoexistenz ($\Delta\mu \rightarrow 0$) die Vorbenetzungslinie tangential einmündet und deren Abstand sich mit den obigen Zusammenhängen ändert.

Wird in einem Experiment diese Linie überschritten, so erfolgt ein Sprung in der Schichtdicke, dessen Größe mit dem Abstand von der Koexistenz abnimmt, bis schließlich die Diskontinuität am oberflächenkritischen Punkt verschwindet. Eine Skizze des allgemeinen Phasendiagramms in der $\mu - T$ -Ebene ist in Abbildung 2.3 dargestellt. Bisherige Erfahrungen [Davis], [Bonn94], [Schm85] zeigen, daß diese Linie der Diskontinuität sehr nahe an der Koexistenzlinie liegen muß, also einer Beobachtung nur bei präziser Bewegung im Phasendiagramm zugänglich ist.

Unabhängig von Cahn fanden Ebner und Saam [Ebner77] das gleiche Szenario bei der theoretischen Analyse der Adsorption von Argon auf festem Kohlendioxid mit Lennard-Jones-Modellpotentialen. Die Rechnungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) zeigen zusätzlich noch das Verhalten der Dichteprofile bei Benetzung. Die Profile sind charakterisiert durch diskrete Spitzen aufgrund von Packungseffekten der Atome. Vor allem erkennt man, daß die mittlere Dichte des Benetzungsfilms sich erst allmählich der Volumendichte annähert. Der Phasenübergang erfolgt diskontinuierlich, die Vorbenetzungslinie ist zu beobachten. Dieses Verhalten wird später in anderen Untersuchungen [Soko90], [Omata98] bestätigt, eine vereinfachte Dichteprofilanalyse erfolgt bei Teletzke [Tele82], [Davis] mit Abwandlung der DFT, der sog. Gradiententheorie. Gemeinsam ist allen Rechnungen und auch Monte-Carlo-Simulationen [Finn89] die kontinuierliche Erhöhung des Dichteprofiles bei sich langsam verändernder Adsorbatdicke in Annäherung an die Koexistenz (Bild 2.4). Obwohl laterale Fluktuationen nicht berücksichtigt sind, fällt die Dichte in einem breiten Profil in z langsam zum Volumenwert des Gases ab.

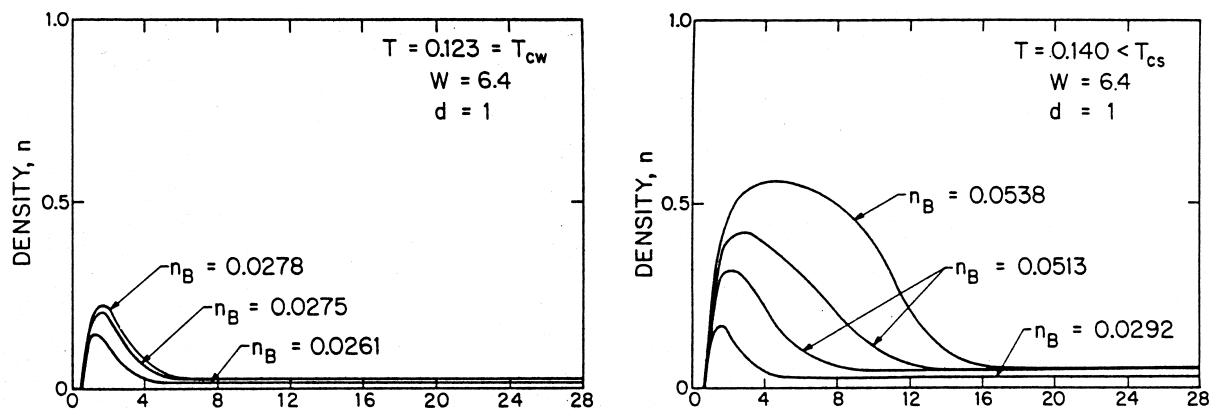


Abb. 2.4: Dichteprofile eines Lennard-Jones-Fluids an einer Wand bei verschiedenen globalen Dichten der Gasphase in Annäherung an die Flüssig-Gas-Koexistenz. Links das Verhalten bei T_w und rechts die Dichteprofile oberhalb von T_w aber noch unterhalb vom oberflächenkritischen Punkt T_{cs} [Tele82].

Sullivan [Sul79] benutzte für Rechnungen zum Benetzungsübergang Yukawa-Modellpotentiale

der Form $V(x) \propto -\epsilon \cdot \exp(-x)$ mit gleicher Reichweite für effektives Paarpotential und Wandwechselwirkung. Damit erhält man immer kontinuierliche Benetzungsphasenübergänge, deren Übergangstemperatur mit der relativen Stärke der beiden Wechselwirkungen variiert. Es wird auch das Phänomen des Tripelpunktbenetzens angesprochen, dabei wird die Benetzungstemperatur durch den Tripelpunkt festgehalten, ungeachtet leichter Variation der Wechselwirkungen.

Dem stehen diverse Rechnungen mit langreichweitigen Substratwechselwirkungen gegenüber, die immer einen diskontinuierlichen Benetzungsübergang vorhersagen. Unter speziellen Annahmen kann kontinuierliche Benetzung aber auftauchen, wenn beide Wechselwirkungen langreichweitig sind [Kroll85]. Speziell zeigen Modelle von binären Mischungen mit Lennard-Jones-Modellierungen [Telo83], [Tara83] an der Gasphase einen diskontinuierlichen Phasenübergang. Die Gasphase wirkt in diesem Fall als quasi inertes Substrat, die Wechselwirkungen sind vollständig durch die Paarwechselwirkungen gegeben. Die Dichteprofile, die aus den Rechnungen hervorgehen, zeigen deutlich, daß im Falle von binären Mischungen nicht mehr die Dichte alleine die Grenzflächenmorphologie bestimmt, sondern die Konzentrationen der Komponenten die Anreicherung an der Grenzfläche widerspiegeln. Hier kann nicht mehr das Modell einer stufenförmigen Dichte verwendet werden, sondern die Funktion des Ordnungsparameters übernimmt die sog. *Exzessadsorption* Γ einer Spezies 2 an der Grenzfläche von Spezies 1 und dem Gas:

$$\Gamma_{2,1} = c_2 \cdot \int_{-\infty}^{\infty} \frac{c_2 \rho_1(z) - c_1 \rho_2(z)}{c_1 c_2} dz \quad (2.8)$$

mit den einzelnen Konzentrationen c_i der beiden Komponenten. Das stellt natürlich ein Problem dar, wenn man im Experiment (Röntgen-)Streudaten interpretiert, da Dichte und Konzentrationen nicht unabhängig voneinander bestimmt werden können. Es werden dann Annahmen über die Zusammensetzung der Phasen aus den Volumenphasendiagramm entnommen. Wenn die erwartete Dichte nicht erreicht wird, muß dies gesondert diskutiert werden.

In verschiedenen Arbeiten von Dietrich und Mitarbeitern (Übersicht in [Diet]) wurde der Phasenraum der möglichen Benetzungsszenarien ausgelotet und Effekte wie breite Grenzflächen oder Fluktuationen berücksichtigt. Die Klassifizierung kann anhand der Entwicklungskoeffizienten des Grenzflächenpotentials erfolgen, eine Darstellung verschiedener Szenarien ist in Abbildung 2.2 mit den Potentialverläufen dargestellt. Um einen kontinuierlichen Phasenübergang zu erhalten, müssen beispielsweise folgende Bedingungen für die Konstanten in Gleichung 2.5 erfüllt sein:

$$a(T = T_w) = 0; \quad a(T < T_w) < 0; \quad b(T = T_w) > 0.$$

Ebner und Saam [Ebner87], [Ebner87b] geben ein anschauliches Bild im Rahmen des Ising-Gittergas-Modells (vergleiche Abb. 2.5) vom Phasendiagramm der Benetzung als Funktion der Wechselwirkung zur Wand ⁴. Hierin nähert sich die Benetzungstemperatur der kritischen Temperatur für ein schwächer werdendes attraktives Feld, bei verschwindendem Feld

⁴in der Nomenklatur des Ising-Modells dem Oberflächenfeld

ist $T_w = T_c$. Ein stark repulsives Feld für die Adsorbatphase erzeugt einen Entnetzungsübergang ('dewetting' oder 'drying'), der sich für ein schwacher werdendes Feld ebenfalls T_c annähert, in unmittelbarer Nähe kann der Übergang (abhängig von der Stärke der Paarwechselwirkungen) verschwinden. Entnetzung bedeutet in diesem Fall, daß selbst die kleine Konzentration der Adsorbatphase im Halbraum der Hauptphase verschwindet. Dieses Verhalten ist bei entsprechender Experimentführung auch beobachtbar (siehe unten).

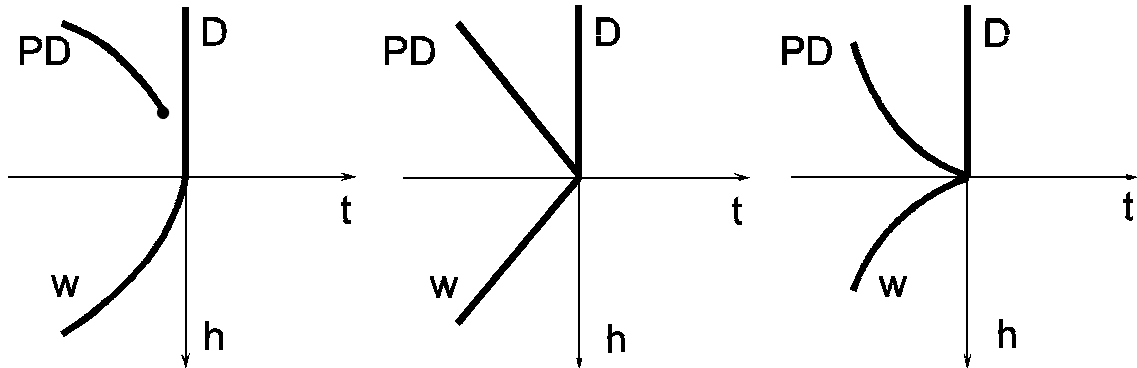


Abb. 2.5: Darstellung möglicher Benetzungsphasendiagramme als Funktion eines effektiven Parameters g , die Konkurrenz zwischen lateralen und vertikalen Kräften im Benetzungsfilm enthält. Die mit W und PD bezeichneten Linien geben den Ort des Benetzungsübergangs bzw. der teilweisen Entnetzung an, die für verschwindendes Oberflächenfeld beide in T_c bei der red. Temperatur $t=0$ enden. Bei $t=0$ ist das Substrat für abstoßendes Feld $h < 0$ trocken (D) (aus [Ebner87]). Von links mit zunehmender Wechselwirkung parallel zur Grenzfläche.

2.1.3 Realistische Modellierungen

Soweit wird das Problem nur eindimensional betrachtet, bei freien fluktuierenden Grenzflächen treten aber auch Fluktuationsfreiheitsgrade in der Ebene der Grenzflächen auf, die weitere Beiträge zur freien Energie liefern. Das kann im eindimensionalen Model zunächst als breite Grenzfläche mit graduellem Dichteverlauf ('soft kink') behandelt werden [Napio86], das globale Benetzungsverhalten von kontinuierlichen Übergängen wird nicht verändert. In Rechnungen von Lipowsky [Lip85b] wird die Divergenz von lateralen und vertikalen Korrelationen in Annäherung an Koexistenz bzw. T_c beschrieben. Danach sind die möglichen Fluktuationen mit der Schichtdicke verknüpft, gehorchen also den gleichen Funktionalitäten. Beispielsweise wird ein quadratischer Anstieg der Korrelationslänge mit der Schichtdicke angenommen, was in der Beschreibung im Abschnitt 2.2 mit der Abschneidefrequenz Q_{min} modelliert wird.

Der Einfluß von Kapillarwellenfluktuationen auf den Benetzungsübergang ist noch nicht vollständig geklärt, nach einer Vorstellung in [Hard89] wirken die Kapillarwellenfluktuationen als entropisch repulsives Potential zwischen den Grenzflächen, eine spezielle Mode antikorrelierter Grenzflächen sollte auftauchen (peristaltische Mode). Der Einfluß ei-

ner rauhen Substratoberfläche auf den Phasenübergang wird in diversen Arbeiten studiert [Chow98], [Netz97]. Netz und Andelman finden, daß ein Benetzungsübergang durch sehr rauhe Grenzflächen (rms-Rauhigkeit $\propto 10 \text{ \AA}$) induziert werden kann, wenn die beteiligten Grenzflächenspannungen in einem bestimmten Verhältnis zueinander stehen. Die Relevanz von Fluktuationen auf das Grenzflächenpotential wird mit einer oberen kritischen Dimension d_u für die Benetzung diskutiert [Lip85b], [Bonn95], [Fish91], [Ross99]. Bei langreichweitigen, algebraisch zerfallenden Wechselwirkungen ist beispielsweise $d_u = 3 - 4/(m-1)$ mit $m=3$ bei nichtretardierter van der Waals-Wechselwirkung. Damit ist die Benetzung in 3 Dimensionen in Molekularfeldnäherung (siehe oben) beschreibbar und Fluktuationen sind nicht wichtig. Anders ist dies bei kurzreichweitigen Wechselwirkungen, hier wird der Einfluß von Fluktuationen diskutiert, der den Benetzungsübergang diskontinuierlich machen kann [Fish92], [Ross99]. In [Kroll] werden Kapillarwellenfluktuationen als effektiv abstoßender Beitrag zum Grenzflächenpotential eingeführt, die mit Dimensionalität d des Systems mit $\Delta\omega_{flukt}(l) \propto \exp(-2l^2)$ in $d = 3$ oder $\Delta\omega_{flukt}(l) \propto 1/(l^{2(d-1)/(3-d)})$ für kleineres d beschrieben werden.

Eine wichtige Frage beim Benetzungsverhalten sind auch Nukleation und Wachstum der Schichten. Während zum Problem der Nukleation erst wenige experimentelle Hinweise existieren, die metastabile benetzende und nichtbenetzende Zustände beobachten [Bonn94b], gibt es für das Wachstum des Benetzungsfilms aus dem Nichtgleichgewicht, bzw. auf einem Pfad im Phasendiagramm konkrete Rechnungen von Lipowsky [Lip85c] [Lip86], die auch in Simulationen [Jiang89] bestätigt werden. Danach ergibt sich ein Schichtwachstum eines Flüssigkeitsfilms aus der Dampfphase mit einem algebraischen Verlauf $d \propto t^{-1/4}$ bzw. $t^{-1/5}$ (bei Retardierung) in der Zeit t nach einer plötzlichen Änderung des chemischen Potentials. Im Falle von binären Flüssigkeiten kann das Wachstum durch Diffusionsvorgänge begrenzt sein, damit erhält man gemäß $d \propto t^{-1/8}$ bzw. $t^{-1/10}$ ein langsames Wachstum. Bei [Bau96], [Bau94] wird die Nukleationswahrscheinlichkeit bei Benetzung und Entnetzung anhand kritischer Tropfen- und Löchergrößen studiert, danach können Oberflächenspinodalen für den spontanen Zerfall der instabilen Zustände angegeben werden, die sich am oberflächenkritischen Punkt vereinigen. Außerhalb dieses Bereiches ist kein metastabiler Zustand möglich (siehe auch Abbildung 5.4 im Diskussionsabschnitt). Die Existenz dieser Spinodalen in der Analyse von Experimenten von Law [Law94] wird heftig diskutiert [Bonn95], [Law96], [Bonn96].

Entnetzung wird mit anwendungsbezogenem Hintergrund experimentell studiert, dabei interessieren vor allem laterale Zerfallsmoden, die defektnukleiert [Jac98], [Bau96] oder spinodal [Herm98] sein können. Diese Moden haben entscheidenden Einfluß auf die Materialverteilung in der Ebene des Films im entnetzten Zustand [Blos99b] und können als selbstorganisierende Strukturbildungsmechanismen herangezogen werden.

2.1.4 Experimente zu Benetzungsübergängen

Die ersten Experimente zu Benetzungsphasenübergängen entstanden an Oberflächen phasenseparierter binärer Flüssigkeiten und konnten zentrale Vorhersagen beobachten, wie die Diskontinuität der Schichtdicke beim Benetzungsübergang von $i - C_3H_8O$ und C_7F_{14} [Schm83],

die Abhängigkeit vom Gravitationspotential gemäß $h^{-1/3}$ [Kwon82] oder die Veränderung des Grenzwinkels im Phasenübergangsbereich. Die Stärke der Wechselwirkung kann durch Zuzumischen anderer Substanzen beeinflusst werden und damit der Phasenübergang durchlaufen werden [Mold80], [Pfohl99]. Es stellte sich heraus, daß in binären Mischungen praktisch nur Phasenübergänge erster Ordnung vorkommen, allerdings gelang der Nachweis der Vorbenetzungslinie erst 1994 [Bonn94a] am System Methanol-Cyclohexan. Aus der gleichen Gruppe kommt eine Arbeit [Ragil96], in der ein kontinuierlicher Phasenübergang von Pentan auf einer Wasseroberfläche beobachtet wird. Dabei handelt es sich allerdings nicht um zwei kritische Flüssigkeiten, sondern Wasser wirkt als Substrat für eine Benetzung aus der Gasphase. Der Benetzungsübergang konnte hier mit einem Vorzeichenwechsel der effektiven Hamaker-Konstante erklärt werden. Bei ähnlichen Systemen fand die gleiche Gruppe, daß gleichzeitig ein diskontinuierlicher Übergang auftreten kann [Shah98]. Der kontinuierliche Übergang kann durch Salzzugabe in die Wasserphase (Veränderung der Hamaker-Konstante) verschoben werden. In neuesten Experimenten wird auch ein kontinuierlicher Benetzungsübergang von Methanol auf Alkanen gefunden [Ross99], der allerdings mit kurzreichweitigen Wechselwirkungen in Molekularfeldnäherung modelliert wird. Dabei werden Fluktuationen wichtig, die bei Nonan einen kritischen Benetzungsübergang erzeugen, während der diskontinuierliche Übergang bei Undekan mit einer stärkeren van der Waals-Wechselwirkung in Verbindung gebracht wird. Binäre metallische Flüssigkeiten versprechen, ein neues Benetzungsverhalten zu zeigen, da die Wechselwirkungen einer völlig anderen Natur sind. Bisher gibt es noch wenig Hinweise auf Benetzungsübergänge, wie beispielsweise bei der Mischung Gallium-Bismut [Flom93], [Natt95], [Tost98] oder ionischen Flüssigkeiten [Tost96]. Dabei spielen experimentelle Probleme der Oberflächenqualität der reaktiven Metalle eine große Rolle. Eine mit einer ultradünnen Oxidschicht bedeckte Galliumoberfläche wird beispielsweise nicht durch die Quecksilberphase benetzt, obwohl die Grenzflächenenergien die Benetzung der freien Oberfläche nahelegen [Plech98].

An festen Grenzflächen gibt es weit weniger Experimente mit binären Mischungen, Phasenübergänge sind typischerweise auch von erster Ordnung [Pohl82], [Sigl89]. Durian und Franck [Durian87], [Durian87b] können die Vorhersage von Ebner und Saam bei Variation des Oberflächenfeldes durch schrittweise Silanisierung des Substrats bestätigen. Die Art der Experimente zielt allerdings nicht auf die mikroskopische Charakterisierung der Benetzungsschichten, sondern untersuchen makroskopische Größen (Kapillarsteigung etc.). Beysens und Esteve [Beys85] finden an kugelförmigen Substraten Hinweise auf den Vorbenetzungsbereich im Einphasengebiet. Die von Franck und Mitarbeitern in [Wu86] gefundenen sehr dicken Benetzungsschichten sind nicht im Rahmen der Lifshitztheorie erklärbar [Kays86b], die das Fehlen einer Schicht vorhersagt. Diese Diskrepanz wird in [Kays86c], [Rip88] damit erklärt, daß die Oberflächenionisation des Substrats die polare Komponente der Mischung selektiv langreichweitig adsorbiert, während gerade die Ladungs- und Wasserstoffbrückenkräfte in der Lifshitztheorie nicht enthalten sind. (Zu dicke Schichten können auch von Rührbewegungen während des Experiments herrühren [Wu87], bedingt durch extrem lange Relaxationszeiten [Kays86].) Ein schönes Experiment stellt auch die Benetzungsphänomenologie von Heliummischungen auf Metalloberflächen dar [Rut191], [Ross96]. Niedrigenergetische Alkali-

metalle können ein Potential für Helium anbieten, das schwach genug ist, daß ein Übergang von der vollständigen in die teilweise Benetzung stattfinden kann. Hier sind Effekte, wie Hysterese und Nukleation beim diskontinuierlichen Übergang sehr gut zu beobachten.

In Verbindung mit Vorhersagen von Perez [Perez94] für binäre Flüssigkeitsmischungen an Oberflächen, zeigten Experimente an Alkan-Methanolmischungen [Carr96] bzw. Alkohol-Perfluormethylzyklohexan-Mischungen [Schm88] die Möglichkeit, das Benetzungsverhalten zu steuern, indem eine Komponente der Mischung aus homologen Verbindungen besteht, die die Art der Wechselwirkung unbeeinflusst lassen, aber die Stärke schrittweise verändern. Der Parameterraum spannt sich dabei aus den verschiedenen auftretenden Grenzflächenenergien auf, so daß ein konkreter Vergleich zwischen Theorie und Experiment möglich ist. Dieser Ansatz liefert auch eine alternative Erklärung [Kahl88] für das Experiment von [Mold80], wonach durch Zugabe von Wasser zur binären Mischungen nicht allein T_c äquivalent zu einer Temperaturvariation verändert wird, sondern Wasser die Grenzflächenenergien so verändert, daß vom benetzenden Zustand der Bereich der Entnetzung (vgl. Abbildung 2.5) erreicht wird.

Interessante Experimente beleuchten auch das Wachstums- [Law94], [Strz95] bzw. Nichtgleichgewichtsverhalten von Benetzung. Durian und Franck [Dur89] erreichen durch Variation der Temperatur um wenige Millikelvin eine Schichtdickenänderung der Benetzungsschicht bei binären Mischungen um 50 Prozent. Unter der Annahme, daß wegen kurzer Diffusionsstrecken das chem. Potential einer dünnen Schicht sich instantan dem Potential in unmittelbarer Nähe angleicht, können definierte Bewegungen im Phasendiagramm ausgeführt werden. Es wird gezeigt, daß durch die Antwort der Dicke auf die Temperaturoszillation direkte Rückschlüsse auf das Grenzflächenpotential möglich sind.

Typischerweise werden Experimente mit binären Flüssigkeiten mit Sonden durchgeführt, die über das Adsorptionsprofil mitteln, so daß zwar die wichtige *Exzessadsorption* ermittelt wird, aber über die mikroskopische Struktur keine Aussage getroffen werden kann. Streuexperimente mit mikroskopischer Auflösung sind relativ selten und haben nur vorläufigen Charakter [Bow98]. Die Daten der letztgenannten Veröffentlichung werden aktuell [Howse99] als kritische Adsorption in der binären Mischung mit einem kontinuierlichen Zerfall des Ordnungsparameters im Rahmen eines Ansatzes nach Dietrich und Schack [Diet87] interpretiert. Immerhin weiß man von flüssigen Metallen, die auch einen Benetzungsübergang zeigen können [Natt95], daß die Zustände der teilweisen Benetzung durch atomar scharfe Monolagenadsorptionen charakterisiert sind [Flom93].

Das Fehlen von Daten der mikroskopischen Struktur bei dünnen Filmen (speziell im Vorbenetzungsbereich) läßt wesentliche Fragen nach der Stärke der Diskontinuität und Vorläufereffekten mit ihrer Rolle bei Nukleation und Wachstum offen. Speziell ist für die kritische Grenzfläche (bei binären Mischungen ist dies die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche) noch wenig über die intrinsische Breite (Konzentrationsprofil) und die lateral gemittelte Grenzflächenbreite und Fluktuationen bekannt. Die Bestätigung der Gültigkeit der Kapillarwellentheorie in dünnen Benetzungsschichten brachten aktuelle Untersuchungen [Tolan], [Doerr98], [Doerr], [Tids91].

Im Folgenden wird die Thermodynamik von freien Oberflächen dargestellt, mit den beobachtbaren Auswirkungen auf die Struktur von flüssigen Grenzflächen bei Benetzungsfilmen.

2.2 Fluktuierende Grenzflächen

Der Übergangsbereich einer Flüssigkeit in die angrenzende Gasphase oder zu einem Festkörper ist ein vieluntersuchtes Gebiet [Hansen], [Finn]. Lokal gesehen können Flüssigkeiten einen scharfen Dichtesprung zeigen, der im Bereich der Moleküldicke liegt, zusätzlich zeigen Rechnungen an Lennard-Jones-Flüssigkeiten längerreichweitige algebraische Abfälle des Dichteprofiles. Einzelne Ergebnisse deuten schwache Oszillationen der Grenzflächenprofile mit der Molekülgröße an [Evans93], [Yu99], die nach wenigen Perioden abklingen. Drastischer können Oszillationen an den Grenzflächen flüssiger Metalle sein, deren scharf begrenzte Wechselwirkung der Atomrümpfe mit dem Elektronengas starke Packungseffekte der Atome an der Grenzfläche erzeugt [Magn95], [Regan95], [Tost99]. Darüberhinaus kann die Grenzfläche noch kompliziertere Ordnungsphänomene zeigen, z. B. Oberflächengefrieren [Wu93], [Gang99] oder frustrierte Packungen an Fest-Flüssiggrenzflächen [Pli86], [Doerr98].

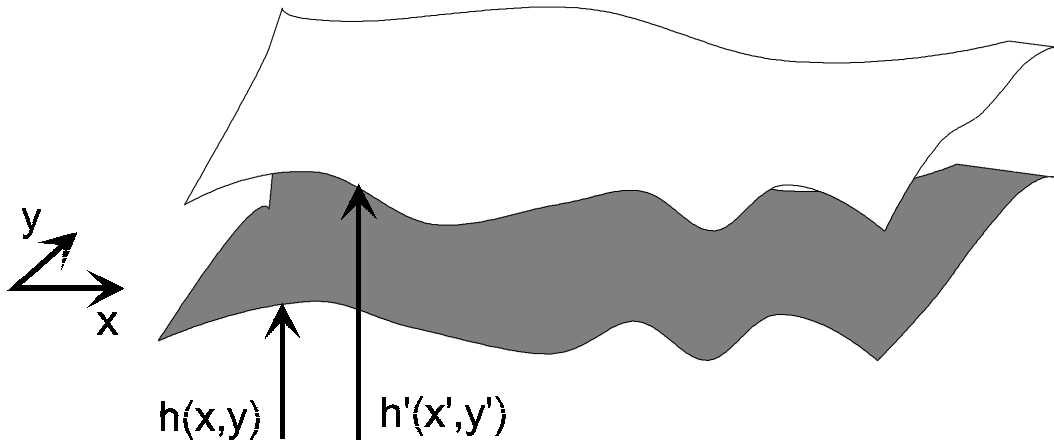


Abb. 2.6: Skizze von fluktuierenden Grenzflächen, die mit der Höhe $h(x,y)$ über der Ebene (x,y) beschrieben werden. Eine weitere Grenzfläche in kurzem Abstand wird Fluktuationen ausführen, die nicht unabhängig davon sind.

Wichtig zum Verständnis der Morphologie sind die lateralen Fluktuationen von Grenzflächen (Bild 2.6). Bei endlichen Temperaturen existieren immer thermische Anregungen in der Oberfläche auf allen Längenskalen, sogenannte Kapillarwellen. Diese manifestieren sich als eine variable Höhe h der Grenzfläche in der Ebene (x,y) siehe Bild 2.6. Die Zunahme der freien Energie einer korrigierten fluiden Oberfläche kann geschrieben werden als:

$$\Delta F/A = \gamma \int d^2 r_{xy} \sqrt{1 + |\nabla h(r_{xy})|^2} + \frac{\rho g}{2} \int d^2 r_{xy} h(r_{xy})^2 \quad (2.9)$$

wobei der erste Teil den Beitrag der Oberflächenspannung γ berücksichtigt, die hochfrequente Schwingungen dämpft und mit der Krümmung ∇h skaliert und der zweite Teil die Energie im Gravitationspotential darstellt, die eine absolute Höhenänderung h berücksichtigt. Ohne den Gravitationsanteil würden die Fluktuationen für große Abstände divergieren. Die Integration erfolgt über die Fläche r_{xy} mit der lokalen Höhe h . Die Dispersionsrela-

tion, die die Schwingungsenergie ω mit dem Wellenvektor k der Moden verbindet, lautet dann [Beag90]:

$$\omega^2(k_{\parallel}) = \frac{\gamma}{\rho} k_{\parallel}^3 + g k_{\parallel}$$

Nach dem Äquipartitionstheorem wird bei der Temperatur T jede Mode der Kapillarwellen mit der Energie $k_B T$ belegt. Da für die Beschreibung der Struktur in lateral mittelnden Streuverfahren nur die statistischen Eigenschaften wichtig sind, wird hier nur die Höhen-Höhenkorrelation betrachtet [Dail96]:

$$c(r_{xy}) = \langle h_{0,0} h_{x,y} \rangle = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} K_0(r_{xy} \sqrt{\rho g / \gamma})$$

die mit der modifizierten Besselfunktion K der Ordnung 0 modelliert wird. Die Korrelationsfunktion ist dann entscheidend für das Maß der Streuung (vergleiche auch 2.4.2). Für die lateral gemittelte Breite σ der Grenzfläche ergibt sich damit [Bras88]:

$$\sigma^2 = \langle h(0)^2 \rangle = \frac{k_B T}{4\pi^2\gamma} \int d^2 k_{xy} \frac{1}{|k_{xy}|^2 + k_g^2} \quad (2.10)$$

mit $k_g = \sqrt{\rho g / \gamma}$ aus der Kapillarlänge. Die Integration wird üblicherweise bis zu einer oberen Grenzfrequenz ausgeführt, die im Bereich eines Moleküldurchmessers liegt.

Der Formalismus bleibt auch noch gültig für dünne Flüssigkeitsfilme auf Substraten. In diesem Falle werden allerdings die Freiheitsgrade der Fluktuationen durch die begrenzte Geometrie eingeschränkt. Wellenlängen, die größer als die Schichtdicke sind, werden effektiv unterdrückt [deGen85], so daß in den obigen Ausdrücken das Gravitationslimit k_g durch ein neues Limit ersetzt werden muß, das die Wechselwirkung mit der Wand beinhaltet. Im Falle von dünnen fluiden Filmen, die durch van der Waals-Kräfte stabilisiert werden, ergibt sich das neue Limit zu:

$$k_{min}^2(l) = k_g^2 + k_{vdW}^2 = k_g^2 + \frac{A_{eff}}{2\pi\gamma l^4} \quad (2.11)$$

das durch die Stärke der Wechselwirkung über die effektive Hamaker-Konstante bestimmt wird und mit zunehmender Schichtdicke schnell kleiner wird. Ein zusätzlicher interessanter Effekt tritt noch auf, wenn man als Substrat keine glatte, sondern eine korrigierte Oberfläche nimmt. In diesem Falle muß die fluide Grenzfläche der Struktur des Substrats für große Wellenlängen folgen d. h. die Kontur der fluiden Fläche folgt teilweise der Kontur des Substrats. Gleiches gilt dementsprechend bei der Wechselwirkung zweier fluiden Grenzflächen, deren Fluktuationen nicht mehr unabhängig voneinander sind. Ein Maß für die Stärke der Übertragung der Höhenschwankungen ist die Kreuzkorrelationsfunktion $c_{ij}(k)$. Andelman und Mitarbeiter haben für van der Waals-stabilisierte Filme einen Ausdruck für die Übertragungsfunktion bei einer Substratopologie $\tilde{z}_{sub}(k)$ auf eine fluiden Oberfläche mit Topologie $\tilde{z}_{fl}(k)$ gegeben [Ande88], [Robb91], [Tolan]:

$$\tilde{z}_{fl}(k) = \tilde{z}_{sub}(k) \cdot \chi_{fl-sub}(k) \quad (2.12)$$

$$\text{mit } \chi(k) \simeq \frac{\sqrt{A_{eff}/2\pi\gamma}}{\sqrt{A_{eff}/2\pi\gamma + k^2 l^4}} \quad (2.13)$$

Die mit \tilde{z} bezeichneten Funktionen sind dabei die Fouriertransformierten der Höhenfunktionen h_{xy} . Die Funktion χ liegt zwischen 1 und 0, wobei 1 eine vollständige Übertragung und 0 keine Übertragung der Morphologie bedeutet. Die auftretende Kreuzkorrelation der Grenzflächen hat beobachtbare Auswirkungen auf die Streuung von Röntgenstrahlung, wie in Abschnitt 2.4.2 dargestellt, es entsteht nämlich eine Phasenbeziehung zwischen den diffusen Streubeiträgen der verschiedenen Grenzflächen, so daß die gesamte Streuung moduliert wird und Rückschlüsse auf die Stärke der Korrelation erlaubt.

Es existieren noch weitere Ansätze zur Beschreibung von Grenzflächenbreiten bei fluiden Filmen. In einer Arbeit von Parry und Evans [Parry90] zum kritischen Verhalten in dünnen Filmen wird eine Grenzfläche der kritischen Phasen gefunden, die weiche Moden zeigt. Das Ergebnis ist eine Veränderung der lateral gemittelten Breite mit \sqrt{l} [Wern97], [Kerle96] gegenüber dem oben beschriebenen Verhalten, das eine logarithmisch ansteigende Fluktuationsbreite mit dem Abstand der Grenzfläche vom Substrat beschreibt. Der Grund des stärkeren Anstiegs liegt in der kurzreichweitigen Wechselwirkung zum Substrat. Dieses Verhalten wird diskutiert im Zusammenhang von Polymer-Polymergrenzflächen, bei denen Experimente [Kerle96], [Kerle99] auf eine derartige Divergenz hindeuten. Demgegenüber weisen Neutronenreflektivitätsmessungen an entmischenden Polymeren einen logarithmischen Anstieg nach, der gut zu einer langreichweitigen Substratwechselwirkung paßt [Sfer97]. Ein weiterer Einfluß auf die gemessenen Grenzflächenbreiten wird aufgrund von Dichtefluktuationen diskutiert [Bind99]. Danach sind speziell bei Monte-Carlo-Simulationen von Polymergrenzflächen lokale Konzentrationsgradienten zur Beschreibung der Grenzflächenbreite wichtig. In der Nähe eines Substrats besteht eine Randbedingung bezüglich der Konzentration der angrenzenden Phase, so daß Konzentrationsfluktuationen unterdrückt werden. Dieser Mechanismus sorgt auch für eine Veränderung der Breite mit der Wurzel des Abstands zum Substrat. Die Übertragung dieses Grenzflächenverhaltens auf einfache Flüssigkeiten ist unklar.

In einer neuen Arbeit zur Grenzflächenstruktur mit einer Modellierung realer Dispersionswechselwirkungen in einfachen Flüssigkeiten [Mecke99] wird auf eine Oberflächenspannung geschlossen, die nicht länger eine Konstante bezüglich aller Wellenvektoren der Kapillarwellen ist, sondern im Bereich hoher Fluktuationsfrequenzen erheblich vermindert ist. Im Grenzübergang $k \rightarrow 0$ ergibt sich wieder die makroskopische Oberflächenspannung. Die Auswirkungen auf Streuexperimente zur Grenzflächenstruktur sind dadurch weniger im Bereich der gemittelten Grenzflächenbreite zu suchen, sondern beeinflussen hauptsächlich den Verlauf der diffusen Streuung. Noch zeigen Experimente keine Abweichung von der obigen Kapillarwellentheorie [Tids91], [Sany91], [Frad98], der Einfluß der Abweichungen macht sich allerdings erst bei höherem Impulsübertrag bemerkbar, der erst in jüngsten Messungen an hochbrillanten Synchrotronstrahlungsquellen zugänglich ist [Fradin99].

2.3 Röntgenstreuung unter streifenden Winkeln

Die Reflexion von Röntgenstrahlen unter streifenden Winkeln ist eine präzise Methode, um strukturelle Eigenschaften von Grenzflächen kondensierter Materie im Nanometerbereich zu charakterisieren. Der zugängliche Längenbereich erfaßt dabei drei und mehr Größenordnungen, weshalb von Halbleiterherstellung bis zur Grundlagenforschung die Methode eine immer wichtigere Rolle einnimmt. Zum Verständnis dieser Technik werden im Folgenden die Grundlagen zusammengefaßt und die möglichen Informationen über die Oberfläche im Hinblick auf die Charakterisierung weicher kondensierter Materie abgeleitet. Die Reflexion von elektromagnetischen Wellen wird in Lehrbüchern ausführlich diskutiert, besonders sei auf [Hecht] und [Born] verwiesen. Die Darstellung der Röntgenreflektivität und ihrer Möglichkeiten folgt im Wesentlichen einer Einführung in [Leng92] und der Darstellung in [Tolan], die sich auf die Anwendung bei fluiden Grenzflächen und Polymeren konzentriert.

2.3.1 Reflexion von elektromagnetischen Wellen an Materie

Es wird vereinfachend angenommen, daß die elektromagnetische Welle nur mit den Elektronen in der Materie wechselwirkt, also Kernstruktur und magnetische Eigenschaften vernachlässigt werden. Die einfallende Welle wird beschrieben durch :

$$E(r, t) = A_0 \cdot e^{-i(kr - \omega t)},$$

mit dem Wellenvektor k :

$$|k| = \begin{cases} \frac{\hbar \epsilon}{c} = k_0 & \text{im Vakuum} \\ \frac{\hbar \epsilon}{v} = k_0 \cdot n & \text{in Materie} \end{cases}$$

Für die im Experiment wichtigen kleinen Winkel (Streuvektor $|Q| = |k' - k_0| = (2\pi)/\lambda \cdot \sin(2\theta) \ll (2\pi)/a$, wobei a ein typischer atomarer Abstand ist) kann die Materie annähernd als Kontinuum behandelt werden, so daß nur die Maxwellgleichungen an der Grenzfläche zu lösen sind.

Man erhält daraus die Bedingung für das E-Feld:

$$\nabla \times \nabla \times E = k^2 n^2 E$$

Mit den Stetigkeitsbedingungen für die Felder (für senkrecht zur Einfallsebene polarisierte Strahlung) in der Grenzfläche ($z=0$) erhält man sofort die Bedingung :

$$\begin{aligned} \omega_0 &= \omega_{trans} = \omega_{refl}, \\ k_0 \cdot r &= k_{trans} \cdot r = k_{refl} \cdot r \end{aligned} \quad (2.14)$$

an jedem Ort r in der Grenzfläche (also liegen die Impulsvektoren in einer Ebene) und

$$k_0 \cdot \cos \theta_0 = k_{trans} \cdot \cos \theta_{trans} = k_{refl} \cdot \cos \theta_{refl}. \quad (2.15)$$

Das ergibt die Bedingung für spiegelnde Reflexion $|k_0| = |k_{refl}|$ und $\theta_0 = \theta_{refl}$ und das Brechungsgesetz (Snellius'sches Brechungsgesetz) :

$$\frac{\cos(\theta_0)}{\cos(\theta_{trans})} = \frac{k_{trans}}{k_0} = \frac{n_{mat}}{n_0} = n_{mat}. \quad (2.16)$$

Die zugehörigen Amplituden erhält man ebenfalls aus den Stetigkeitsbedingungen, so daß die Koeffizienten der Energieflußdichte

$$R = \left| \frac{\sin(\theta_0 - \theta_{trans})}{\sin(\theta_0 + \theta_{trans})} \right|^2 \quad (2.17)$$

$$T = 4 \left| \frac{\sin(\theta_0) \cos(\theta_{trans})}{\sin(\theta_0 + \theta_{trans})} \right|^2 \quad (2.18)$$

Reflexion und Transmission an der Grenzfläche beschreiben.

Der Brechungsindex

Als Brechungsindex bezeichnet man die Funktion $n(\omega) = \frac{c}{v}$, wobei v die Phasengeschwindigkeit der Welle im Medium darstellt. In der Literatur findet man die Standardbeschreibung des Brechungsindex mit Hilfe folgender Formel [Feyn77]:

$$n^2(\omega) = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e} \sum_j \frac{g_j}{\omega_j^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_j} \quad (2.19)$$

(mit Oszillatorstärke g_j , Elementarladung e , Dielektrizitätskonstante ϵ_0 , Elektronruhmehasse m_e Atomdichte N und einem phänomenologischen Dämpfungsterm γ_j).

Sie verknüpft die Wechselwirkung der elektromagnetischen Welle mit den gebundenen Elektronen der Materie über ihre Resonanzfrequenzen ω_j aus einer Behandlung als harmonische gedämpfte Oszillatoren. Dies ist gültig in einem Bereich für ω , in dem sich nur wenige Eigenfrequenzen der Materie befinden, also hier im Bereich harter Röntgenstrahlen die Übergänge in inneren Schalen.

Durch Einführung eines komplexen Atomformfaktors, der in Experimenten zugänglich und tabelliert ist [tables], [wase] und alle Eigenfrequenzen beinhaltet, ergibt sich eine einfachere Form als Funktion der Wellenlänge λ :

$$n(\lambda) = 1 - \frac{N_A}{2\pi} r_0 \lambda^2 \frac{\rho}{A} (f_k^0 + f_k' + i f_k'') \quad (2.20)$$

$$= 1 - \delta(\lambda) - i\beta(\lambda). \quad (2.21)$$

Dabei beschreibt δ die Dispersion und β die Absorption im Material, f_k' und f_k'' sind Korrekturen zu f_k^0 , die in der Nähe von Absorptionskanten wichtig werden. Für den Fall der Vorwärtsstreuung ist $f_{k=0}^0$ gleich der Kernladungszahl Z , so daß sich eine sehr einfache Abschätzung für den Brechungsindex unter Vernachlässigung der Absorption ergibt, zu $n \simeq 1 - \frac{N}{2\pi} r_0 \lambda^2 Z \simeq 0,99999$ für typische Festkörper bei harter Röntgenstrahlung.

2.3.2 Streifender Einfall

Für den Fall kleiner Einfallswinkel, der im Folgenden allein betrachtet werden soll, vereinfacht sich die Formulierung noch etwas, da die Polarisationsabhängigkeit der Fresnelgleichungen verschwindet und für die weiteren Rechnungen die Kleinwinkelnäherung ausreicht.

Totalreflexion

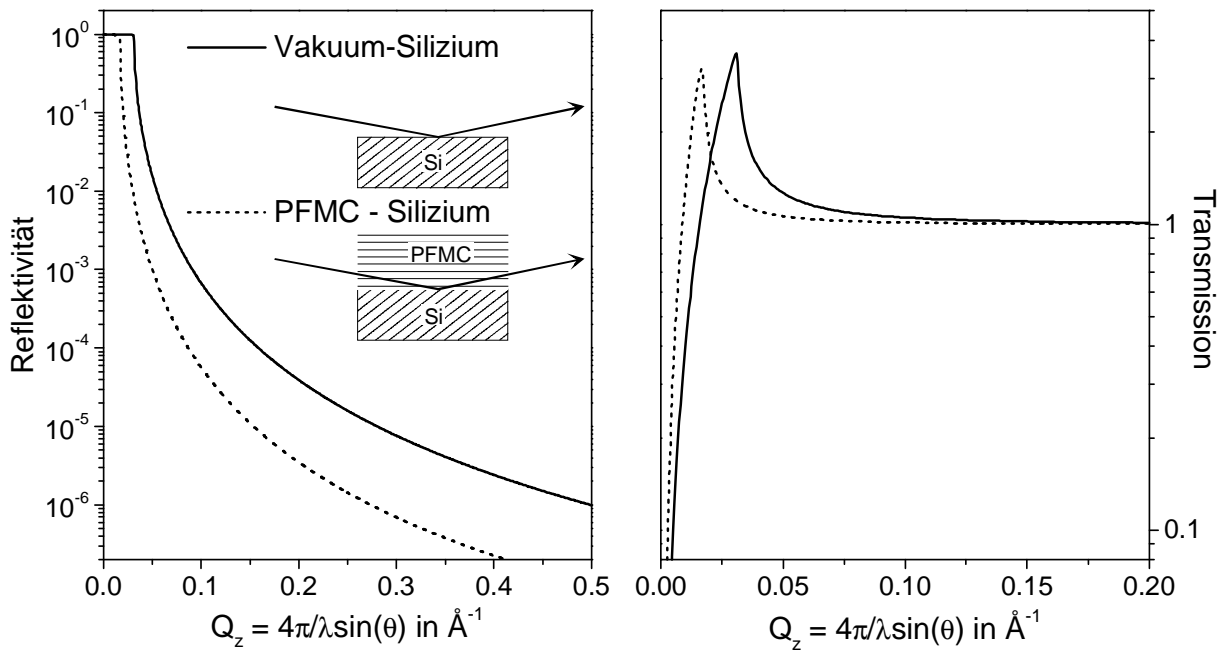


Abb. 2.7: Reflektivität einer Siliziumoberfläche im linken Bild in Vakuum und in Kontakt zu einer Flüssigkeit (PFMC) resultierend in einen verminderten Dichtesprung an der Grenzfläche und einem kleineren kritischen Winkel der Totalreflexion. Rechts sind die Transmissionen durch die Grenzfläche dargestellt, der Absorptionsanteil β verkleinert die maximale Transmission am kritischen Impulsübertrag.

Im letzten Abschnitt wurde gezeigt, daß der Brechungsindex der Materie für harte Röntgenstrahlung etwa auf $1 - 10^{-5}$ abgeschätzt werden kann. Ein Brechungsindex kleiner als 1 erzeugt immer einen Totalreflexionsbereich für kleine Einfallswinkel. Allerdings ist dieser Bereich sehr klein, wie man mit Hilfe des Brechungsgesetzes 2.16 ableiten kann.

Mit $\theta_{trans} = 0$ folgt:

$$\theta_c \simeq \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{r_e \rho / \pi}. \quad (2.22)$$

für den Grenzwinkel der Totalreflexion $\theta_c \leq 1$ Grad. Dieser Winkel ist somit eine Funktion der Dichte des Materials, bzw. des Dichtesprungs an einer Grenzfläche. Daraus ergeben sich einige für das Experiment wichtige Sachverhalte. Abbildung 2.7 zeigt, daß die Transmission in diesem Bereich keineswegs Null, sondern bei vernachlässigter Absorption sogar eine

Überhöhung auf 4 zeigt. Dies läßt sich erklären, wenn man berücksichtigt, daß der Energiefluß in das Material Null ist, sich aber an der Oberfläche eine exponentiell abklingende Welle bildet (sogenannte 'evaneszente' Welle), deren mittlere Eindringtiefe z_0 aus der Form der transmittierten Welle bestimmt wird:

$$E_{trans} = A_{trans} \cdot e^{i(kz - \omega t)} \cdot e^{-z/z_0},$$

mit

$$z_0 \Big|_{\theta_0=0} = \frac{1}{\sqrt{2\delta}k}. \quad (2.23)$$

Die Eindringtiefe bewegt sich also im Bereich von einigen zehn Å, damit ist also die Reflexionsmethode in diesem Bereich extrem oberflächenempfindlich.

Für Einfallswinkel größer als der kritische Winkel dringt der Strahl tiefer in die Materie ein, und die Tiefe wird durch die Absorption begrenzt nach der Formel

$$I(z) = I(0) \cdot e^{-\mu z},$$

wobei der Massenabsorptionskoeffizient μ mit dem absorptiven Anteil des Brechungsindex über

$$\mu = \frac{4\pi}{\lambda}\beta$$

verknüpft ist.

Fresnelreflektivität für Röntgenstrahlung

Für Einfallswinkel kleiner als der kritische Winkel muß der transmittierte Strahl mit einem komplexen Winkel parametrisiert werden, um dem Brechungsgesetz zu genügen. Man setzt:

$$\theta_{trans} = p + iq,$$

mit

$$p^2 = \frac{1}{2}[\sqrt{(\theta_0^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} + \theta_0^2 - 2\delta]$$

$$q^2 = \frac{1}{2}[\sqrt{(\theta_0^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2} - \theta_0^2 + 2\delta]. \quad (2.24)$$

Damit lassen sich die Formeln für Reflektivität und Transmission explizit schreiben als :

$$R = \frac{(\theta_0 - p)^2 + q^2}{(\theta_0 + p)^2 + q^2} \quad (2.25)$$

$$T = \frac{4\theta_0^2}{(\theta_0 + p)^2 + q^2}. \quad (2.26)$$

In Skizze 2.7 wird die Simulation der Reflexion einer Siliziumoberfläche gezeigt, einerseits an das Vakuum angrenzend und im Vergleich dazu an eine Flüssigkeit (hier PFMC mit 76 % der Dichte von Silizium), analog zum experimentellem Aufbau in Kapitel 4.2. Durch die Absorption im Silizium werden die Verläufe im Bereich der Totalreflexion leicht abgerundet⁵. Die Lage des kritischen Winkels spiegelt die Abhängigkeit vom Dichtekontrast wider.

Damit hat man eine Methode zur Verfügung, Materialparameter wie Dichte, Dispersion und Absorption aus der Messung der Reflektivität als Funktion des Einfallswinkels zu erhalten. Die Gleichung 2.25 hat jedoch einen allgemeineren Charakter, wenn man die Wellenlängenabhängigkeit berücksichtigt. Dispersion und Absorption sind im Wesentlichen eine Funktion von λ (siehe 2.20):

$$\beta = \lambda^2 \cdot \beta'(\lambda) \quad ; \quad \delta = \lambda^2 \cdot \delta'(\lambda).$$

Damit lassen sich die Komponenten p, q des transmittierten Winkels schreiben als:

$$\begin{aligned} p^2 &= \frac{1}{2} \lambda^2 \left[\sqrt{\left(\frac{Q^2}{16\pi^2} - 2\delta'\right)^2 + 16\beta'^2} + \frac{Q^2}{16\pi^2} - 2\delta' \right] = \lambda^2 p^2(Q) \\ q^2 &= \frac{1}{2} \lambda^2 \left[\sqrt{\left(\frac{Q^2}{16\pi^2} - 2\delta'\right)^2 + 16\beta'^2} - \frac{Q^2}{16\pi^2} + 2\delta' \right] = \lambda^2 q^2(Q). \end{aligned} \quad (2.27)$$

Die Reflektivität erhält also eine einfache Form:

$$R = \frac{(Q/4\pi) - p(Q))^2 + q^2(Q)}{(Q/4\pi) + p(Q))^2 + q^2(Q)}. \quad (2.28)$$

Also ist die Reflektivität eine Funktion des Impulsübertrags $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \cdot \sin\theta_0$ und eines von der Wellenlänge unabhängigen Teils δ' und β' . Korrekturen zu den Konstanten werden erst wichtig im Bereich von Absorptionskanten der beteiligten Stoffe.

Man kann also zur Bestimmung einer Reflektivitätskurve sowohl den Winkel variieren ('winkeldispersiv'), als auch bei veränderlichen Wellenlängen messen ('energiedispersiv'), wobei in beiden Fällen eine vergleichbare Information als Funktion des Streuvektors Q_z entsteht. Diese Äquivalenz eröffnet zusätzliche Möglichkeiten in der Ausnutzung von breiten Röntgenbremsspektren.

2.3.3 Schichtsysteme

Befindet sich eine Deckschicht auf einem Substrat mit einem Streukontrast für Röntgenstrahlung, so erfolgen Reflexionen von beiden Grenzflächen, die zu Interferenzen führen.

Die Reflektivität auch mehrerer Deckschichten läßt sich mit einem Transfermatrizenformalismus nach Parratt [Parr54] berechnen, wie er in [Leng92] beschrieben wird und von verschiedenen Simulationsprogrammen (etwa bei [Klem94] oder [Amsch97]) verwendet wird.

⁵Der kritische Winkel ist also nicht mehr genau aus dem Experiment ablesbar, sondern nur über Simulationen zu erhalten.

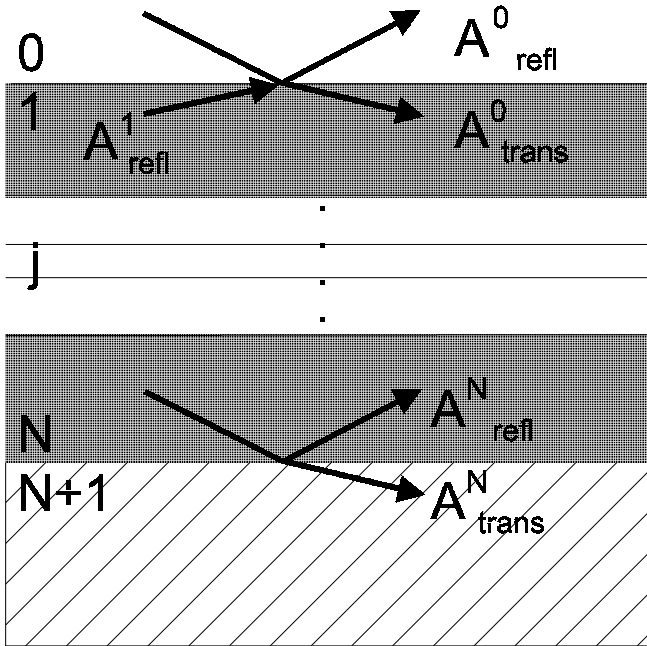


Abb. 2.8:

Skizze eines Schichtsystems mit Reflexionen und Transmissionen durch die einzelnen Grenzflächen. Das Vakuum wird als angegeben mit Index 0, das Substrat mit Index $N+1$.

Dabei werden die transmittierten und reflektierten Amplituden des elektrischen Feldes in jeder Schicht j als Vektor $(A_{trans}^j, A_{refl}^j)$ dargestellt, so daß sie über eine Transfermatrix $R^{j,j+1}$ mit denen der darunterliegenden Schicht verknüpft werden können gemäß:

$$\begin{pmatrix} A_{trans}^j \\ A_{refl}^j \end{pmatrix} = R^{(j,j+1)} \begin{pmatrix} A_{trans}^{j+1} \\ A_{refl}^{j+1} \end{pmatrix}.$$

Die zugehörigen Matrixelemente sind durch das Brechungsgesetz an den Grenzflächen $\cos\theta_0 = n_j \cos\theta_j$ mit den komplexen Winkeln $\theta_j = p_j + iq_j$ gegeben:

$$R_{11}^{(j,j+1)} = \frac{\theta_j + \theta_{j+1}}{2\theta_j} e^{-\frac{i}{2}k(\theta_j d_j + \theta_{j+1} d_{j+1})} \quad (2.29)$$

$$R_{12}^{(j,j+1)} = \frac{\theta_j - \theta_{j+1}}{2\theta_j} e^{-\frac{i}{2}k(\theta_j d_j - \theta_{j+1} d_{j+1})} \quad (2.30)$$

$$R_{21}^{(j,j+1)} = \frac{\theta_j - \theta_{j+1}}{2\theta_j} e^{\frac{i}{2}k(\theta_j d_j - \theta_{j+1} d_{j+1})} \quad (2.31)$$

$$R_{22}^{(j,j+1)} = \frac{\theta_j + \theta_{j+1}}{2\theta_j} e^{\frac{i}{2}k(\theta_j d_j + \theta_{j+1} d_{j+1})}. \quad (2.32)$$

Für ein gesamtes Schichtpaket mit N Schichten hat man also eine Beziehung zwischen der einfallenden Amplitude A_0^0 , der reflektierten Amplitude A_{refl}^0 und der transmittierten Amplitude im halbumendlichen Substrat A_{trans}^{N+1} , wo es keine Reflexion mehr gibt, über:

$$\begin{pmatrix} A_0^0 \\ A_{refl}^0 \end{pmatrix} = R^{0,1} \cdot R^{1,2} \cdot \dots \cdot R^{N,N+1} \cdot \begin{pmatrix} A_{trans}^{N+1} \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.33)$$

$$= T \cdot \begin{pmatrix} A_{trans}^{N+1} \\ 0 \end{pmatrix}. \quad (2.34)$$

Daraus läßt sich A_{trans}^{N+1} eliminieren, so daß die Reflektivität sich aus den Matrixelementen der Produktmatrix T ergibt:

$$R = \left| \frac{A_{refl}^0}{A_0^0} \right|^2 = \left| \frac{T^{21}}{T^{11}} \right|^2. \quad (2.35)$$

Damit hat man eine Lösung, die exakt ist und alle Vielfachreflexionen enthält. Für eine Einzelschicht auf Substrat kann man die Reflektivität auf eine anschauliche Form bringen:

$$R = \left| \frac{r_0 + r_1 e^{i2k\theta_1 l_1}}{1 + r_1 r_0 e^{i2k\theta_1 l_1}} \right|^2, \quad (2.36)$$

mit:

$$r_j = \frac{\theta_j - \theta_{j+1}}{\theta_j + \theta_{j+1}}.$$

Der Phasenfaktor $e^{i2k\theta_1 d_1}$ erzeugt Oszillationen in der Reflektivität, deren Frequenz mit der Schichtdicke l_1 skaliert (sogenannte 'Kiessig'-Oszillationen [Kies31]). Der Phasenkontrast wird über r_i beeinflusst, wo der Dichtekontrast der Medien eingeht. Damit sind die Strukturparameter Dichte und Dicken der Schichten aus dem Reflektivitätsexperiment über Anpassungsrechnungen zugänglich. Im Folgenden wird gezeigt, daß auch Realstrukturparameter wie mittlere Rauhigkeit oder statistische Fluktuationen in der (x,y)-Ebene zugänglich sind.

2.4 Reflexion an rauhen Grenzflächen

Die Ableitung der spekularen Reflektivität im letzten Abschnitt gilt nur für ebene und scharfe Grenzflächen. Reale Oberflächen genügen dieser Idealisierung kaum, da selbst Fluktuationen auf Längenskalen von Molekülen noch Auswirkungen auf die Streuung haben. Der nachfolgende Teil soll zeigen, wie raue Oberflächen, parametrisiert durch bestimmte statistische Ensembles sich auf die Reflektivität und diffuse Streuung außerhalb der spekularen Richtung auswirken. Die Beschreibung stützt sich auf eine grundlegende Arbeit der letzten Jahre von Sinha et al. [Sinha88], die ausgehend von der ersten Born'schen Näherung einen Zusammenhang zwischen Realstruktur und resultierender Streuverteilung entwickelt. Für eine vertiefende Behandlung sei auf [Diet95] verwiesen.

Zunächst geht man von einer lateral fluktuierenden Grenzfläche aus, die zwei Halbräume homogener (Elektronen-) Dichte trennt und eine mittlere Höhe z besitzt.

$$\rho(r) = \Delta\rho \cdot \Theta(z - h(x, y))$$

Eine statistische Beschreibung bei isotroper Rauhigkeit liefert die Höhen-Höhen- Korrelationsfunktion:

$$c(r = (x, y)) = \langle h(r)h(0) \rangle$$

Die Streuung in kinematischer Näherung (1. Born'sche Näherung) ist einfach die Fouriertransformation der Dichte:

$$S(Q) = \int \int \rho(r)\rho(r')\exp(iQ(r-r'))dVdV'$$

Unter der Annahme, daß die Höhe der Grenzflächen für große Entfernungen r nicht divergiert (unter welchen Umständen das der Fall ist wird in Abschnitt 2.2 und weiter unten beschrieben), kann man die Streuung in verschiedene Anteile aufteilen, wobei Q_{\parallel} den Anteil des Impulsübertrags parallel zur nominellen Oberfläche ergibt:

$$S(Q) = | \langle F(Q) \rangle |^2 \delta(Q_{\parallel}) + \{ \langle |F(Q)|^2 \rangle - | \langle F(Q) \rangle |^2 \}. \quad (2.37)$$

wobei ein Ensemblemittel über die Oberfläche mit der Funktion $F(Q)$ gebildet wird:

$$F(Q) = \frac{i}{Q_z} \int \int (\exp(-iQ_z h(x, y)) - 1) \exp(-iQ_{\parallel} r_{\parallel}) dx dy.$$

2.4.1 Auswirkungen auf die spekulare Reflektivität

Der erste Teil ist durch die Deltafunktion in die Richtung parallel zur Oberfläche auf einen Impulsübertrag in z -Richtung beschränkt, die Integration über die Raumkoordinaten (x, y) ergibt schließlich die Grundgleichung (sogenannte Masterformel) der Reflektivität [AlsN94]:

$$\frac{R(Q)}{R_{Fresnel}} = \left| \frac{1}{\rho_{vol}} \int \frac{d \langle \rho(z) \rangle}{dz} e^{iQ_z z} dz \right|^2. \quad (2.38)$$

Diese Beziehung definiert in allgemeiner Weise die Grundinformation spekularer Reflektivität. Die Information über den Dichteverlauf senkrecht zur Oberfläche steckt in der Abweichung von der theoretischen Fresnelreflektivität über eine Fouriertransformation des Dichtegradienten. Die Bildung des Betragsquadrats zeigt, daß eine direkte Rücktransformation der Meßdaten in einen Dichteverlauf nicht *a priori* möglich ist. Diese Ableitung gilt nur in einem Bereich von Impulsüberträgen, die deutlich größer als der kritische Impulsübertrag der Totalreflexion sind, so daß dynamische Effekte vernachlässigbar sind. Hier haben Experimente der letzten Jahre eindrucksvoll gezeigt, daß in Übereinstimmung mit dem dynamischen Ansatz des vorhergehenden Abschnitts beliebige Oberflächenstrukturen beschrieben werden können [Yu99], [Tolan].

Gleichzeitig kann man erkennen, daß der Informationsgehalt der Reflektivität allein der Dichteverlauf senkrecht zur Oberfläche ist. Damit läßt sich nicht entscheiden, welcher Art Rauigkeit vorliegt. Eine Oberfläche, deren Dichte sich lokal vom Volumenwert des einen Halbraums zum Wert des anderen Halbraums ändert wäre nicht zu unterscheiden von einer lateral rauhen Oberfläche, die durch eine laterale Mittelung der Oberflächenkorrugation einen entsprechenden Dichteverlauf erzeugt. Dies illustriert anschaulich die Abbildung 2.9, in der unterschiedliche Morphologien das gleiche Dichteprofil zeigen.

Explizite Berechnungen existieren für bestimmte Verteilungen des Dichtegradienten. Das einfachste Beispiel ist ein gaussverteilter Dichtegradient, der zu einer Fehlerfunktion $erf(z)$ des Dichteverlaufs führt.



Abb. 2.9: Mögliche Oberflächenformen, die ein äquivalentes Dichteprofil senkrecht zur Oberfläche erzeugen. Rechts eine scharfe Grenzfläche, die in der Ebene Höhenfluktuationen aufweist, daneben eine glatte Grenzfläche, deren Dichte kontinuierlich vom Volumenwert zum Vakuum hin verschwindet. Das in das Dichteprofil eingezeichnete Intervall wird bei einem Gauß'schem Verlauf mit der Standardabweichung σ_{rms} verknüpft.

$$\rho(z) = \frac{\rho_0 + \rho_1}{2} - \frac{\rho_0 - \rho_1}{2} \cdot \operatorname{erf}\left(\frac{z}{\sqrt{2}\sigma_{rms}}\right)$$

Dabei bezeichnen ρ_0 und ρ_1 die Dichten der Halbräume und σ_{rms} die charakteristische Grenzflächenbreite (nach 'root mean square'), die dadurch definiert ist, daß 38 % der Dichteänderung an der Grenzfläche innerhalb dieser Länge auftritt. Das bedeutet, daß die Reflektivität abhängig von der Grenzflächenbreite verringert wird und zwar umso stärker, je höher der Impulsübertrag wird.

Eine analytische Lösung existiert auch für einen Dichteverlauf nach einer *tangens-hyperbolicus*-Funktion, der vor allem für die Flüssig-Gas-Grenzfläche von Bedeutung ist. Eine experimentelle Unterscheidung ist aufgrund der geringen Unterschiede beider Modelle äußerst schwierig.

Eingesetzt in die Masterformel ergibt sich eine reale Reflektivität von:

$$\frac{R(Q)}{R_{Fresnel}} = e^{-(Q_z^0)^2 \cdot \sigma^2}$$

wobei Q_z^0 den Impulsübertrag im oberen Medium darstellt. Dies ist in Übereinstimmung mit den Rechnungen von Beckmann und Spizzichino [Beck]. Später zeigten Névot und Croce, daß unter der Annahme einer hochfrequenten Rauigkeit ⁶ die Formel modifiziert werden muß und an Stelle von $(Q_z^0)^2$ in obiger Formel der Ausdruck $Q_z^0 \cdot Q_z^1$ tritt, wobei Q_z^1 für den Impulsübertrag im unteren Medium steht. Dieser verschwindet im Bereich der Totalreflexion, so daß sich hier keine Verringerung der Intensität bemerkbar macht. Für Impulsüberträge höher als der kritische Impulsübertrag nähert sich die Formel der kinematischen Formulierung an, sie werden ununterscheidbar. In einer Arbeit von de Boer [deBoer94] wird ein Kriterium angegeben, das aufgrund der Oberflächenmorphologie zwischen beiden Szenarien entscheidet. Danach bestimmt die Korrelationslänge ξ , auf der die Oberfläche rau ist

⁶ gleichbedeutend mit einer schroffen Höhenvariation im Vergleich zu den typischen Streuwinkeln

den genauen Verlauf der Reflektivität. Die kinematische Näherung wird dann durch den Extremfall unendlicher Korrelationslänge, das Névot-Croce Verhalten durch $\xi \rightarrow 0$ erreicht.

Abgesehen vom leichten Einfluß von Korrelationslänge der Rauigkeit auf die Veränderung der Reflektivität ist also die Grenzflächenbreite σ_{rms} die entscheidende Größe. Im Falle von freien Flüssigkeitsgrenzflächen gibt das Kapillarwellenspektrum Anlaß zu einer Grenzflächenbreite [Bras88]:

$$\sigma_{eff}^2 = \sigma_{int}^2 + \frac{1}{2} B \cdot \ln\left[\frac{Q_{max}}{Q_{min}}\right] \quad (2.39)$$

die durch eine intrinsische (lokale) Grenzflächenbreite σ_{int} und einen fluktuationsbestimmten Anteil bestimmt wird, in den mit $B = k_B T / \pi \gamma$ die Temperatur als entropiebestimmendes Maß und die Grenzflächenspannung γ als rücktreibende Kraft eingeht. Obwohl das Frequenzspektrum alle Impulsüberträge erfaßt, werden nur die Moden mitgerechnet, die innerhalb des Auflösungselements $[Q_{min}, Q_{max}]$ liegen. Die Diskussion der Grenzfrequenzen erfolgt im anschließenden Abschnitt.

2.4.2 Diffuse Streuung

Die Streuung an lateral rauhen Grenzflächen enthält nach Gleichung 2.37 den spekulären Anteil und zusätzliche diffuse Streubeiträge bei Impulsüberträgen mit einer Komponente in der Ebene, während Rauigkeit, die von einem intrinsischen Dichtegradienten herrührt, keine weiteren Beiträge liefert, da das statistische Mittel über $\langle |F(Q)|^2 \rangle$ gleich dem Quadrat über $\langle |F(Q)| \rangle$ aufgrund der Translationsinvarianz ist.

Zusammen mit der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion $c(r)$ ergibt sich der Ausdruck für die diffuse Streuung in kinematischer Näherung:

$$S_{diff}(Q) = \frac{\Delta \rho^2}{Q_z^2} e^{-Q_z^2 \sigma^2} \cdot \int [e^{Q_z^2 c(r)} - 1] e^{-i Q_{\parallel} r} dr$$

also im Wesentlichen eine Transformation der Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion (eine sog. Hankeltransformation). Von Salditt [Sald95c] wurde gezeigt, daß unter der Näherung $Q_z \sigma \ll 1$ die Korrelationsfunktion sogar durch eine einfache Fourierreücktransformation aus der diffusen Streuung als Funktion von Q_{\parallel} zu gewinnen ist.

In der kinematischen Näherung sind die dynamischen Effekte im Bereich der Totalreflexion nicht enthalten, deshalb wird die sog. 'Distorted Wave Born Approximation' (DWBA) verwendet, die die korrekte Formulierung für diese Brechungseffekte enthält. Damit wird die Streuintensität moduliert mit den Transmissionsfunktionen T_i , T_f der Grenzfläche:

$$I_{diff} \propto |T_i(\alpha_i)|^2 |T_f(\alpha_f)|^2 \cdot S_{diff} \quad (2.40)$$

und in die Streufunktion wird der komplexe Impulsübertrag Q_z^{trans} im unteren Medium eingefügt,

$$S_{diff}(Q) \propto \frac{\Delta \rho^2}{|Q_z^{trans}|^2} e^{-\Re(Q_z^{trans})^2 \sigma^2} \cdot \int [e^{|Q_z^{trans}|^2 c(r)} - 1] e^{-i Q_{\parallel} r} dr \quad (2.41)$$

Bei der Normierung der Streuintensität ist ferner zu beachten, daß der Streuquerschnitt mit der Zahl der Streuer skaliert, die diffuse Streuung also abhängig von der beleuchteten Fläche wird. In der Diskussion von Streuerverteilungen erlangt die statistische Formulierung von Rauheitsmorphologien an Bedeutung, insbesondere beim Sonderfall, der sogenannten selbstaffinen Rauigkeit, deren statistischen Eigenschaften nicht von der betrachteten Längenskala in der Oberfläche abhängt. Eine Oberfläche, deren selbstaffiner Bereich unendlich ausgedehnt ist, zeigt keinen Unterschied zwischen diffuser Streuung und Reflektivität, sondern nur eine einheitliche Streuerverteilung. Erst die Existenz von Längenskalen, die den selbstaffinen Bereich begrenzen ('cut off', Korrelationslänge) erlauben eine Klassifizierung in diffuse Streuung und Reflektivität. Besonders wichtig werden diese Längenskalen bei flüssigen Grenzflächen in begrenzter Geometrie.

2.4.3 Streuung an fluiden Grenzflächen

Die in Abschnitt 2.2 beschriebenen thermischen Anregungen von flüssigen Grenzflächen zeigen ein Rauigkeitsspektrum, das im Prinzip für große Abstände in der Oberfläche divergiert (unendliche Korrelationslänge), die gesamte Streuung als nicht mehr in spekuläre Reflektivität und diffuse Streuung zerlegbar ist. Im realen Experiment gibt es jedoch Grenzen für die Korrelationslänge. Große Wellenlängen der Kapillarschwingungen werden durch die Energie im Schwerfeld unterdrückt, gegeben durch die Kapillarlänge $r_g = \sqrt{\rho \cdot g / \gamma}$ mit der Erdbeschleunigung g und der Grenzflächenspannung γ . Im realen Röntgenstreuexperiment wirkt zusätzlich die endliche Kohärenz der Röntgenstrahlung als limitierender Faktor. Die Kohärenz wird bestimmt durch die Auflösung der Anordnung und erzeugt eine Trennung zwischen diffuser Streuung und Reflektivität, da Fluktuationen größer als die Kohärenzlänge als makroskopische Probenkrümmung interpretiert werden und im Auflösungselement der Messung aufgehen.

Es wurde gezeigt, daß unter diesen Annahmen eine Höhen-Höhen-Korrelationsfunktion der Form:

$$C(R) = \frac{B}{2} \cdot K_0(Q_{min} \sqrt{R^2 + \kappa^2})$$

angenommen werden kann, mit den in $B = k_B T / \pi \gamma$ einfließenden thermodynamischen Konstanten und den Grenzfrequenzen Q_{min} als untere auflösungsbegrenzte Mode und $\kappa = 2\pi / Q_{max}$ als obere Mode, bestimmt durch die Grenze der Gültigkeit der Kapillarwellentheorie [Mecke99]. Für κ wird üblicherweise eine Länge angenommen, die dem Moleküldurchmesser entspricht. K_0 steht für die Besselfunktion zweiter Art der Ordnung 0 mit dem Grenzfall $C(R) \propto \ln(Q_{min} R / 2)$ für große Abstände, also eine logarithmische Divergenz der Fluktuationen darstellend.

Eine komplette Formel in DWBA, die die auflösungsbegrenzte spekuläre Reflektivität und diffuse Streuung einer einfachen Flüssigkeitsoberfläche gleichzeitig beschreibt, wurde von Sanyal et al. [Sany91] gegeben:

$$\begin{aligned}
I(Q_x, Q_z) = & I_0 \cdot \left(\frac{\sin\alpha_i + \sin\alpha_f}{2\sqrt{\pi}\sin\alpha_i} \right) \cdot e^{-Q_z^2 \sigma_{eff}^2} \cdot |T_i|^2 |T_f|^2 \cdot \\
& \cdot \Gamma\left(\frac{1-\eta}{2}\right) \cdot {}_1F_1\left[\frac{1-\eta}{2}; \frac{1}{2}; \frac{Q_x^2 L^2}{4\pi^2}\right]
\end{aligned} \tag{2.42}$$

Diese Funktion wurde berechnet für eine spezielle experimentelle Auflösung⁷ gerechnet, wenn durch einen breiten Detektorschlitz über die Q_y -Richtung senkrecht zur Streuebene integriert wird und der Parameterraum mit (Q_x, Q_z) nur noch zweidimensional ist. Γ bezeichnet dabei die Gammafunktion und ${}_1F_1$ eine sogenannte Kummerfunktion [Bron]. Der Dichtekontrast der Grenzfläche ist dabei im kritischen Impulsübertrag der Totalreflexion enthalten. Dabei geht die experimentelle Auflösung über die Kohärenzlänge L ein. Des weiteren wird der impulsabhängige thermodynamische Parameter

$$\eta(Q_z) = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} \cdot Q_z^2 = \frac{1}{2} B \cdot Q_z^2$$

verwendet, der die Stärke der Kapillarwellenrauhigkeit bestimmt. Für laterale Impulsüberträge größer als Q_{min} gibt es einen sehr einfachen Zusammenhang für den Verlauf der diffusen Streuung:

$$I_{diff} \propto Q_x^{\eta-1}, \tag{2.43}$$

also einen algebraischen Zerfall der Streuung mit den lateralen Impulsübertrag, über den direkte Informationen über die Grenzflächenspannung zugänglich sind.

2.4.4 Multiple Grenzflächen

Besteht das System aus mehreren Grenzflächen, so addieren sich die Beiträge zur diffusen Streuung der einzelnen Grenzflächen. Zusätzlich wird die Streuung modifiziert, wenn die Fluktuationen der Grenzflächen nicht unabhängig voneinander sind. In dünnen Filmen kann eine teilweise Replikation der Rauheitsmorphologie einer Grenzfläche zu benachbarten stattfinden (vgl. Bild 2.6), sei es durch den Wachstumsmodus beim Aufdampfen dünner Festkörperschichten oder durch die langreichweitige Wechselwirkung fluider Grenzflächen.

Zur Beschreibung wird eine weitere Korrelationsfunktion, die sog. Kreuzkorrelationsfunktion eingeführt. Eine Korrelation der Grenzflächen j und k wird beschrieben durch:

$$C_{jk}(R) = \langle z_j(r) z_k(r+R) \rangle_r$$

Typischerweise sind Grenzflächen dünner Filme für große Wellenlängen in der Oberfläche stark korreliert, für kurze Wellenlängen dagegen entkoppeln sie kontinuierlich. Das hat deutliche Konsequenzen für die Rauigkeit eines Flüssigkeitsfilms, der an einer Grenzfläche durch ein glattes Substrat begrenzt ist. Das Substrat dämpft Kapillarwellen aus, die eine deutlich höhere Wellenlänge als die Schichtdicke haben. Damit entsteht eine mittlere Rauigkeit, die

⁷die allerdings eine sehr häufige Meßart darstellt

deutlich geringer als an einer freien Oberfläche ist [Tolan]. Eindrucksvoll nachgewiesen wurde das in Experimenten zur Kapillarwellenrauhigkeit von Benetzungsfilmen veränderlicher Schichtdicke [Doerr98], [Doerr]. In die Rechnungen für die vertikale Rauigkeit in der Reflektivität kann der Sachverhalt über eine veränderte Abschneidefrequenz Q_{min} eingeführt werden, die abhängig von der Schichtdicke l ist (A_{eff} ist die effektive Hamaker-Konstante des Schichtsystems):

$$Q_{min} = \sqrt{\frac{A_{eff}}{2\pi\gamma}} \cdot \frac{1}{l^2}$$

Anhand eines Beispiels des Benetzungsfilms von Zyklohexan auf Silizium wurde von Tidswell et al. [Tids91] eine geschlossene Näherung für die diffuse Streuung dieses Zweischichtsystems gegeben:

$$I_{diff}(Q) = \frac{I_0}{\alpha_i \Delta\alpha_i} \left(\frac{r_e}{k}\right)^2 \int d^3 Q \left\{ \frac{T_i T_f}{Q_z} e^{-\sigma^2 Q_z^2} \right. \quad (2.44)$$

$$\left. [S_D(Q) |(\rho_{Siliz} - \rho_{flüss}) + \rho_{flüss} \chi(Q) e^{iQ_z l}|^2 + S_{Kapill}(Q)] \right\}. \quad (2.45)$$

Dabei ist S_D die Streufunktion vom Siliziumsubstrat und S_{Kapill} der Kapillarwellenstreubeitrag. Desweiteren stehen l für die Schichtdicke, $\Delta\alpha_i$ für die Einfallswinkeldivergenz und k für den Betrag des Wellenvektors $k = (2\pi)/\lambda$. Die Funktion $\chi(Q)$ mit Werten zwischen 0 und 1 beschreibt dabei die Stärke der Korrelation im reziproken Raum und wird im Rahmen der van der Waals-Wechselwirkung parametrisiert durch [Ande88]:

$$\chi(Q) = \frac{a^2}{|Q_{\parallel}|^2 l^4 + a^2}$$

mit einer charakteristischen Wechselwirkungslänge $a = \sqrt{A_{eff}/2\pi\gamma}$. Eine Verallgemeinerung auf ein Vielschichtsystem wurde von Hóly et al. [Holy94] gegeben. Wichtige Auswirkungen auf das Streubild sind, daß die Struktur der Reflektivität (insbesondere Oszillationen) im Verlauf der diffusen Streuung als Funktion des vertikalen Impulsübertrags Q_z nachgezeichnet wird. Die Reichweite der Korrelation spiegelt sich wieder im lateralen Impulsübertrag Q_x , bis zu dem die Oszillationen die diffuse Streuung modulieren [Sald94].

Ein interessanter Aspekt der Kreuzkorrelation wird in [Li97] im Zusammenhang mit Polymerschichten auf strukturierten Oberflächen diskutiert, wenn ein Berg in der Undulation des Substrats ein Tal in der Oberfläche der Schicht und umgekehrt induziert. In diesem Falle der antikonformen Rauigkeitsübertragung ist zwischen Oszillationen von Reflektivität und diffuser Streuung als Funktion von Q_z eine Phasenverschiebung zu beobachten. Eine, in [Hard89] vorhergesagte antikonforme (peristaltische) Mode von dünnen Benetzungsfilmen wäre damit einer Beobachtung zugänglich.

Kapitel 3

Aufbau und Ziele des Experiments

Im folgenden Abschnitt soll erläutert werden, wie die in der Theorie vorgegebenen Modelle durch reale Systeme verwirklicht werden können. Um den gewünschten Zustand zu erreichen, muß die Prozeßführung genau kontrolliert werden. Wichtige Parameter des Experiments sind Temperaturstabilität, thermodynamisches Gleichgewicht, Reinheit der Proben, Form und Randbedingungen der Grenzflächen.

3.1 Materialsysteme

Da Benetzungsübergänge in enger Verbindung mit kritischen Punkten im Phasendiagramm stehen, werden in dieser Arbeit flüssige, phasenseparierende Mischungen verschiedener chemischer Zusammensetzung gewählt, deren Eigenschaften eine leichte Zugänglichkeit der Phänomene ermöglichen. Die erste und wichtigste Einschränkung betrifft die Tauglichkeit zur Verwendung von Röntgenstreuungsmethoden um die Strukturparameter der Benetzungsschichten zu bestimmen. Dazu ist es erforderlich, konjugierte Phasen der Flüssigkeiten zu verwenden, die sich durch einen deutlichen Dichteunterschied auszeichnen, da die Streuung unter streifenden Winkeln, wie in Abschnitt 2.3 ausgeführt, nur auf Dichtekontraste empfindlich ist. Diese Einschränkung verhindert damit das Studium wichtiger Systeme wie Methanol-Zyklohexan [Mold80].

Eine der interessantesten organischen Verbindung, mit der eine Dichtevariation gegenüber typischen Dichten organischer Flüssigkeiten erreichbar ist, bildet die vollständige Fluorierung von Kohlenwasserstoffen. In der vorliegenden Arbeit wurde durchgehend die Verbindung Perfluormethylzyklohexan (abgek. PFMC) verwendet, da es dazu in der Literatur einige vergleichbare Arbeiten gibt [Schm83], [Schm85], [Schm88], [Mold84b], [Kwon82].

Die zweite Komponente bildet eine Verbindung, die mit PFMC eine Mischungslücke besitzt, deren kritischer Endpunkt sich oberhalb der Raumtemperatur bei leicht zugänglichen Temperaturen befindet. Eine Aufstellung möglicher Paare ist der folgenden Tabelle zu entnehmen, wobei T_c und, falls gefunden, die Benetzungstemperatur T_w zusammen mit weiteren Strukturparametern aufgelistet sind.

Verbindung	Formel	ρ in g/cm^3	Index	γ in mJ/m^2	T_c	und T_w in $^\circ C$
PFMC	C_7F_{14}	1.788	1.285	12.5 ¹	-	-
MC	C_7H_{14}	0.769	1.4253	?	46.1 ²	kontin. mit PFMC
Methanol	CH_4O	0.791	1.3288	22.6	157 ¹	82 ¹ mit PFMC
Ethanol	C_2H_6O	0.789	1.3611	22.7	126 ¹	62 ¹ mit PFMC
1-Propanol	C_3H_8O	0.780	1.3850	23.8	131 ¹	31.5 mit PFMC
2-Propanol	C_3H_8O	0.785	1.3776	21.7	90.2	38.1 mit PFMC
1-Butanol	$C_4H_{10}O$	0.810	1.3992	24.6	131.5	45 mit PFMC
2-Butanol	$C_4H_{10}O$	0.808	1.3954	23.5	99.5	34.2 mit PFMC
i-Butanol	$C_4H_{10}O$	0.801	1.3960	23.0	107	40.1 mit PFMC
t-Butanol	$C_4H_{10}O$	0.786	1.3838	20.7	84	< 28 mit PFMC
Glyzerin	$C_3H_8O_3$	1.261	1.4746	63.4	-	-
2-Propanon	C_3H_6O	0.790	1.3588	23.7	95	< 22 mit Glyzerin
Wasser	H_2O	1.000	1.3331	73.1	-	-
Pentan	C_5H_{12}	0.626	1.3579	?	-	52 mit Wasser

Die meisten Angaben wurden dem 'Handbook of Chemistry and Physics' [weast] entnommen, die kritischen Temperaturen stammen von Schmidt¹, Heady und Cahn² oder im Falle Glyzerin - 2-Propanon aus [Sore] beziehungsweise wurden im Rahmen dieser Arbeit bestimmt. Die Angaben von Brechungsindex, Dichten ρ und Oberflächenenergien γ sind meistens einer Temperatur von 20 $^\circ C$ zugeordnet .

Ein Ziel dieser Arbeit ist es, den Einfluß unterschiedlicher Wechselwirkungen auf das Benetzungsverhalten zu studieren. Bei der Reihe der Alkohole läßt sich eine stufenweise Veränderung des Wechselwirkungsparameters erzielen, da sich deren Eigenschaften nur schrittweise von stark polar zu weniger polar verändern. Die Mischung Methylzyklohexan (abgek. MC) - PFMC stellt einen Fall fehlender statischer polarer Wechselwirkung dar, steht also in deutlichem Kontrast zu den obigen Mischungen.

Als Leitsystem wird schwerpunktmäßig 2-Propanol (auch Isopropanol, abgek. IP) mit PFMC verwendet, dessen Benetzungsphasenübergang an der Dampfgrenzfläche am besten bekannt ist [Schm83]. Als Vergleich dient noch die Mischung 2-Butanol (abgek. ZB) mit

¹nach [Schm88]

²nach [Heady73]

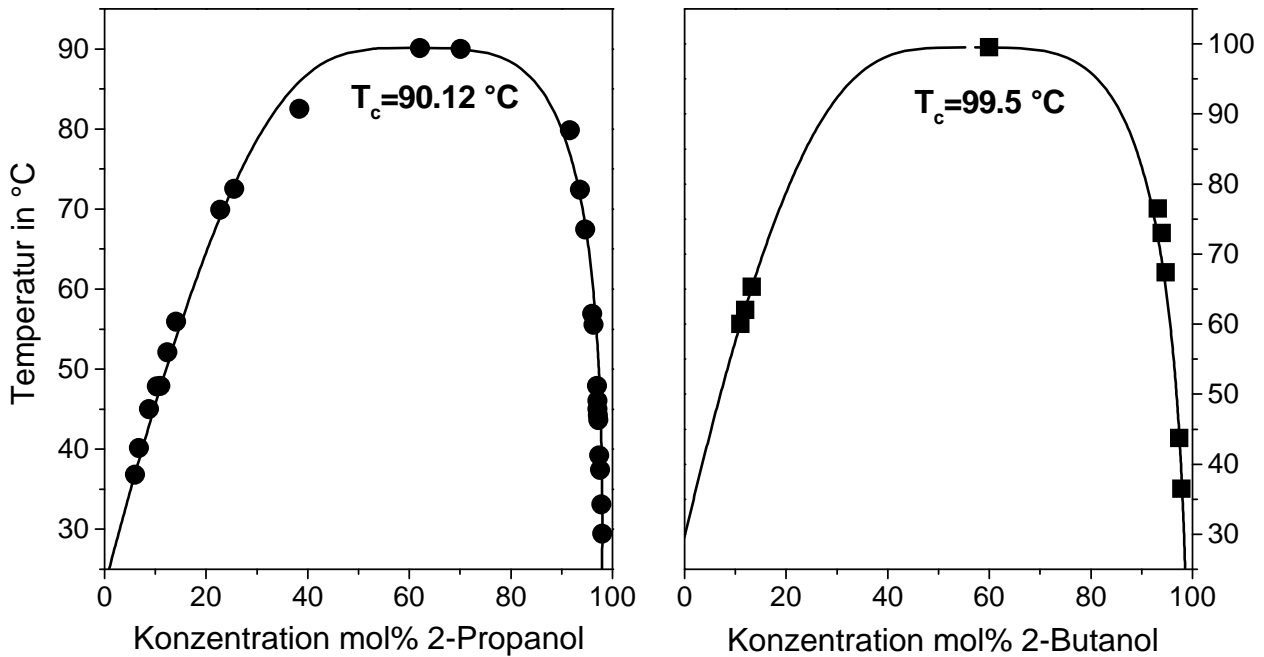


Abb. 3.1: Phasendiagramm der Mischungen IP und PFMC (rechts), ZB und PFMC (links). Die durchgezogene Linie stellt eine Anpassung mit dem kritischen Exponenten $\beta = 0.29$ dar, abweichend vom theoretischen Wert $1/3$ [Heady73]. Die Anpassungen erfolgten mit den gleichen Parametern, nur unterschiedlich starker Asymmetrie und kritischem Punkt.

PFMC mit leicht verändertem Szenario der Benetzung an der Gas-Flüssig-Oberfläche. Es wird hier sowohl dieser Phasenübergang charakterisiert, als auch ein Phasenübergang an der Grenzfläche zu einem glatten Festkörpersubstrat gefunden. Die Wechselwirkung zum Substrat ist ebenfalls gut zu manipulieren, indem das Substrat gewechselt wird oder eine dünne Beschichtung erhält, die selektiv die kurzreichweitigen Wechselwirkungen verändert.

Das Phasendiagramm von IP und ZB wurde eigens mittels optischer Trübungsmessung bestimmt, um genaue Zusammensetzungswerte zu erhalten. Nach Munson [Muns64] zeigen Mischungen verschiedener Kohlenwasserstoffe mit einer festen fluorierten Komponente in einem sehr weiten Bereich das gleiche Phasendiagramm, wenn bezüglich des kritischen Punktes reskaliert wird, die Phasendiagramme der anderen Alkohole mit PFMC können also analog dargestellt werden. Insbesondere ist von einer breiten Mischungslücke bei Temperaturen weit weg von T_c auszugehen, die einen starken Dichtekontrast der Phasen erwarten läßt. Dieser Sachverhalt wird auch dadurch bestätigt, daß die Anpassung bei ZB mit den gleichen Parameterwerten, nur unterschiedlicher Asymmetrie der Kurve und T_c für ZB wie bei IP gemacht werden konnte. Da die Asymmetrie der Koexistenzkurve mit dem Verhältnis der Molekülgrößen verbunden ist, ist auch zu erwarten, daß bei ZB-PFMC eine kleinere Asymmetrie auftritt. Das Phasendiagramm MC - PFMC aus Abbildung 3.2 wurde [Heady73] entnommen, es zeichnet sich durch eine deutlich schmalere Mischungslücke aus, damit verkleinert sich der Dichtekontrast der beiden Phasen.

Zur Berechnung der effektiven Hamaker-Konstanten des Filmsystems bei einer Benet-

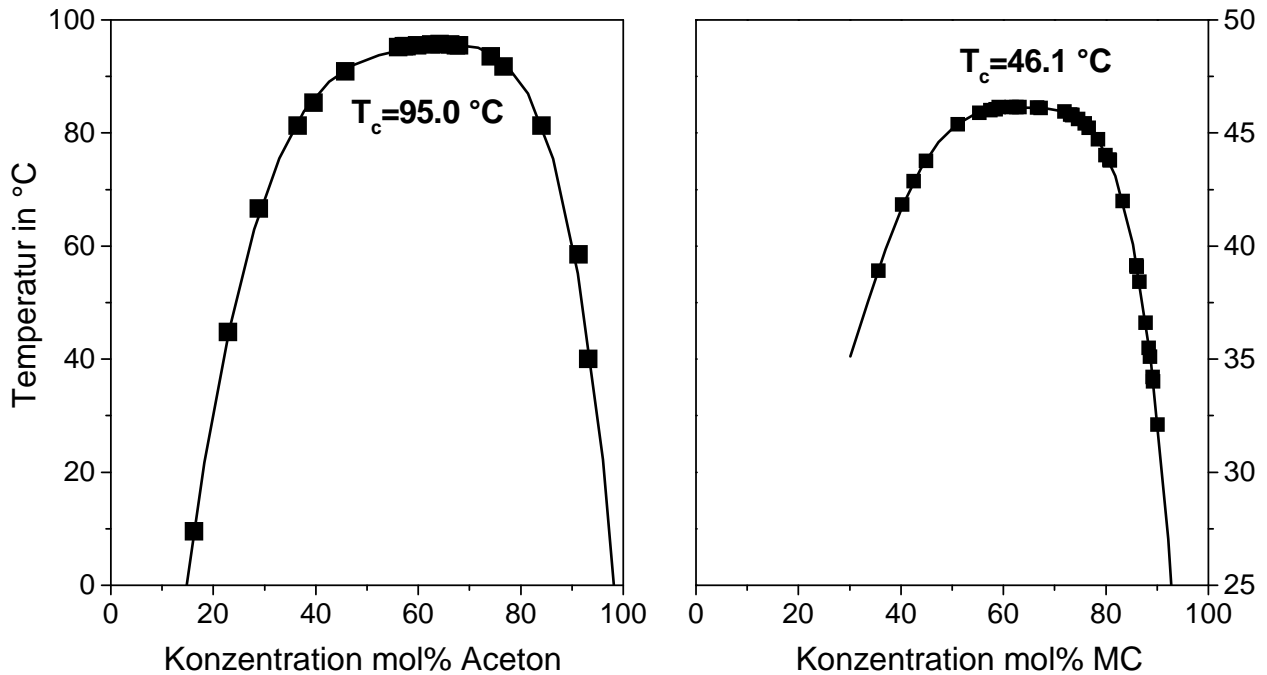


Abb. 3.2: Phasendiagramm der Mischungen 2-Propanon-Glyzerin (links) nach [Sore] und MC-PFMC (rechts) nach [Heady73].

zung werden die Brechungsindizes der einzelnen Phasen gebraucht, um die effektive Wechselwirkung der Grenzflächen nach Formel 2.4 abzuschätzen. Dazu wurde der Brechungsindex der alkoholreichen Phase der Mischungen IP-PFMC und ZB-PFMC mit einem Abbé-Refraktometer gemessen und vor allem der Grenzwinkel der Totalreflexion für rotes Licht eines He-Ne-Lasers ($\lambda = 6328 \text{ \AA}$) zwischen den beiden flüssigen Phasen bestimmt. Dieser Winkel ist ein gutes Maß für den Brechungsindexquotienten der Phasen und gibt damit einen direkten Rückschluß auf den dispersiven Teil der van der Waals-Wechselwirkung. In Abbildung 3.3 sind die daraus errechneten Brechungsindizes für 2-Propanol und 2-Butanol dargestellt. Auf eine quantitative Auswertung bezüglich des Mischungsverhaltens wurde verzichtet, da die Hamaker-Konstante nur halbquantitativ bestimmt wird, um die Filmstabilität mit dem Benetzungsverhalten in Abschnitt 5 zu vergleichen.

Um die Ergebnisse in ihrer Bedeutung einzuordnen, wurden noch weitere Mischungspaare untersucht. Das System 2-Propanon-Glyzerin ist ein schönes Beispiel für eine binäre Mischung mit konkurrierenden polaren Wechselwirkungen und zeigt den umgekehrten Fall der Benetzung durch die leichtere Phase. Das Beispiel Pentan - Wasser ist aus der Literatur als Vertreter eines kontinuierlichen Phasenübergangs bekannt, wobei im Grunde nicht die Benetzung einer binären Flüssigkeitsmischung am Dampf als Substrat vorliegt, sondern die Konkurrenz zwischen Gas- und Flüssigphase von Pentan am inerten Substrat Wasser auftritt.

Die meisten Substanzen sind von den Herstellern in genügend guter Reinheit zu erhalten, z.B. 2-Propanol 99,5 % oder 2-Propanon 99,95 % (beides Aldrich Chem.), dabei ist der Wassergehalt immer unter 0.05 %. Ein gewisses Problem stellt PFMC dar, da die Synthese

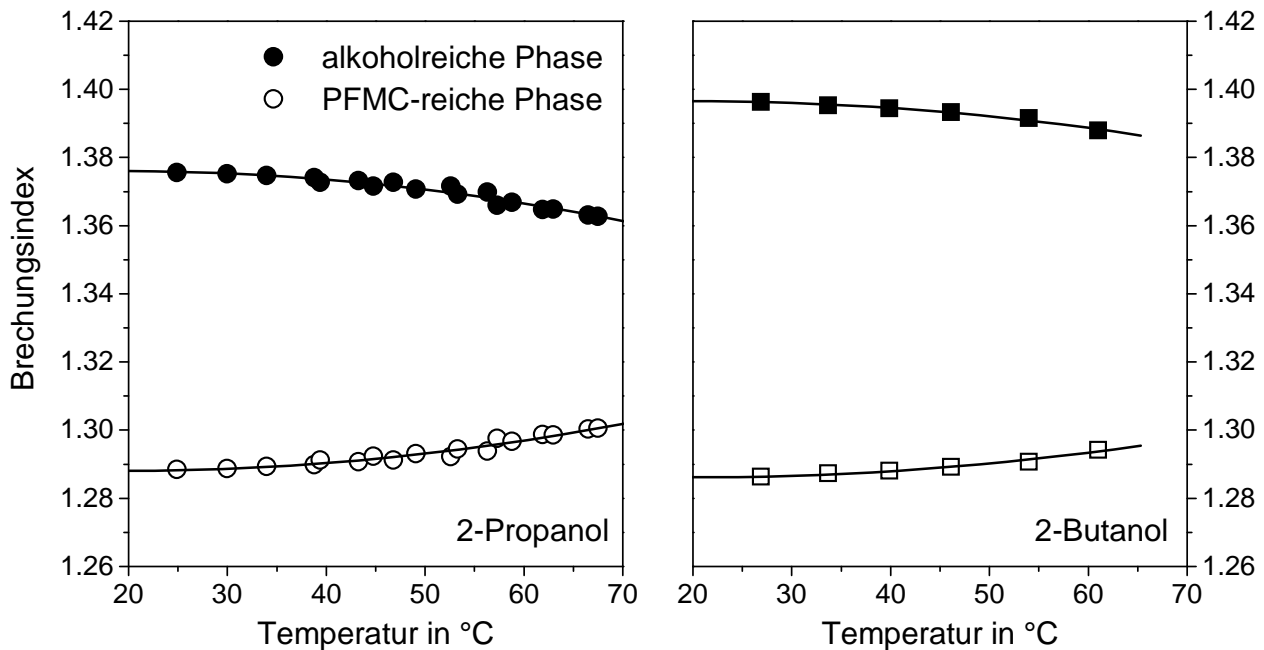


Abb. 3.3: Brechungsindizes der alkoholreichen und PFMC-reichen Phasen der Mischungen IP-PFMC und ZB-PFMC als Funktion der Temperatur. Der sich verringern-
de Kontrast für steigende Temperaturen ist ein Ausdruck der erhöhten Mischbarkeit.

aufwendig und die Reinigung schwierig und teuer ist. Die verwendete Substanz besaß eine Reinheit von 97 %, wobei der Restanteil hauptsächlich aus teilfluorierten Molekülen bestand [Alfa] (Alfa Chem.). Der Einfluß dieser Verunreinigungen ist ungewiß, die gute Übereinstimmung bei kritischer Mischungs- und Benetzungstemperatur von IP-PFMC mit den Literaturwerten [Schm83] deutet jedoch auf einen gut definierten Zustand hin. In der einfachsten Annahme [Mold80] verändern Verunreinigungen nur den kritischen Punkt, verschieben das gesamte Phasendiagramm also nur in der Temperatur. Speziell an der Grenzfläche zu Silizium (dargestellt in Abschnitt 4.2) kann allerdings aufgrund der Ergebnisse in Abschnitt 4.2 eine präferentielle Adsorption von Verunreinigungen während der Präparation naheliegen. Dieses Adsorbat ist dann als eine Modifikation der kurzreichweitigen Wechselwirkung an der Grenzfläche zu verstehen, die ohnehin nicht quantifiziert werden kann. Eine geänderte Präparation der Oberfläche mit einer selbstaggregierten Schicht zeigt, daß dieser Effekt nicht die Physik des Benetzungsübergangs kontrolliert.

Bei Glycerin ist zusätzlich noch die starke hygroskopische Eigenschaft zu beachten, so daß Kontakt zur Atmosphäre über längere Zeit zu vermeiden ist, wenn Wasseraufnahme in die Flüssigkeit verhindert werden soll.

3.2 Kammeraufbau

Die Präparation von flachen Flüssigkeitsoberflächen im thermischen Gleichgewicht ist ein höchst nichttriviales Problem, das einen wesentlichen Teil der experimentellen Schwierigkeiten ausmacht. Aus den Rechnungen zur Streuung an Oberflächen wird deutlich, daß die

Information über die Grenzfläche bei Winkeln auftritt, die normalerweise kleiner als ein Grad zur Probenoberfläche sind. Ist die Oberfläche nicht flach, so trifft der kollimierte Röntgenstrahl auf der Oberfläche unter einem ganzen Winkelbereich auf, die Information wird über diesen Bereich gemittelt. Dadurch gehen Details verloren, die den Informationsgewinn verkleinern. An der Reflektivität ist der Einfluß von Probenkrümmungen relativ leicht zu verstehen, es wird die Reflektivität eines gesamten Winkelbereichs gleichzeitig registriert. Damit ist das gemessene Signal eine Faltung aus Reflektivität und Auflösungselement. Dadurch verliert man das Auflösungsvermögen hochfrequenter Signale und der kritische Winkel wird ausgeschmiert [Brid94]. Der Divergenzbereich läßt sich aus geometrischen Überlegungen einfach aus dem Krümmungsradius R ableiten, es gilt bei einer Eingangsdivergenz $\Delta\theta_0$:

$$\Delta\theta = \Delta\theta_0 + \frac{2h}{R \cdot \sin\theta}, \quad (3.1)$$

mit der Strahlhöhe h , die die Größe der beleuchteten Fläche definiert. Kleine auftretende Divergenzen können in den Reflektivitätskurven gut angepaßt werden, wenn die Verrundung des kritischen Winkels mit entsprechenden Mittelungsmodellen simuliert wird [Amsch97]. Bei Flüssigkeiten entsteht zudem noch das Problem, daß Erschütterungen Schwerewellen auf der Oberfläche auslösen, die dadurch entstehende Welligkeit ruft den gleichen Effekt der Divergenzvergrößerung hervor. Dies kann effektiv unterdrückt werden, indem man einen dünnen Flüssigkeitsfilm präpariert, so daß große Wellenlängen stark gedämpft werden.

Zusätzlich zeigen die Experimente, daß die Randbedingung der Oberfläche das Benetzungsverhalten entscheidend mitbestimmen kann. Deshalb werden im Folgenden mehrere Realisierungen präsentiert und die Form der entstehenden Oberfläche beschrieben.

3.2.1 Präparation von Gas-Flüssig-Grenzflächen

Eine symmetrische Oberfläche kann man erhalten, wenn die Flüssigkeit in eine zylindrische Kammer (Abb. 3.4) aus Polytetrafluorethylen (bekannt als Teflon) eingefüllt wird. Dabei muß der Röntgenstrahl durch die Wand des Gefäßes dringen. Um Absorptionsverluste zu vermeiden und zusätzliche Streuung am Strahlfenster zu minimieren, wurde hier die Wand der Kammer von außen auf ca. 0.1 mm ausgedünnt, innen bleibt die Wand zylindrisch mit einem Durchmesser des Innenraums von 6 cm. Die verwendeten Alkohole und PFMC erzeugen an Teflon einen Meniskus nach oben, der gestörte Bereich dehnt sich auf mehrere Millimeter vom Rand aus. Damit bleiben noch etwa 4 cm an flacher Oberfläche mit einem Krümmungsradius von über 40 m als ungestört streuende Fläche. In der Mitte der Kammer auf einem Teflonüberstand ist eine runde Glasplatte mit Abstand zum Rand plaziert, so daß das Flüssigkeitsniveau 0.4 mm über der Glasoberfläche liegt. Es entsteht also ein dünner Film, wenn die leichte Phase auf der Platte spreitet. Die schwere Phase befindet sich nur seitlich an der Wand. Insgesamt wird ein Flüssigkeitsvolumen von ca. 6 cm³ eingefüllt.

Die Kammer wird durch einen Teflondeckel mit Gummidichtungen (Viton) abgedichtet, so daß selbst ein Überdruck von 1 bar über Wochen nicht abfällt. Das einfache Design ermöglicht es, mehrere Kammern so übereinander zu stapeln, daß sie gleichzeitig den Deckel für die darunterliegende Kammer bilden und durch vertikalen Druck abgeschlossen werden.

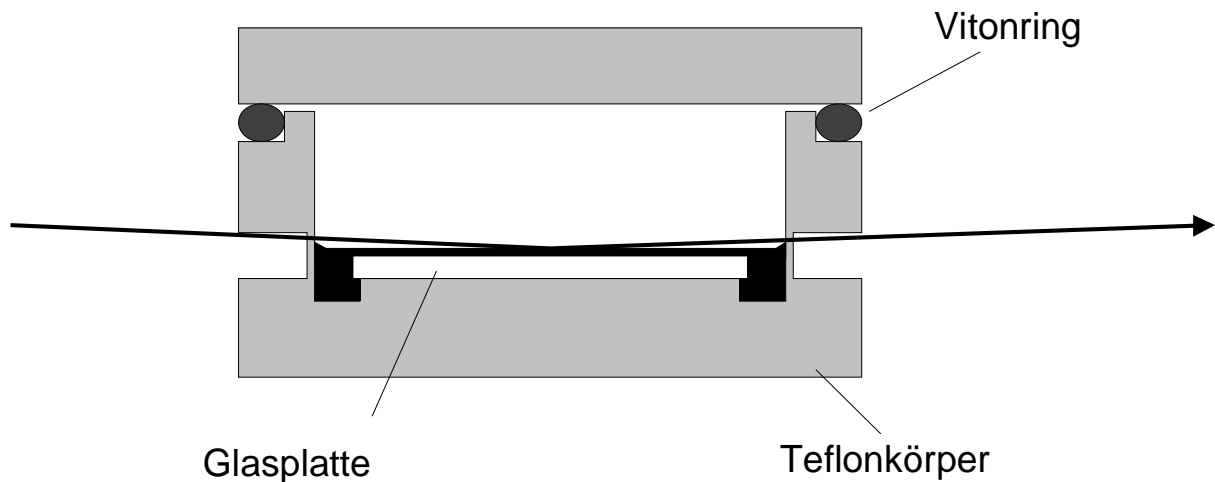


Abb. 3.4: Schnitt durch die Kammer aus Vollteflon mit freistehendem Teflonfenster. Die Flüssigkeit bildet einen Meniskus mit der Wand. Die leichte Phase bedeckt die Glasplatte, die schwere befindet sich seitlich darunter.

Bei genügend hoher vertikaler Probentranslation ist es so möglich, in einem Durchgang mehrere Proben zu analysieren, wobei die Temperatur einheitlich geregelt ist. Diese Anordnung zeichnet sich durch eine hohe Symmetrie und damit kleine Temperaturgradienten aus. Die Kammer wird samt Glasplatte in konzentrierter Schwefelsäure gereinigt und mit Reinstwasser (Millipore System) gespült. Nach dem Aufbau des Stapels werden die Flüssigkeiten in gewünschter Menge seitlich über eine verschließbare Bohrung eingespritzt.

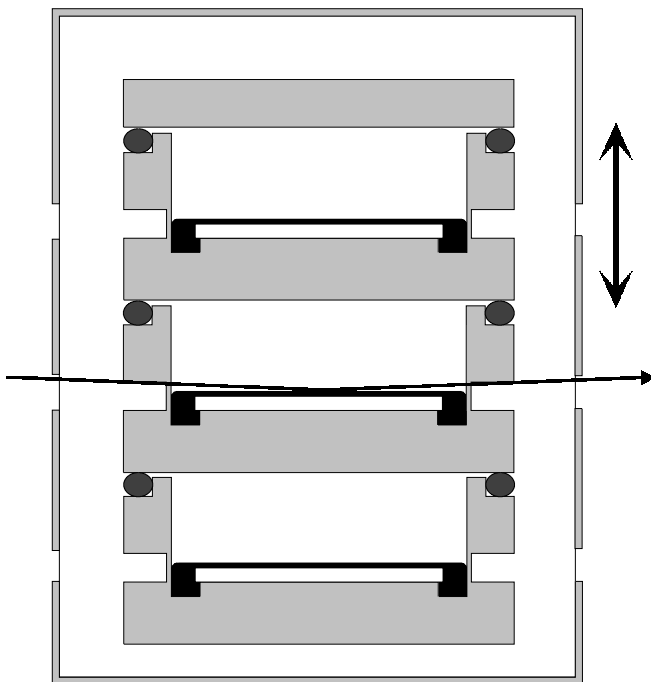


Abb. 3.5: Anordnung dreier Teflonkammern übereinander innerhalb des temperaturgeregelten Behälters. Damit kann durch Höhenverstellung die untersuchte Oberfläche gewählt werden.

Der Nachteil der Kammern ist, daß kein Einblick auf die präparierte Oberfläche möglich ist und damit auch keine gezielte Manipulation. Wenn nach einer Kammerbefüllung keine

gute Reflektivität erzielt wird, muß die Präparation wiederholt werden. In Bezug auf die Messungen ist zu beachten, daß an der Teflonwand ein aufwärtsgerichteter Meniskus von mehreren Millimetern Höhe entsteht (konkave Oberfläche), der bei flachen Winkeln vom Röntgenstrahl durchquert werden muß. Dadurch werden Anteile absorbiert und es entsteht zusätzliche Streuung, die in der Reflektivität zwar gut abseparierbar ist (vgl. Abschnitt 3.3), in der diffusen Streuung aber zum Grenzflächenanteil addiert wird.

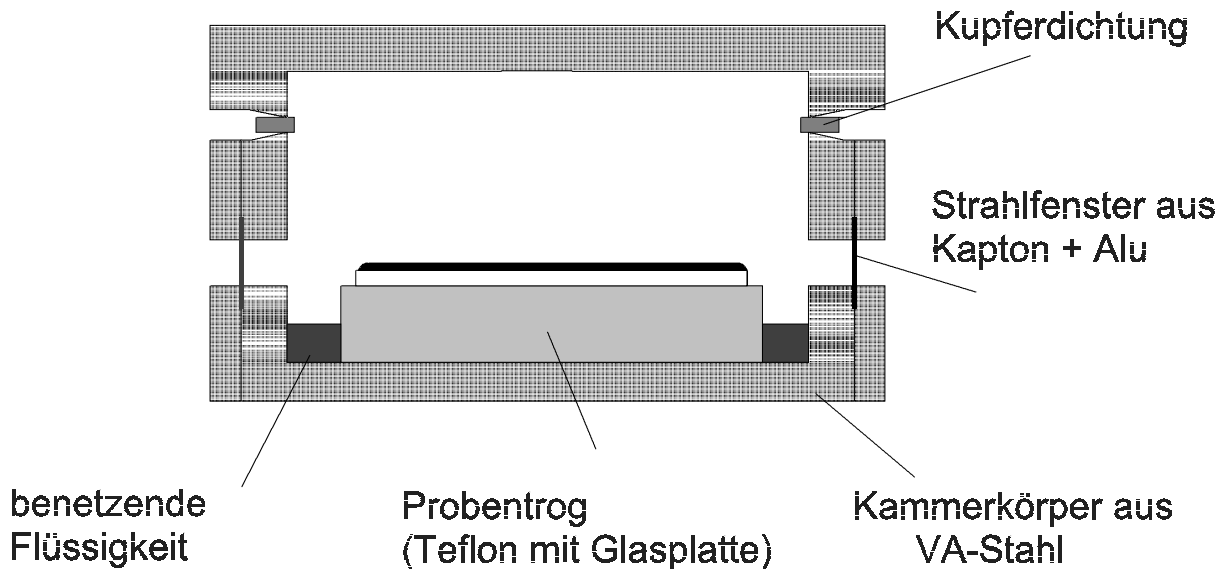


Abb. 3.6: Schnitt durch die Kammer aus Stahl mit Strahlfenstern aus Folienmaterial, das zwischen die Fensterrahmen eingeklemmt wird. Die Volumenphase wird auf der Glasplatte gespreitet, während die benetzende Phase seitlich eingefüllt wird.

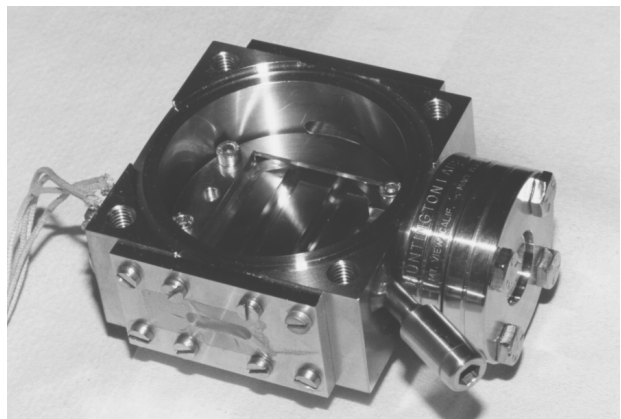


Abb. 3.7: Fotografien der beiden Kammern zur Präparation einer Flüssig-Gas-Grenzfläche mit binärer Mischung in Kontakt zur Gefäßwand (links) und einer gespreiteten Oberfläche mit Kontakt der beiden Flüssigkeiten über die Dampfphase (rechts).

Oberflächen besserer Qualität erzielt man, indem eine Flüssigkeit auf einer Glasplatte gespreitet wird. Hier entsteht eine konvexe Oberfläche, die bei guter Benetzung der Unterlage

im zentralen Bereich sehr flach ist. Zusätzliche Streuung entsteht nur durch die Volumestreueung der Flüssigkeit unter streifenden Winkeln. Allerdings kann so keine binäre Mischung mit direktem Kontakt der kondensierten Phasen präpariert werden, der Kontakt zu der zweiten Komponente erfolgt über die Dampfphase. Damit ist dieses Experiment empfindlicher auf Temperaturgradienten besonders während Temperaturveränderungen zum neuen Gleichgewichtszustand hin. Der Transport der Flüssigkeit weg von der Glasplatte über die Gasphase limitiert die Zeitspanne des Experiments auf mehrere Tage. Mit der in Skizze 3.6 und Bild 3.7 gezeigten Kammer ist eine Kontrolle der Oberfläche über ein Sichtfenster und Manipulation über eine verschließbare Kanüle möglich. Die Stahlteile werden nur in Reinstmethanol und Reinstwasser gereinigt. Als Strahlfenster werden Polyimidfolien (Kapton) und dünne Aluminiumfolien verwendet, die durch den Anpreßdruck der Fensterrahmen abgedichtet werden.

In dieser Anordnung kann auch die Benetzung der schwereren Phase (z.B. Glycerin) durch die leichtere Phase studiert werden. Allerdings ist es nicht möglich, eine bestimmte Konzentration der einzelnen Komponenten einzustellen, da beide Flüssigkeiten im Überschuß vorhanden sein müssen.

3.2.2 Präparation von Flüssig-Fest-Grenzflächen

Während für Flüssig-Gas-Grenzflächen möglichst große Oberflächen erwünscht sind, um Randeefekte der Probenkrümmung zu minimieren, sind die Substrate für die Flüssig-Fest-Grenzfläche vorgegeben und die Krümmung steht fest. Hier sind deutlich kleinere Dimensionen der Grenzfläche erwünscht, da der Röntgenstrahl den Flüssigkeitshalbraum durchqueren muß und möglichst wenig absorbiert werden soll. Gleichzeitig muß eine hohe Energie der Röntgenstrahlung gewählt werden (hier 17- 20 keV). Andererseits skaliert die Ausbeute der Streuung mit der Fläche und bei zu kleinen Proben können auch Randeefekte auftreten. Deshalb wurden zwei verschiedene Probengrößen verwendet, einmal Silizium- und Glasscheiben mit 20 mm Kantenlänge und Siliziumstücke mit 5 mm Kantenlänge. Die großen Siliziumscheiben³ wurden aus Scheiben geschnitten, die eine großzügige Spende der Firma Wacker Siltronic (Burghausen)⁴ sind. Die Si(100) Oberflächen sind mechanisch poliert und zeigen eine Oberflächenrauigkeit von 2.3 Å und haben eine Siliziumdioxidbedeckung von 14 Å. Die 5 mm Proben von der Firma Plano zeigen eine ähnlich gute Oberflächenqualität. Es zeigte sich, daß für die kleinen Proben die Benetzungseigenschaften im Bereich dünner Benetzungsfilme gut mit denen großer Proben übereinstimmen, die vollständig benetzte Oberfläche aber deutliche Anzeichen einer starken Grenzflächenverrundung zeigt, somit Randeefekte also die Form beeinflussen. Die Glasplatten (Mikroskopträgerglas) kommen von der Firma Marienfeld und zeigen eine Oberflächenrauigkeit von 4.4 Å. Daneben wurden auch Quarzglasplatten der Firma Schott verwendet mit einer kleineren Oberflächenrauigkeit von 2.7 Å. Die Experimentführung wurde so realisiert, daß die Platten in einen Kammerkörper aus VA-Stahl (siehe Bild 3.8) befestigt wurden, und dann Kaptonfolie an beide Seiten der Kammeröffnung gepreßt wurde, so daß ein geschlossener Hohlraum von etwa 8 cm³ über der

³von denen überwiegend die präsentierten Ergebnisse stammen

⁴Einheitliche Proben im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Benetzung und Strukturbildung an Grenzflächen" der Deutschen Forschungsgemeinschaft; p-dotiert (B)

Oberfläche entsteht. Die kleinen Si-Stücke werden mit einer Teflonklammer gehalten, so daß der Probenhorizont frei bleibt. Die Flüssigkeiten können durch eine verschließbare Öffnung auf der Oberseite eingefüllt werden. Normalerweise wird zuerst die schwere Komponente (PFMC) eingefüllt, danach 2-Propanol vorsichtig überschichtet, so daß sich kein Überschuß des leichteren 2-Propanols auf der Grenzfläche bilden kann. Damit gelangt 2-Propanol nur über die Diffusion durch die schwerere Phase an die Grenzfläche und die Gleichgewichtsdicke wird über ein Dickenwachstum erreicht. So kann das Auftreten von zu dicken, metastabilen Benetzungsfilmen verhindert werden. Die Kammer ist wie die obigen Kammern von einem temperaturgeregelten Kasten umgeben.

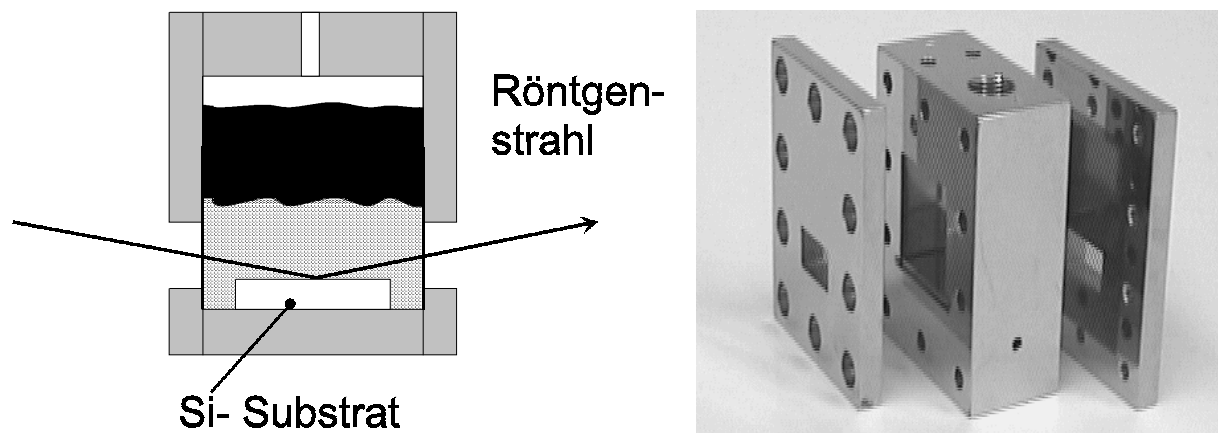


Abb. 3.8: Schnitt durch die Kammer zum Benetzungsexperiment an einer festen Substratoberfläche. Der Röntgenstrahl durchquert 20 mm Flüssigkeit, wird also teilweise absorbiert. Rechts ein Foto des Kammerkörpers mit den Strahlfensterrahmen.

Die Reinigung erfolgt mit Methanol und Reinstwasser, die Silizium- und Glas-Scheiben werden ebenfalls nur in Methanol im Ultraschallbad gereinigt und nach dem Spülen im Stickstoffstrom getrocknet. Diese Oberflächenbehandlung erzeugt eine relativ unpolare Oberfläche im Vergleich zu bekannten Reinigungsverfahren, wie der RCA-Methode oder Ätzen in konzentrierter KOH-Lösung. Im letzteren Fall entsteht eine Oberfläche, die mit Hydroxidgruppen besetzt ist. Damit entstehen völlig andere Benetzungseigenschaften. Auf dieser polaren Oberfläche können dünne Polymerschichten abgeschieden werden, die ihrerseits einen definierten Oberflächenzustand mit veränderten Wechselwirkungen erzeugen [Plech99].

Eine weitere Variante der Oberflächenmodifikation ist die kovalente Bindung von Silanen an die SiO_2 -Oberfläche [Bier95], deren Kohlenwasserstoffketten lokal eine alkanartige Wechselwirkung anbieten. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Schichten von Oktyldeca-Trichlor-Silan (OTS) wurden freundlicherweise von R. Seemann und K. Jacobs aus der Arbeitsgruppe Herminghaus (Univ. Ulm) bereitgestellt. Die Charakterisierung dieser Schichten und das Benetzungsverhalten werden in Abschnitt 4.2.6 vorgestellt. Alternativ können auf die hydrophilisierten Substratoberflächen auch Polyelektrolytschichten von wenigen Nanometern Dicke aufgebracht werden [Plech99]. Versuche zeigen, daß diese Schichten auch in den verwendeten Flüssigkeiten stabil sind. Damit erhält man die Möglichkeit, über die Variation der kurzreichweitigen Wechselwirkung der Flüssigkeiten mit dem Substrat einen Einfluß auf

das Benetzungsverhalten zu nehmen.

3.2.3 Temperaturregelung

Die Temperatur wird eingestellt über eine Umhüllung der Kammern, an die Widerstandsheizfolien angebracht sind, so daß der Inhalt dieses Mantels auf einer konstanten Temperatur gehalten werden kann. Die Temperatur wird einmal direkt am Mantel mittels Platin-Widerstandsfühlern gemessen, um ein Regelsignal für das Temperaturregelgerät zu erhalten. Eine zweite, unabhängige Meßsonde befindet sich möglichst nahe an der Probe, um den exakten Temperaturverlauf zu ermitteln. Die Temperaturregelung wird von einem Gerät der Firma Lakeshore (Ohio), Modell 420 übernommen, mit einer Ausgangsleistung für die Heizung von maximal 100 Watt und einer nominellen Temperaturauflösung von 1 mK für Regelkreis und Meßkreis. Damit wird eine Temperaturkonstanz von etwa 3 mK an den Kammeraußenwänden erreicht, so daß davon auszugehen ist, daß je nach Bauart der Kammer innerhalb des Probenvolumens eine Temperaturkonstanz unter 1 mK herrscht. Bei den Messungen im Labor tritt allerdings eine Langzeitdrift mit Tag- und Nachtwechsel von mehreren Milikelvin auf. Ein typischer Verlauf der Temperatur an der Probenkammer ist in Abbildung 3.9 aufgezeichnet.

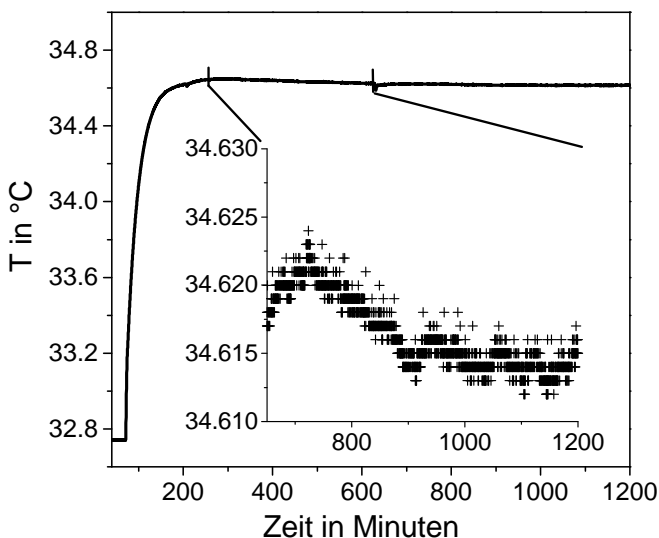


Abb. 3.9:

Typischer Temperaturverlauf an einer Kammer bei der Gleichgewichtseinstellung bei konstant geregelter Temperatur des Heizmantels. Bei 70 Minuten wurde ein neuer Sollwert vorgegeben. Der Einschub stellt eine Vergrößerung des flachen Teils zur Verdeutlichung der Schwankungsbreite dar.

Das Prinzip der gut konstanten Regelung basiert auf einer schwachen thermischen Ankopplung der Probenkammer zum Heizmantel. Die Übertragung der Wärme erfolgt fast ausschließlich über die Luft zwischen Kammer und Mantel. Gleichzeitig sind die Kammern aus massivem Material hergestellt und haben dadurch eine hohe Wärmekapazität. Zusammen werden so äußere Schwankungen der Temperatur stark gedämpft. Der Nachteil ist die sehr langsame Gleichgewichtseinstellung bei Temperaturwechsel. Die Stahlkammer für die freie Flüssigkeitsoberfläche hat die längste Zeitkonstante von 80 Minuten⁵. Die Zeitkonstante der

⁵Die Zeit, die das System braucht um von der aktuellen Temperatur 50 % der Gesamtänderung zu erreichen, also eine Art Halbwertszeit.

Kammer für die Fest-Flüssig-Grenzfläche liegt um 50 Minuten (vergleiche mit Temperaturverlauf in Abb. 3.9). Damit dauert es in jedem Fall mehrere Stunden, um die Endtemperatur bis auf einige Millikelvin zu erreichen. Bei der Beobachtung der Kinetik der Benetzung (siehe Abschnitt 4.1.1) wurde mit Hilfe der Reglerautomatik eine Temperaturrampe erzeugt, d.h. die Regeltemperatur wurde kontinuierlich erhöht, so daß in der Kammer ein linearer Anstieg mit der Zeit auftrat. Bei einer Drift von 30 mK/Stunde konnte so die Benetzung in einem Quasigleichgewicht beobachtet werden, während das Temperaturprofil sehr genau durchfahren wird.

Die Heizung wurde mit genau dimensionierten Heizfolien möglichst symmetrisch um die Kammer angeordnet, um Temperaturgradienten zu vermindern. Zusätzlich wurden offene Bereiche des Mantel mit einer sehr dünnen Polymerfolie bedeckt, die für die Röntgenstrahlung unsichtbar ist. Eine Folie zum Schutz vor Luftströmungen und Konvektion bedeckt schließlich den gesamten Aufbau.

3.3 Meßgeometrien und Diffraktometer

Den verschiedenen Anforderungen der Grenzflächen entsprechend wurden mehrere Typen von Röntgenquellen und Diffraktometer verwendet, deren Grundprinzip im Folgenden dargestellt wird. Die Charakterisierung der Fest-Flüssig-Grenzfläche muß mit einer hohen Röntgenenergie erfolgen, um ausreichend Transmission durch das Flüssigkeitsvolumen zu erzielen und Volumenstreuungsprozesse zu vermindern. Dazu wurden Energien zwischen 18.5 und 20 keV verwendet. Damit erreicht man eine Transmission bis 10 % der Primärintensität. Im Labor steht nur die charakteristische Molybdänstrahlung mit 17.44 keV zur Verfügung, die noch Grobmessungen erlaubt.

Neben einer sehr gut ebenen Substratoberfläche wird ein extrem paralleler Strahl benötigt, um Reflektivität und diffuse Streuung exakt zu trennen. Dies wurde am Meßstand E2 am Hasylab (Hamburg) [Hupp93] verwirklicht. Er ist mit einem Doppelkristallmonochromator ausgestattet, dessen zweiter Kristall um Bogensekunden gegen den zweiten verstimmt werden kann, um höhere Harmonische des weißen Synchrotronstrahls zu unterdrücken (Bild 3.10). Danach passiert der Strahl mehrere Blenden und Ionisationskammern, die ein 100 μm hohes, paralleles Strahlbündel formen und die Primärintensität aufzeichnen. Nach Reflexion an der Probe wird der Strahl durch eine Doppelblendenkombination von diffusen Streuanteilen separiert und im Detektor registriert. Da das Substrat fest ist und die Winkeländerungen weniger als 1-2 Grad betragen, kann die Messung im sogenannten $\theta - 2\theta$ Modus betrieben werden, wobei die Probe um den Winkel θ und der Detektor gleichzeitig um den Winkel 2θ um das Drehzentrum in der Probenoberfläche gekippt wird.

Als Detektor kann ein eindimensionaler Zählrohr verwendet werden, der bei Fehlen der letzten Blende verschiedene Ausfallwinkel der Röntgenphotonen simultan auflösen kann. Bei einer kontinuierlichen Veränderung des Einfallswinkels erhält man so eine Serie eindimensionaler Schnitte der Streuverteilung im reziproken Raum, die zu einem zweidimensionalen Bild kombiniert werden können. Daraus wird die Streuverteilung als Funktion von Q_z und Q_x ausgelesen (siehe Kapitel 2.3 und Ergebnisse unter 4.2.4). Für die schnellen, zeitaufgelösten

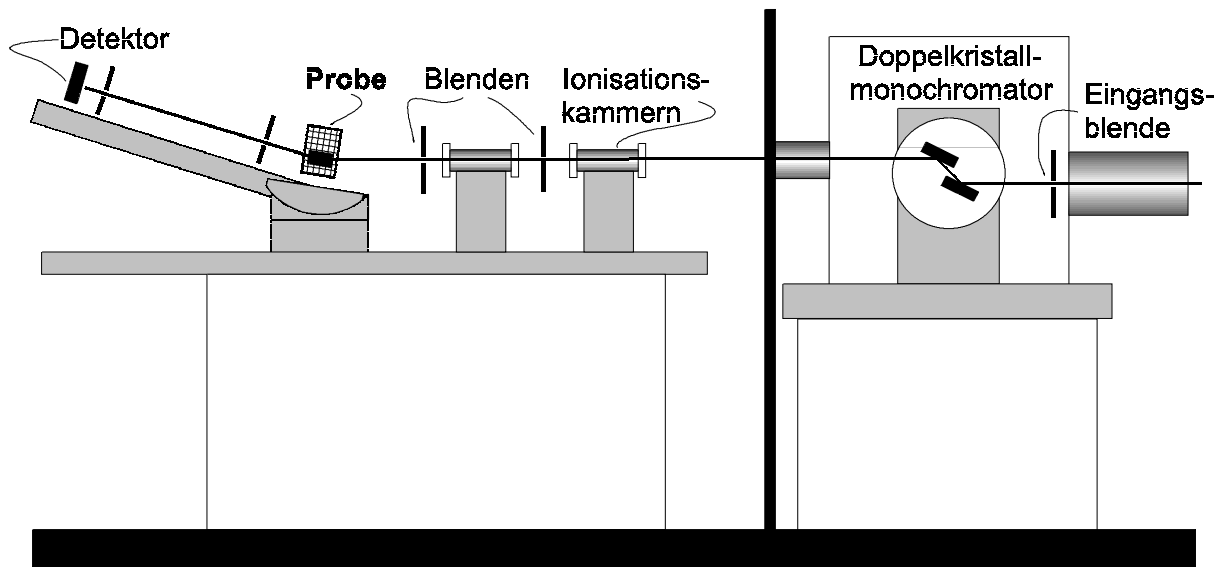


Abb. 3.10: Skizze des Instruments E2/Hasylab an einem Ablenkmagneten. Der erste Bereich (rechts) umfaßt die Monochromatoreinrichtung, während im zweiten Bereich Strahlkollimation, Probenaufbau und Detektor untergebracht sind.

Messungen der Reflektivität wurde ein Punktdetektor (NaJ-Szintillationszähler) verwendet und die diffuse Streuung entlang des spekulären Pfades in einer getrennten Messung bei verstimmtem Einfallswinkel gemessen. Ein äquivalentes Experiment kann am Meßplatz D4 verwirklicht werden, allerdings mit einem Einfachmonochromator. Die Auflösung dieses Experiments beträgt in der Q_z -Richtung $1.7 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

Die Diffraktometer im Labor funktionieren nach einem ähnlichen Prinzip, allerdings wird kein Monochromator verwendet, sondern ein energieauflösender Punktdetektor (p-i-n-Diode der Firma Amptek, bzw. Si(Li)-Festkörperzähler der Firma Kevex). Damit wird durch schwächere Kollimation eine deutliche Vergrößerung der Divergenz in Kauf genommen, allerdings der nutzbare Fluß vergrößert. Die Divergenz errechnet sich aus Quellgröße (0.4 mm) und Kollimationsstrecke (0.7 bis 1.6 m). Als Röntgenquelle wurde eine Molybdänstehanoide mit 3 kW Maximalleistung verwendet. Die Diffraktometer entsprechen einem Siemens D500 Pulverdiffraktometer, bzw. sind als Eigenbau beschrieben bei [Huber99].

Die Charakterisierung von freien flüssigen Oberflächen ist deutlich aufwendiger. Da die Oberfläche immer waagrecht bleibt, muß der einfallende Strahl gegen die Horizontale gekippt werden und der Detektor in den ausfallenden Strahl bewegt werden. Im Labor an einer Stehanoide ist das so verwirklicht, daß durch vertikale Fahrt der Eingangsblende ein Strahlenbündel ausgeschnitten wird, das den richtigen Einfallswinkel zur Probenoberfläche besitzt. Da die Quelle feststeht und ein wechselnder Ausschnitt des weißen, isotropen Emissionsfächers verwendet wird, müssen die Probe und der Detektor in der Höhe nachgefahren werden. Unter Verwendung eines energieauflösenden Punktdetektors (hier Ge-Festkörperzähler der Firma EG&G Ortec) wird die Reflektivität mit der charakteristischen Energie des Anodenmaterials (Mo oder Cu) aufgezeichnet (=winkeldispersiv) oder alternativ bei festem Einfalls- und Ausfallswinkel die reflektierte Strahlung des gesamten Bremsstrahlungsspek-

trums aufgezeichnet (=energiedispersiv), die ebenfalls eine Reflektivitätsinformation beinhaltet. Eine Beschreibung des Flüssigkeitsreflektometers befindet sich bei [Metz94] und Anwendungen bei [Vierl94] und [Plech98], [Plech95].

An einem Synchrotronstrahlungsmeßplatz hat man kein breites Strahlenbündel zur Verfügung, also muß der Strahl abwärts gebeugt werden. Dies geschieht mit Hilfe eines Einfachmonochromators, der um die Achse des einfallenden Strahl gedreht wird. Damit bleibt die Energie konstant, aber der Winkel des Strahls zur Horizontalen ändert sich. Dieses Experiment ist am Instrument D4/Hasylab verwirklicht (siehe Skizze 3.11). Eine Prinzipbeschreibung befindet sich in [AlsN90] .

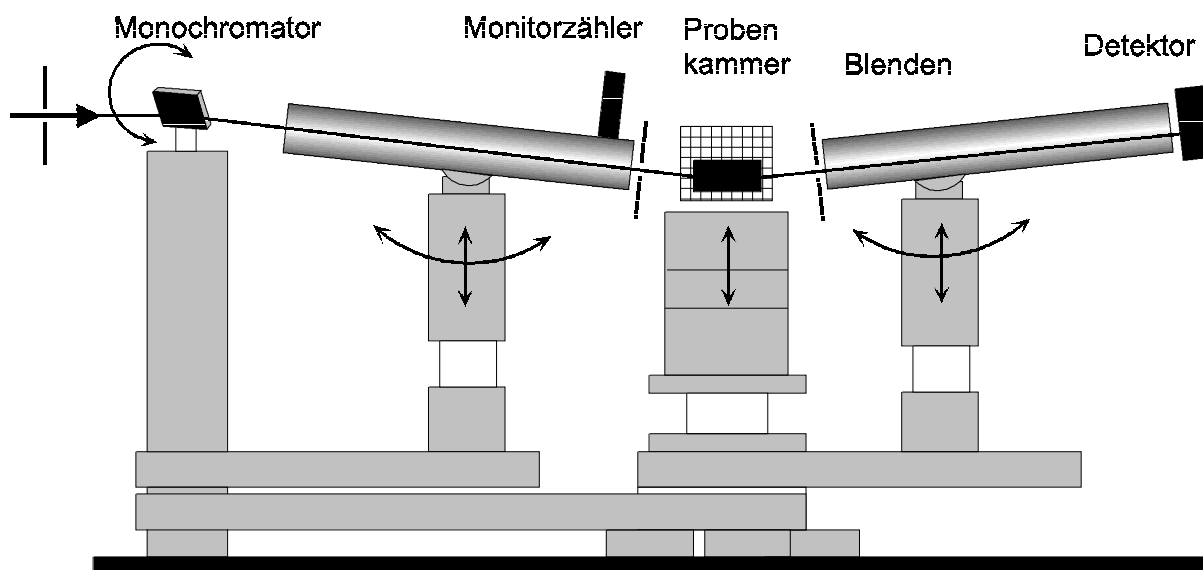


Abb. 3.11: Skizze des Flüssigkeitsreflektometers D4/Hasylab an einem Ablenkmagneten. Der Strahl wird durch die Monochromatorverdrehung abwärts geleitet, die Strahlrohre mit den Blenden und der Detektor folgen der Bewegung.

Als Monochromator findet ein Si- bzw. Ge-Kristall⁶ Anwendung. Höhere Harmonische sind mittels eines Spiegels vor dem Monochromator unterdrückt. Als guter Kompromiß zwischen Winkelauflösung und parasitärer Streuung haben sich Energien zwischen 12 und 14 keV erwiesen. Bei Veränderung des Einfallswinkels müssen auch Blenden und Probenhöhe nachgefahren werden. Gleichzeitig beschreibt der Strahl bei Änderung des Einfallswinkels nach der Reflexion am Monochromator einen Kegel, so daß auch waagerechte Positionsänderungen des Aufbaus mit vorgenommen werden müssen. Die Primärintensität wird über den Szintillationsdetektor nach der Eingangsblende (Monitor) registriert. Als Detektor findet im Rahmen dieser Arbeit durchgehend ein eindimensionaler Metall-Zähldraht (Fa. Braun) Anwendung, um gleichzeitig spekuläre Reflexion und diffuse Streuung von der Probe zu registrieren. Die Kollimationsblende direkt nach der Probe wird hauptsächlich für die Kollimation in der Waagerechten benötigt und um den Primärstrahl, der noch durch die Flüssigkeit transmittiert wird, vom Detektor fernzuhalten. Da die Justage des Flüssigkeitsmodus die Kontrolle vieler

⁶unter Verwendung einer symmetrischen (111)-Reflexion

Freiheitsgrade der Anordnung erfordert⁷, können Restfehler bei der absoluten Bestimmung des Einfallswinkels nicht wie im Fall von Festkörperoberflächen unter 0.005 Grad gehalten werden. Der eindimensionale Zähldraht registriert zwar zuverlässig die gesamte gestreute Intensität, aber der Einfallswinkel ist absolut nur bis auf ± 0.015 Grad bestimmt. Die Folge sind vor allem größere Unsicherheitsintervalle für die Bestimmung der (Streulängen-)Dichten der Medien.

Die Auflösung dieser Anordnung ist asymmetrisch bezüglich des ein- und ausfallenden Strahls. Während die Eingangsdivergenz ähnlich gut wie bei der E2-Anordnung ist, wird die Ausgangsdivergenz durch die endliche Ortsauflösung des Detektors limitiert, die nominell 0.09 mm beträgt, allerdings durch elektronische Effekte auf etwa 0.2 mm vergrößert ist. Diese Asymmetrie ist im Experiment allerdings nicht entscheidend, da die Flüssigkeitsoberfläche immer einen endlichen Krümmungsradius besitzt, der die Gesamtdivergenz dominiert. Bei realen Krümmungsradien von 30 - 40 Metern erhält man eine Gesamtdivergenz von 0.015 Grad, was einer Q_z -Auflösung von $5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ entspricht.

⁷Es werden Blenden und Translationen, Winkel der Komponenten mit ca 22 Motoren kontrolliert.

Kapitel 4

Auswertung und Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse von Röntgenstreuexperimenten dargestellt und mit den Modellen verglichen. Die Benetzungseigenschaften werden im Vergleich zu bekannten Experimenten in der Literatur diskutiert. Einflüsse der Probenumgebung können anhand unterschiedlicher Experimentführungen separiert werden.

Im ersten Abschnitt (4.1) werden Experimente vorgestellt, in denen die Oberfläche der binären Mischungen (genauer gesagt: die Grenzfläche einer der beiden Phasen zur koexistierenden Gasphase der Flüssigkeiten) strukturell untersucht wird. Das Ziel ist die Charakterisierung der Benetzungseigenschaften, wobei die schwerere Phase einen Film zwischen der leichteren Phase und dem Gas bilden kann. Die Struktur wird in vertikaler Richtung (bezüglich des Dichteprofiles) und in paralleler Richtung zur Grenzfläche (bezüglich der statistischen Höhenfluktuationen) untersucht.

Das wichtigste System, das im Folgenden behandelt wird, ist die Mischung des Alkohols 2-Propanol (IP) mit der fluorierten Verbindung Perfluormethylzyklohexan (PFMC), das einen Benetzungsphasenübergang bei 38 °C zeigt. Parallel dazu wird eine Mischung verwendet, bei der IP durch einen Alkohol (2-Butanol, ZB) ausgetauscht ist, der eine Methylgruppe zusätzlich besitzt. Es zeigt sich, daß die Phänomenologie des Benetzungsverhaltens auch auf diese Mischung übertragbar ist. Die höhere beobachtbare Filmdicke im Vorbenetzungsregime erlaubt es, aussagekräftigere Daten zur Untersuchung der lateralen Grenzflächenstruktur zu erhalten.

Eine Reihenuntersuchung an einer Abfolge von isomeren Alkoholen bestätigt den allgemeinen Charakter des Benetzungsübergangs. Den Mischungen Alkohol-PFMC steht die Mischung Methylcyclohexan (MC)- PFMC gegenüber, die mit reinen van der Waals-Wechselwirkungen beschrieben werden kann und bei der eine kontinuierlich wachsende Benetzungsschicht in Annäherung an den kritischen Punkt bekannt ist [Kwon82].

Zuletzt werden in diesem Abschnitt Experimente vorgestellt, die zeigen, daß Benetzung auch beobachtbar ist, wenn die leichtere Phase die Grenzfläche zwischen schwerer Phase und dem Gasraum benetzt. Das System 2-Propanon und Glycerin stellt einen solchen Fall dar, bei dem experimentell die Benetzung über die Gasphase realisiert werden kann. Die Struktur

der so entstehenden Grenzflächen wird vergleichend zu den obigen Experimenten diskutiert. In dieser Diskussion sind auch Messungen an einem ähnlichen System, Pentan auf Wasser, hilfreich, das nach aktuellen Veröffentlichungen einen kontinuierlichen Phasenübergang im Gleichgewicht mit der Gasphase zeigt [Ragil96].

Der zweite Teil (in Abschnitt 4.2) beschäftigt sich mit der Benetzung an einem festen Substrat. Als binäres System wird allein IP und PFMC verwendet. Die Variation der Wechselwirkungen erfolgt über das Substrat (wahlweise polierte Siliziumscheiben oder Glasscheiben). Die Oberfläche kann auch selektiv durch Beschichtung verändert werden und so Einfluß auf das Benetzungsverhalten genommen werden. Die Morphologie der Flüssig-Fest-Grenzfläche wird hauptsächlich durch Messungen spekularer Reflektivität untersucht. Die gewonnenen Daten können in Bezug auf die Struktur der Flüssig-Gas-Grenzfläche im ersten Teil diskutiert werden. Des Weiteren werden Experimente zur Strukturentwicklung während der Gleichgewichtseinstellung diskutiert. Diesen kommt besondere Bedeutung für das Verständnis der Benetzungsvorgänge zu.

Zuletzt werden im Abschnitt 5 die Hauptergebnisse noch kurz zusammengefaßt und vergleichend bewertet. Es wird ein Vorschlag eines kohärenten Bildes unterbreitet, das die Hauptergebnisse erfaßt und die zugrundeliegenden Wechselwirkungen beleuchtet.

4.1 Benetzung an einer freien Oberfläche

Eine freie und flache Flüssigkeitsoberfläche ist prinzipiell ein Idealfall, der in einem realen Experiment nicht erreicht werden kann. Eine wichtige Rolle kommt dabei der Oberflächenkrümmung oder den Randbedingungen an der Behälterwand zu, die ihrerseits als Substrate für Benetzungsphänomene wirken. Deshalb werden mehrere Möglichkeiten diskutiert, eine flüssige Oberfläche zu präparieren. Der erste Fall besteht darin, das Flüssigkeitsvolumen durch senkrechte Wände einzugrenzen. Da die verwendeten Flüssigkeiten kleine Grenzwinkel mit Oberflächen gängiger Werkstoffe bilden, erhält man immer einen aufwärts zeigenden Meniskus der Flüssigkeit am Kontakt zur Gefäßwand, der eine konkave Oberfläche erzeugt (siehe Skizze 4.11). Aus Gründen der Herstellungstechnik, Röntgenstrahltransparenz und möglichst schwacher Benetzung der Wand wurde eine Kammer aus PTFE (Teflon) verwendet (siehe vorhergehenden Abschnitt 3.2.1), die als charakteristische Eigenschaft eine präferentielle Benetzung durch die fluorierte Komponente erzeugt. Damit ist bei den Mischungen Alkohol-PFMC die PFMC-reiche Benetzungsphase kontinuierlich, was einen erheblichen Einfluß auf Gleichgewichtseinstellung und Nukleation haben kann [Kays86]. Mit dieser Anordnung kann erreicht werden, daß die binäre Mischung in einer schwerkraftseparierten Schichtung der Phasen vorliegt. Der Gasraum oberhalb der Schicht spielt nur eine untergeordnete Rolle, da für die Temperaturhomogenität hauptsächlich das Flüssigkeitsvolumen entscheidend ist.

Die Röntgenreflektivitätsmessungen in Abb. 4.1 zeigen typische Schwierigkeiten, die bei der Messung auftreten. Abhängig von der Geometrie des einfallenden Strahls (insbesondere großer Strahlhöhe bei sehr flachen Winkeln), ist der Strahlabdruck auf der Probe erst für Winkel über 0.1 Grad^1 kleiner als der Teil der Oberfläche, der nicht durch den Meniskus

¹entspricht hier Impulsüberträgen höher als $Q_z = 0.03 \text{ \AA}^{-1}$

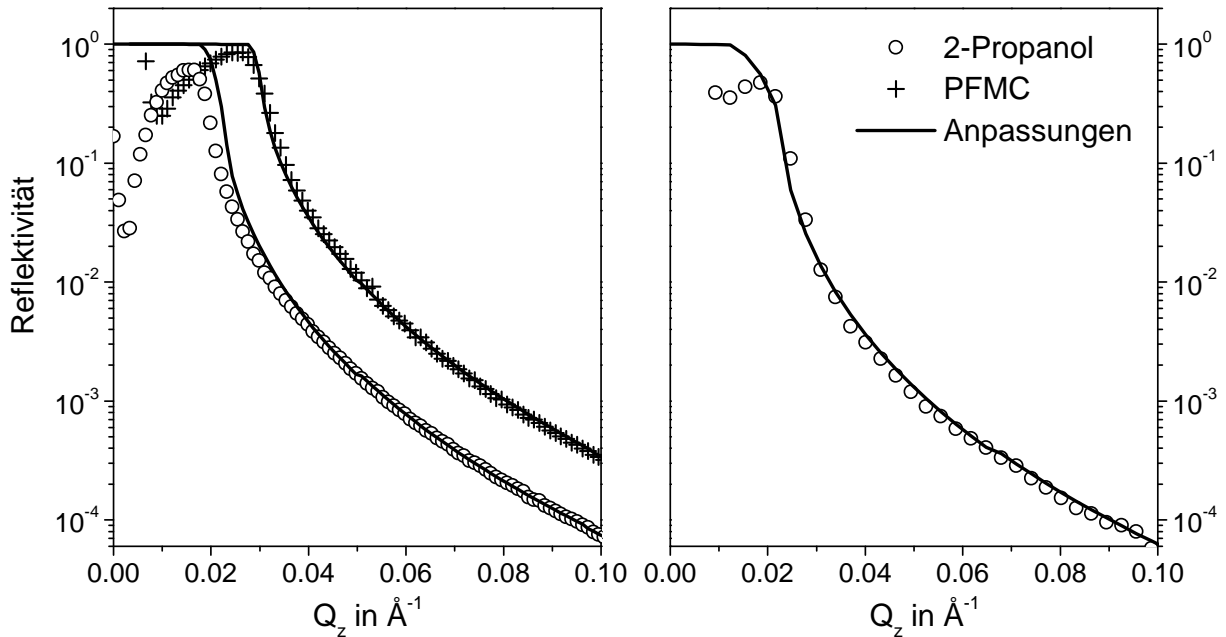


Abb. 4.1: Reflektivität einer konkav gekrümmten Oberfläche von 2-Propanol an einem Meßplatz am Hasylab mit hoher Auflösung (links) [D4, 12.5 keV] und am Labormessplatz mit geringer Auflösung [17.44 keV]. Es sind vor allem die Intensitätsverluste bei kleinen Impulsüberträgen $\leq 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ zu erkennen, während bei hohen Impulsüberträgen die Übereinstimmung mit der Fresnelreflektivität mit Kapillarwellenrauigkeit sehr gut ist. Links ist vergleichend noch die Reflektivität von PFMC mit einer deutlich höheren Dichte abgebildet (Kreuze)

gestört wird. Damit fehlt im Bereich kleinerer Impulsüberträge selbst nach erfolgter Ausleuchtungskorrektur noch Intensität. Der kritische Winkel der Totalreflexion ist noch gut zu erkennen, allerdings kann die Kurve nicht auf die Reflektivität 1 im Totalreflexionsbereich normiert werden. Vielmehr muß die Intensität auf die Primärintensität im einfallenden Strahl bezogen werden. Für höhere Impulsüberträge wird der Strahlabdruck auf der Probe und damit die Divergenz des ausfallenden Strahls kleiner, so daß hier die Intensität gut absolut bestimmt ist. Damit kann in Anpassungsrechnungen der Bereich kleiner Impulsüberträge nicht quantitativ verwertet werden, was beispielsweise höhere Toleranzgrenzen für die ermittelten Dichten der Phasen zur Folge hat. Des weiteren stört der Meniskus bei Messungen mit relativ niedrigen Energien (8 - 14 keV), da ein Teil der Strahlung beim Durchgang durch den Meniskus absorbiert wird. Dieser Effekt kann approximativ korrigiert werden, wenn das Transmissionsprofil durch den Meniskus als Funktion der Höhe über dem Niveau bekannt ist. Der kritische Winkel der Totalreflexion bleibt immer im Bereich reduzierter Reflektivität.

Die Folge der Probenkrümmung ist, daß die typische Auflösung aufgrund der Divergenz des Strahls über $5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ liegt, damit also vor allem bei Experimenten mit hoher Auflösung am Synchrotron der dominierende Effekt des Auflösungsvolumens ist. Gleichzeitig wird das Auflösungsvolumen symmetrisch bezüglich des einfallenden und ausfallenden Impulsvektors, was bei Detektoranordnungen ohne Analysator nicht der Fall ist [Tolan], [de-

Jeu96]. Das hat den Vorteil, die Daten diffuser Streuung nicht mit komplizierten Auflösungs-funktionen simulieren zu müssen [Bras88].

4.1.1 Benetzungsverhalten Alkohol und PFMC

2-Propanol und PFMC

Die Reflektivitäten der reinen Komponenten zeigen eine gute Übereinstimmung mit den Anpassungen, wenn man für IP eine effektive Grenzflächenbreite von 4.9 Å annimmt und für PFMC mit der kleineren Oberflächenspannung ein Breite von 6.4 Å. Die Kapillarwellenbreite kann nach der Beziehung 2.10 errechnet werden, wenn man einen unteren auflösungsbegrenzten Impulsübertrag von $Q_x = Q_z \cdot \Delta\alpha \simeq 2 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ und die tabellierten Oberflächenspannungen zugrunde legt. Dann erhält man aus der Rechnung für IP 5.7 Å und für PFMC 7.6 Å. Diese errechneten Werte liegen leicht über den gemessenen, der Grund dafür kann in der Auflösung der Messung aufgrund der Probenkrümmung liegen, oder in einer intrinsischen Oberfläche, die schärfer als die Moleküldurchmesser ist, wie auch in [Bras88] beobachtet wurde. Abgesehen von diesen kleinen Abweichungen gilt die Kapillarwellennäherung gut für die reine Flüssig-Gas-Grenzfläche. Bei den Messungen an der Stehanode sind die Rauigkeiten gut verträglich mit den Meßdaten, wegen der schlechteren Zählstatistik sind die Toleranzintervalle jedoch größer.

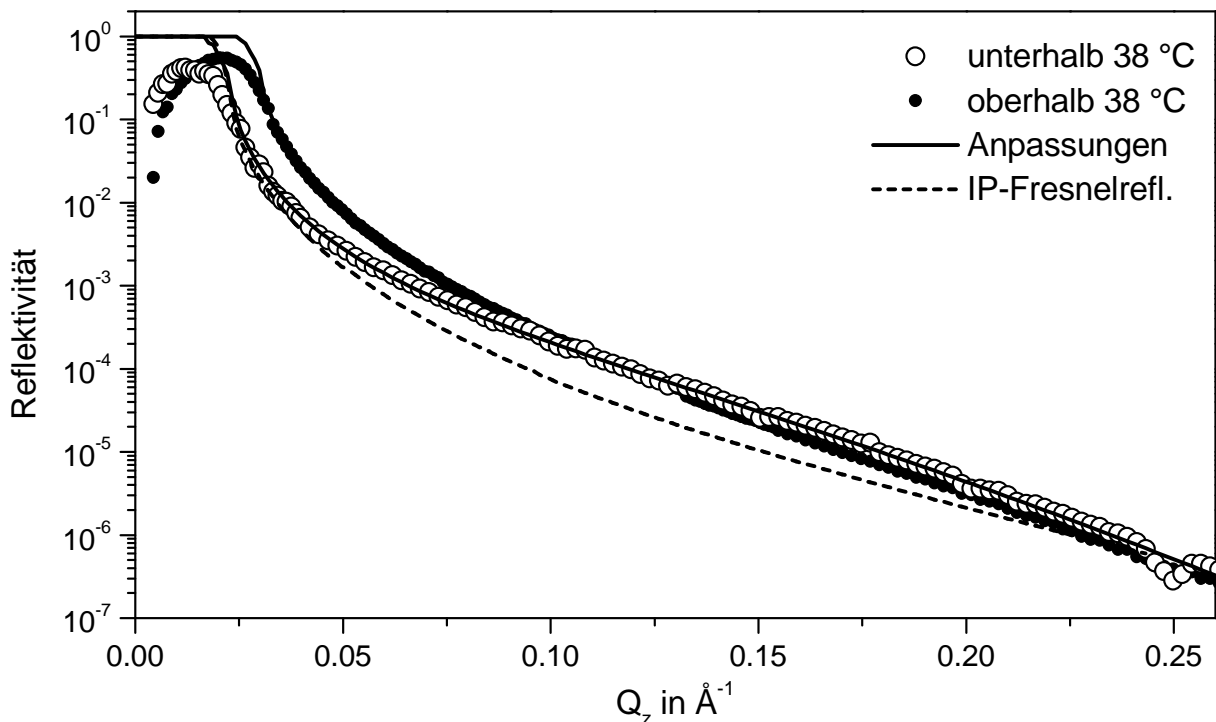


Abb. 4.2: Reflektivität an der Oberfläche der IP-reichen Phase bei Temperaturen unterhalb und oberhalb von 38 °C. Die Daten sind mit im Text erläuterten Anpassungen erklärt. Zum Vergleich wird die Fresnelreflektivität einer reinen IP-Oberfläche dargestellt. [D4, E=12.5 keV]

Die Grenzflächenstruktur der binären Mischung wird bei konstant geregelter Temperatur gemessen, wobei die Gleichgewichtseinstellung abgewartet wird. Die Reflektivitäten von der Oberfläche der IP-reichen Phase bei Temperaturen kleiner als 38 °C zeigen deutlich sichtbare Abweichungen von der Reflektivität von reinem 2-Propanol. In der Darstellung 4.2 ist zu erkennen, daß die Reflektivität in einem weiten Bereich des Impulsübertrags gegenüber der Fresnelreflektivität erhöht ist. Diese Erhöhung ist eine Folge einer dünnen PFMC-reichen Schicht, die zwischen IP und der Gasphase entstanden ist. Eine Anpassung kann erfolgen, indem der Dichteverlauf der Schicht senkrecht zur Oberfläche mit einem Einzelblock und Grenzflächenrauigkeiten von 6.8 Å an der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche und 7.6 Å an der Flüssig-Gas-Grenzfläche beschrieben wird. Die Dichte erscheint mit (1.6 ± 0.07) g/cm³ in guter Übereinstimmung mit der Dichte der PFMC-reichen Phase. Damit kann der Benetzungsfilm durch eine Schicht beschrieben werden, die durch zwei lokal gut definierte Flüssigkeitsgrenzflächen begrenzt wird. Die Daten lassen keine Aufschlüsse über vorhandene Dichtegradienten oder Inhomogenitäten zu.

Oberhalb von 38 °C zeigt sich ein völlig verschiedenes Bild der Oberfläche. Der Bereich der Totalreflexion ist zu größeren Impulsüberträgen hin verschoben und die Reflektivität weist keine Anzeichen von Schichtdickenoszillationen mehr auf. Der kritische Winkel paßt zu einer Oberfläche der PFMC-reichen Phase mit einer Dichte von 1.57 g/cm³. In der Anpassung wird der Verlauf nachgezeichnet, wenn man eine dicke Benetzungsschicht von PFMC auf der IP-Oberfläche von mindestens 2000 Å annimmt. Diese Messungen reproduzieren also die bekannten Benetzungseigenschaften des Systems IP-PFMC nach Schmidt et al. [Schm83], wobei die Schichtdicke des vollständig benetzten Zustandes hier mindestens um einen Faktor 3 höher liegt als die in jenen Experimenten mit Hilfe von Ellipsometriemethoden gemessenen. Es ist aber nicht klar, ob diese Experimente bezüglich des Reinheitsgrades der Flüssigkeiten vergleichbar sind. Eine exakte Reproduktion von Schichtdicken ist grundsätzlich schwierig, da eine Schichtdickenverringerung auch durch Temperaturgradienten oder ein höheres Potential im Schwerfeld zustandekommen kann. Ein weiterer Faktor sind die Randbedingungen des Films. In der Arbeit [Schm83] ist die Benetzungsschicht diskontinuierlich, d. h. die Wand des Gefäßes adsorbiert die IP-reiche Phase. Zusätzlich sorgt eine schräge Behälterwand noch für eine unterschiedliche Form des Meniskus. Der Einfluß der Wechselwirkung mit der Wand wird unten noch näher beleuchtet.

Mit den Streumethoden ist es möglich geworden, die mikroskopische Struktur des teilweise benetzten Zustandes zu studieren. Die Reflektivitäten unterhalb von 38 °C zeigen nur eine leichte Zunahme der Dicke mit Annäherung an die Benetzungstemperatur T_w , wie der Abbildung 4.3 zu entnehmen ist. Dieser Zustand stellt die teilweise Benetzung der Oberfläche dar, bei der der beobachtete mikroskopische Film im Gleichgewicht mit makroskopischen Tropfen stehen kann.

Der Verlauf der Messungen ist immer mit einer Einzelschicht gut anzupassen, die Grenzflächenbreiten verändern sich nicht in Abhängigkeit von der Temperatur oder Schichtdicke. Die in Abb. 4.3 dargestellten Dichteprofile zeigen den lateral gemittelten Verlauf, Auswirkungen von Grenzflächenkorrelationen sind nicht berücksichtigt². In der folgenden Tabelle sind

²Durch das Auftreten von Dichtegradienten über die gesamte Schichtdicke hinweg scheint die Gesamtdichte der Benetzungsschicht sich zu verändern. Dies ist jedoch nur ein Effekt sich überschneidender Grenz-

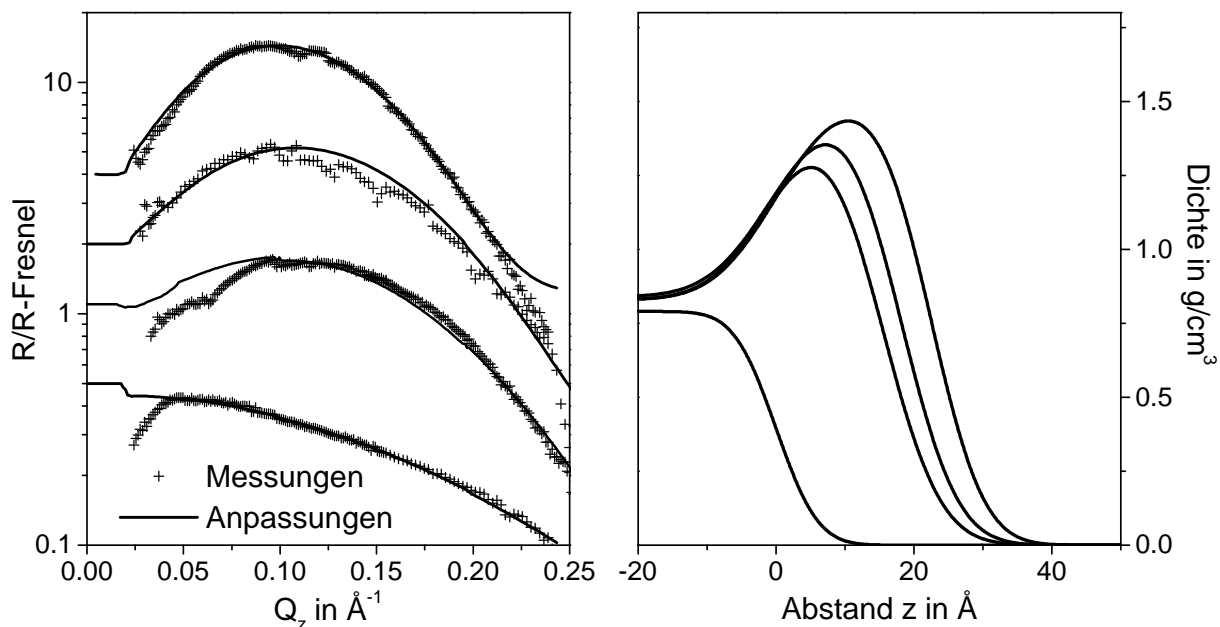


Abb. 4.3: Reflektivitäten der IP-Oberfläche bei verschiedenen Temperaturen (von unten nach oben: reines IP; IP-PFMC bei 26.8 °C; 35.8 °C; 36.7 °C) normiert auf die Fresnelreflektivität mit entsprechenden Anpassungen. Im rechten Diagramm sind die entsprechenden Dichteprofile der Flüssig-Gas-Grenzfläche skizziert (Abfolge wie links). [D_4 , $E=12.5$ keV bzw. 14 keV]

die Werte der Grenzflächenbreiten zusammen mit den Schichtdicken und der Dichte der Benetzungsschicht aufgelistet (Die Kurve bei 36.7 °C entstand bei einer anderen Meßkampagne als die anderen Messungen).

Temperatur	Schichtdicke	Rauigkeit Oberfläche	und Grenzfl	Dichte (g/cm^3)
reines IP	-	$(4.8 \pm 0.3) \text{\AA}$	-	-
26.8 °C	$(15 \pm 1) \text{\AA}$	$(6.5 \pm 1) \text{\AA}$	$(7.6 \pm 1.5) \text{\AA}$	1.5 ± 0.1
35.8 °C	$(18 \pm 1) \text{\AA}$	$(6.5 \pm 1) \text{\AA}$	$(7.6 \pm 1.2) \text{\AA}$	1.5 ± 0.1
36.7 °C	$(24 \pm 1) \text{\AA}$	$(4.8 \pm 1) \text{\AA}$	$(6.5 \pm 1.2) \text{\AA}$	1.5 ± 0.1

Bei 38.1 °C verändert sich die Reflektivität plötzlich, es taucht ein dicker Benetzungsfilm auf. Es kann kein Übergangsstadium mit kontinuierlich wachsender Schichtdicke aufgelöst werden, der Phasenübergang ist in Übereinstimmung mit [Schm83] stark diskontinuierlich. Oberhalb von T_w können keine temperaturabhängigen Veränderungen außer der (trivialen) Dichteerhöhung des Halbraums aufgelöst werden.

Um den Übergang zwischen der teilweise benetzten und der benetzten Oberfläche besser aufzulösen, wurde ein Experiment durchgeführt, bei dem die Temperatur so langsam verändert wurde, daß die Probe im thermodynamischen Gleichgewicht blieb und die Reflektivität mittels energieaufgelösten Spektren am Stehanodenreflektometer dokumentiert wurde.

flächenbreiten beider Grenzflächen, so daß in den Anpassungen kann mit einer konstanten Dichte der Schicht gearbeitet werden kann.

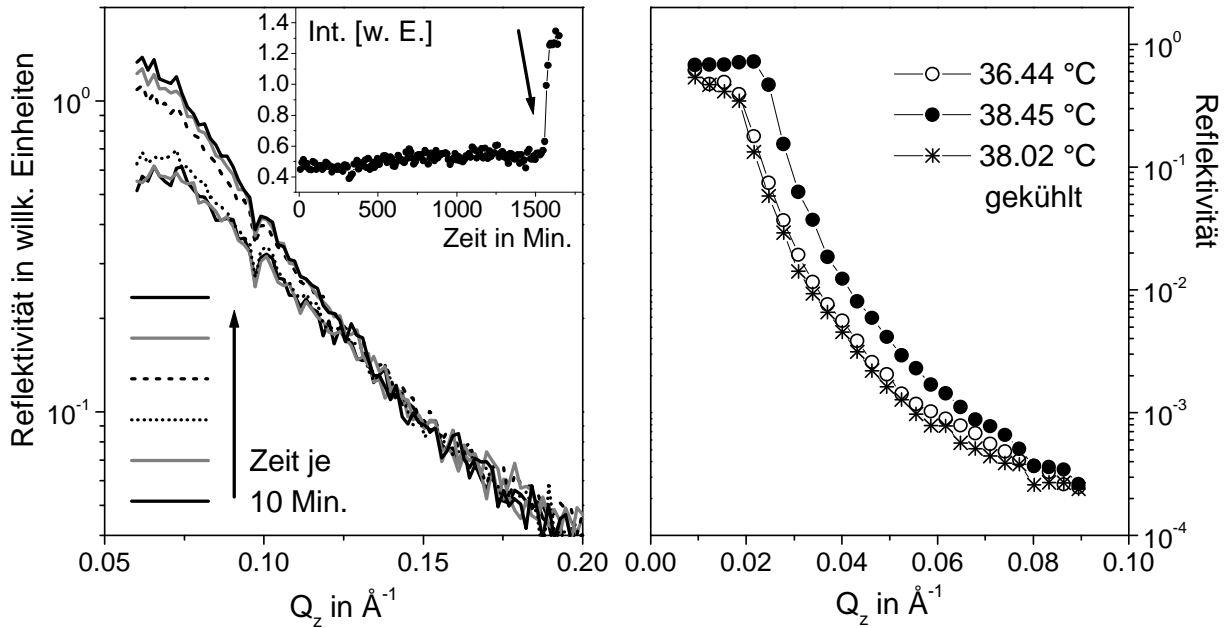


Abb. 4.4: Darstellung einer Abfolge energiedispersiver Spektren als Funktion des Impulsübertrags in dem Bereich, in dem der Benetzungsübergang stattfindet (linkes Bild). Der Einschub entspricht der Intensität bei $Q_z = 0.064 \text{ \AA}^{-1}$ als Funktion der Zeit. Rechts sind die Reflektivitäten in einer winkeldispersiven Messung unterhalb und oberhalb von T_w dargestellt. Die Messung bei der Temperatur von $38.02 \text{ }^\circ\text{C}$ entstand nach Abkühlung von $38.45 \text{ }^\circ\text{C}$. [Stehanode, 17.44 keV]

Die an einer festen Winkelposition ³ aufgenommenen Energiespektren der reflektierten Intensität entsprechen einem Bereich des Impulsübertrags, der den gleichen Informationsgehalt besitzt wie oben dargestellte Messungen. Allerdings ist aufgrund der Bremsstrahlcharakteristik und der Detektoreigenschaften keine quantitative Anpassung an die Spektren möglich, Schichtdickenszillationen sind immerhin klar auflösbar [Plech95]. Die hier gezeigten Messungen entstanden während einer kontinuierlichen Temperaturerhöhung beginnend bei $36.44 \text{ }^\circ\text{C}$ (unterhalb von T_w) bis $38.45 \text{ }^\circ\text{C}$ (oberhalb T_w) mit einer Rate von 30 mK pro Stunde. Damit konnte eine stabile Reflexion registriert werden, die ein Quasigleichgewicht der Oberfläche anzeigt. Die Spektren konnten mit einer Integrationszeit von jeweils 10 Minuten aufgenommen werden, so daß eine nominelle Temperaturauflösung von 5 mK auf der Temperaturskala erreicht wird.

Die in Abbildung 4.4 dargestellten Spektren stellen eine Abfolge von Reflektivitäten im Zeitabstand von 10 Minuten dar, die während des Übergangs vom dünnen Film zum dicken Film aufgenommen wurden. Es sind keinerlei Schichtdickenszillationen im Übergangsstadium festzustellen. Innerhalb von 20 Minuten wechselt die Struktur vom dünnen Film zu einer vollständig benetzten Oberfläche. Im Einschub im linken Bild ist die Intensität bei einem festen Impulsübertrag als Funktion der Zeit aufgetragen. Man erkennt, daß nach einem weit-

³Es wird ein Winkel gewählt, der höher als der kritische Winkel der Totalreflexion ist, so daß das Energiespektrum den Teil der Reflektivität wiedergibt, der Schichtdickenszillationen zeigen kann.

gehend konstanten Verlauf im Anfangsbereich plötzlich nach 1600 Minuten eine Erhöhung der Intensität auftritt, die einer Veränderung der Reflektivität durch den vergrößerten Bereich der Totalreflexion entspricht. Rechts sind die entsprechenden winkeldispersiv gemessenen Reflektivitäten vor und nach der Temperaturrampe dargestellt um die vollständige Benetzung zu dokumentieren. Diese Ergebnisse zeigen sehr deutlich den diskontinuierlichen Charakter des Benetzungsphasenübergangs, der in guter Übereinstimmung mit dem Literaturwert von $38.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ hier bei $38.33\text{ }^{\circ}\text{C}$ lokalisiert werden kann. Die Abweichung liegt im Bereich der Fehler der absoluten Temperaturbestimmung.

Diese Beobachtung läßt zwei mögliche Erklärungen zu. Die erste ist, daß das Schichtwachstum innerhalb des 20 Minutenintervalls so schnell vor sich geht, daß Oszillationen zu verschiedenen Zeitpunkten überlagert werden und so einen monotonen Intensitätsverlauf ergeben. Das würde eine Wachstumsrate von über 100 \AA pro Minute erfordern. Es gibt jedoch in den Intensitäten bei festem Impulsübertrag keinerlei Hinweis auf zeitliche Oszillationen. Die zweite Möglichkeit ist, daß die Benetzungsschicht sich vom Rand her über die Oberfläche ausbreitet. Da an der Wand ein Meniskus besteht, der noch mit PFMC angereichert sein kann, vermag dieser als Nukleationskeim für die Benetzungsschicht dienen. Zwischen beiden Möglichkeiten wäre mit besserer Zeit- und Ortsauflösung zu unterscheiden.

Wird im benetzten Zustand die Probe wieder langsam abgekühlt, so kann man die Reversibilität und das Hystereseverhalten überprüfen. Eine Auswertung der Spektren ergibt, daß im Rahmen der Genauigkeit der relativen Temperaturbestimmung die Entnetzung bei der gleichen Temperatur wie die Benetzung stattfindet. Damit kann keine Hysterese beobachtet werden, der Entnetzungsvorgang ist zeitlich genauso wenig auflösbar wie der Benetzungsübergang. Die Reflektivität in Abbildung 4.4 bei $38.02\text{ }^{\circ}\text{C}$ nach der Abkühlung ist identisch mit der Reflektivität vor Eintreten des Benetzungsübergangs, der Oberflächenzustand ist also vollständig reversibel. Gleichzeitig zeigt es sich, daß während des Verschwindens des dicken Benetzungsfilms die Intensität des reflektierten Strahls nicht verschwindet. Das bedeutet, daß der Film nicht durch Tröpfchenbildung reißt, wobei die flache Oberfläche deformiert würde. Diese Beobachtung paßt zu dem Bild, daß der Film zum Rand hin mit dem Meniskus in Kontakt steht und in einer lateralen Bewegung entnetzt.

Bei Bonn et al. wurden metastabile Benetzungsschichten an der Oberfläche binärer Flüssigkeiten über Temperaturbereiche von 13 K beobachtet, die bis zu 12 Stunden stabil waren. Jedoch gibt es wesentliche Unterschiede zu jenen Experimenten. Dort wurden Methanol und Zyklohexan verwendet, die eine sehr kleine Dichtedifferenz aufweisen. Bei Austausch gegen deuteriertes Methanol und damit einer Vergrößerung des Dichteverhältnisses von 1.02 auf 1.12 verringert sich der Temperaturbereich des metastabilen Films deutlich auf 7 K. Der metastabile dicke Film verschwindet kontinuierlich in einem Zeitraum von 2 Stunden [Bonn92]. Hier ist das Verhältnis der Dichten mit 1.90 deutlich höher und der Zerfall erfolgt plötzlich, was gleichbedeutend mit einer geringeren Stabilität der metastabilen Films ist. Zusätzlich spielt der Einfluß der Wand und eines darauf befindlichen Benetzungsfilms eine große Rolle [Kays86], [Beag83]. Obwohl auch bei Bonn et al. der Benetzungsfilm kontinuierlich ist, sind die Einzelheiten nicht übertragbar. Schmidt et al. [Schm83] finden für das aktuelle System sehr kleine Hysteresen im Bereich von $0.015\text{ }^{\circ}\text{C}$, obwohl die Benetzungsphase am Rand sogar diskontinuierlich ist. Die aktuellen Messungen befinden sich

daher in Übereinstimmung mit den Literaturangaben zu diesem System. Es kann festgestellt werden, daß die Randbedingungen des Films eine wichtige Rolle für die Nukleation des Benetzungsübergangs spielen.

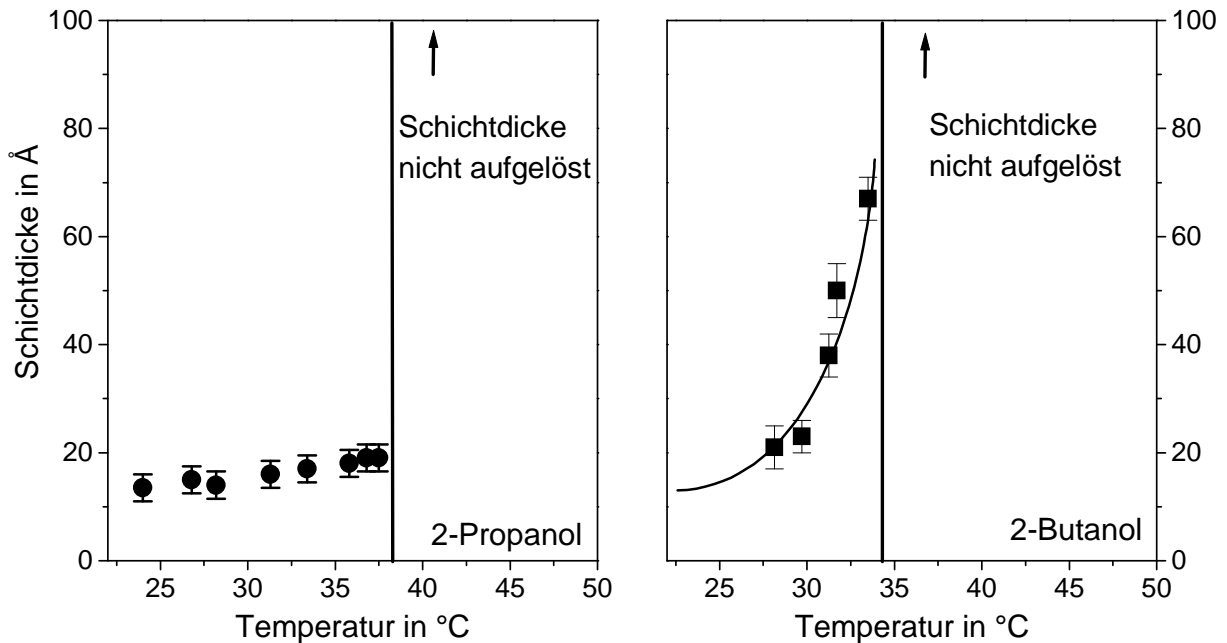


Abb. 4.5: Schichtdicken der teilweisen Benetzung für die Komponenten 2-Propanol und 2-Butanol mit PFMC als Funktion der Temperatur. An der senkrechten Linie erfolgt jeweils der diskontinuierliche Benetzungsübergang.

Der Schichtdickenverlauf ist in Abbildung 4.5 links als Funktion der Temperatur dargestellt. Im Bereich teilweiser Benetzung ändert sich die Schichtdicke schwach mit der Temperatur, bis bei 38.3 °C ein diskontinuierlicher Sprung zur vollständigen Benetzung mit sehr großen, nicht mehr auflösbaren Schichtdicken erfolgt. Oberhalb der Benetzungstemperatur können über das Verhalten des Benetzungsfilms keine quantitativen Aussagen gemacht werden. Im untersuchten Temperaturbereich bis 60 °C bleiben die Reflektivitäten unverändert und die Oberflächenrauigkeit zeigt keinen Temperatureinfluß.

2-Butanol und PFMC

Ein ähnliches Benetzungsverhalten beobachtet man, wenn 2-Propanol gegen einen Alkohol mit einer zusätzlichen Methylgruppe, etwa 2-Butanol, ausgetauscht wird. Die Benetzungstemperatur liegt in diesem Fall bei 34.2 °C (siehe Abbildung 3.1), trotz einer höheren kritischen Mischungstemperatur mit PFMC bei 99.5°C. Allerdings sind die zu beobachtenden Schichtdicken im Bereich der teilweisen Benetzung deutlich höher und zeigen einem ausgeprägten Vorläufereffekt, wie aus Abbildung 4.5 ersichtlich ist. Das globale Verhalten des Benetzungsübergangs bleibt erhalten. Eine Quantifizierung der Schichtdicken im Bereich der vollständigen Benetzung ist wegen des Erreichens der Auflösungsgrenze ebenfalls nicht möglich. Das größere beobachtbare Schichtdickenspektrum ermöglicht ein genaueres Studium des Grenzflächenverhaltens. In Abbildung 4.6 sind die Reflektivitäten bei verschiedenen

Temperaturen zusammen mit Dichteprofilen skizziert. Der größere Informationsgehalt der Reflektivitätsverläufe erlaubt einen besseren Vergleich mit Vorhersagen beispielsweise der Grenzflächenbreite. Die Anpassungen in Bild 4.6 wurden mit einem Dichtemodell durchgeführt, das die Benetzungsschicht durch eine einzelne Schicht konstanter Dichte darstellt (Einschichtmodell). Die Breite der Grenzflächen, verursacht durch Konzentrationsgradienten und Mittelung über laterale Fluktuationen wird nach den Methoden in die Anpassungen aufgenommen, die in Abschnitt 2.3.2 und 2.4 dargelegt wurden. Im Rahmen dieses einfachsten Modells sind die Daten gut anzupassen, was bedeutet, daß der Dichteverlauf an den Grenzflächen gut mit symmetrischen, gaussverschmierten Profilen übereinstimmt.

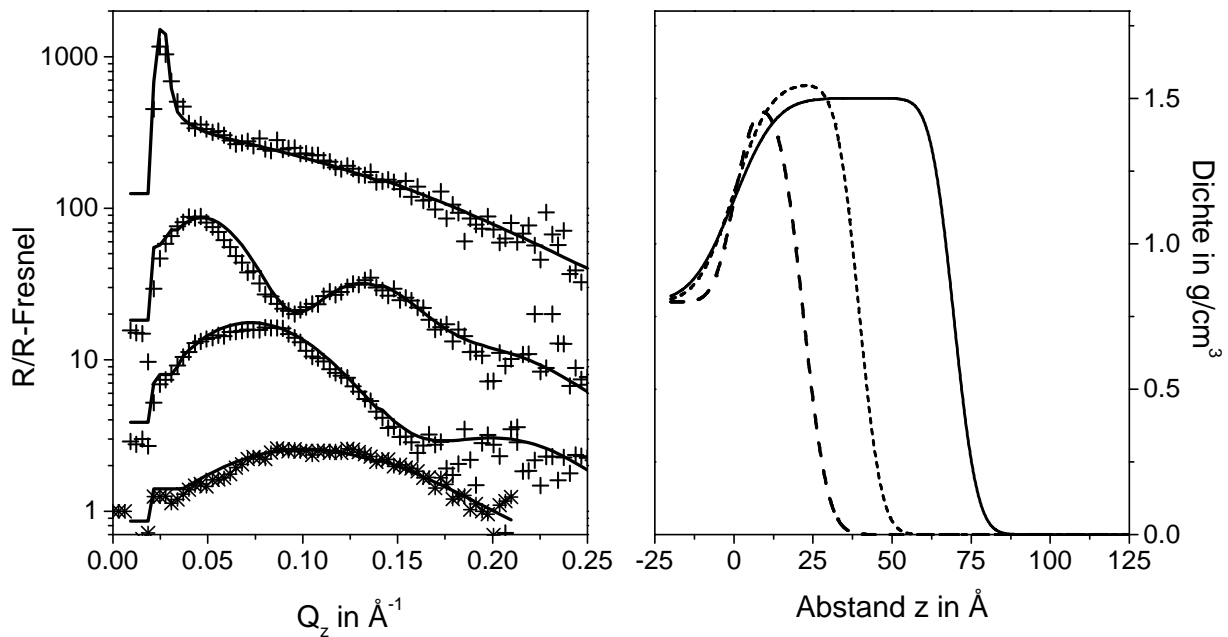


Abb. 4.6: Reflektivitäten der Oberfläche von 2-Butanol mit einer PFMC-Benetzungsschicht normiert auf die Fresnelreflektivität (links). Von unten nach oben entsprechen den Kurven den Temperaturen 28.50, 31.25, 33.50 und 36.70 °C. Rechts sind die den Anpassungen zugrunde liegenden Dichteprofile der ersten 3 Temperaturpunkte mit jeweils zunehmender PFMC-Adsorption dargestellt. Die letzte Temperatur entspricht der vollständigen Benetzung. [Stehanođe, 17.44 keV]

Die Daten der Anpassungen sind der folgenden Tabelle zu entnehmen.

Temperatur	Schichtdicke	Rauhigkeit Oberfläche	und Grenzfl	Dichte (g/cm^3)
28.50 °C	$(22 \pm 1) \text{ \AA}$	$(5 \pm 1.5) \text{ \AA}$	$(6 \pm 1.5) \text{ \AA}$	1.55 ± 0.1
31.25 °C	$(39.5 \pm 0.5) \text{ \AA}$	$(5.6 \pm 1) \text{ \AA}$	$(9 \pm 1) \text{ \AA}$	1.55 ± 0.1
33.50 °C	$(69.5 \pm 0.5) \text{ \AA}$	$(5.8 \pm 1) \text{ \AA}$	$(10.5 \pm 1) \text{ \AA}$	1.55 ± 0.1
36.70 °C	–	$(6 \pm 1) \text{ \AA}$	–	1.55 ± 0.1

Die Breite der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gasphase bleibt als Funktion von Schichtdicke und Temperatur konstant, die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche wird mit zunehmender Schichtdicke aber deutlich breiter. Wie die Daten diffuser Streuung noch zeigen werden,

muß man für diese dünnen Benetzungsfilme von einer starken Korrelation der Fluktuationen beider Grenzflächen ausgehen. Damit ist das Ansteigen der Flüssig-Flüssig-Grenzflächenrauigkeit ein Signum eines allmählichen Entbindens von der Flüssig-Gas-Oberfläche und damit einer ungehinderten Fluktuation.

Oberhalb von 34.2 °C erkennt man in Abbildung 4.6 wieder einen monotonen Reflektivitätsverlauf mit erhöhtem kritischem Impulsübertrag. Durch Normierung auf die Fresnelreflektivität von 2-Butanol erscheint also eine Intensitätsüberhöhung in diesem Bereich. Dies ist das Kennzeichen der vollständig von der PFMC-reichen Phase benetzten 2-Butanol-Oberfläche.

Weitere Alkohole mit PFMC

Nach gleichem Muster zeigen auch andere Alkohole in der Mischung mit PFMC einen diskontinuierlichen Benetzungsübergang. Da für diese Mischungen aus Zeitmangel weniger Temperaturpunkte vorliegen und die Reproduzierbarkeit der Messungen nicht überprüft wurde, sind die Benetzungstemperaturen weniger genau bestimmt. Die Fehlergrenzen entstehen durch die Schrittweite in den Temperaturpunkten. In Abbildung 4.7 sind die Schichtdicken verschiedener Mischungen als Funktion der Temperatur aufgetragen. Am Ort der senkrechten Linie findet ein (vermutlich diskontinuierlicher) Phasenübergang analog zu den Beobachtungen an 2-Butanol statt.

Ein deutliches Merkmal ist die Verschiebung der Benetzungstemperatur für die Abfolge der Alkohol-PFMC-Mischungen. Da gleichzeitig die kritische Mischungstemperatur mitverändert wird, ist es sinnvoll, die Schichtdicken in der reduzierten Temperatur relativ zu T_w darzustellen. So erkennt man, daß der Vorläufereffekt einer zum Benetzungsübergang ansteigenden Schichtdicke in allen drei gezeigten Mischungen etwa gleich stark ausgeprägt ist. Demgegenüber stehen Experimente mit 1-Propanol und das ausführlich geschilderte 2-Propanol, bei denen am Benetzungsübergang sehr schwache Vorläufereffekte zu beobachten sind. Die letztgenannten Alkohole besitzen eine Methylgruppe weniger, deshalb sind die polaren Eigenschaften deutlicher ausgeprägt. Es scheint, daß mit abnehmender Polarität die Vorläufereffekte zunehmen. Weitere Messungen mit Methanol und Ethanol zeigten keinerlei Benetzungsübergang im untersuchten Temperaturbereich. Gleichzeitig konnte dort auch keine mikroskopische Schicht der PFMC-reichen Phase nachgewiesen werden. Bei [Schm88] wurden n-Alkohole auf ihr Benetzungsverhalten mit PFMC hin untersucht. Der Effekt einer im Vergleich zum kritischen Punkt sinkenden Benetzungstemperatur wurde auch dort beobachtet; für Methanol und Ethanol werden allerdings auch Benetzungsübergänge gefunden, die sich außerhalb des hier untersuchten Temperaturfensters bewegen.

Festzuhalten bleibt, daß die isomeren Butanole ein äquivalentes Benetzungsverhalten mit einem diskontinuierlichen Übergang zeigen, der allerdings von einem deutlichen kontinuierlichen Vorläufereffekt begleitet wird. Mit zunehmendem Anteil der polaren Wechselwirkung steigt die Benetzungstemperatur und Vorläufereffekte verschwinden. Die Grenzflächenbreiten des Benetzungsfilms sind mit dem Kapillarwellenmodell unter Annahme einer intrinsischen Breite im Bereich von Molekülabmessungen in Übereinstimmung. In der vollständig benetzten Phase kann keine Schichtdicke aufgelöst werden, Aussagen über die Grenzflächenbreite

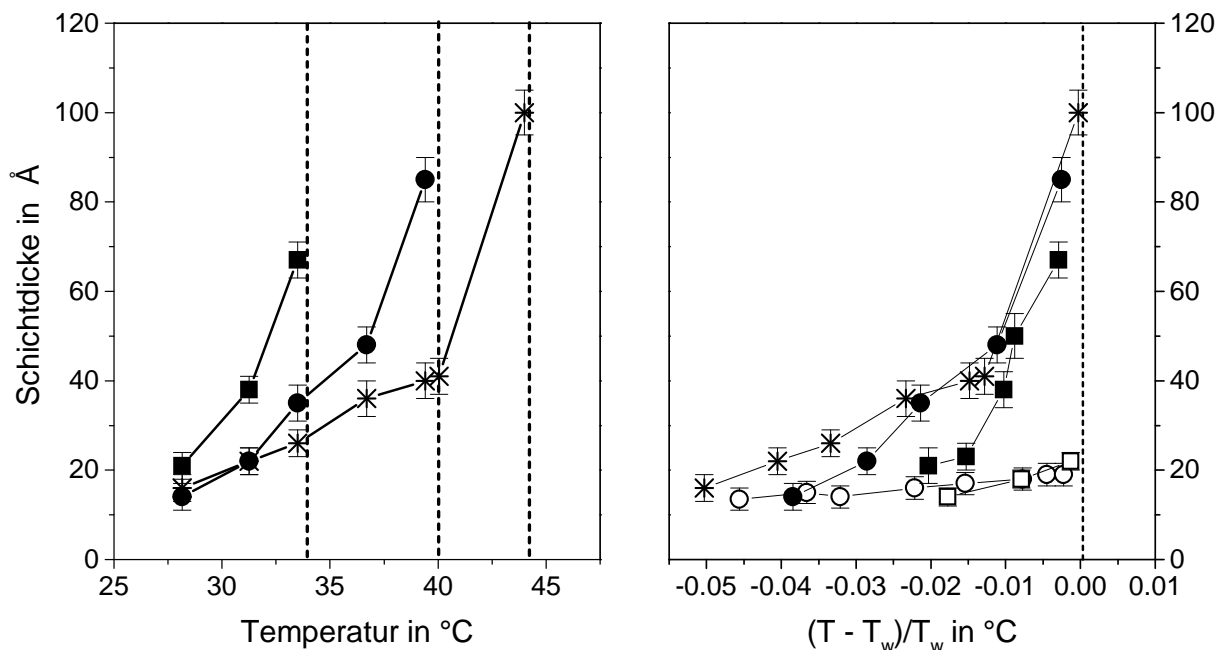


Abb. 4.7: Schichtdickenverlauf von Benetzungsschichten der PFMC-reichen Phase auf verschiedenen Alkoholoberflächen. Die gestrichelten Linien deuten den Ort des Benetzungsübergangs an. Die Symbole entsprechen nach steigender Übergangstemperatur 2-Butanol (volle Quadrate), *i*-Butanol (volle Kreise), 1-Butanol (Sterne). Rechts sind die Verläufe als Funktion des Abstands von der Benetzungstemperatur der Mischung aufgetragen, zusammen mit 2-Propanol (offene Kreise) und 1-Propanol (offene Quadrate).

können dort nicht getroffen werden.

4.1.2 Adsorptionsverhalten Alkohol und PFMC

Bis jetzt wurde die Oberfläche der Mischung nur auf einem speziellen Pfad im Phasendiagramm, der Koexistenzlinie der beiden Mischungsphasen untersucht. Auch bei einer einzigen stabilen Phase kann es an Grenzflächen zu Benetzungsphänomenen kommen, wenn die gelöste Spezies an der Wand angereichert wird. In diesem Fall spricht man von Adsorption. Die Messung von Adsorptionsisothermen gehört zu den grundlegenden Experimenten zur Benetzbarkeit von Substraten [Wortis], [Krim84], [Find84], [Ragil96]. Mit zunehmender Konzentration der gelösten Spezies ergibt sich eine Exzessanreicherung an der Grenzfläche, die an der Koexistenz stetig in das oben beschriebene Benetzungsverhalten münden muß. Diese Stetigkeit verlangt bei diskontinuierlichen Benetzungsübergängen eine Verlängerung der Diskontinuität in das Einphasengebiet, die sogenannte Vorbenetzungslinie. Die Charakterisierung der Alkoholoberfläche mit steigenden Konzentrationen von PFMC unterhalb der Löslichkeitsgrenze bietet damit die Möglichkeit, das Benetzungsverhalten asymptotisch zu beleuchten.

Die Präparation erfolgte, indem bei gegebener Menge von IP, bzw. ZB, eine exakt be-

stimmte Menge von PFMC mittels einer Mikroliterspritze zugegeben wurde und anschließend bei konstanter Temperatur die Grenzfläche charakterisiert wurde. Nach erfolgter Messung konnte die Konzentration von PFMC schrittweise erhöht werden, bis zum Erreichen der Phasenkoexistenz. PFMC wird vorzugsweise an der Teflonwand in Form eines Meniskus ausgeschieden. Dieses Reservoir im Meniskus ist der Grund, daß die Phasenkoexistenz erst bei höherer PFMC-Konzentration als in den makroskopischen Messungen des Phasendiagramms erreicht wird. Befindet sich die Zusammensetzung im Zweiphasengebiet, so zeigt sich vollständige Benetzung (oberhalb von T_w). Dann kann die Temperatur schrittweise erhöht werden, bis die höhere Mischbarkeit wieder eine homogene Phase erzeugt. An dieser Grenzlinie besteht wieder die Möglichkeit, den Übergang zwischen vollständiger und teilweiser Benetzung zu studieren. Die Abbildung 4.8 zeigt die untersuchten Punkte im Phasendiagramm für IP-PFMC.

Hier wurde die Temperatur so gewählt, daß sie oberhalb der Benetzungstemperatur liegt, die Isothermen also bei einer vollständig benetzten Oberfläche enden. Es zeigt sich, daß bei sehr kleinen Konzentrationen von PFMC schon ein dünner Film an der Oberfläche zu erkennen ist, dessen Dichte aber weit unterhalb der zu erwartenden Dichte der PFMC-reichen Volumenphase liegt. Die Abbildung 4.9 zeigt die entsprechenden Messungen und die Dichteprofile, die den Anpassungen zugrunde liegen. Es ist für Konzentrationen unterhalb von 60 % der Sättigungskonzentration eine klare Dichteerhöhung mit wachsender Konzentration zu erkennen. In diesem Fall kann man nicht von einem scharf begrenzten Film sprechen, sondern man muß davon ausgehen, daß PFMC ein schwaches Adsorptionsprofil an der Grenzfläche ausbildet. Die genaue Form dieser Adsorption ist allerdings nicht mehr auflösbar. Oberhalb dieser Konzentration wird annähernd die Volumendichte erreicht, die Dicke der Schicht wächst noch leicht an. Man kann einen deutlichen Benetzungsfilm im Vorbenetzungsbereich erkennen, der sich von den Adsorptionsfilmen in der Dichte abhebt. Im Falle von 2-Propanol verändert sich die Reflektivität bei Erreichen der Koexistenz abrupt, die Oberfläche ist vollständig durch einen dicken Film von PFMC benetzt. Es können keiner-

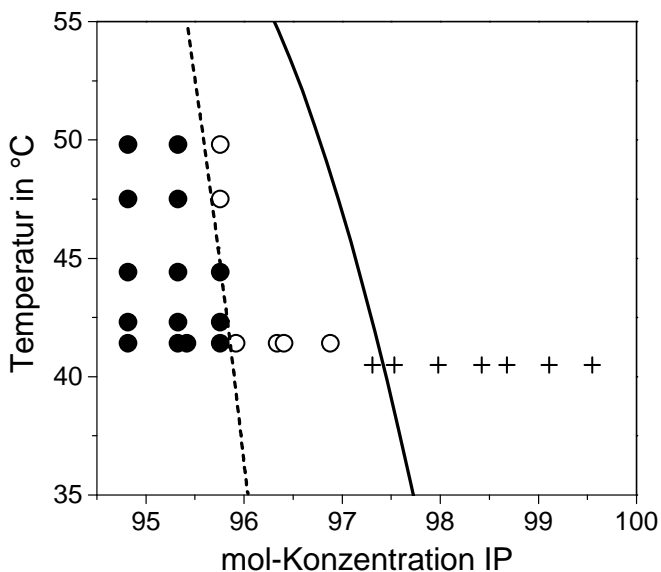


Abb. 4.8:

Ausschnitt aus dem Mischungsphasendiagramm IP-PFMC. Die dicke Linie repräsentiert die Volumenphasenkoexistenz, die gestrichelte Linie die verschobene Koexistenzlinie aufgrund einer Anreicherung von PFMC an der Gefäßwand. Sämtliche Punkte stellen Messungen bei fest eingestellter Konzentration von PFMC dar, Kreuze stehen für schwache Adsorptionsfilme, offene Kreise für dünne Filme bei teilweiser Benetzung und volle Kreise für vollständige Benetzung.

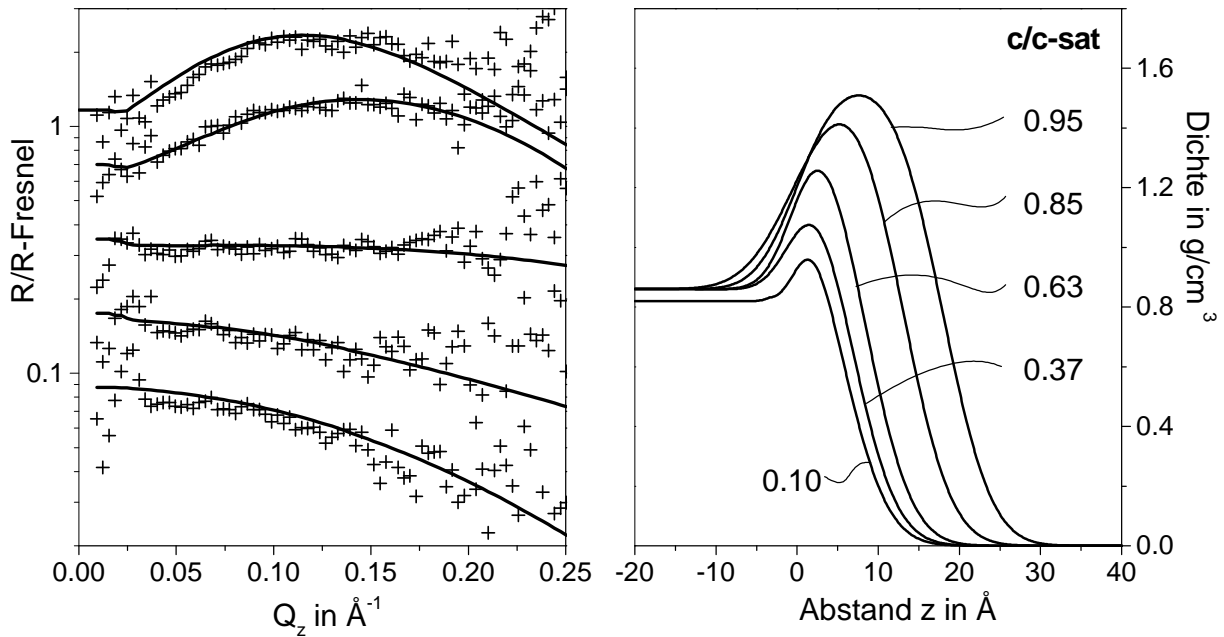


Abb. 4.9: Reflektivitäten einer IP-Oberfläche bei schrittweiser Erhöhung der Konzentration von PFMC bis zur Phasenkoexistenz $c = c_{\text{sat}}$. Die auf die Fresnelreflektivität normierten Messungen sind versetzt dargestellt (von unten nach oben in steigender Konzentration). Rechts sind die entsprechenden Dichteprofile dargestellt. [Stehanode, 17.44 keV]

Bei Zwischenschritten mit intermediären Schichtdicken beobachtet werden. Bei Erhöhung der Temperatur wird der teilweise benetzte Zustand wieder genauso unvermittelt erreicht. Dies ist in Übereinstimmung mit den Experimenten von Schmidt und Moldover [Mold84b], die bei Temperaturerhöhung einer Mischung mit kleinem PFMC-Anteil eine plötzliche Signaländerung in der Ellipsometrie sehen, wenn die PFMC-Phase instabil wird, die sie damit erklären, daß die Vorbenetzungslinie nur maximal $0.05 \text{ }^\circ\text{C}$ von der Koexistenzlinie entfernt sein kann. Die Dicke der mikroskopischen Schicht liegt im Bereich ihrer instrumentellen Auflösung von einigen Nanometern.

Bei 2-Butanol (Abbildung 4.10) ist das Verhalten im Wesentlichen vergleichbar, die Schichtdicke zeigt jedoch wie auch an der Phasenkoexistenz einen stärkeren Vorläufereffekt. Dabei werden die Schichtdicken, die man in der Koexistenz unterhalb von T_w beobachtet, niemals überschritten. Das bedeutet, daß in keinem Fall die Vorbenetzungslinie im Einphasengebiet gekreuzt wurde und Zwischenstufen des Benetzungsübergangs nicht beobachtet wurden. Ist eine Vorbenetzungslinie vorhanden, muß sie so nahe an der Koexistenzlinie liegen, daß sie in diesen endlichen Konzentrationsschritten nicht aufgelöst wurde. Es kann auch sein, daß der Unterschied im chemischen Potential zwischen Vorbenetzungslinie und Koexistenzlinie nicht ausreicht, um die große Schichtdicke bis in den beobachtbaren Bereich zu reduzieren⁴.

⁴Bei Verstimmung von der Koexistenz ist das zu erwartende Verhalten der Schichtdicke proportional zur dritten Wurzel aus dem Unterschied im chemischen Potential: $l \propto \sqrt[3]{\Delta\mu}$

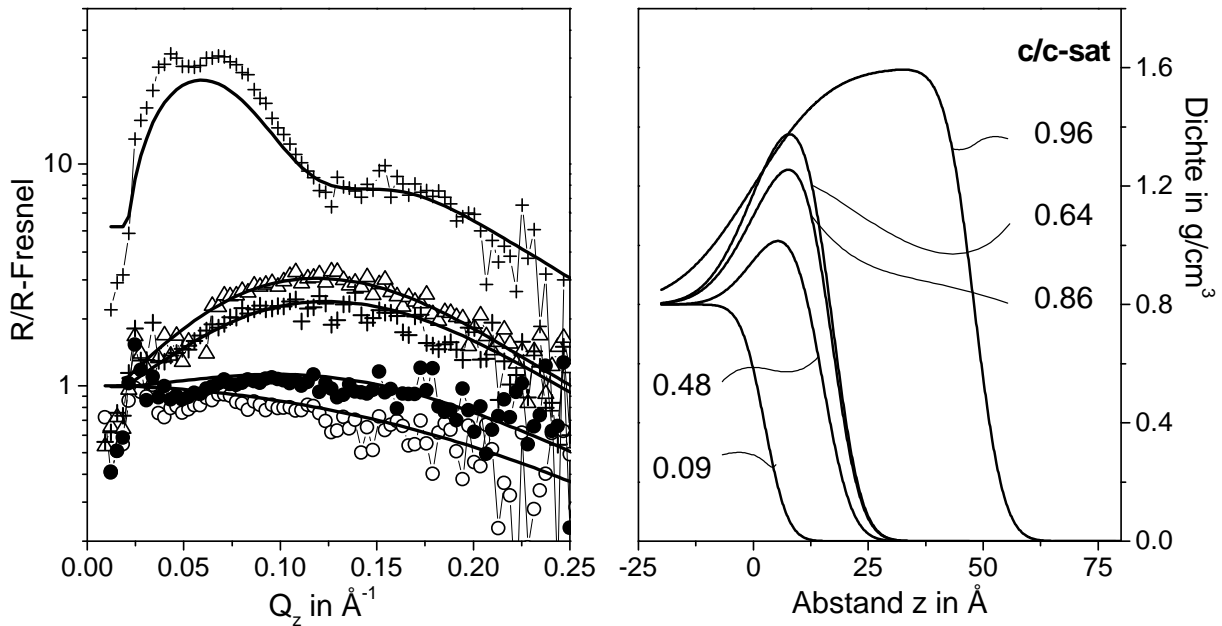


Abb. 4.10: Reflektivitäten einer ZB-Oberfläche bei schrittweiser Erhöhung der Konzentration von PFMC bis zur Phasenkoeexistenz $c = c_{\text{sat}}$. Die auf die Fresnelreflektivität normierten Messungen sind von unten nach oben in steigender Konzentration dargestellt, die letzte Messung bei $c = 0.96 \cdot c_{\text{sat}}$ wurde in der Höhe versetzt. Rechts sind die entsprechenden Dichteprofile dargestellt. [Stehancode, 17.44 keV]

Betrachtet man diese Ergebnisse zusammen mit der Beobachtung der verschobenen Koexistenzlinie aufgrund des PFMC-Meniskus am Rand, so paßt es ins Bild, daß die Benetzung über das Reservoir am Rand erfolgt und Filme mit intermediären Schichtdicken instabil sind. Sind Temperatur und Konzentration für einen stabilen dicken Benetzungsfilm erreicht, so schiebt sich vom Rand her eine Benetzungsfront über die Oberfläche, bei Entnetzung wird der Film instabil und die PFMC-reiche Flüssigkeit verschwindet wieder zum Rand hin. Damit ist auch bestätigt, daß keine Nukleationsbarriere und oder metastabile Benetzungsfilme zu beobachten sind, wenn der Rand als Nukleationskeim wirken kann. Die Be- bzw. Entnetzungsfront konnte im Rahmen dieser Experimente nicht verfolgt werden, obwohl interessante Fragestellungen wie dynamische Instabilitäten der Randlinie oder der Ursprung des Keims für einen dünnen Film damit verbunden sein können. Für die Untersuchung dieser Phänomene ist ein komplett anderes Experiment, beispielsweise mit optischen Methoden, mit guter Orts- und Zeitauflösung erforderlich.

4.1.3 Benetzung Alkohol und PFMC über die Dampfphase

Weitere indirekte Hinweise auf das obige Verhalten sind möglich, wenn man das Benetzungsverhalten studiert, während die Randbedingungen der Flüssigkeitsoberfläche verändert werden. Eine sehr drastische Änderung bedeutet eine Präparation der Alkoholoberfläche durch Spreiten auf einer flachen Unterlage (hier eine runde Glasplatte). In diesem Falle erzeugt man eine mehr oder weniger stark konvexe Oberfläche ohne störenden Meniskus. Die Alko-

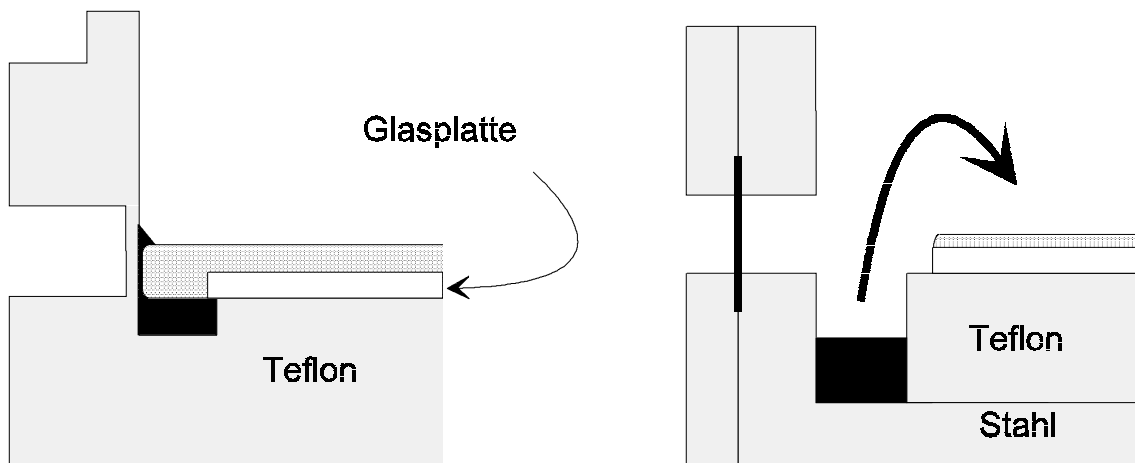


Abb. 4.11: Skizze der Geometrie am Probenrand für die Teflonwanne mit einer konkaven Oberfläche und Meniskus (links) und für die gespreitete konvexe Oberfläche mit Benetzung aus der Dampfphase (rechts). Die schwere Phase ist schwarz dargestellt, die leichte heller.

holoberfläche steht dann in Kontakt mit der Glaskante. Das Benetzungsexperiment kann nun erfolgen, indem man die Oberfläche über die Dampfphase in Kontakt mit PFMC bringt. Die geometrischen Verhältnisse sind in Skizze 4.11 dargestellt. Dabei befindet sich das PFMC-Reservoir tiefer als die Alkoholoberfläche, so daß die Flüssigkeit auf der Glasplatte eigentlich dazu tendiert, in das niedrigere Niveau überzugehen. Würde man unendlich lange warten, so würde der flüssige Alkohol über die Dampfphase allmählich nach unten transportiert und die bis auf einen mikroskopischen Benetzungsfilm auf dem Glas verschwinden⁵. Die zugehörige Zeitskala erstreckt sich im vorliegenden Fall auf mehrere Tage bis Wochen, so daß die Oberfläche während einer Messung als in einen Quasi-Gleichgewichtszustand betrachtet werden kann.

Diese Anordnung hat den Vorteil, daß (abhängig vom Spreitdruck der Flüssigkeit auf Glas) eine flachere Oberfläche im Vergleich zu der Anordnung mit Meniskus erzielt werden kann. Damit erhält man die Möglichkeit, die diffuse Streuung von der Oberfläche quantitativ zu studieren ohne Streuung vom Meniskus. Aufgrund der Erfahrungen mit der Strahlaufweitung bei Reflexion an einer gekrümmten Oberfläche kann ein Krümmungsradius in der Probenmitte bei 2-Butanol von über 80 Meter abgeschätzt werden. Damit bleibt die Divergenz aufgrund der Krümmung der Probenoberfläche noch unterhalb des Akzeptanzwinkels des Detektors. Bei dieser Art der Benetzung kann auch das kinetische Verhalten des Wachstums studiert werden, was weiter unten für das System Azeton-Glyzerin noch wichtig sein wird.

Im Bereich der partiellen Benetzung (dünne Filme) bleibt das Benetzungsverhalten bei der konvexen Oberfläche erhalten, wie man am Schichtdickenverlauf in Abbildung 4.12 erken-

⁵Das Benetzungsverhalten mit beiden Phasen in reduzierter Dimension ist dann immer noch ein interessantes Forschungsgebiet, im Rahmen der vorliegenden Arbeit wird aber die benetzte Flüssigkeit als halbumendlich angenommen.

nen kann. Oberhalb von T_w allerdings bleibt in beiden Systemen der Benetzungsphasenübergang aus, die Schichtdicken bleiben mikroskopisch klein. Im Falle von 2-Propanol steigt die PFMC-Schichtdicke noch leicht an, bei 2-Butanol fällt die Dicke nach T_w wieder ab. Im untersuchten Temperaturbereich konnte auch bei längeren Wartezeit in keinem Fall ein Benetzungsübergang beobachtet werden. Möglich ist, daß dieser noch bei höheren Temperaturen auftreten kann, allerdings nimmt hier der Dampfdruck der beteiligten Flüssigkeiten stark zu und die zur Verfügung stehende Zeit bevor die präparierte Oberfläche instabil wird, reicht nicht für die Gleichgewichtseinstellung aus. Eine konvexe Oberfläche unterbindet also den Benetzungsübergang. Möglicherweise liegt der Grund in der fehlenden Nukleationsmöglichkeit des dicken Films, da der Rand hier durch die starke Krümmung und den Kontakt zu Glas (siehe Abschnitt 3.2.1) nur dünne Filme erlaubt.

Um Störeffekte bezüglich Temperaturschwankungen oder zu großer Dampfvolumenta in dieser Kammer auszuschließen, wurde in den gestapelten Teflonkammern (siehe Abschnitt 3.2.1) im gleichen Experiment ein Kompartiment mit Wandkontakt und damit Kontakt der beiden flüssigen Phasen miteinander präpariert und in einem benachbarten Kompartiment der Alkohol nur auf der Glasplatte gespreitet, so daß kein direkter Kontakt zur Wand und der PFMC-reichen Phase bestand. Damit ist sichergestellt, daß beide Oberflächen die gleiche thermische Geschichte und die gleichen Äquilibrationszeiten erfahren haben. Auch hier ist bei konstanter Temperatur am erhöhten kritischen Winkel zu erkennen, daß die konkave Oberfläche oberhalb von T_w vollständig benetzt ist, während die konvexe Oberfläche nur

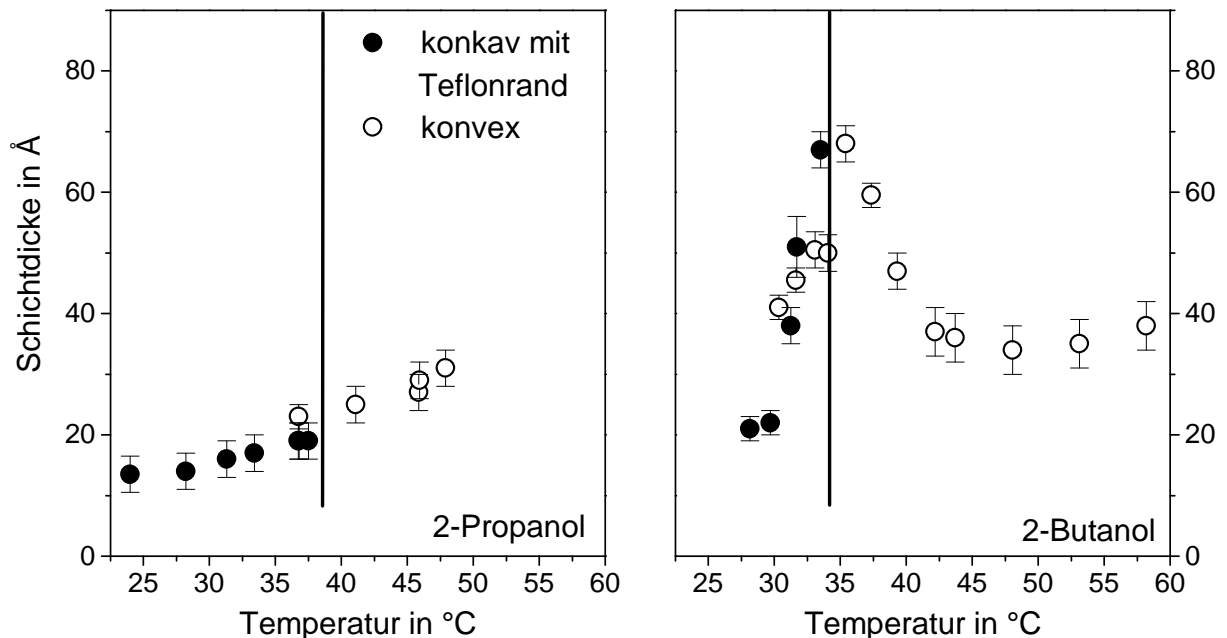


Abb. 4.12: Schichtdicken von PFMC auf 2-Propanol (links) und 2-Butanol (rechts) als Funktion der Temperatur. Die geschlossenen Kreise stellen das Experiment mit Wandkontakt dar, während die offenen Kreise die Benetzung der konvexen Oberfläche aus der Dampfphase widerspiegeln. Die senkrechte Linie markiert den Benetzungsphasenübergang.

von einem mikroskopischen Film von 24 Å bedeckt ist.

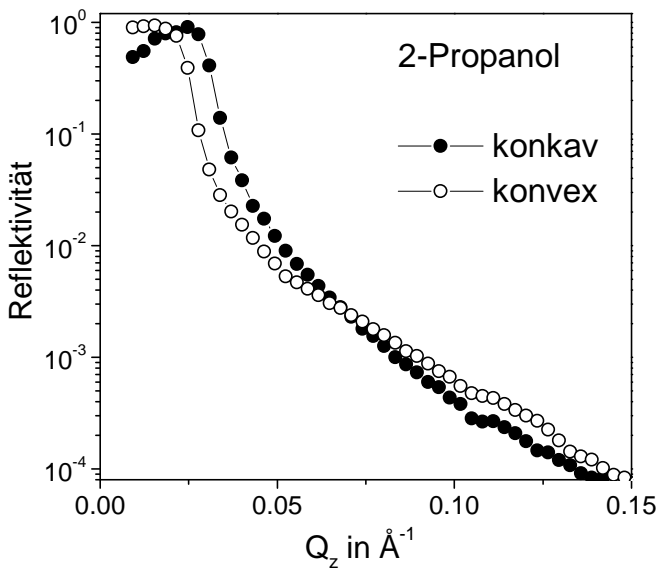


Abb. 4.13:

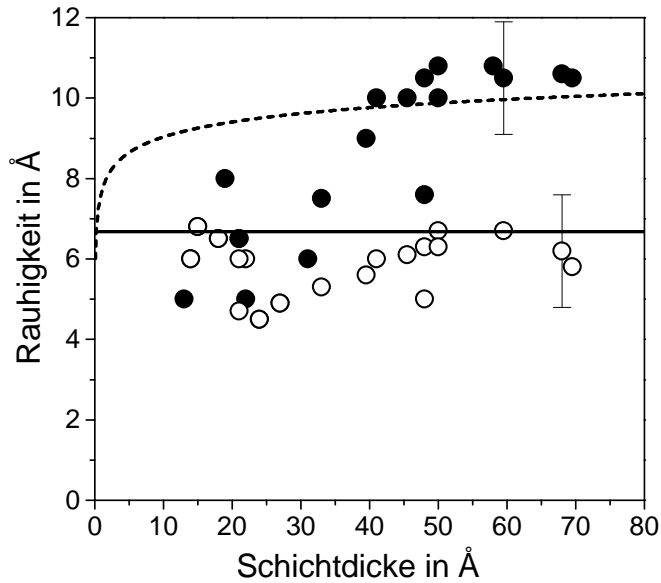
Reflektivitäten der 2P-PFMC-Gasgrenzfläche unter vergleichbaren Bedingungen in den gestapelten Teflonkammern, einmal mit Wandkontakt (= konkave Oberfläche mit Meniskus) und einmal gespreitet (konvexe Oberfläche) bei 38.70 °C. [Stehantode, 17.44 keV]

Es zeigt sich ferner, daß die Wand nicht notwendigerweise durch die schwerere Phase (hier PFMC) vollständig benetzt sein muß, um eine dicke Schicht am Rand vorzugeben. Experimente mit anderen Kontaktmaterialien an der Wand (Polyimid- und Aluminiumfolie) ergeben bei der konkaven Oberfläche exakt den gleichen Benetzungspunkt und identische Schichtdicken, ohne vollständig von PFMC benetzt zu sein. Die Zwangsbedingung der starken Krümmung direkt an der Kontaklinie ist also entscheidend für die Stabilisierung eines dicken bzw. eines dünnen Films. Die Diskontinuität des Übergangs sorgt für die Dominanz dieses Effekts auf der gesamten Oberfläche. Der Einfluß des diskontinuierlichen Phasenübergangs auf die Beobachtbarkeit von intermediären Filmdicken wird noch im Vergleich zu den Benetzungsfilmen von 2-Propanon auf Glycerin und Pentan auf Wasser diskutiert (Abschnitt 4.1.6).

4.1.4 Grenzflächenstruktur Alkohol-PFMC

Aus den Messungen der spekularen Reflektivität erhält man neben Schichtdicken und Dichten auch die Breiten der beteiligten Grenzflächen. In Abbildung 4.14 sind die Ergebnisse der Anpassungen in Abhängigkeit von der Dicke des Benetzungsfilms dargestellt. In die Auftragung gehen Messungen an den verschiedenen vorgestellten Systemen (PFMC mit 2-Propanol, 2-Butanol, Isobutanol) ein, da hier im Bereich der mikroskopischen Filme keinerlei systematische Abhängigkeit vom System zu erkennen ist und die beteiligten Grenzflächenenergien bis auf Prozentanteile vergleichbar sind.

Eine Verbreiterung der Grenzfläche kommt zum einen durch eine intrinsische Übergangsbreite zustande, die mit einer kontinuierlichen Dichteveriation von einer Phase in die andere verknüpft ist. Diese Längenskala ist durch die Volumenkorrelationslänge gegeben, die weit entfernt vom kritischen Punkt des Systems im Bereich molekularer Abmessungen liegt. Zum anderen geht in die Breite der Grenzfläche auch die laterale Mittelung der Grenzflächenposition innerhalb der Kohärenzlänge des Streuexperimentes mit ein, also Fluktuationen der

**Abb. 4.14:**

Grenzflächenbreiten (*rms-Rauhigkeit*) der partiell benetzten Alkohol-Oberflächen. Die offenen Kreise stellen die Oberflächenrauigkeit PFMC-Schicht zur Gasphase aus den Anpassungen spekularer Reflektivität dar, die vollen Kreise die Grenzflächenbreite der alkoholreichen Phase zum PFMC-Benetzungsfilm. Die Linien stellen einfache Modellannahmen der Kapillarwellenverbreiterung dar (siehe Text).

Höhe durch thermisch angeregte Kapillarwellen. Wie in Abschnitt 2.2 erläutert, geht in diese Fluktuationen die Grenzflächenspannung γ als Rückstellkraft und die laterale Kohärenz des Experiments $[Q_{min}, Q_{max}]$ mit ein. Befindet sich die Grenzfläche in der Nähe zu einem Substrat, mit dem sie wechselwirkt, so werden die Fluktuationen unterdrückt und die Grenzflächenbreite verringert sich entsprechend Gleichungen 2.10 und 2.11. Hier tritt der Fall auf, daß zwei fluide Grenzflächen sich gegenseitig beeinflussen. Die Grenzfläche zum Vakuum mit der höheren Grenzflächenspannung muß dabei als steifer betrachtet werden.

Um die gemessenen Grenzflächenbreiten quantitativ zu bewerten, wurde hier eine entsprechende einfache Beziehung für die resultierende Breite σ_{ges} aufgestellt:

$$\sigma_{ges}^2 = \sigma_{int}^2 + \frac{1}{2} \frac{k_B T}{\pi \gamma} \cdot \ln(Q_{max}/Q_{min}) + \frac{1}{2} \frac{k_B T}{\pi \gamma} \cdot \ln\left(Q_{max}/\sqrt{Q_{min}^2 + \frac{A_{eff}}{2\pi\gamma l^4}}\right). \quad (4.1)$$

Der erste Teil der Summe bezieht sich auf die intrinsischen Grenzflächenbreiten mit 3 Å für die Oberfläche, bzw. 5 Å für die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche, der zweite Summand ist die Kapillarwellenbreite der Oberfläche, wobei $Q_{max}/Q_{min} = 5 \cdot 10^4$ und die Oberflächenspannung 22 mN/m verwendet wurde. Der dritte Summand taucht zusätzlich für die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche unter der Annahme auf, daß die Oberfläche als Wand zusätzliche Kapillarwellenfluktuationen teilweise unterdrückt. Die Abhängigkeit von der Hamaker-Konstanten A_{eff} ist durch den Logarithmus relativ schwach, so daß eine einfache Abschätzung nach Gleichung 2.4 ausreicht. Die Grenzflächenspannung wurde nach [Schm88] nach unten mit 13 mN/m abgeschätzt.

Dieses Modell ist zu verstehen unter der Annahme, daß die Oberfläche als die steifere Grenzfläche freie Kapillarwellenfluktuationen ausführt, so daß die Gesamtbreite eine Konstante ist, die sich aus den ersten beiden Termen berechnet. Für die Flüssig-Flüssig-

Grenzfläche wird angenommen, daß bei sehr kleinen Schichtdicken zusätzliche, stärkere Fluktuationen unterbunden werden und nur die Fluktuationen der Oberfläche übertragen werden. Das ist gleichbedeutend mit zwei stark korrelierten Grenzflächen, deren Breite identisch ist. Bei größeren Schichtdicken kann die Grenzfläche teilweise entbinden und stärkere Fluktuationen entsprechend einer niedrigeren Grenzflächenspannung ausführen. Damit werden alle drei Terme in Gleichung 4.1 addiert. Man erkennt, daß die freie Oberfläche sehr gut mit der vorhergesagten Breite übereinstimmt. Bei sehr dünnen Filmen zeigt es sich, daß die innere Grenzfläche die gleiche Breite wie die Oberfläche aufweist. Das deutet darauf hin, daß hier die beiden Grenzflächen vollständig miteinander korreliert sind und die gleichen Kapillarwellenbeiträge zeigen. Erst bei höheren Schichtdicken zeigt sich eine zusätzliche Verbreiterung der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche, da die Fluktuationen zunehmen können. Die berechnete Breite stimmt gut mit den Daten bei größeren Schichtdicken überein. Als Limes der Flüssig-Flüssig-Grenzflächenbreite erhält man nach obiger Gleichung damit etwa 13 \AA . Tatsächlich läßt sich die Breite der Grenzfläche der beiden Volumenphasen auch durch ein Reflektivitätsexperiment bestimmen. In diesem Fall muß der Strahl die leichtere Phase vollständig durchqueren und wird dann an der Grenzfläche zur schwereren Phase reflektiert. Ein derartiges Experiment wurde am System 2-Propanol-PFMC durchgeführt, indem die Grenzfläche in der Teflonkammer erzeugt wurde, wobei die Glasplatte fehlte, also eine PFMC-Schicht über dem Teflonboden entsteht. Die Reflektivität ist in Abbildung 4.15 dargestellt zusammen mit einer Anpassung mit einer Fresnelreflektivität. Man erhält hier eine Grenzflächenbreite von ca. 18 \AA , was deutlich über dem oben errechneten Limes liegt. Da hier die Präparation schwieriger und die Probenkrümmung größer ist, kann dieser Wert als obere Schranke für die Breite der freien Flüssig-Flüssig-Grenzfläche gesehen werden.

In der diffusen Streuung sind Kreuzkorrelationen zweier Grenzflächen des Benetzungsfilms an der Struktur der Streuung in der Nähe des spekulären Pfades zu erkennen. Stark korrelierte Grenzflächen erzeugen eine Abbildung der Q_z -Abhängigkeit der Reflektivität auf die Streuung bei endlichen Impulsüberträgen in der Oberfläche Q_x , sprich ein Nachzeichnen der Schichtdickenoszillationen. Aus dem Abklingen mit Q_x sind Rückschlüsse auf die Wellenvektoren der korrelierten Fluktuationen möglich. Im Allgemeinen sind lange Wellenlängen stärker korreliert als kurze. Beispielhaft wurden für dünne Benetzungsschichten von PFMC auf 2-Butanol Kartierungen des reziproken Raums $[Q_z; Q_x]$ unter streifenden Winkeln ausgemessen, deren Schnitte auf die Grenzflächenmorphologie untersucht werden können. Dargestellt sind die Experimente bei Schichtdicken von $41, 50$ und 68 \AA der gespreiteten Oberfläche, die alle innerhalb eines Temperaturbereichs von $5 \text{ }^\circ\text{C}$ liegen und weit von T_c entfernt sind (siehe Abbildung 4.17).

Die Isointensitätslinien der Messungen stellen die gleiche Abstufung der diffusen Streuung dar. Man erkennt hier, daß die Linien für zunehmende Schichtdicke weiter nach außen wandern, die Stärke der Streuung also zunimmt. An den Schnitten ist als Charakteristikum der Reflektivitätskurve ein Minimum aufgrund einer Schichtdickenoszillation zu erkennen, das von 0.15 \AA^{-1} zu 0.12 \AA^{-1} in Q_z wandert. In den darunterliegenden Kurven wird diese Oszillationsstruktur stark nachgezeichnet, was ein Beleg für die Kreuzkorrelation zwischen den Fluktuationen ist. Die Grenzflächen sind in allen drei Messungen stark korreliert. Berücksichtigt man nach Formel 2.12 die Stärke der Kreuzkorrelation $\chi(Q_x, l)$ so wird auch bei van

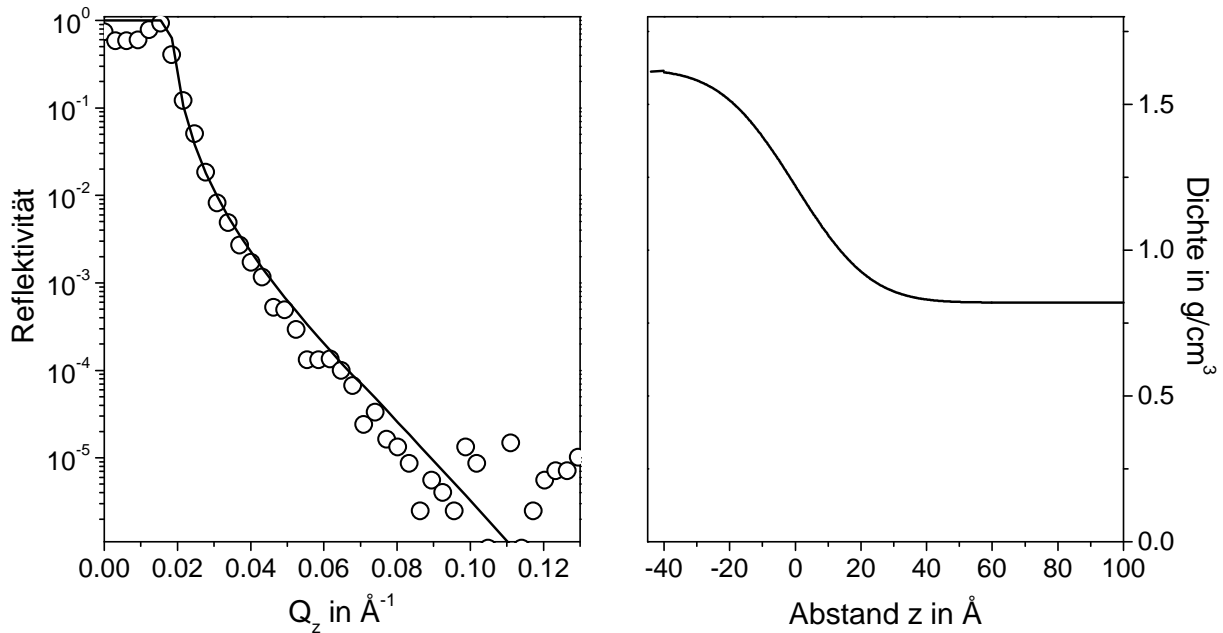


Abb. 4.15: Reflektivität der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche zwischen den Volumenphasen von IP und PFMC mit einer Fresnelanpassung. Rechts ist das zugrundeliegende Dichteprofil skizziert. [Stehancode, 17.44 keV]

der Waals-Wechselwirkung noch ein Wert von χ von 0.795 bei der höchsten Schichtdicke und parallelen Impulsübertrag erwartet (jeweils unterste Linie der Abbildungen). Dies bestätigen die Messungen recht gut.

Andererseits hat man bei den vorliegenden Messungen nicht die Möglichkeit, die untere Abschneidefrequenz direkt zu bestimmen, wie dies bei dünnen Schichten auf einem Substrat gezeigt wurde [Wang99]. Dort konnte die Abschneidefrequenz Q_{min} direkt als Knick im Streuverlauf als Funktion von Q_x erkannt werden, da die Streufunktion des Substrats, die sich bei kleinen Impulsüberträgen dominiert, eine andere Funktionalität als die Kapillarwellenfunktion aufwies. Hier streuen beide Grenzflächen mit der gleichen Q_x -Abhängigkeit, so daß kein Knick zu erkennen ist. Der Verlauf der transversal diffusen Streuung als Funktion von Q_x ist in Abbildung 4.16 für die verschiedenen Schichtdicken und für die reine 2-Butanol-Oberfläche aufgezeichnet. Der algebraische Zerfall bleibt erhalten, die absolute Zunahme der Streuung bei Auftauchen einer Schicht beruht auf der korrelierten Streuung der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche aufgrund der Erhöhung der Strukturfunktion $R/R_{Fresnel}$ durch Schichtdickenoszillationen.

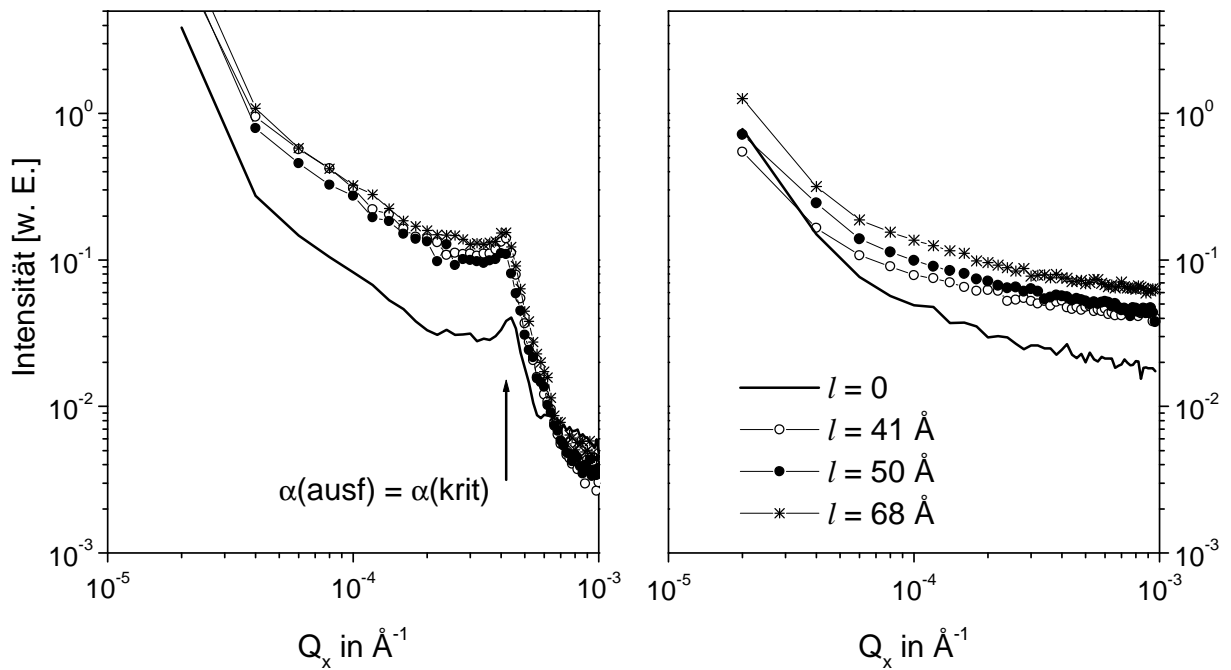


Abb. 4.16: Diffuse Streuung als Funktion des parallelen Impulsübertrags Q_x in der Grenzfläche bei zwei verschiedenen vertikalen Impulsüberträgen $Q_z = 0.09 \text{ \AA}^{-1}$ (links) und 0.17 \AA^{-1} (rechts). Die unterste Linie steht für die reine ZB-Oberfläche, die weiteren für die bereits beschriebenen Schichten von PFMC [D_4 , 14 keV]

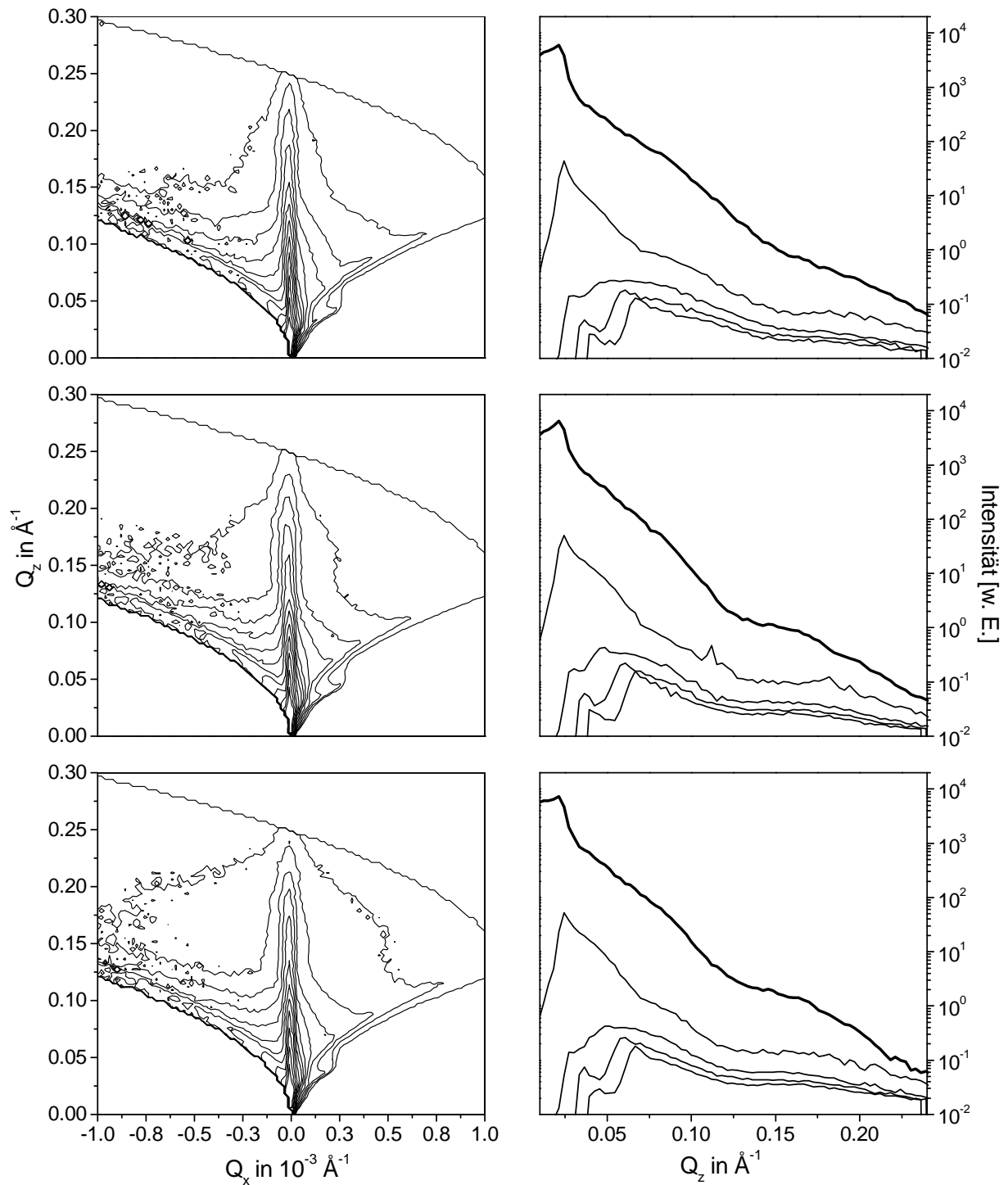


Abb. 4.17: Darstellung der diffusen Streuung in zwei Dimensionen in logarithmischer Skalierung als Isointensitätslinien (links) und eindimensionale Schnitte daraus (rechts) entlang von Q_z bei verschiedenen Impulsüberträgen Q_x für verschieden dicke PFMC-Filme auf 2-Butanol (näheres siehe Text). Die oberste Linie der Schnitte repräsentiert jeweils die spekulare Reflektivität ($Q_x = 0$), während die darunterliegenden Verläufe für $Q_x = 4 \cdot 10^{-5}$, $1 \cdot 10^{-4}$, $1.4 \cdot 10^{-4}$ und $1.8 \cdot 10^{-4}$ stehen. [D4, 14 keV]

4.1.5 Benetzungsverhalten MC und PFMC

Die soweit untersuchten Systeme bestehen aus einer polaren Komponente, die auch kurzreichweitige Bindungen (Wasserstoffbrücken) ausbilden kann und dem unpolaren PFMC mit schwachen van der Waals-Bindungen. Methylzyklohexan dagegen als leichte Komponente ist als unpolar zu betrachten, die Wechselwirkungen sind durch reine van der Waals-Kräfte zu beschreiben. Für dieses System ist bekannt, daß eine dicke Benetzungsschicht im untersuchten Temperaturbereich bis zum kritischen Mischungspunkt bei 46.1 °C existiert [Heady73], die zu T_c hin ansteigt. Es kann kein lokalisierter Phasenübergang zwischen dem beobachteten dicken Film und einem dünnen Vorbenetzungsfilm gefunden werden. Hier wurde die Oberfläche von Methylzyklohexan und PFMC sowohl in der Teflonkammer mit Meniskus als auch in der Stahlkammer mit Benetzung aus der Dampfphase charakterisiert.

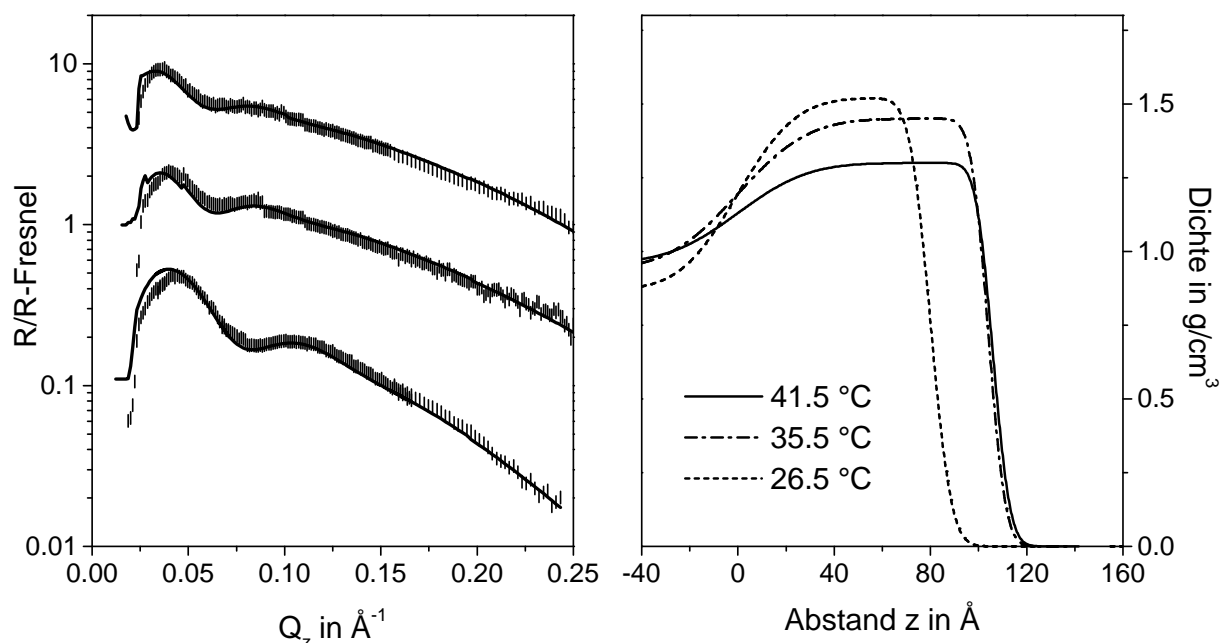


Abb. 4.18: Reflektivität der Oberfläche von MC mit einer PFMC-Benetzungsschicht normiert auf die Fresnelreflektivität der homogenen MC-reichen Phase bei 26.5 °C , 35.5 °C und 41.5 °C (von unten nach oben) zusammen mit Anpassungen. Rechts sind die dazugehörigen Dichteprofile senkrecht zur Oberfläche skizziert. [D4, 12.5 keV]

Die Reflektivitätsmessungen in Abbildung 4.18 bestätigen die Existenz von dicken Benetzungsfilmen, auffällig ist jedoch der schwache Oszillationshub der Schichtdickeninterferenz. Die daraus rekonstruierten Dichteprofile zeigen eine sehr stark verbreiterte Flüssig-Flüssig-Grenzfläche, die Breiten bis 23 Å annimmt (siehe nachfolgende Tabelle). Es können hier keine Unterschiede zwischen der konvexen und der konkaven Oberfläche festgestellt werden (siehe Schichtdicken in Abb. 4.19).

Temperatur	Dicke	Rauhigk. Oberfläche	und Grenzfl.	Dichte PFMC g/cm ³
26.10 °C	(80 ± 5) Å	(6.9 ± 1) Å	(19 ± 2) Å	(1.52 ± 0.04)
36.10 °C	(104 ± 7) Å	(5.6 ± 1) Å	(23 ± 3) Å	(1.45 ± 0.05)
41.00 °C	(106 ± 7) Å	(5.6 ± 1) Å	(23 ± 3) Å	(1.30 ± 0.05)
44.40 °C	(108 ± 12) Å	(4 ± 1) Å	(19 ± 4) Å	(1.27 ± 0.1)

Die sich verändernden Dichten des Mediums und der Benetzungsschicht sind eine Folge der sich verkleinernden Mischungslücke bei steigenden Temperaturen und sind in Einklang mit Abschätzungen aufgrund des Phasendiagramms in Abbildung 3.2. Der Schichtdickenverlauf ist in Abbildung 4.19 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Man erkennt einen leichten Anstieg zur kritischen Temperatur hin und dann ein Abflachen. Zum Vergleich ist der ungefähre Verlauf dargestellt, wie er sich aus den Messungen von Kwon et al. [Kwon82] ergibt. Danach steigt die Dicke nahe T_c stark an, was hier nicht beobachtbar ist. Nahe am kritischen Punkt verschwindet auch der Dichtekontrast der beiden Phasen, so daß mit Röntgenreflektivität nicht so nahe an T_c gemessen werden kann. Der absolute Wert der Schichtdicken ist auch nur bedingt vergleichbar, da Kwon et al. diese mit Hilfe von ellipsoidometrischen Messungen gewinnen, wobei die Umsetzung von Elliptizität in Schichtdicke bei teilweise mischbaren Phasen schwierig ist [Schm85].

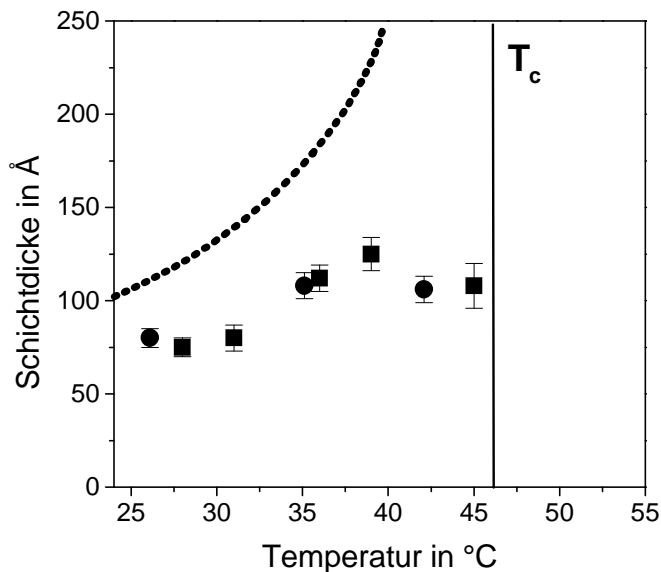


Abb. 4.19:
Schichtdicke der PFMC-Benetzungsschicht auf Methylzyklohexan als Funktion der Temperatur. Oberhalb des kritischen Punktes (senkrechte Linie) ist die Dichte an der Oberfläche homogen. Die gestrichelte Linie markiert den etwaigen Verlauf aus [Kwon82].

Die in der Röntgenreflektivität meßbare Grenzflächenbreite ist mit dem Kapillarwellenmodell berechenbar. Als intrinsische Breite wird wieder 3 \AA als Maß für die Korrelationslänge verwendet⁶, die Fluktuationsverbreiterung wird nach Gleichung 4.1 unter Einbeziehung der Grenzflächenenergie zwischen der MC-reichen und der PFMC-reichen Phase berechnet. In [Heady73] wurde der Verlauf der Grenzflächenenergie experimentell bestimmt. Es werden sehr kleine Werte von 0.9 mJ/m^2 bei 20 °C bis 0.1 mJ/m^2 bei 42 °C angegeben, bei Annäherung an T_c verschwindet die Grenzflächenenergie algebraisch mit einem Exponenten von $5/4$ (entspricht etwa dem kritischen Exponenten μ von 1.3). Diese breite Grenzfläche

⁶Bei der Wertung der Quadrate der Rauigkeitsanteile in Gleichung 4.1 ist die effektive Grenzflächenbreite im vorliegenden Fall nicht sensitiv im Bereich dieser kleinen Werte.

kann ein zusätzlicher Grund dafür sein, daß hier nahe an T_c keine Schichtdickenoszillationen aufgelöst werden können. Eine stark fluktuierende Grenzfläche unterdrückt die Oszillationen. Allerdings kann im Meßbereich keine starke Abhängigkeit der Grenzflächenbreite von der Temperatur festgestellt werden. Bei den niedrigeren Temperaturen erhält man als theoretische Grenzflächenbreite 27 bis 29 Å mit der Dämpfung durch die Oberfläche, was leicht oberhalb der gemessenen Werte liegt. Ein möglicher Grund liegt in Auflösungsproblemen, wenn die Krümmung sich während des Experiments ändert. Insgesamt ist jedoch die Übereinstimmung recht gut. Allerdings wird durch die sehr kleinen Grenzflächenenergien nahe T_c eine sehr viel breitere Grenzfläche erwartet als z. B. bei 44.4 °C gemessen wird. Hier werden Effekte der Fluktuationsdämpfung durch die im Vergleich dazu starre Flüssig-Gas-Grenzfläche dominierend. Eine quantitative Abschätzung des Effekts muß allerdings wegen fehlender Wechselwirkungsparameter unterbleiben.

4.1.6 Vergleich mit weiteren benetzenden Systemen

In den obigen Experimenten war die schwerere (an der Oberfläche durch das Schwerfeld uninstabile) Phase die benetzende Phase an der Grenzfläche der leichteren Phase zum Gas. Bei geeigneter Wahl der Komponenten kann aber auch der entgegengesetzte Fall auftreten, daß die leichtere Phase die Grenzfläche zwischen schwerer Phase und Gas benetzt. In einer normalen Überschichtung der beiden Volumenphasen wäre dieser Effekt allerdings nicht beobachtbar. Benetzung tritt erst auf, wenn die leichtere Volumenphase instabil wird und nur noch als dünner Benetzungsfilm existieren kann. Experimentell realisiert werden kann dieser Zustand z. B. durch eine Veränderung des Dampfdrucks der leichteren Spezies bis zur Phasenkoexistenz oder Adsorption eines kleinen Volumens am Rand der Kammer, so daß die leichtere Spezies nicht die ganze Oberfläche überdeckt [Ragil96]. Am System Pentan-Wasser konnte so ein kontinuierlicher Benetzungsübergang des Pentans nachgewiesen werden⁷.

Ein System mit kritischem Punkt und deutlichem Dichtekontrast kann in der Mischung Glycerin (GL) - 2-Propanon (AC) gefunden werden. Hier weisen schon die stark unterschiedlichen Oberflächenenergien der reinen Flüssigkeiten auf eine mögliche Benetzung der leichten (AC-reichen) Phase auf der Oberfläche der schweren Phase (GL-reich) hin (siehe dazu Tabelle der Substanzeigenschaften in Abschnitt 3.1). Mit einem kritischen Punkt von 95 °C und einer breiten Mischungslücke ist dieses System für Streumethoden zugänglich. Im Experiment wird die Benetzung realisiert, indem Glycerin auf einer Glasoberfläche gespreitet wird (konvexe Oberfläche) und 2-Propanon seitlich in die Kammer auf einem niedrigeren Niveau eingefüllt wird. Wegen des geringen Dampfdrucks von Glycerin ist dies ein sehr stabiler Zustand. 2-Propanon (mit hohem Dampfdruck) kann über die Dampfphase von der Glycerinoberfläche aufgenommen werden und benetzen.

Die Messungen erfolgen bei Sättigungsdampfdruck von 2-Propanon in der druckdichten Kammer mit konstant geregelter Temperatur. In Abbildung 4.20 sind Reflektivitäten einer reinen Glycerinoberfläche und der Oberfläche in Anwesenheit von AC-gesättigter Atmosphäre im Gleichgewicht dargestellt. In einem zweiten Experiment wird zum Vergleich

⁷Allerdings besteht das System aus nicht mischbaren Komponenten, so daß kein kritischer Mischungspunkt innerhalb des experimentellen Fensters existiert.

die Oberfläche der Volumenphase von 2-Propanon einmal als reine Flüssigkeit und in der binären Mischung mit Glycerin betrachtet.

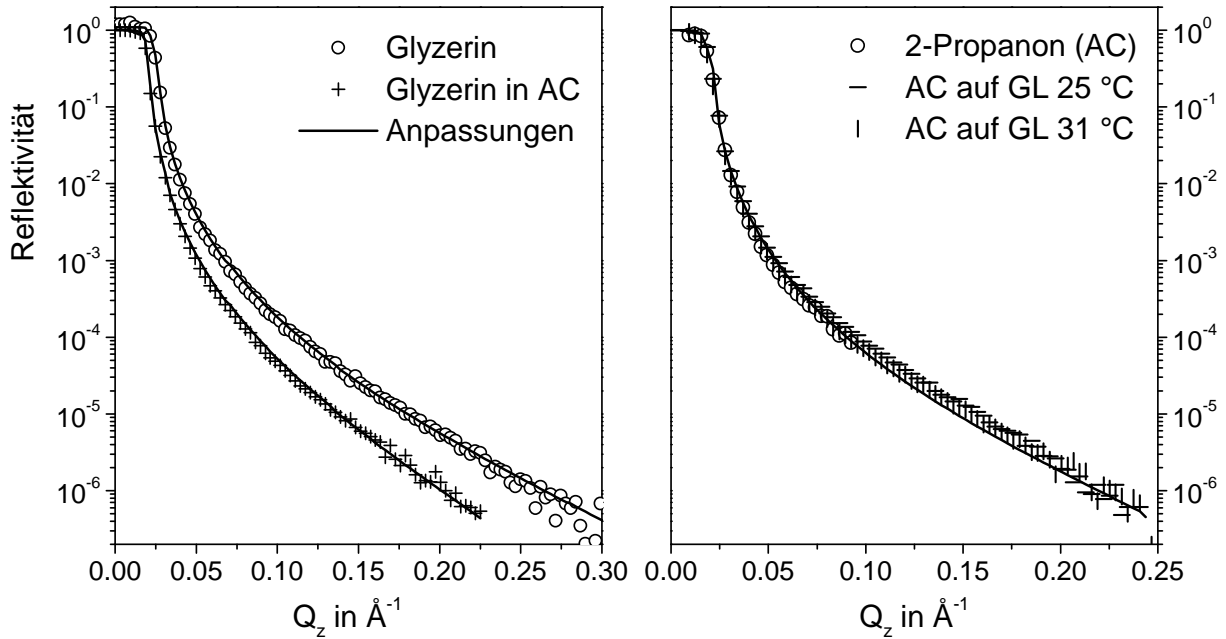


Abb. 4.20: Reflektivitäten der reinen Glycerinoberfläche und der Oberfläche im Gleichgewicht mit gesättigtem 2-Propanon-Dampf bei 28.6 °C im linken Bild zusammen mit einer Anpassung nach der Fresnelgleichung. Rechts sind Reflektivitäten der Oberfläche von reinem 2-Propanon und der 2-Propanon-reichen Phase in der binären Mischung dargestellt. [Stehanode, 17.44 keV]

Die Reflektivität der Oberfläche des Glycerins ist gut mit einem Fresnelmodell anzupassen, wenn man eine Grenzflächenbreite an der Oberfläche von 4.5 Å annimmt. Steht die Oberfläche allerdings im Gleichgewicht mit AC-Dampf, so verändert sich die Reflektivität drastisch. Man erkennt zwar immer noch den monotonen Abfall der Reflektivität, in dem keine Schichtdickenszillationen auflösbar sind, allerdings ist der neue kritische Impulsübertrag der Totalreflexion zu deutlich kleineren Werten gewandert. Der neue Wert paßt zur Dichte von 2-Propanon, was also bedeutet, daß die Oberfläche mit einer Benetzungsschicht bedeckt ist, deren Dicke das Auflösungsvermögen der Messung überschreitet. Der kritische Impulsübertrag wird also durch die Dichte der Schicht bestimmt. Allerdings ist dies nicht exakt das Äquivalent zu den Veränderungen des kritischen Impulsübertrags bei einer Benetzungsschicht mit einer höheren Dichte als das Volumen, wie das bei PFMC auf Alkohol der Fall ist. Hier zeigen Simulationen des Systems (bei verschwindender Absorption⁸) immer den größeren kritischen Impulsübertrag des darunterliegenden Substrats, selbst wenn Oszillationen nicht mehr auflösbar sind. Diese Simulationen setzen allerdings eine perfekt kohärente Strahlung voraus, so daß oberhalb des kritischen Winkels der Schicht die Welle immer bis zum Substrat dringt und dort Totalreflexion erfährt. Im realen Experiment ist die hier ent-

⁸Das ist bei organischen Materialien und harter Röntgenstrahlung von 17.44 keV in guter Näherung der Fall, β/δ bei 17.44 keV $\simeq 10^{-3}$

scheidende Größe die transversale Kohärenzlänge ζ_T , bestimmt durch die Quellgröße und den Abstand Quelle - Probe [Dosch], [Tolan94], [Sald94d]. Daraus erhält man für die Stehanode mit Molybdäntarget eine Kohärenzlänge von $\zeta_T = 0.27\mu\text{m}$ (siehe auch Abschnitt 3.3). Das bedeutet angesichts der streifenden Winkel, daß bei Schichtdicken von mehr als 2700 \AA die von Oberfläche und innerer Grenzfläche reflektierten Wellen nicht mehr interferieren können, also die Reflektivität hauptsächlich Information über die Oberfläche (mit eventuell zusätzlicher Streuung von der Grenzfläche) liefert. Am Meßplatz D4 ist wegen des deutlich größeren Quellabstandes eine größere Kohärenzlänge zu erwarten ($3 - 3.5\mu\text{m}$). Dementsprechend ist hier zu erkennen, daß kein neuer kritischer Impulsübertrag auftaucht, sondern eine Überlagerung der kohärenten Reflexion und der inkohärenten Streuung sichtbar ist (Abbildung 4.21). Beide kritische Impulsüberträge von Schicht und Substrat tauchen in der Messung auf. Die Schichtdicke kann mit diesen Befunden im Bereich von 3000 \AA abgeschätzt werden. Dieser Zustand der Benetzung wird im gesamten zugänglichen Temperaturbereich von Raumtemperatur bis $60\text{ }^\circ\text{C}$ gefunden, die Oberfläche von Glycerin ist also immer vollständig benetzt.

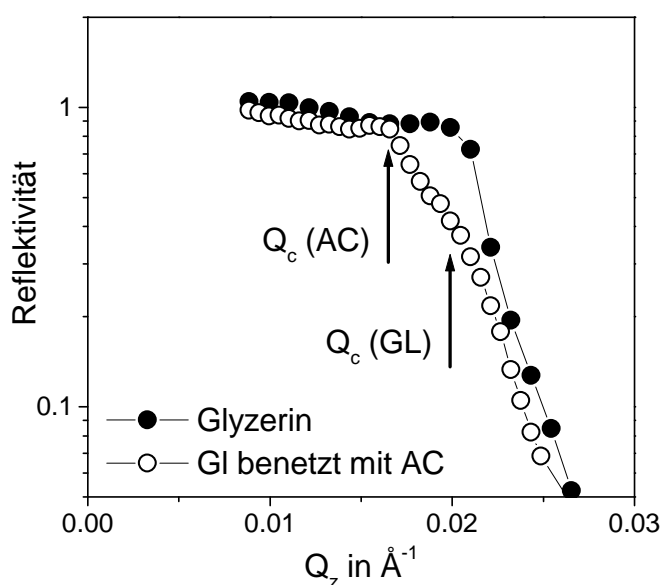


Abb. 4.21:

Bereich der Totalreflexion für eine AC-benetzte Glycerinoberfläche (offene Kreise) im Vergleich zu reinem Glycerin (geschlossene Kreise). Die Pfeile markieren die kritischen Impulsüberträge der Schicht beziehungsweise des Substrats. [D4, 12.50 keV]

Da die Benetzung der Glycerinoberfläche über die Dampfphase erfolgt, kann zuerst eine Oberfläche präpariert und charakterisiert und erst danach 2-Propanon eingefüllt werden. Damit erhält man die Möglichkeit, die Benetzung zeitabhängig zu verfolgen. Ein entsprechendes Experiment wurde am Synchrotron (D4) bei einer Temperatur von $28.69\text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt. In Abbildung 4.22 sind Reflektivitätskurven für verschiedene Wartezeiten nach Einfüllen von 2-Propanon zusammen mit Anpassungen dargestellt. Man erkennt die mit fortschreitender Zeit höherfrequenten Oszillationen der Benetzungsschicht. Die Anpassungen erfolgten mit einem Einschichtmodell, das die Daten gut beschreibt. Im rechten Bild sind die entsprechenden Dichteprofile mit zeitlich wachsender Schichtdicke dargestellt.

Die Oberflächenbreite bleibt während des Vorgangs konstant, während die Breite der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche mit der Zeit zunimmt. Die Parameterwerte sind in der nachfolgenden Tabelle dargestellt.

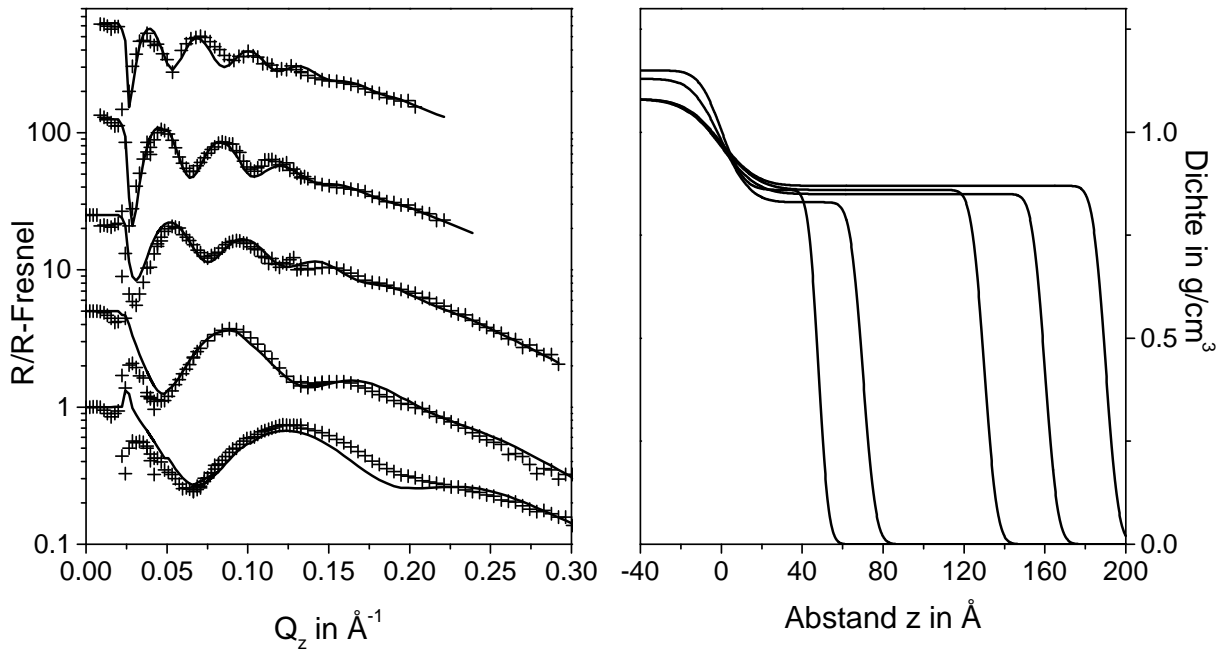


Abb. 4.22: Reflektivitäten der Glycerinoberfläche bei verschiedenen Wartezeiten nach Einfüllen von AC in die Kammer, normiert über die Fresnelreflektivität. Die Kurven entsprechen Zeiten von 322, 904, 1121, 1263 und 1335 Minuten (von unten nach oben). Die durchgezogenen Linien im linken Bild stellen Anpassungen mit einem Einschichtmodell dar, dessen Dichteprofile im rechten Bild dargestellt sind. [D4, 12.50 keV]

Zeit (min)	Schichtdicke	Rauhigkeit Oberfläche	und Grenzfläche
322 ± 45	$(48 \pm 4) \text{ \AA}$	$(4 \pm 1) \text{ \AA}$	$(8.7 \pm 1) \text{ \AA}$
904 ± 45	$(70 \pm 4) \text{ \AA}$	$(5 \pm 1) \text{ \AA}$	$(11.5 \pm 1.5) \text{ \AA}$
1121 ± 30	$(130 \pm 5) \text{ \AA}$	$(5 \pm 1) \text{ \AA}$	$(15 \pm 1.5) \text{ \AA}$
1263 ± 20	$(158 \pm 5) \text{ \AA}$	$(5 \pm 1) \text{ \AA}$	$(14 \pm 2) \text{ \AA}$
1335 ± 20	$(190 \pm 5) \text{ \AA}$	$(5 \pm 1) \text{ \AA}$	$(15 \pm 3) \text{ \AA}$

Die hohen Grenzflächenbreiten können nicht allein durch Kapillarwellen verursacht sein, denn in der diffusen Streuung erscheint der Kapillarwellenanteil konstant für verschiedene Schichtdicken bis zur vollständigen Benetzung (siehe unten). Die Grenzflächenbreite in der spekularen Reflektivität ergibt sich in den Meßkurven aus der Ausdämpfung der Schichtdickenoszillationen mit dem vertikalen Impulsübertrag. Diese Oszillationen werden jedoch auch unterdrückt, wenn die Schicht deutlich während der Messung wächst. Damit ist die hier erhaltene Grenzflächenbreite nur eine obere Schranke für die reale Breite.

Betrachtet man die Schichtdicken als Funktion der Zeit (Abbildung 4.23), so erkennt man ein kontinuierliches Anwachsen, bei den größeren Schichtdicken beschleunigt sich das Wachstum exponentiell, bis die Auflösungsgrenze in der Reflektivität erreicht ist (bei $t=1600$ min). Die Relaxation der Schichtdicke ins Gleichgewicht kann also nicht verfolgt werden. Die Oberfläche zeigt sich erst nach 2000 Minuten stabil, dann kann man die in Abbildung 4.21

dargestellte Reflektivität beobachten. Der Endzustand entspricht einer vollständig benetzten Oberfläche.

Die Zeitskala des Wachstums wird bestimmt durch die Konkurrenz zwischen Transport des 2-Propanons über die Dampfphase auf die Oberfläche und dem Abtransport von der Oberfläche durch Diffusion in die Glycerinphase. Da sich die glyzerinreiche Phase in der Zusammensetzung der Koexistenzlinie im Phasendiagramm nähert, verlangsamt sich die Diffusion in der Flüssigkeit, die Anlagerung über die Dampfphase läßt den Film schneller wachsen. Der leichte Knick in der Wachstumskurve in Abbildung 4.23 könnte mit diesem Übergangsbereich verknüpft sein. Das Bemerkenswerte ist hier im Vergleich zu den Experimenten mit den Alkohol-PFMC-Mischungen, daß die Oberfläche von Glycerin trotz der konvexen Form vollständig benetzt wird.

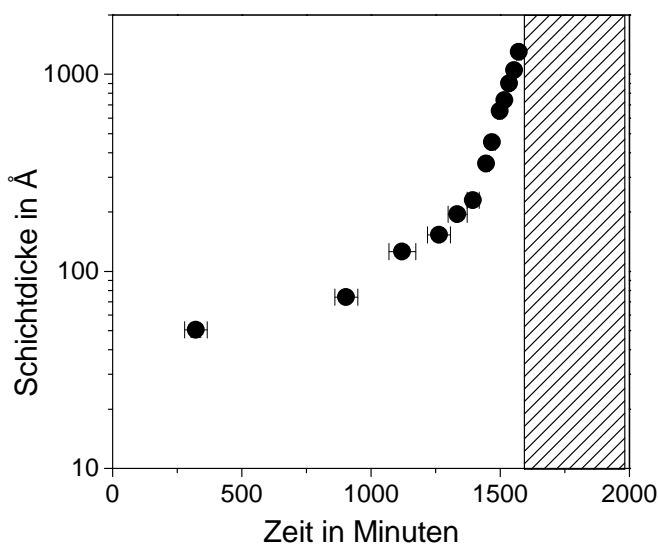


Abb. 4.23:

Schichtdicken des 2-Propanonfilms auf Glycerin als Funktion der Zeit nach Zugabe von 2-Propanon in die Probenkammer. Im schraffierten Bereich verändert sich die Oberfläche weiter, die Schichtdicken sind nicht mehr auflösbar. Das Gleichgewicht erscheint nach 2000 Minuten.

Im Wachstumsverhalten des Films sind auch keinerlei Diskontinuitäten zu erkennen. Auch in weiteren, hier nicht dargestellten Messungen im Nichtgleichgewicht verändert die Schichtdicke immer sehr monoton ohne Sprünge oder metastabile Filme. Da das Experiment in der Prozeßführung vollständig vergleichbar mit den obigen Experimenten ist, liegen die deutlichen Unterschiede im Verhalten zum System Alkohol-PFMC in der Existenz des diskontinuierlichen Phasenübergangs. Da hier das Spektrum der Schichtdicken kontinuierlich beobachtet werden kann, zeigt es sich, daß alle Filmdicken stabil sind. Damit kann eine Randbedingung durch die konvexe Oberfläche, die an der Begrenzung einen dünnen Film vorgibt, nicht den ganzen Film dominieren. Hingegen sind im System Alkohol-PFMC nur sehr dünne und sehr dicke Filme beobachtbar, zwischen beiden Möglichkeiten muß das System sich entscheiden.

Bei den zeitaufgelösten Messungen der Benetzung von 2-Propanon auf Glycerin wurde gleichzeitig die diffuse Streuung der Grenzflächen mit dem ortsauflösenden Detektor registriert. Der Verlauf der diffusen Streuung ist ein von der Reflektivität unabhängiges Maß für die Fluktuationen der Grenzflächen. In Abbildung 4.24 ist der Verlauf der diffusen Streuung mit dem Impulsübertrag Q_x parallel zur Grenzfläche dargestellt. Im Bereich sehr kleiner Impulsüberträge dominiert die auflösungsverbreiterte spekuläre Intensität, danach wird nach

der Gleichung 2.43 ein algebraischer Zerfall der Intensität erwartet, dessen Exponent η mit dem vertikalen Impulsübertrag Q_z und der Grenzflächenspannung über

$$\eta = \frac{k_B T}{2\pi\gamma} Q_z^2 \quad (4.2)$$

verknüpft ist. Damit erhält man aus der Auftragung der Steigungen als Funktion von Q_z^2 direkt Informationen über die Fluktuationsstärke der Grenzfläche, die von der Grenzflächenspannung γ bestimmt wird.

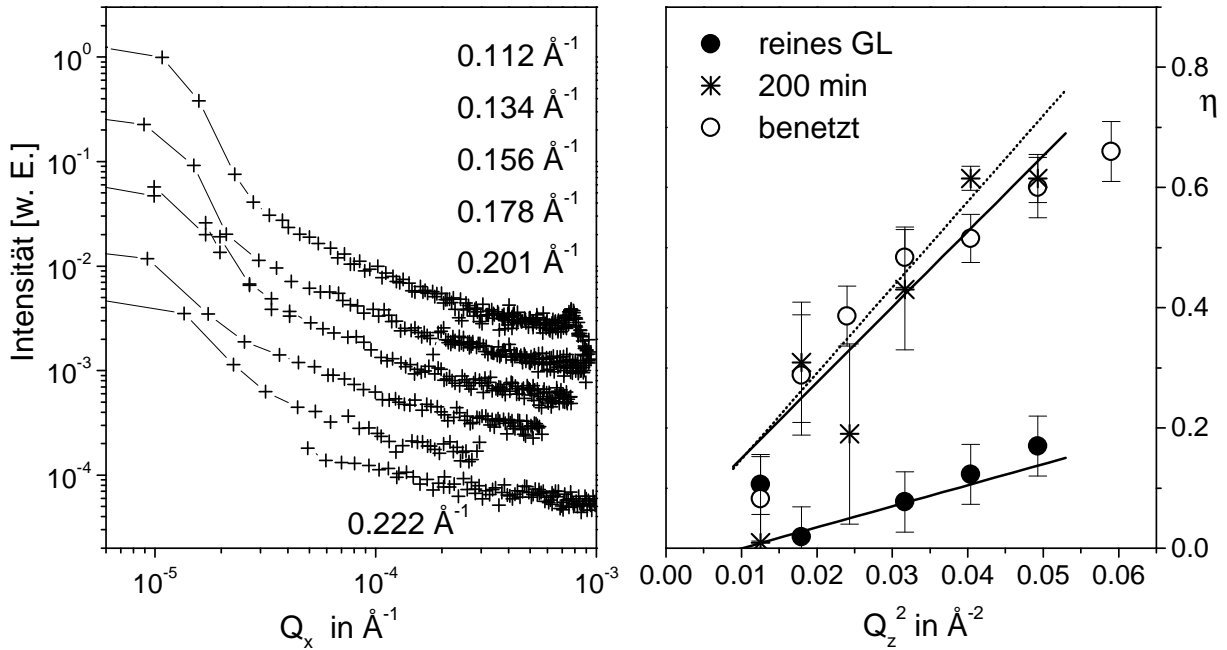


Abb. 4.24: Diffuse Streuung als Funktion des lateralen Impulsübertrags Q_x bei verschiedenen vertikalen Impulsüberträgen Q_z im rechten Bild. Links ist der Exponent des Zerfalls mit Q_x als Funktion von Q_z^2 aufgetragen. Es werden die Verläufe bei reinem Glycerin, der Adsorption von 48 Å 2-Propanon nach 322 Minuten und bei einer vollständig benetzten Oberfläche verglichen. Die Steigung wird durch die Grenzflächenenergie der streuenden Fläche bestimmt. [D4, 12.50 keV]

Die Auftragung η über Q_z^2 im rechten Bild von 4.24 ergibt in guter Näherung eine Gerade, wobei die Steigung der Geraden bei den benetzten Grenzflächen um den Faktor 3 zunimmt. Dies ist in Einklang mit dem Verhältnis der Oberflächenspannungen von reinem Glycerin und von 2-Propanon, so daß die Streuung bei den benetzten Oberflächen also im Rahmen der Beobachtungsgenauigkeit das Verhalten der Oberfläche widerspiegelt. Allerdings ist der quantitative Wert der Oberflächenspannung nach Gleichung 4.2 sowohl bei reinem Glycerin als auch bei der Oberfläche der Benetzungsschicht um einen Faktor 2 zu klein gegenüber den Literaturwerten. Der Grund liegt in zusätzlichen, konstanten Beiträgen der Volumenstreuung zur Gesamtintensität, die einen zu schwachen Zerfall der Streuung zur Folge haben. Bei [Doerr99] werden Diskrepanzen zwischen makroskopischer Grenzflächenspannung und Werten aus der diffusen Streuung von dünnen Filmen beschrieben, die allerdings nur im

Bereich von 30 % liegen. Diese werden mit einer Abhängigkeit der Grenzflächenspannung vom Wellenvektor in Zusammenhang gebracht.

Es sind keine Unterschiede zwischen den Steigungen bei verschiedenen Schichtdicken oder der vollständig benetzten Oberfläche zu erkennen, so daß eine zunehmende Verbreiterung der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche aus diesen Daten nicht abzuleiten ist. Aus den longitudinal diffusen Daten ist auf eine schwache Kreuzkorrelation der beiden Grenzflächen zu schließen, die mit zunehmender Schichtdicke verschwindet. Somit ist die Oberfläche bei dickeren Schichten als frei fluktuierend zu sehen.

Ein ähnliches Bild der Grenzflächenstruktur der Benetzungsschicht ergibt das System Pentan auf Wasser, bei dem ein kontinuierlicher Phasenübergang nachgewiesen wurde. Hier wurde die Reflektivität einer Wasseroberfläche im Gleichgewicht mit gesättigtem Pentandampf bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Anordnung entspricht der bei Benetzung aus der Dampfphase des Systems AC-GL. In Abbildung 4.25 sind die normierten Reflektivitäten zusammen mit den Dichteprofilen senkrecht zur Grenzfläche dargestellt.

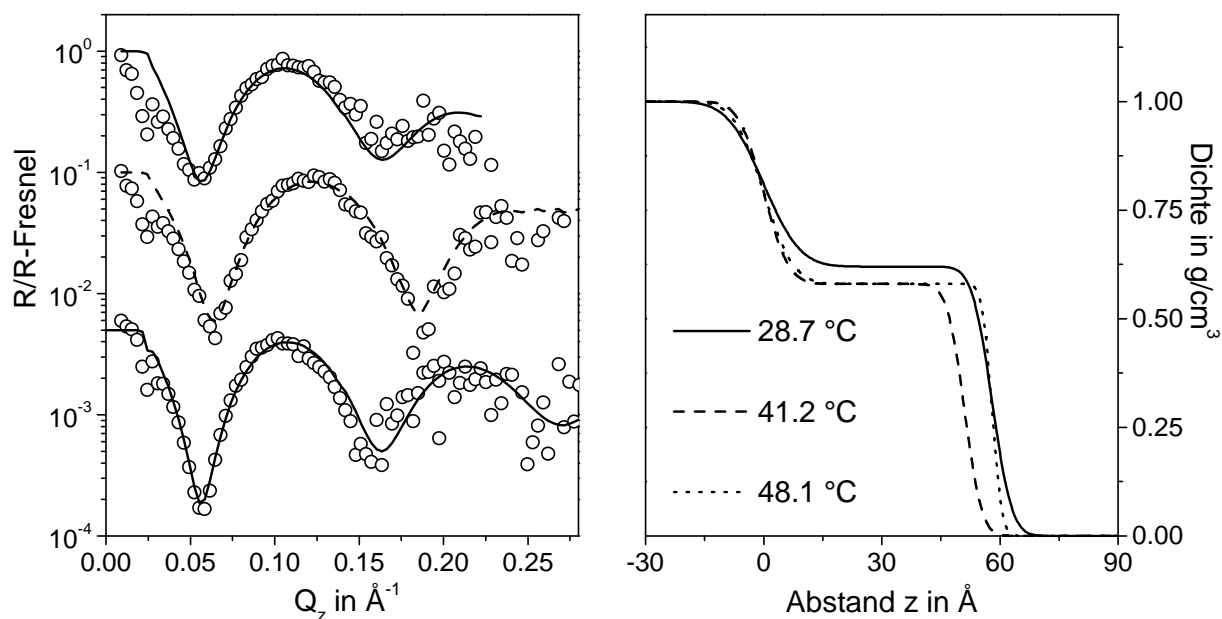


Abb. 4.25: Reflektivitäten einer Wasseroberfläche benetzt von Pentan, normiert über die Fresnelreflektivität. Die Dichteprofile aus den Anpassungen sind in dem Bild rechts dargestellt. [Stehanode, 17.44 keV]

Zwar werden die Schichtdicken aus [Ragil96] nicht erreicht, was durch Probleme mit dem Gleichgewichtsdampfdruck zu erklären ist⁹ oder damit, daß lange Äquilibrationszeiten¹⁰ nicht abgewartet wurden. Die Grenzflächenprofile sind jedoch in gutem Einklang mit der Kapillarwellenvorausage. Die Daten zeigen, daß Einschichtmodelle, die eine homogene Dichte innerhalb der Schicht verwenden, gut zu den Daten passen. Die Dichte entspricht

⁹Der Siedepunkt von Pentan liegt bei NB bei 32 °C, darüber ist die Flüssigkeit nur unter höherem Druck stabil, Temperaturgradienten in der Kammer verändern das Verhalten viel dramatischer.

¹⁰bis zu eine Woche pro Temperaturpunkt nach [Bert99]

der Volumendichte von Pentan. Das Experiment mit der Pentanschicht kann auch als Beleg gewertet werden, daß der grundsätzliche Aufbau der Benetzungsexperimente an der freien Oberfläche vernünftige Daten liefert und beispielsweise Störungen des Gleichgewichts durch die Bewegung der Kammern bei den Messungen unbedeutend sind. Das kann man auch an der Äquivalenz zwischen diesen Reflektivitäten und den gleichzeitig aufgenommenen energiedispersiven Messungen erkennen, bei denen die Probe nicht bewegt wird.

4.2 Benetzung an einer Wand

Die Experimente zur Benetzung an einer festen Wand umfassen Messungen mit Silizium und Glassubstraten und eine durch eine selbstaggregierte Monolagenschicht modifizierte Siliziumoberfläche. Zuerst werden die Phänomene mit Silizium ausführlich geschildert, um das grundsätzliche Verhalten zu etablieren. Anschließend wird die Glasoberfläche daran angelehnt kürzer behandelt und die Unterschiede diskutiert. Der Einfluß der Beschichtung wird zum Schluß dargestellt.

4.2.1 Adsorption an der Grenzfläche zu Silizium

Die Benetzung der binären Flüssigkeit an einem inerten Substrat wird zunächst an einem polierten Siliziumplättchen studiert, das in die schwere Phase (PFMC-reich) eingetaucht ist. Als erstes wird die Reflektivität des reinen Siliziums gezeigt, deren Anpassung (in der Darstellung von Bild 4.26) mit der Fresneltheorie auf eine Siliziumdioxidschicht (SiO_2) an der Oberfläche von 14 \AA Dicke schließen läßt. Alle Messungen in der Abbildung sind um die diffuse Streuung in spekulärer Richtung korrigiert. Die Dichte des Oxids ($\rho_{ox} = 2.16 \text{ g/cm}^3$) ist so nahe an der von Silizium mit $\rho_{si} = 2.3 \text{ g/cm}^3$, daß in den folgenden Messungen mit Adsorbatschichten deren Einfluß nicht mehr nachweisbar ist, sie in den Anpassungen also nicht auftaucht. Die Rauigkeit der Grenzflächen kann mit $\sigma_{inter} = 2 \text{ \AA}$ für die Si/SiO₂-

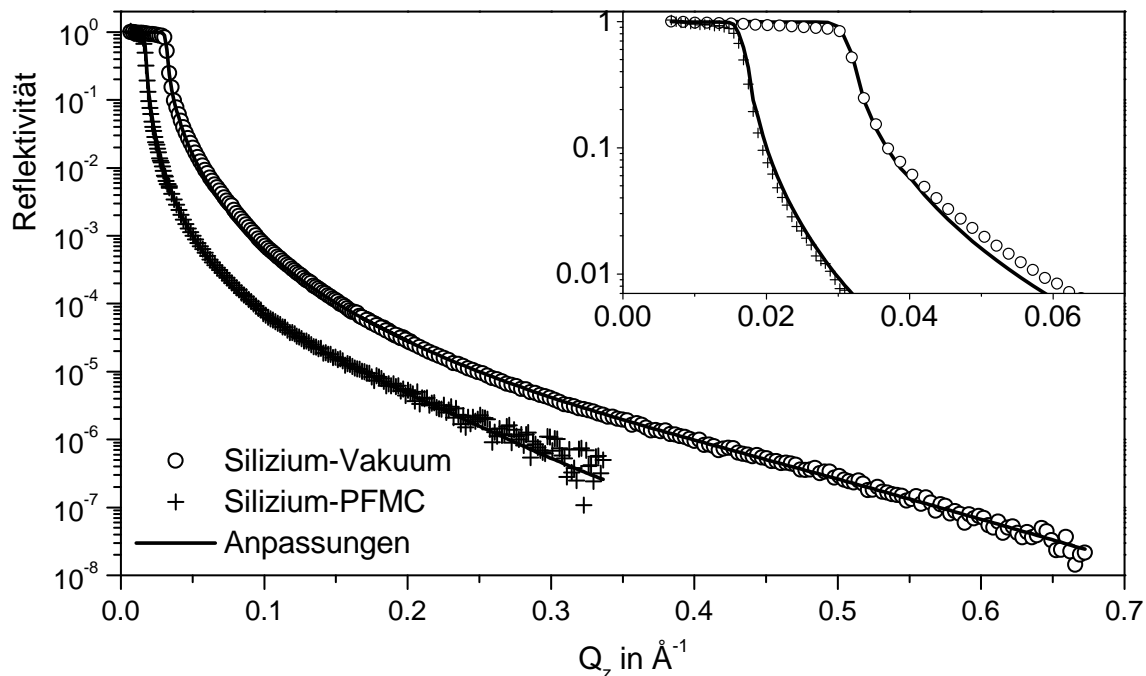


Abb. 4.26: Reflektivität einer reinen Si-SiO₂-Oberfläche im Vergleich zur Reflektivität mit PFMC als oberem Halbraum. Die Anpassungen sind entsprechend der effektiven Dichtesprünge berechnet. Im oberen Einschub ist der Bereich der externen Totalreflexion vergrößert dargestellt. [E2, 19 keV]

Grenzfläche und $\sigma_{ober} = 2.3 \text{ \AA}$ für die Oberfläche angegeben werden. Die extrem glatte Oberfläche ist eine Folge der ausgereiften Poliertechniken der Hersteller, sowie des Entstehens sehr glatter Oxidschichten.

Ist das Silizium in reines PFMC eingetaucht, so erhält man eine Reflektivitätskurve, die vom verringerten Dichtesprung an der Si-Flüssigkeit-Grenzfläche geprägt ist. Man erhält aus der Anpassung einen effektiven Dichtesprung von $\Delta\rho = 0.63 \pm 0.04 \text{ g/cm}^3$ entsprechend der Differenz zwischen Silizium- und PFMC-Dichte. In die Anpassung ist jeweils die Auflösung des experimentellen Aufbaus mit aufgenommen. Bei den Messungen am Hasylab-Strahlrohr E2 mit Doppelmonochromator ist sie im Wesentlichen durch die schwache Probenkrümmung bestimmt. Die Q_z -Auflösung wird aus der Verrundung des kritischen Winkels als $2 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ im vorliegenden Fall bestimmt. Bei Experimenten am Stehanodenreflektometer ist die Auflösung um mehr als eine Größenordnung schlechter [Huber99].

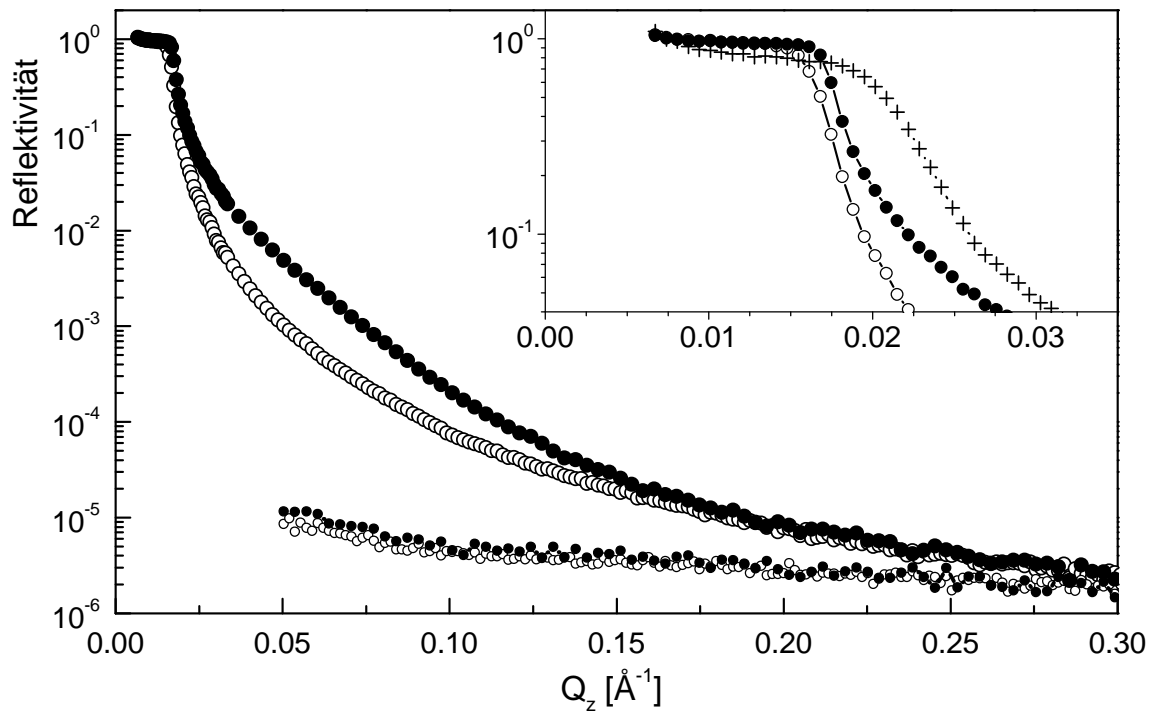


Abb. 4.27: Reflektivität der Si-PFMC-Grenzfläche (offene Kreise) im Vergleich zur Reflektivität Si-binäre Mischung (geschlossene Kreise) bei $42.77 \text{ }^\circ\text{C}$. Die kleineren Kreise im unteren Bildteil stellen die Höhe der diffusen Streuung nahe dem spekulären Pfad dar. Im Einschub sind die Bereiche der Totalreflexion vergrößert dargestellt. Dazu wird noch ein Ausschnitt der Reflektivität mit der binären Mischung oberhalb von $50 \text{ }^\circ\text{C}$ gezeigt (Kreuze). [E2, 19 keV]

Die Reflektivität der Si-PFMC-Grenzfläche ist nicht mit einem reinen Fresnelabfall einer einzelnen Grenzfläche zu erklären. Die Abweichungen bei höheren Impulsüberträgen sind nur mit einem Bereich einer um 0.13 g/cm^3 verminderten Dichte im grenzflächennahen Flüssigkeitsmedium zu erklären. Dieser Bereich erstreckt sich über etwa 16 \AA und ist bei verschiedenen Meßdurchläufen reproduzierbar. Es kann leider nicht geklärt werden, ob die-

se Abweichung von Packungseffekten des Mediums an der harten Wand zustandekommt, wie in [Doerr98] beobachtet wurde, oder ob es sich um bevorzugte Adsorption von teilweise fluorierten Bestandteilen der Flüssigkeit handelt. Das entsprechende Dichteprofil ist in Abbildung 4.28 in der untersten Kurve zusammen mit dem auf die Fresnelreflektivität einer scharfen Grenzfläche normierten Signal dargestellt. Die Normierung entspricht der Aussage von Gleichung 2.38, daß die Abweichung die Fouriertransformation des realen Dichteprofiles darstellt. Veränderungen an der Grenzfläche sind in dieser Darstellung deutlicher abzulesen.

Dieser Zustand wird in das Experiment mit der binären Mischung überführt, indem die zweite Komponente (IP) vorsichtig über das PFMC geschichtet wird. Da das Siliziumplättchen sich am Boden der Kammer befindet, kommt die Oberfläche nicht in direkten Kontakt mit der leichten Phase. IP gelangt allein durch Diffusion an die Grenzfläche. Nach Abwarten der Gleichgewichtseinstellung bei konstant gehaltener Temperatur (im Abschnitt 4.2.3 ausführlich beschrieben) wird die Reflektivität gemessen. Ein typischer Verlauf der spekulären Reflektivität zusammen mit der diffusen Streuung nahe dem spekulären Pfad (lateraler Impulsübertrag $Q_x = 7 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}^{-1}$) ist in Bild 4.27 dargestellt.

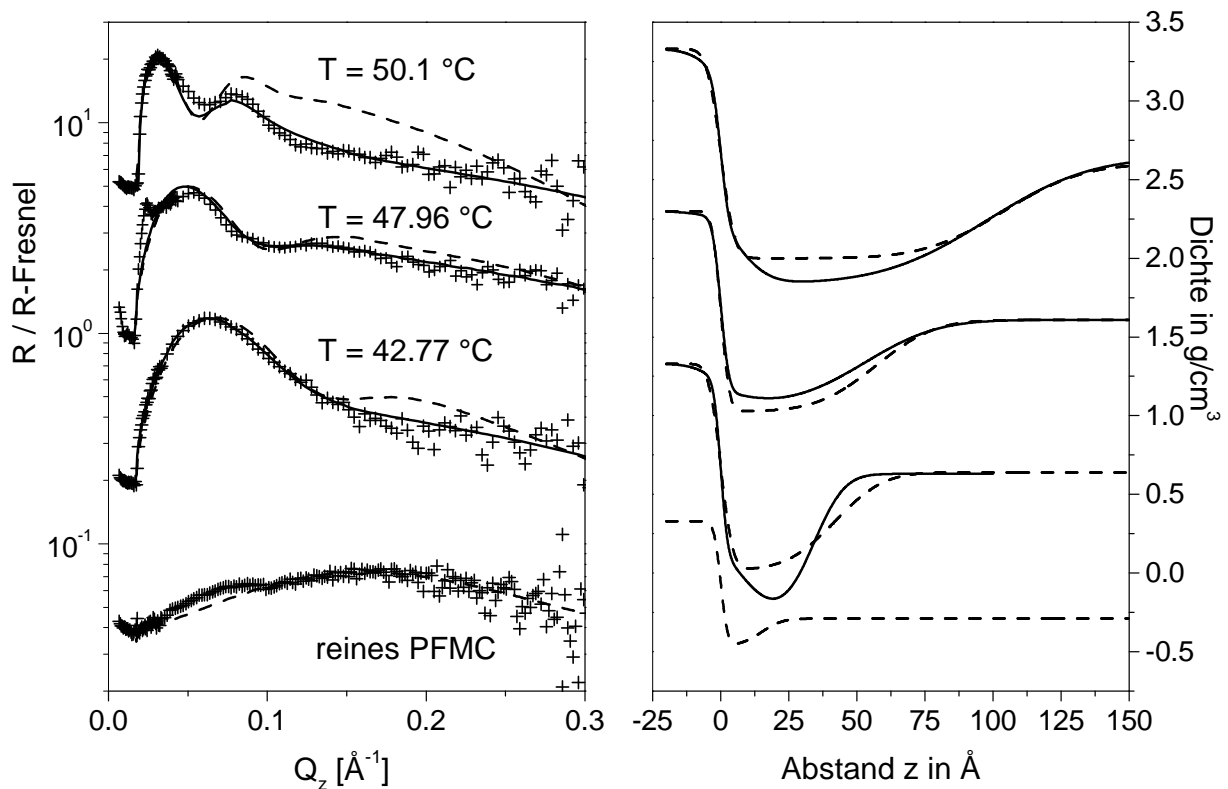


Abb. 4.28: Darstellung der normierten Reflektivitäten der Grenzfläche Silizium-PFMC (unten) und Silizium-PFMC-reiche Phase der binären Mischung bei zwei Temperaturen (mitte und oben). Die rechte Abbildung gibt die Dichteprofile der besten Anpassungen wieder (gestrichelt entspricht dem Einschichtmodell, durchgezogen dem Zweischichtmodell). [E2, 19 keV]

Deutlich ist, daß bei Temperaturen im Bereich zwischen Raumtemperatur und $50 \text{ }^\circ\text{C}$ für

die Reflektivitäten hauptsächlich ¹¹ bei höheren Impulsüberträgen eine deutliche Veränderung zum reinen PFMC beobachtet wird. Diese charakteristische Änderung ist als Interferenz der Röntgenwelle an einer adsorbierten Schicht zu deuten. Oberhalb von 50.6 °C tritt eine abrupte strukturelle Änderung der Reflektivität auf. In Abbildung 4.28 ist die normierte Reflektivität für mehrere Temperaturen aufgetragen. Dazu werden Anpassungen gezeigt, die mit einem Einzelschichtmodell entstanden sind, im Vergleich zu Rechnungen mit einem verfeinerten Modell, das zwei Schichten unterschiedlicher Dichte erlaubt. Obwohl die Einzelschicht die Reflektivitäten schon gut beschreibt, wird mit Einführung einer zweiten, sehr dünnen Schicht unmittelbar an der Si-Oberfläche nochmals eine Verbesserung erzielt. Dieser Bereich mit einer Dichte zwischen derjenigen der IP-Schicht und dem PFMC-Medium in der Größenordnung einer Monolagenschicht kann mit den oben erwähnten Adsorbaten in Verbindung stehen, beeinflusst die Ergebnisse der Anpassungen aber nicht weiter. Die rechte Skizze in Abbildung 4.28 enthält die Dichteprofile, die den Simulationen im linken Bild entsprechen, jeweils um $1g/cm^3$ gegeneinander versetzt. Dabei wurden die 'rms'-Rauigkeiten als Verbreiterung der Grenzflächen nach der Gauß'schen Verteilungsfunktion mit aufgenommen. Aus der Anpassung erhält man also eine mikroskopische Benetzungsschicht zwischen Silizium und PFMC-reichem Medium mit den in folgender Tabelle aufgelisteten Parametern. Die Fehler der Schichtdickenbestimmung betragen 3 Å, die der Dichte $0.03g/cm^3$. Die Breite der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche ist als Rauigkeit angegeben.

Temperatur	Schichtdicke	Rauigkeit	Dichte (g/cm^3)
42.77 °C	(38 ± 3) Å	(13 ± 2.5) Å	0.98 ± 0.03
47.96 °C	(54 ± 3) Å	(17 ± 2.5) Å	1.02 ± 0.03
50.12 °C	(101 ± 4) Å	(22 ± 2.5) Å	0.99 ± 0.03

Die Schichtdicke steigt deutlich mit der Temperatur, die Dichte der Schicht bleibt relativ konstant bei ca. $1.0g/cm^3$. Unter der Annahme, daß die Schicht die gleiche Zusammensetzung wie die IP-reiche Volumenphase besitzt, ist eigentlich $0.86-0.88g/cm^3$ zu erwarten (ermittelt aus Phasendiagramm 3.1 unter der Annahme erhaltener Volumina der Mischung). Das deutet darauf hin, daß in dünnen Schichten das Mischungsverhalten der vorliegenden Flüssigkeiten vom Volumenverhalten abweicht. Allerdings ist eine systematische Untersuchung dieses Phänomens anhand dieser Daten schwierig, da die Fehlerbereiche mit $0.03g/cm^3$ für Synchrotronmessungen und $0.1g/cm^3$ für Stehanodenmessungen zu groß sind. Zusätzlich gehen sie aus Anpassungen mit mehreren freien Parametern hervor, wo Variation eines Parameters sich auf die anderen auswirkt. Erstaunlich ist die große Breite der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche. Aus Rechnungen der Kapillarwellenaufrauung würde man lediglich eine Grenzflächenbreite von 7 bis 10 Å erwarten, in begrenzter Geometrie sogar noch weniger (siehe Abschnitt 4.2.4). Auch würde bei einer lateral rauher werdenden Grenzfläche die diffuse Streuung stark zunehmen. Dies ist allerdings bei den longitudinal diffusen Messungen nicht zu beobachten. Tatsächlich ist die Stärke der Streuung auf die Schichtdicke und die Grenzflächenbreite nicht sensitiv, und auch im Vergleich zur reinen Si-PFMC Grenzfläche ist sie kaum erhöht. Damit

¹¹bis auf den leicht vergrößerten kritischen Impulsübertrag der Totalreflexion, verursacht durch eine leicht verringerte Dichte der PFMC-Mischungsphase gegenüber reinem PFMC und damit einem höheren Dichtekontrast zum Silizium

scheint die Breite der Grenzfläche von einem intrinsischen (lokalen) Konzentrationsgradienten zwischen dem Film und der PFMC-Phase mitbestimmt zu sein. Da diese Breite schon einen erheblichen Teil der Gesamtschichtdicke ausmacht, kann man nicht mehr von einem scharf begrenzten Film sprechen, sondern muß die Struktur als ausgedehntes Adsorptionsprofil an der Grenzfläche betrachten.

Unter Annahme eines symmetrischen Dichteprofiles der Grenzfläche stimmt allerdings die Schichtdicke mit dem Integral über das Dichteprofil (als Maß für die Exzessadsorption) überein. Also wird in Abbildung 4.29 die Dicke der Schicht als Maß für den Ordnungsparameter gegen die Temperatur aufgetragen.

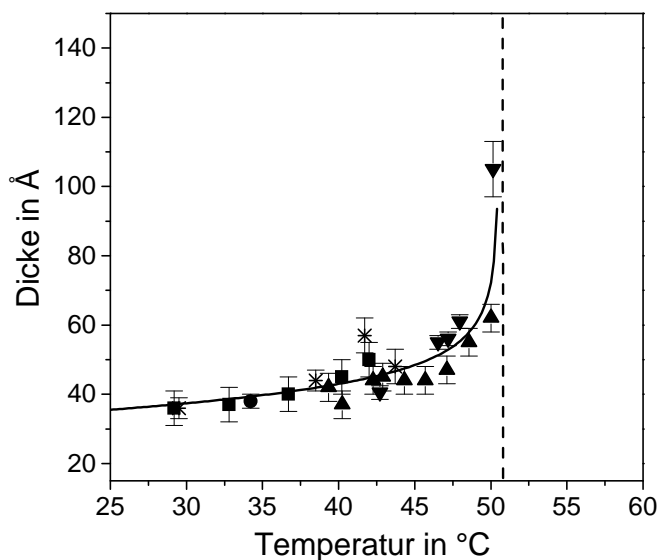


Abb. 4.29:

Schichtdicken des Adsorbatfilms der leichten IP-reichen Phase zwischen Silizium und der schweren, PFMC-reichen Phase. Unterschiedliche Symbole entsprechen unabhängigen Durchläufen mit neu präparierten Oberflächen, die durchgezogene Linie entspricht einer im Text erläuterten Modellannahme.

Eine solche Adsorbatschicht ist bis zu einer Temperatur von 50.12 °C zu beobachten. Der Dickenanstieg mit der Temperatur ist bis auf leichte Variationen in verschiedenen Durchläufen des Experiments (hier dargestellt durch verschiedene Symbole) reproduzierbar. Die durchgezogene Linie entspricht einer Simulation nach dem Verlauf:

$$l(t) \propto (T_w - T)^x$$

wobei der Exponent charakteristisch für verschiedene Arten des Benetzungsübergangs ist. Hier wird ein Exponent von 0.17 angenommen. Im Falle von Tripelpunktsbenetzung erhält man beispielsweise den Exponenten 1/3 [Krim84], [Mist99], und bei einem kontinuierlichen Benetzungsübergang wurde ein Exponent von 1 beobachtet, der vom führenden Verhalten des Vorfaktors $a(T)$ in Gleichung 2.5 herrührt. Auch die Adsorption aus der ungesättigten homogenen Phase soll für nichtretardierte van der Waals-Potentiale einem Verlauf $l(\Delta\mu) \propto \Delta\mu^{1/3}$ gehorchen [Hauge]. Hier ist das Adsorbatverhalten nicht gut im Rahmen des Grenzflächenpotential-Ansatzes erklärbar, der allerdings bei sehr dünnen Schichten zwangsläufig versagt, wenn keine kurzreichweitigen Wechselwirkungen berücksichtigt werden.

4.2.2 Benetzungsphasenübergang

In Annäherung an die Übergangstemperatur $T_w = (50.6 \pm 0.5) \text{ }^\circ\text{C}$ findet ein verstärktes Schichtwachstum statt; direkt bei T_w taucht eine drastische, in der Temperatur diskontinuierliche Änderung auf. Die Reflektivität oberhalb von T_w ist in Abbildung 4.30 dargestellt. Da der kritische Winkel der Totalreflexion erhöht ist, ist in der Darstellung normiert auf die Fresnelreflektivität im Bereich $Q_z > 0.02 \text{ } \text{\AA}^{-1}$ eine Erhöhung der Reflektivität zu beobachten. Die leichte Oszillationsstruktur ist mit der oben beschriebenen Oxidschicht zu erklären, die hier wieder hervortritt. Abgesehen von der Oxidschicht ist die Erhöhung der Intensität mit Schichtdicken oberhalb von $1000 \text{ } \text{\AA}$ zu simulieren, wobei für die Grenzflächenbreite mindestens $80 \text{ } \text{\AA}$ angenommen werden muß, um die Oszillationen auszudämpfen. Oberhalb von $1500 \text{ } \text{\AA}$ müssen wegen zu hochfrequenter Oszillationen keine einschränkenden Annahmen über die Grenzflächenbreite gemacht werden. Darüberhinaus ist keine Auflösung der Benetzungsschichtdicke möglich, da das Signal nicht mehr sensitiv auf die Dicke ist, wenn keine Schichtdickenoszillationen wahrnehmbar sind, wie den obersten Simulationen in Abb. 4.30 zu entnehmen ist.

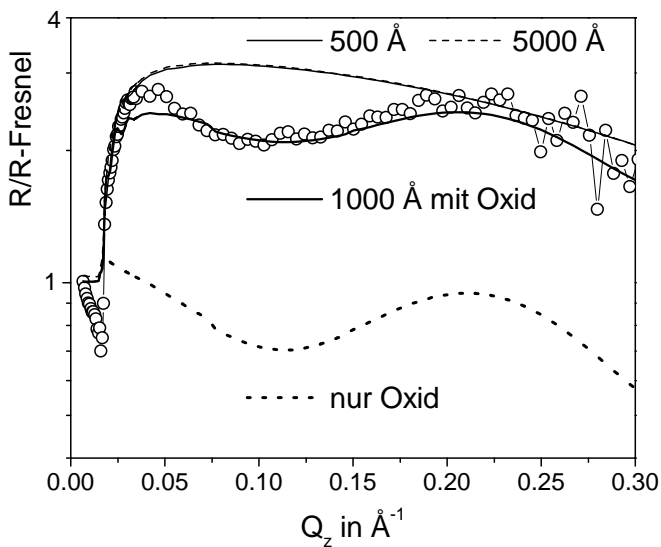


Abb. 4.30:

Anpassungen der Reflektivität der vollständig benetzten Grenzfläche. Die Linien entsprechen verschiedenen Grenzflächenprofilen. Die oberen Linien beinhalten eine dicke Benetzungsschicht, während die untere gestrichelte Linie nur den Oxidfilm berücksichtigt. [E2, 19 keV]

Aus den Messungen der Gleichgewichtseinstellung kann man auf eine Schichtdicke schließen, die mindestens $1500 \text{ } \text{\AA}$ beträgt. Damit erhält man ähnlich hohe Schichtdicken, wie sie in Experimenten an CS_2 und CH_3N [Wu86], [Wu87] beobachtet wurden. Der Ursprung solcher hoher Schichtdicken ist nicht klar, da dort im Rahmen der Lifshitztheorie entweder keine Schicht [Kays86b] oder eine deutlich dünnere vorhergesagt wird. Der Effekt einer Oberflächenionisation des Siliziumdioxids, die nach [Kays86c] als Grund für die makroskopischen Benetzungsschichten angesehen wird, ist im vorliegenden Falle unwahrscheinlich, da durch die Reinigungsmethode keine explizite Hydroxilisierung erzeugt wurde (vergleiche Abschnitt 3.2.2).

Insgesamt ergibt sich das Bild eines diskontinuierlichen Benetzungsübergangs der binären Mischung an der Siliziumgrenzfläche mit ausgedehnten Adsorptionsprofilen und deutlichen Vorläufereffekten der teilweise benetzten Oberflächenphase. Die Annahme einer Diskonti-

nuität wird gestützt auf der Beobachtung, daß innerhalb des kleinsten untersuchten Temperaturintervalls ein Schichtdickenzuwachs um mehr als eine Größenordnung stattfindet.

4.2.3 Nichtgleichgewichtsverhalten

Die Temperatur des Experiments wurde im vorherigen Abschnitt auf ± 3 mK geregelt. Es kann beobachtet werden, daß Schwankungen der Temperatur erst ab etwa 30 mK Amplitude in den Streudaten deutlich sichtbare strukturelle Veränderungen an der Grenzfläche verursachen. Eine kontrollierte Veränderung des Gleichgewichts kann auch zusätzliche Informationen über das System liefern.

In [Dur89] wurde die Temperatur des Systems definiert variiert und die Schichtdickenantwort registriert. Der primäre Effekt einer Temperaturvariation bei binären Mischungen besteht in den Auswirkungen der veränderten gegenseitigen Löslichkeit der Komponenten. Damit wird bei einem Phasendiagramm wie in Abb. 4.31 durch Temperaturerhöhung die Löslichkeit vergrößert. Da das System wegen langer Diffusionszeiten nicht instantan reagieren kann, wird also das chemische Potential an der Grenzfläche im Vergleich zum Wert an der Koexistenz erniedrigt. Das hat im Allgemeinen eine Schichtdickenverringerung zur Folge. Umgekehrt sorgt bei Temperaturerniedrigung die verringerte Löslichkeit für eine Ausscheidung der Minoritätskomponente (benetzende Phase) an der Grenzfläche, resultiert also in einem Schichtdickenwachstum. Die Stärke der Antwort bei kleinen Amplituden der Temperaturvariation wird nach Durian et al. durch die erste Ableitung des Grenzflächenpotentials nach dem Ort direkt am Substrat bestimmt. Man kann also das chemische Potential an der Grenzfläche gezielt manipulieren und Informationen über das Grenzflächenpotential gewinnen.

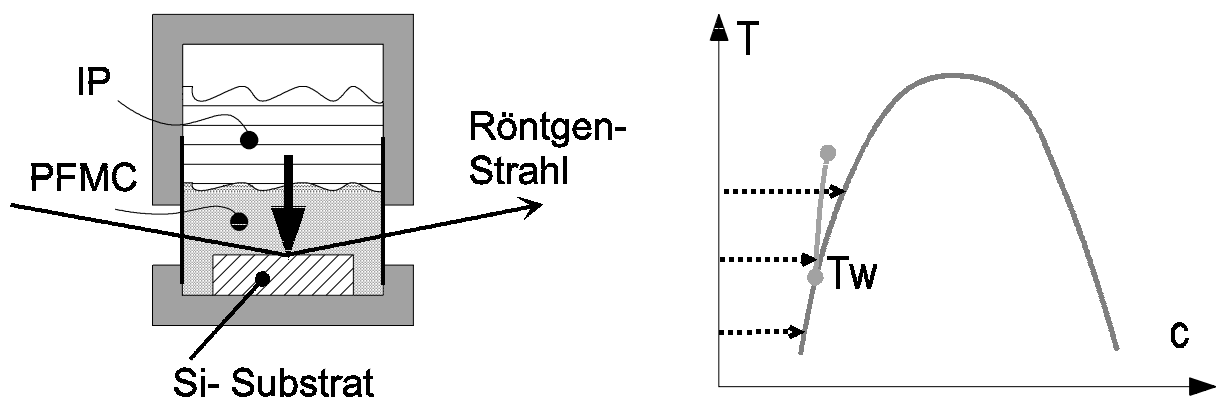


Abb. 4.31: Experimentelle Anordnung zur diffusionskontrollierten Veränderung des chemischen Potentials der Grenzfläche. Im rechten Bild ist der Pfad im Phasendiagramm dargestellt.

Bei größeren Konzentrationsänderungen allerdings verändert sich die Volumenkonzentration auf einer langsameren Zeitskala als die Gleichgewichtseinstellung innerhalb des Films. Also kann der Film dem chemischen Potential instantan folgen, das an der Grenzfläche herrscht und mikroskopisch nur schwach variiert. Der Film entspricht also stets lokal einem

Gleichgewichtsfilm. Deshalb ist in einem Experiment mit festgehaltener Temperatur ein definierter Pfad im Phasendiagramm verfolgbar, und die Zeit ist ein qualitatives Maß für $\Delta\mu$. Wenn die Diffusionsgleichung in der vorliegenden Geometrie vollständig gelöst werden kann, ist die Beziehung auch quantifizierbar. Praktische Eischränkungen, wie mögliche schwache Turbulenzen und Konvektion verhindern hier die Lösung. Experimentell realisiert wird die Prozeßführung, indem das leichtere IP (bei konstant gehaltener Temperatur) sorgfältig über das PFMC geschichtet wird, damit es langsam an die Grenzfläche diffundieren kann. Der so entstehende Benetzungsfilm spiegelt den in Abbildung 4.31 dargestellten Pfad im Phasendiagramm wieder und endet an der Koexistenz der Phasen.

Somit erhält man die Möglichkeit, durch ein einziges Experiment kontinuierlich durch den Adsorptionsbereich im Einphasengebiet, insbesondere durch die vermutete Vorbenetzungslinie zu fahren. Hier werden mehrere Pfade präsentiert, wobei einer unterhalb der Benetzungstemperatur, bzw. oberhalb T_w (nahe am Phasenübergang) an der Koexistenzkurve endet und ein weiterer Durchgang bei deutlich höheren Temperaturen. Die Reflektivitätskurven unterhalb von T_w sind im Zeitverlauf in der Abbildung 4.32 dargestellt.

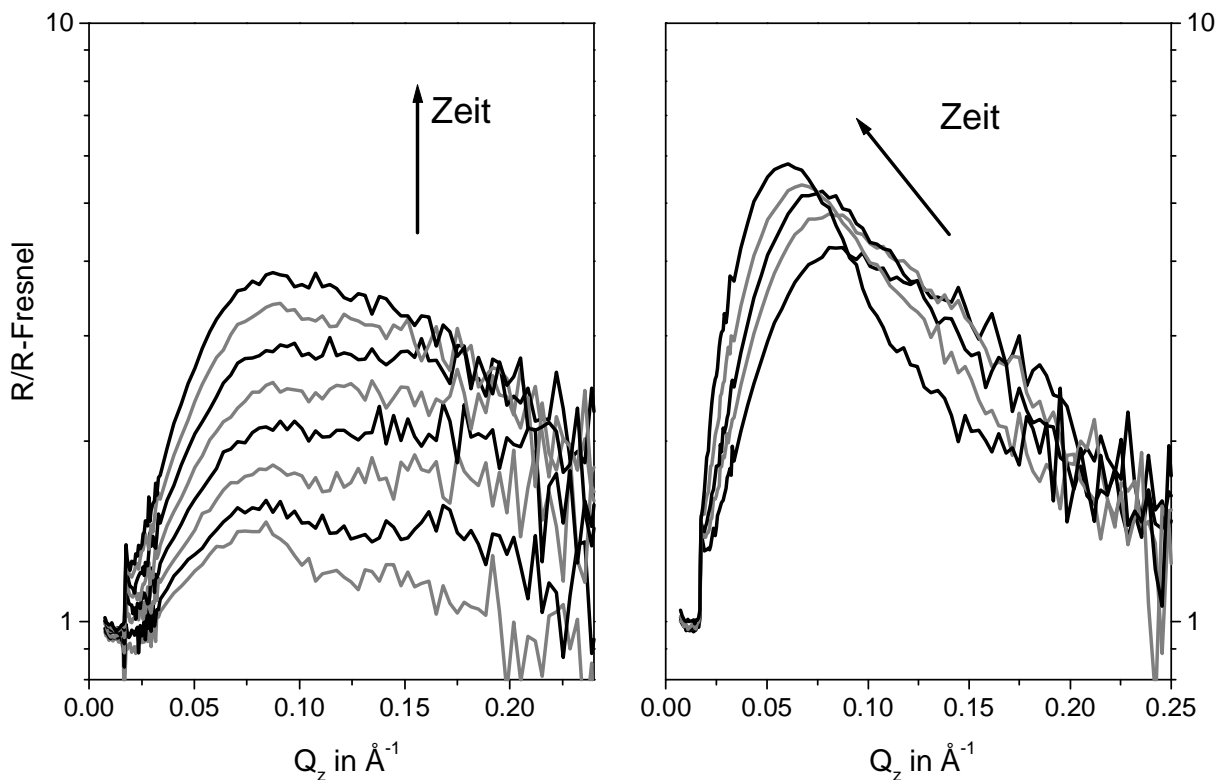


Abb. 4.32: Darstellung einer Auswahl auf die Fresnelreflektivität normierter Messungen ($T=42.77^\circ\text{C}$). Die zeitliche Abfolge der Messungen ist monoton und wird mit dem Zeitpfeil angedeutet. Die Kurven im linken Diagramm entsprechen der Anfangszeit von 0 bis 500 Minuten, rechts dem folgenden Zeitablauf bis zur Koexistenz. [E2, 19 keV]

Zu erwarten wäre in der einfachsten Annahme, daß ausgehend von einer sehr dünnen

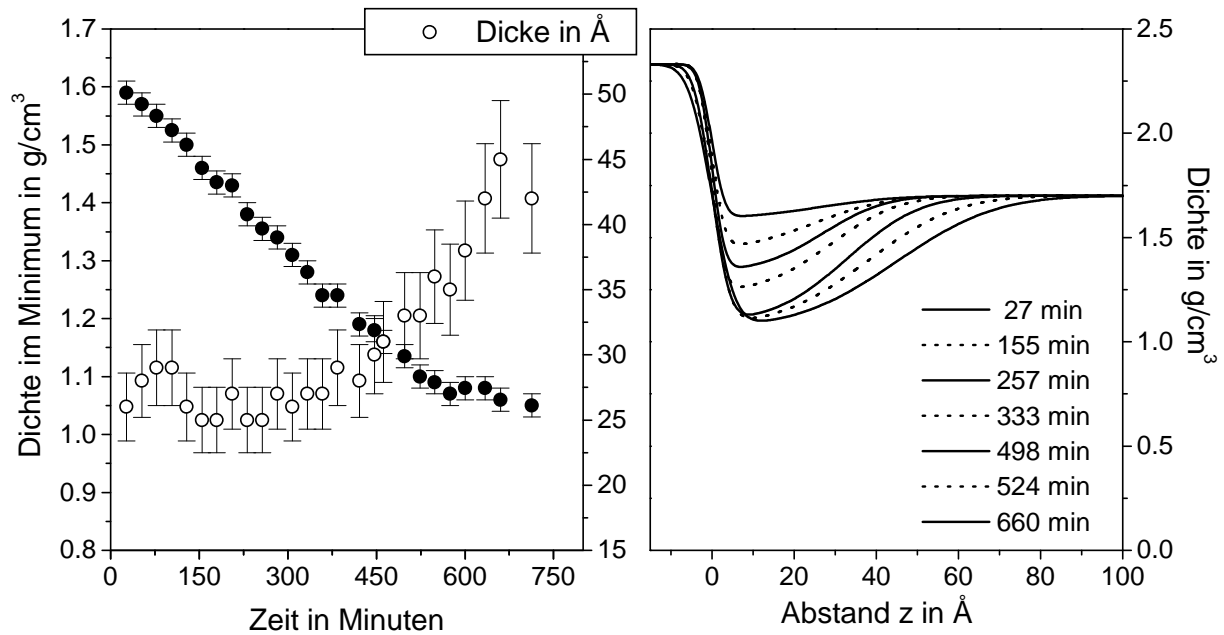


Abb. 4.33: Ergebnisse der Anpassungen der Reflektivitätskurven aus Abbildung 4.32. Links sind vergleichend die Dichte der Schicht im Minimum (volle Kreise, linke Achse) zusammen mit der Dicke (offene Kreise, rechte Achse) gegen die Zeit aufgetragen. Rechts sind die entsprechenden Dichteprofile unter Miteinbezug der Grenzflächenbreite skizziert, die zeitliche Abfolge erfolgt monoton von oben nach unten.

Adsorbatlage ein langsames Schichtdickenwachstum an der Fest-Flüssig-Grenzfläche erfolgt, dessen Signum in der Reflektivitätsdarstellung eine Oszillation mit steigender Frequenz wäre. Also sollte das Maximum in der Darstellung $R/R_{Fresnel}$ zu kleineren Impulsüberträgen wandern. Es ist aber im Gegenteil zu beobachten, daß in der Anfangsphase der Adsorption (linkes Bild in Abbildung 4.32) das Maximum der Interferenz nahezu ortsfest bleibt, während der Hub der Oszillation stetig anwächst. Die beobachtete Struktur ist mit einer mittleren Dicke des Adsorbatbereichs von 27 Å verbunden. Die Höhe des Maximums ist verknüpft mit der Interferenzamplitude, also mit dem Dichtekontrast an den Grenzflächen der Schicht. Der Verlauf ist gut mit einer konstanten Schichtdicke mit wachsender Dichte anzupassen. Die Parameter des Wachstums sind in Abbildung 4.33 dargestellt. Nach einer bestimmten Zeit (hier etwa 500 Minuten), verändert sich das Verhalten und die Dicke der Schicht beginnt anzusteigen, wie aus dem rechten Bild 4.32 zu entnehmen ist. Dabei erreicht die Dichte einen konstanten Wert, der mit demjenigen an der Koexistenz übereinstimmt.

Hier kommt das System schließlich nach einer Zeit von ca. 800 Minuten ins Gleichgewicht. Die Schicht zeigt die Struktur, die im Bereich teilweiser Benetzung charakteristisch ist. Die Endschichtdicke bleibt bei ca. 40 Å. Betrachtet man das Wachstumsverhalten zusammen mit den Grenzflächenbreiten, so wird klar, daß man nicht von einem Benetzungsfilm ausgehen kann, der von zwei lokal scharfen Grenzflächen begrenzt ist. Die obige Auswertung kann als eine kontinuierliche Anreicherung von IP an der Grenzfläche im Einphasengebiet gedeutet werden, geprägt durch die Wechselwirkung mit dem Substrat. Diese Erkenntnis

zeigt die beschränkte Gültigkeit der Grenzflächenpotentialtheorie und die Notwendigkeit, die Vorbenetzungseigenschaften in binären Flüssigkeiten mit Dichtefunktionalmethoden zu studieren.

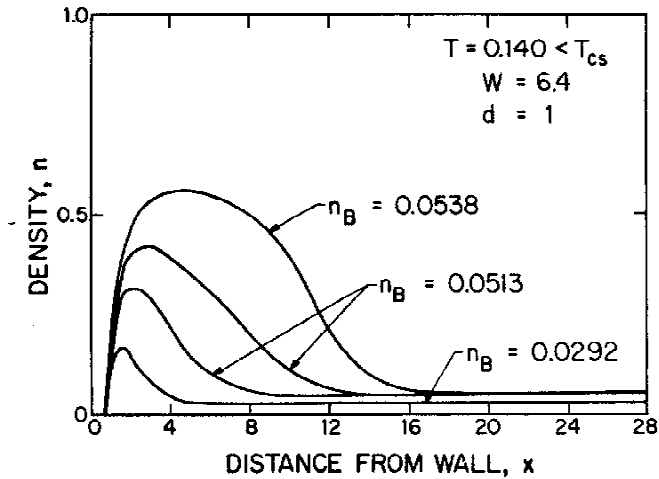


Abb. 4.34:

Darstellung errechneter Dichteprofile aus [Tele82]. Da es sich um Adsorption aus der Gasphase handelt, entspricht das Dichteprofil auch dem Ordnungsparameterprofil. Die einzelnen Verläufe entsprechen also einer Erhöhung des chemischen Potentials.

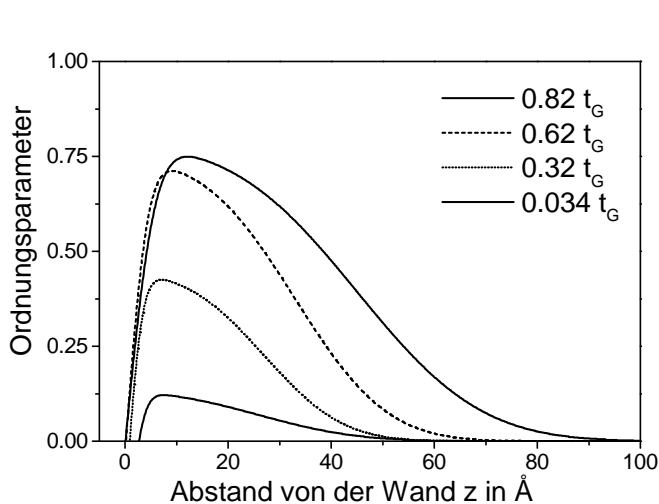


Abb. 4.35:

Aus den Dichteprofilen von IP an der Si-PFMC-Grenzfläche errechnetes Ordnungsparameterprofil $O(z) = c_1 = (\rho_{ges} - \rho_2)/(\rho_1 - \rho_2)$. Die Kurven geben die Struktur bei verschiedenen Zeiten bis zur Gleichgewichtszeit t_G an.

In Abbildung 4.35 ist das aus den Dichteprofilen abgeleitete Ordnungsparameterprofil den Gradiententheorie-Rechnungen von Teletzke et al. [Tele82] (Abbildung 4.34) gegenübergestellt. Obwohl die DFT-Rechnungen nur Gas-Flüssig-Koexistenz mit einem allgemeinen Lennard-Jones-Potential betrachten, ist der Verlauf des Ordnungsparameterprofils jedoch erstaunlich gut vergleichbar. Es ist noch zu beachten, daß die Dichteprofile aus den aktuellen Messungen zusätzlich den Kapillarwellenbeitrag enthalten, dessen Anteil im folgenden Abschnitt noch genauer studiert wird. Es zeigt sich, daß sowohl in den aktuellen Messungen, als auch in den Rechnungen der Ordnungsparameter kleiner als 1 bleibt (gleichbedeutend mit einer Dichte des Benetzungsfilms, die nicht den von den Volumenphasen zu erwartenden Wert erreicht). Nun ist eine Phasenbildung in reduzierter Dimension keineswegs an die Werte der Volumenmischungen gebunden. Jüngste Simulationen zum Verhalten von binären Mischungen in dünnen Filmen [Schm99] zeigen eine deutlich erhöhte Stabilität der homoge-

nen Phase gegenüber dem Volumen, was einer verbesserten Mischbarkeit gleichkommt, im Einklang zu den aktuellen Befunden.

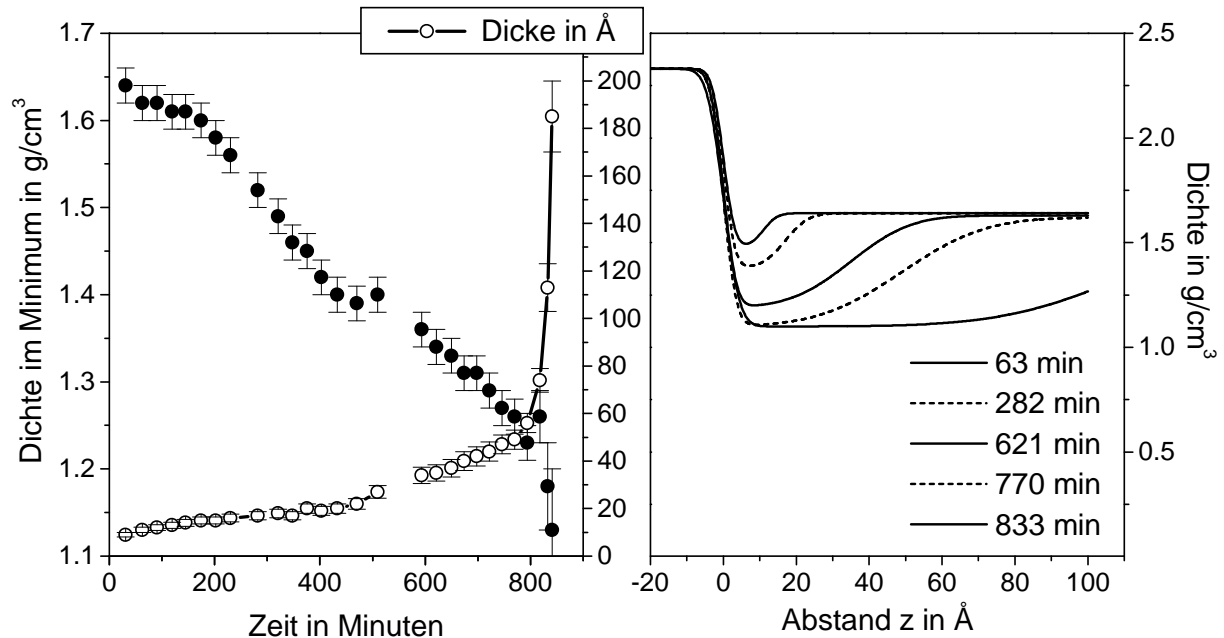


Abb. 4.36: Ergebnisse der Anpassungen der Reflektivitätskurven für das zeitaufgelöste Experiment oberhalb von T_w , analog zur Darstellung 4.33. Links sind vergleichend die Dichte der Schicht im Minimum (volle Kreise, linke Achse) zusammen mit der Dicke (offene Kreise, rechte Achse) aufgetragen. Rechts sind die entsprechenden Dichteprofile unter Berücksichtigung der Grenzflächenbreite skizziert, die zeitliche Abfolge ist monoton von oben nach unten, bzw. zu anwachsenden Schichtdicken.

Ein ähnliches Verhalten läßt sich zunächst beobachten, wenn die Gleichgewichtstemperatur beim Mischungsvorgang leicht oberhalb des Benetzungsübergangs gewählt wird. Die Oszillationen der Reflektivität nehmen zunächst nur in der Amplitude zu, erst zu einem späteren Zeitpunkt wandert das Maximum bezüglich des vertikalen Impulsübertrags. In der Abbildung 4.36 sind die entsprechenden Parameter der Anpassungen nach der Fresneltheorie in ihrem Verlauf mit der Zeit dargestellt. Da das System oberhalb der Benetzungstemperatur äquilibriert, divergiert die Schichtdicke in Annäherung an die Koexistenz, wie in den Parametern deutlich zu erkennen ist. Die letzte angepaßte Schichtdicke befindet sich hier bei 185 Å. Nach diesem Zeitpunkt verändert sich die Reflektivität noch etwa weitere 80 Minuten, bis ein stationärer Zustand erreicht wird. Während dieses Zeitraums verändern sich die Oszillationen schneller als in einem Meßdurchlauf auflösbar, also ist das Signal nicht mehr mit dem Fresnelmodell zu beschreiben. Die Gleichgewichtsschichtdicke wird also noch deutlich größer, aus den weiter oben besprochenen Hinweisen kann sie auf 1500 bis 2000 Å geschätzt werden. Bemerkenswert ist ferner, daß das Schichtdickenwachstum schon bei einer Zeit einsetzt, zu der die Gleichgewichtsdichte der Schicht noch nicht erreicht ist. Das deutet darauf hin, daß der Benetzungsübergang auch im Einphasengebiet starke Vorläufereffekte zeigt, d.

h. im Experiment ist die Schichtdicke auch im Einphasengebiet oberhalb von T_w höher als unterhalb von T_w .

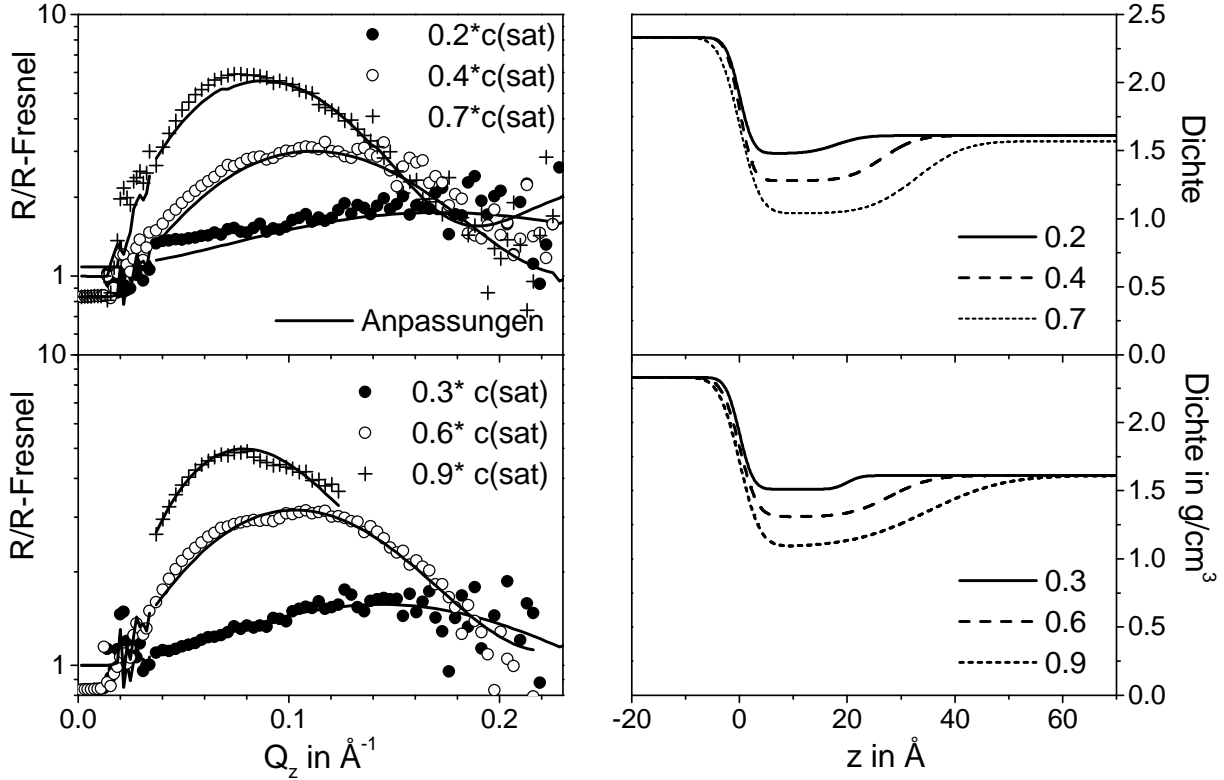


Abb. 4.37: Reflektivitäten der Grenzfläche Si-PFMC-Phase im Einphasengebiet mit unterschiedlichen Konzentrationen von IP relativ zur Sättigungskonzentration $c(\text{sat})$ zusammen mit den korrespondierenden Dichteprofilen. Oben die Morphologie unterhalb von T_w , in den unteren Bildern oberhalb von T_w . Die Anpassungen erfolgten mit dem Einschichtmodell. [Stehanode, 17.44 keV]

Um die Gültigkeit der Projektion des Zeitverhaltens beim Aufwachsen auf die Veränderung des chemischen Potentials im Einphasengebiet $t \propto f(\Delta\mu)$ nachzuweisen, kann das beschriebene Verhalten reproduziert werden, wenn das Experiment im globalen thermodynamischen Gleichgewicht wiederholt wird. In diesem Falle wird eine vorgegebene Konzentration im Einphasengebiet durch exaktes Abmessen des Anteils an IP im PFMC-Medium eingestellt und nach Abwarten des Gleichgewichts die Reflektivität an der Grenzfläche gemessen. In Abbildung 4.37 sind die Reflektivitätskurven bei verschiedenen Konzentrationen zusammen mit resultierenden Dichteprofilen dargestellt. Die Angaben der Konzentration von IP relativ zur Sättigungskonzentration an der Phasenkoexistenz deuten den Abstand von der Koexistenzlinie an. Diese Messungen sind relativ zeitaufwendig und können deshalb nicht am Synchrotronmeßplatz ausgeführt werden. Dementsprechend fehlt den Stehanodenmessungen die Dynamik und Zählstatistik, um genaue Aussagen über die Grenzflächenbreite zu machen. Das Verhalten ist im Rahmen der Auflösung qualitativ vergleichbar mit den zeitaufgelösten Messungen. Bei schrittweiser Erhöhung der Konzentration und damit der Annäherung an die

Zweiphasenkoexistenz erhöhen sich zuerst die Dichte und danach die Dicke der Benetzungsschicht. Oberhalb von T_w wurde die unmittelbare Umgebung der Phasenkoexistenz mit zu erwartender stärkerer Schichtdickenzunahme nicht aufgelöst.

Eine weiterer Durchlauf der zeitaufgelösten Adsorption wurde an einem anderen Synchrotronmeßplatz (D4, HASYLAB) durchgeführt, wobei die Zeitauflösung optimiert wurde. Die Temperatur des Systems wurde mit 59.4 °C deutlich oberhalb der Benetzungstemperatur gewählt, um das Verhalten der Grenzfläche beim Queren einer postulierten Vorbenetzungslinie zu beobachten.

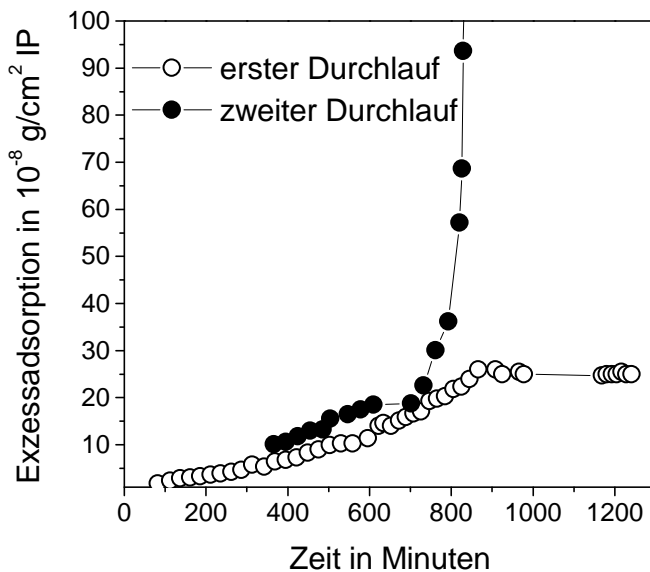


Abb. 4.38:

Exzessadsorption als Funktion der Zeit bei zeitaufgelösten Messungen bei einer Temperatur weit oberhalb des Benetzungsübergangs ($T=59.4\text{ °C}$). Der erste Durchgang startet bei reinem PFMC als Medium, der zweite Durchgang bei der binären Mischung bei Raumtemperatur. [D4, 19.9 keV]

Zu erwarten ist an der Vorbenetzungslinie eine Phasenkoexistenz zweier Oberflächenphasen, der Dünnschichtphase und eines dicken, makroskopischen Films [Davis]. Eine solche Koexistenz kann verschiedene Phänomene implizieren, etwa Nukleation des dicken Films, laterale Koexistenz der Filme oder spontanes Filmwachstum mit Inkubationszeit.

Die Messungen wurden analog zum obigen Vorgehen durchgeführt. In der Anfangsphase ist das Verhalten des Adsorbats vergleichbar mit den vorigen Messungen. Zuerst vermindert sich nur die Dichte des Adsorbats, erst nach Erreichen der Enddichte beginnt die Schicht zu wachsen. Doch erstaunlicherweise stoppt dieses Wachstum abrupt nach einer Zeit von 860 Minuten und die Schicht bleibt exakt konstant während eines weiteren Beobachtungszeitraums von mehreren Stunden. Leichte Auslenkungen der Temperatur von der Gleichgewichtstemperatur (hier nicht dargestellt) mit Amplituden von etwa 1 °C verursachen zwar eine Variation der Schichtdicke, nach Erreichen einer konstanten Temperatur relaxiert allerdings die Dicke wieder zu ihrem anfänglichen Wert. Danach wurde der Versuch abgebrochen, die weiterhin geschlossene Kammer auf Raumtemperatur abgekühlt und nach einem Tag nach beendeter Phasenseparation wieder schnell auf die gleiche Temperatur von 59.4 °C erwärmt. Damit verläuft zwar der Pfad im Phasendiagramm nicht vollständig bei konstanter Temperatur, da jedoch das thermische Gleichgewicht schneller als das chemische Gleichgewicht erreicht ist, befindet sich der letzte Teil der Annäherung an die Koexistenz auf einem vergleichbaren Pfad wie im ersten Durchlauf. Im Diagramm 4.38 ist zur besseren Vergleichbarkeit der Daten nur noch

die Exzessadsorption nach Gleichung 2.8 gegen die Wachstumszeit aufgetragen. Man erkennt deutlich, daß beim ersten Durchlauf das Wachstum plötzlich stoppt, während beim zweiten Durchlauf im gleichen Zeitintervall ein beschleunigtes Wachstum einsetzt und die Schichtdicke divergiert. Die letzte auflösbare Dicke beträgt 680 Å, nach welcher das Wachstum sich noch bis zum Gleichgewicht der vollständigen Benetzung fortsetzt.

Der zugrundeliegende Effekt kann mit diesem Experiment nicht vollständig geklärt werden. Denkbar ist, daß im ersten Durchlauf am Zeitpunkt des Stoppens der Adsorption der Ort der Vorbenetzungslinie im Phasendiagramm erreicht wird und eine Nukleation des dicken Films nicht möglich ist, da entweder die Oberfläche durch die Restbelegung an (teilweise) fluorierten Molekülen eine Nukleationsbarriere bildet, oder der Potentialwall im Grenzflächenpotential (vgl. Abb. 2.2, diskontin. Phasenübergang) nicht durch vorhandene Keime überwunden werden kann. Im zweiten Durchlauf kann ein Restmeniskus oder eine kovalent gebundene Monolage von 2-Propanol vorhanden sein, was die Nukleation erlaubt. Zusätzliche Messungen der Reflektivität an verschiedenen Orten der Probe zeigen die gleiche Struktur, so daß von einer lateral homogenen Schicht auszugehen ist.

In diesem Erklärungsansatz ist allerdings nicht klar, warum die Nukleationsbarriere bei einer Temperatur nahe an T_w nicht zu beobachten ist.

4.2.4 Rauigkeit und diffuse Streuung

Wie bereits angesprochen, ist die Breite der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche für die Adsorbatfilme unterhalb des Phasenübergangs gegen die Filmdicke nicht zu vernachlässigen. Zwei Mechanismen sind denkbar, die in den Reflektivitätsmessungen eine breite Grenzfläche erzeugen. Der erste Effekt steht in Verbindung mit dem Übergangsbereich von der Volumendichte einer Phase zur anderen und ist für einfache Flüssig-Gas-Grenzflächen im Bereich der Molekülgröße [Bras88], beziehungsweise verbunden mit der Volumenkorrelationslänge [Lip85b], [Mecke99], die in der Nähe von kritischen Punkten stark anwächst. Die aktuellen Messungen sind mindestens 40 °C von der kritischen Temperatur der Mischung entfernt, eine Divergenz der Korrelationslänge mit der Temperatur ist also noch nicht zu erwarten. Der andere Faktor der Grenzflächenbreite, der zu berücksichtigen ist, sind die lateralen Kapillarwellen, deren Mittelung über das Kohärenzvolumen eine effektive Verbreiterung des Dichtegradienten senkrecht zur Grenzfläche erzeugen (Abschnitt 2.2). Mit den Gleichungen 2.10, 2.39 kann die Grenzflächenbreite berechnet werden:

$$\sigma_{eff}^2 = \sigma_{int}^2 + \frac{1}{2}B \cdot \ln\left[\frac{Q_{max}}{\sqrt{A_{eff}/2\pi\gamma l^4}}\right] \quad (4.3)$$

mit den Werten der Grenzflächenspannung IP-PFMC von $\geq 13mJ/m^2$ [Schm88] und einem Vorfaktor $B = k_B T / \pi \gamma$ von 7 \AA^2 . Es kann somit eine Abhängigkeit von der Filmdicke l angegeben werden, die Dämpfungseffekte in der Nähe einer harten Wand berücksichtigt. In Diagramm 4.39 sind Wertepaare von Schichtdicke und Rauigkeit aufgetragen, wie man sie aus den zeitaufgelösten Messungen der Benetzung bzw. den Gleichgewichtsmessungen erhält. Beide stimmen gut überein, die Breite, die während des Wachstums auftaucht, kann

also mit der Gleichgewichtsstruktur identifiziert werden. Zu den Messungen sind Simulationen der Grenzflächenbreite nach obiger Formel bei einer konstanten intrinsischen Breite von 3 \AA (unterste Linie) bzw. 10 \AA (zweite Linie) gezeigt. Beide treffen den gemessenen Verlauf der Rauigkeit nicht, die Annahme einer intrinsischen Breite von der Größenordnung der Moleküldurchmesser (3 \AA) unterschätzt die Rauigkeit um einen Faktor 2-3. Auch eine erhöhte intrinsische Breite vermag die starke Abhängigkeit von der Filmdicke nicht zu erklären. Erst wenn man annimmt, daß die intrinsische Breite mit der Wurzel der Benetzungsschichtdicke ansteigt, erhält man einen Verlauf, der die Messungen nachvollzieht.

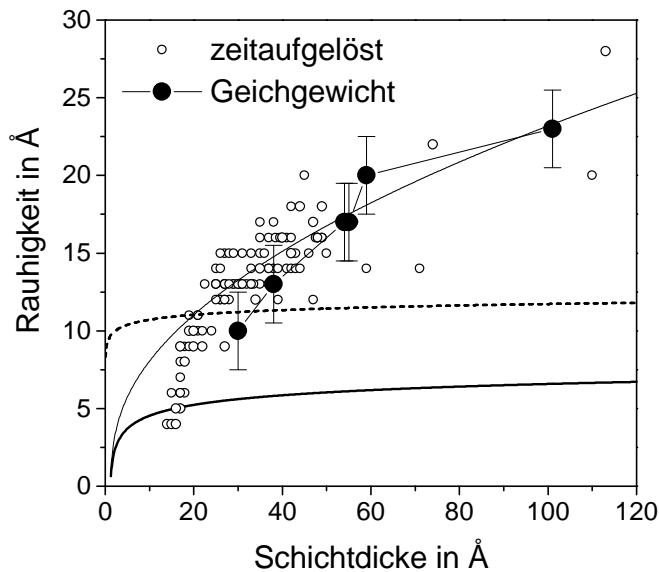


Abb. 4.39:

Breite der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche aus den Anpassungen der Reflektivitäten der zeitaufgelösten und der Gleichgewichtsmessungen. Die Linien stellen Rechnungen nach Gleichung 4.3 mit $\sigma(\text{int}) = 3 \text{ \AA}$ (unterste Kurve), 10 \AA (gestrichelte Linie) und einer veränderlichen intrinsischen Grenzflächenbreite (oberste Linie) dar.

Nach einem einfachen thermodynamischen Argument ist die Grenzflächenbreite linear mit der Grenzflächenspannung verbunden. In diesem Sinne kann der Verlauf der intrinsischen Grenzflächenbreite als ein Signum einer sich verändernden Grenzflächenspannung mit der Temperatur, bzw. in Annäherung an die Koexistenz gedeutet werden. Das ist möglicherweise nur eine makroskopische Formulierung für die Ergebnisse von Dichtefunktionalrechnungen oder Simulationen, wie bei [Wern97] oder [Bind99] beschrieben. In den meisten theoretischen Betrachtungen der Grenzflächenstruktur bei benetzenden Systemen (siehe Kapitel 2, [Law85a]) spielt die intrinsische Breite eine untergeordnete Rolle im Vergleich zur Verbreiterung durch Fluktuationen [Parry90]. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, daß der lokale Dichte(=Konzentrations)gradient der Grenzfläche eine dominante Eigenschaft dieser dünnen Benetzungsfilme ist.

Ein zweites Argument für die Existenz einer intrinsisch breiten Grenzfläche ist die Struktur der diffusen Streuung unter kleinen Winkeln in der Einfallsebene. Die Messungen der Reflektivität werden immer mit Messungen der longitudinal diffusen Streuung verbunden, um inkohärente Anteile der Gesamtreflektivität zu separieren. Teilweise wurden auch Messungen des Verlaufs mit dem lateralen Impulsübertrag Q_x , bzw. Kartierungen des reziproken Raums durchgeführt, um die Morphologie der Oberfläche zu überprüfen. Nach der Theorie zur diffusen Streuung verursachen laterale Fluktuationen der Grenzflächen diffuse Streuung. Ist die Form der Fluktuationen bekannt (wie im Falle von Kapillarwellen), so entstehen

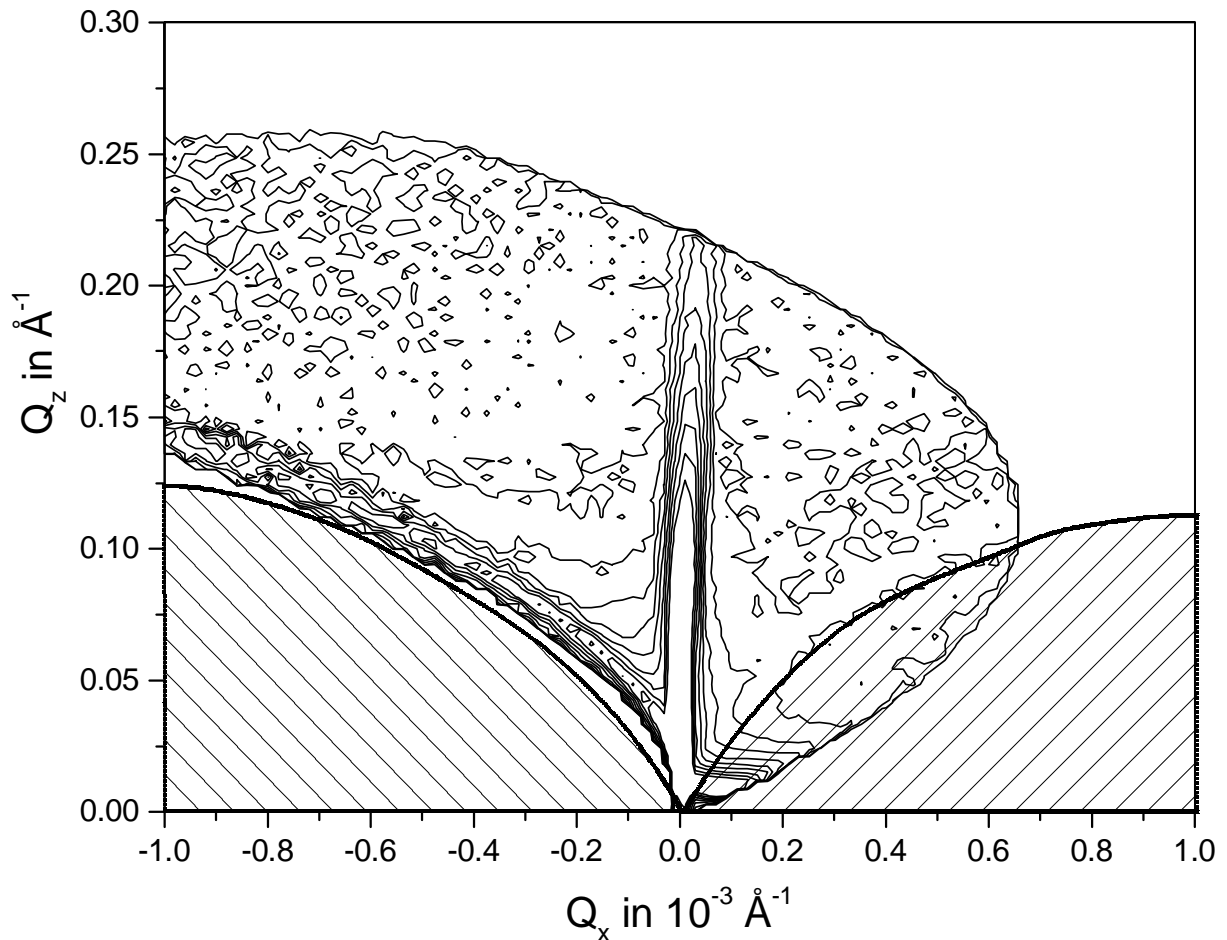


Abb. 4.40: Isointensitätsdarstellung der Streuverteilung in der Einfallsebene als Funktion von vertikalem Impulsübertrag Q_z und horizontalem Impulsübertrag Q_x in einer logarithmischen Skalierung der Isointensitätslinien. Die schraffierten Bereiche geben die Abschattung durch den Substrathorizont wieder, wenn einer der Streuwinkel negativ wird. Si-PFMC bei 34.2°C mit einer IP-Benetzungsschicht von 38 \AA Dicke. [E2, 18.5 keV]

charakteristische Abhängigkeiten der diffusen Streuung vom Wellenvektorübertrag. Speziell erzeugt die Kapillarwellendispersionsfunktion einen algebraischen Zerfall der diffusen Streuung mit Q_x .

Die Streuung von der Oberfläche wird hier allerdings überlagert von der Volumenstreuung des Flüssigkeitshalbraums, den der Strahl bis zur Probe durchquert. Die Volumenstreuung ist im Bereich kleiner Winkel konstant und steigt bis zu Impulsüberträgen an, die intermolekularen Abständen entsprechen, während die Oberflächenstreuung typischerweise mit Q_z^{-1} bis Q_z^{-2} zerfällt. Ein weiteres Charakteristikum der Rauheitsstreuung ist das Auftreten von dynamischen Maxima der Intensität, wenn Einfallswinkel dem kritischen Winkel entsprechen ('Yoneda'-Maximum). Mit diesen Kriterien kann ein Übergangsbereich in Q_z angegeben werden, ab dem die Volumenstreuung die Oberflächenstreuung dominiert.

In Abbildung 4.40 ist eine Kartierung des reziproken Raums in Vorwärtsrichtung in einer Isointensitätsdarstellung gezeigt. Die Streifen der erhöhten Intensität sind am Rand zum abgeschatteten Bereich deutlich bis zu einem Impulsübertrag von 0.15 \AA^{-1} zu beobachten. Sie entsprechen den 'Yoneda'-Maxima, sind also durch Oberflächenstreuung verursacht. Ab $Q_z = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ zeigt der Verlauf der diffusen Streuung mit Q_z auch einen schwächeren Zerfall und geht in einen konstanten Untergrund über. Daraus kann gefolgert werden, daß die Streuung von der Oberfläche nur in einem Bereich bis $Q_z = 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ überwiegt, danach dominiert die Volumenstreuung.

Damit sind Rückschlüsse auf die lateralen Fluktuationen der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche nur im Bereich der kleinen vertikalen Impulsüberträge sinnvoll. Betrachtet man die Abhängigkeit der diffusen Streuung entlang des spekulären Pfades von der Benetzungsschicht, so wird man schon bei der Abbildung 4.27 erkennen, daß die Streustärke kaum auf das Vorhandensein einer zusätzlichen Grenzfläche im Vergleich zur Silizium-PFMC-Grenzfläche empfindlich ist. Modulationen der Streuung durch korrelierter Grenzflächen sind ebenfalls nicht zu erkennen. In Abbildung 4.41 ist eine vergrößerte Darstellung der longitudinal diffusen Messungen dargestellt.

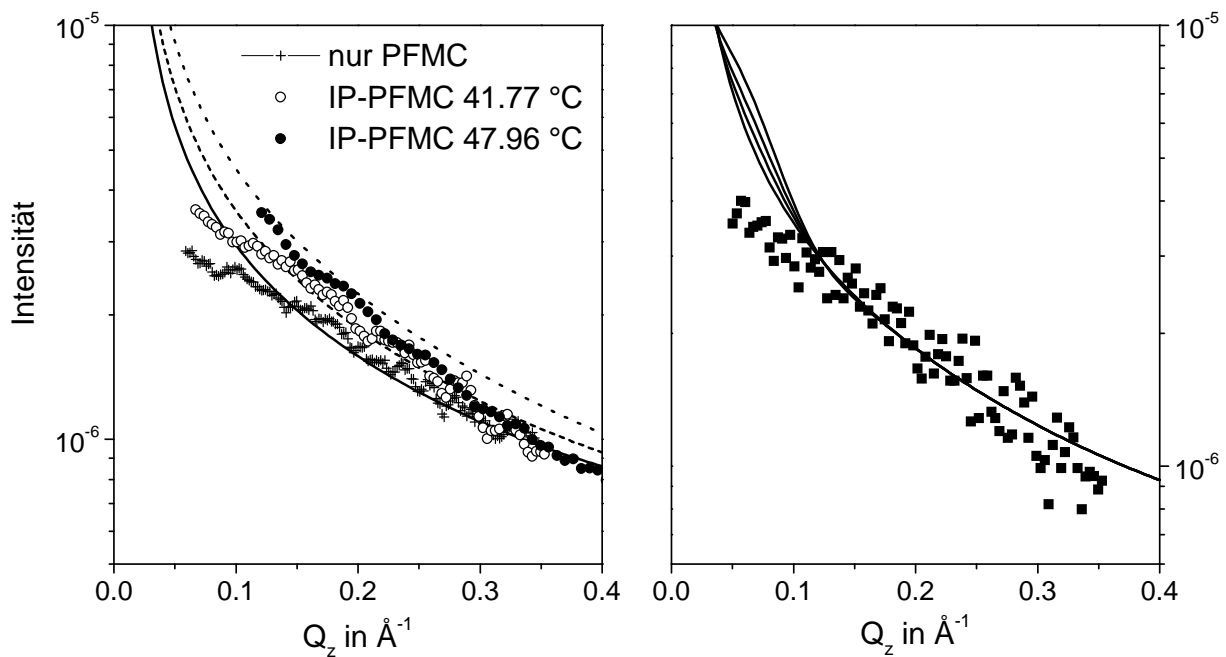


Abb. 4.41: Messungen der diffusen Streuung in longitudinaler Richtung (sog. 'Offsetmessungen') bei einem parallelen Impulsübertrag $Q_x = 0.00007 \text{ \AA}^{-1}$ bei verschiedenen Temperaturen im Vergleich zur Streuung der reinen Silizium-PFMC-Grenzfläche (geglättete Verläufe). Im linken Bild sind dazu einfache Rechnungen der diffusen Streuverteilung bei Anwesenheit von Kapillarwellen dargestellt. Im rechten Bild wird eine Studie der Streuung mit wachsender Kreuzkorrelation mit den Messungen bei einer Schichtdicke von 38 \AA verglichen. [E2, 19 keV]

Eine Simulation der diffusen Streuung kann mit einem Model nach Tidswell et al. [Tids91] erfolgen (siehe Gleichung 2.44), bei dem ein phänomenologischer Zusammenhang für die

Streuung vom Substrat angenommen und zusätzlich ein Kapillarwellenterm addiert wird. Zusätzlich wird die Möglichkeit von korrelierter Rauigkeit zwischen Substrat- und Flüssig-Flüssig-Grenzfläche eingebaut. Hier wurde zusätzlich ein konstanter Beitrag für die Volumenstreuung addiert. Streuung vom Substrat und Volumenstreuung werden an der Messung der reinen Si-PFMC-Grenzfläche festgelegt, während die Kapillarwellenstreuung ohne freie Parameter auskommt. Als Parameter in die Kapillarwellenstreuung geht die Grenzflächen-Spannung γ ein, die hier mit $14 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$ angenommen wird und eine Hamaker-Konstante von $5 \cdot 10^{-22} \text{ J}$. Die Sensitivität auf den Wert der Hamaker-Konstante ist sehr klein, so daß diese kein wesentlicher Punkt der Diskussion ist. In diese Darstellung geht die Annahme ein, daß die Grenzfläche durch van der Waals-Wechselwirkung mit dem Substrat geglättet wird, bei kleineren Schichtdicken also eine schwächere diffuse Streuung zu beobachten sein wird. Diese Formulierung ist die Entsprechung der logarithmischen Divergenz der Grenzflächenbreite in den Kapillarwellenmodellen (Abschnitt 2.2). Obwohl keine expliziten Anpassungen an die Meßdaten vorgenommen wurden, erkennt man doch eine gute Übereinstimmung mit dem Modell der diffusen Streuung in Abbildung 4.41. Damit besteht kein Anzeichen für eine anomal stark fluktuierende Grenzfläche oder Existenz weicher Moden. Für eine beweiskräftige Charakterisierung der Fluktuationen sind allerdings ausführlichere Messungen notwendig mit zusätzlichen Informationen der Q_x -Abhängigkeit. Hier stört die Volumenstreuung zu stark. Im rechten Bild ist der Einfluß von Kreuzkorrelationen auf die Streuung dargestellt mit Werten für die Stärke der Kreuzkorrelation von $\chi = 0, 0.3, 0.6$ und 1 in aufsteigender Folge der Kurven. Die Meßkurve enthält keine Hinweise auf eine solche korrelierte Rauigkeit. Damit ist die diffuse Streuung hinreichend erklärbar mit Kapillarwellenfluktuationen der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche. Diese Annahmen entsprechen genau dem logarithmischen Anstieg der effektiven Grenzflächenbreite, die in der untersten Kurve von Abbildung 4.39 simuliert wird, aber die Gesamtrauhigkeit der Grenzfläche aber nicht erklären kann. Die Diskrepanz zwischen den beobachteten lateralen Fluktuationen und der realen Grenzflächenbreite muß also mit einem großen lokalen Konzentrationsgradienten erklärt werden.

4.2.5 Benetzung auf Glas

Im vorhergehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß die binäre Mischung IP-PFMC an der Grenzfläche zu einem oxidbedeckten Siliziumplättchen einen Benetzungsphasenübergang zeigt, der diskontinuierlich bei einer Temperatur von $50.6 \text{ }^\circ\text{C}$ auftritt und im Vorbenetzungsbereich ausgeprägte Vorläufereffekte mit adsorbierten Gradientenschichten zeigt. Die Frage, ob das Benetzungsverhalten vom Siliziumvolumen oder der Siliziumdioxidschicht bestimmt wird, kann untersucht werden, wenn das Substrat gewechselt wird und reines Quarzglas oder Objekträgerglas (Firma Marienfeld) als Substrat verwendet wird. Der Ablauf des Experiments ist der gleiche wie im letzten Abschnitt. Nach Charakterisierung der Glas-PFMC-Grenzfläche werden die Änderungen dokumentiert, die bei Existenz der zweiten IP-reichen Phase bei konstant gehaltener Temperatur auftreten.

Auch an der Grenzfläche zu Objekträgerglas bildet sich eine dünne Adsorbatschicht [Huber99], die Anpassungen und Dichteverläufe sind in Abbildung 4.42 skizziert. Das grundsätzliche Verhalten auf dem Glassubstrats entspricht dem auf Silizium, allerdings zeigt es sich

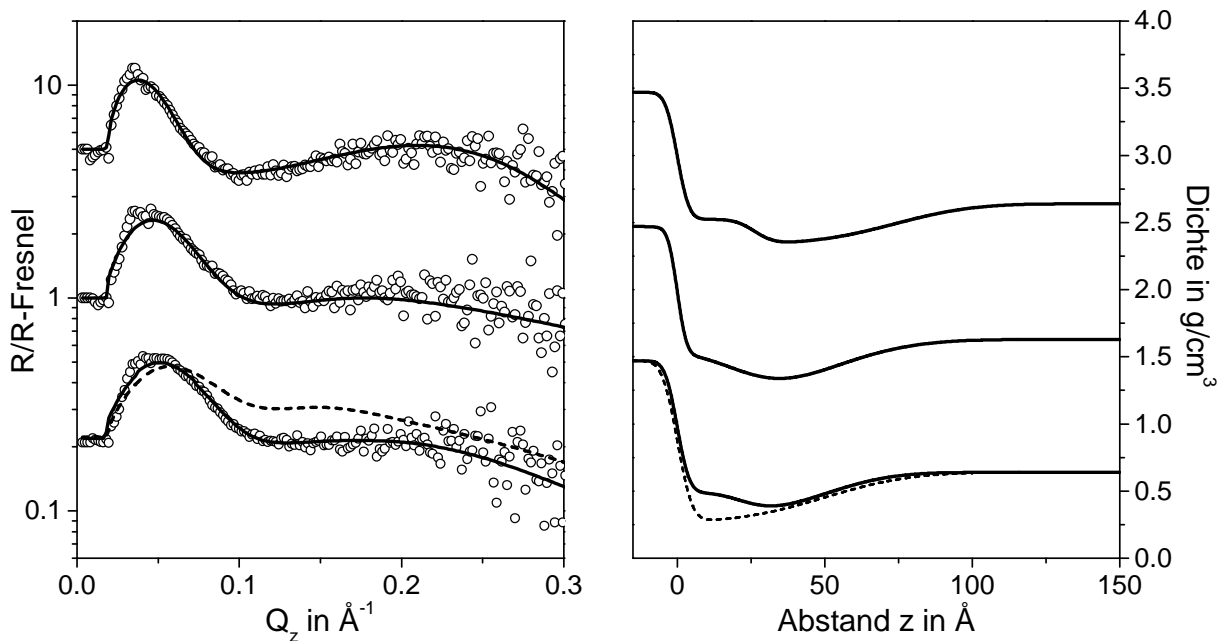


Abb. 4.42: Darstellung der auf die Fresnelreflektivität normierten Reflektivitätsmessungen der IP-Adsorbatschicht auf Objektträgerglas zusammen mit Anpassungen, deren Dichteprofile im rechten Diagramm skizziert sind. Die Kurven sind der Übersichtlichkeit halber versetzt dargestellt. Die gestrichelten Linien entsprechen Anpassungen mit einem Einschichtmodell. [E2, 18.5 keV]

hier bei exakten Anpassungen, daß ein deutlich strukturierteres Dichteprofil an der Fest-Flüssig-Grenzfläche angenommen werden muß, um die Kurven zu erklären. In der untersten Kurve von Abb. 4.42 ist die Anpassung mit einem Einschichtmodell einem Zweischichtmodell gegenübergestellt. Die Parameter der Anpassung sind der folgenden Tabelle zu entnehmen (Dichten in g/cm^3).

Temperatur	Dicke 1	Dichte 1	Dicke 2	Dichte 2	Rauhigkeit
40.7 °C	$(22.3 \pm 1) \text{ \AA}$	1.49 ± 0.05	$(27.8 \pm 1) \text{ \AA}$	1.32 ± 0.05	$(18.5 \pm 1) \text{ \AA}$
42.2 °C	$(20.6 \pm 1) \text{ \AA}$	1.54 ± 0.05	$(27.7 \pm 1) \text{ \AA}$	1.16 ± 0.05	$(18.5 \pm 1) \text{ \AA}$
45.0 °C	$(26.2 \pm 1) \text{ \AA}$	1.52 ± 0.05	$(45.9 \pm 1) \text{ \AA}$	1.34 ± 0.05	$(21.5 \pm 2) \text{ \AA}$

Es existiert ein Bereich nahe der Wand, in dem die Dichte des Adsorbats deutlich erhöht ist ($1.5 g/cm^3$), während das Adsorbat sonst im Mittel $1.27 g/cm^3$ erreicht. Im Vergleich zu einer Volumendichte der IP-reichen Phase von $0.86 g/cm^3$ ist dies eine erhebliche Abweichung. Damit ist die Dichte der Adsorbatschicht auf Glas deutlich höher gegenüber der Adsorbatschicht auf Silizium. Damit kann angenommen werden, daß die Anreicherung an IP deutlich schwächer ist. Da Röntgenreflexion nicht auf die Zusammensetzung, sondern nur auf die Elektronendichte sensitiv ist, können keine quantitativen Aussagen gemacht werden, die dieses Verhalten mit einer Dichteanomalie oder aber auf schwächere Adsorption an der Grenzfläche erklären. Wird stattdessen reines Quarzglas als Substrat verwendet, sind

die Inhomogenitäten des Dichteprofls weit schwächer ausgeprägt. Die unbekannte chemische Zusammensetzung des Objektträgerglases kann als Ursache der Inhomogenitäten nicht ausgeschlossen werden. Unabhängig davon steigen die Schichtdicken mit der Temperatur gleichfalls an und oberhalb von 47.5 °C beobachtet man bei Objektträgerglas eine komplett geänderte Reflektivität, die mit einer sehr dicken Benetzungsschicht erklärt werden kann.

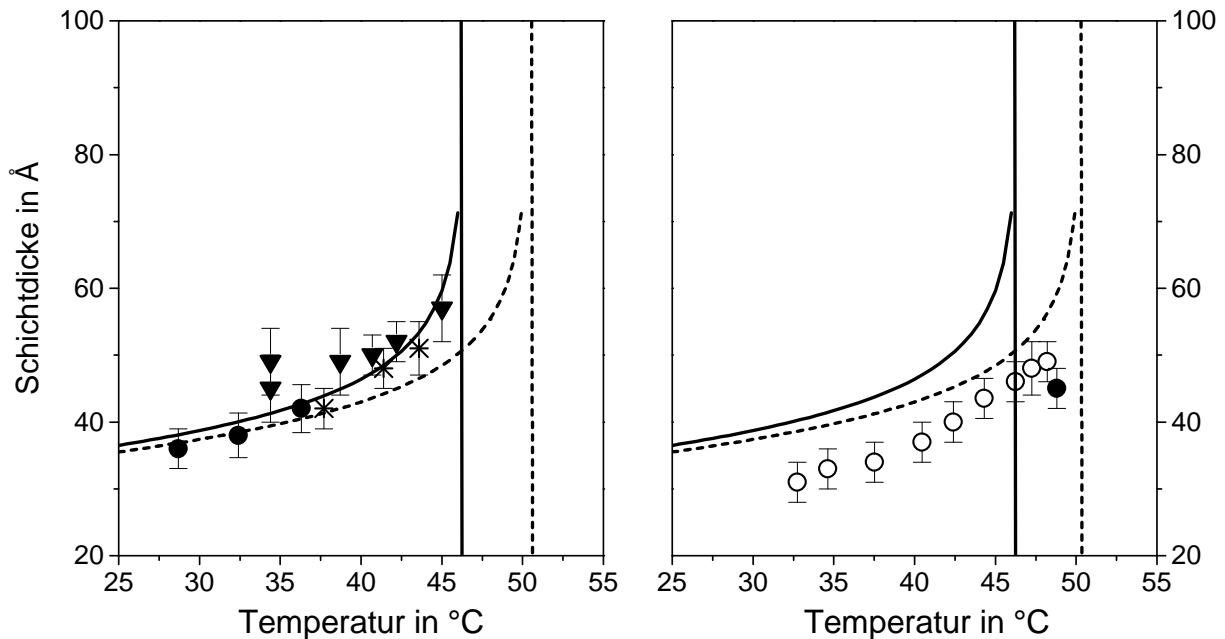


Abb. 4.43: Schichtdicken des Adsorbatsfilms der IP-reichen Phase zwischen Objektträgerglas und der PFMC-reichen Phase (linkes Bild). Rechts das gleiche Experiment mit Quarzglas. Unterschiedliche Symbole entsprechen unabhängigen Durchläufen, die Linien repräsentieren im Text erläuterte Simulationen für Silizium (gestrichelt) und Glas (durchgezogen), analog zu Abb. 4.29.

Das Temperaturverhalten der Benetzung auf dem Glassubstrat ist eng mit dem Verlauf auf Silizium verbunden. Im Bild 4.43 sind die Schichtdicken des Adsorbats analog zur Abbildung 4.29 gegen die Temperatur aufgetragen. Die gestrichelte Linie stellt den Verlauf für Silizium dar, entsprechend dem Potenzgesetz wie oben beschrieben. Die Phasenübergangstemperatur bei Silizium ist dabei mit 50.6 °C angegeben. Die einzelnen Meßwerte der Benetzung auf Glas sind mit dem gleichen Verlauf, aber veränderter Benetzungstemperatur von 46.5 °C simuliert. Da bei diesen Messungen die Temperaturpunkte nicht so dicht gesetzt sind, kann die Benetzungstemperatur aus der Veränderung der Reflektivität auf einen Bereich von 45.0 bis 47.5 °C eingegrenzt werden. Damit ist T_w bei Objektträgerglas aber noch nachweislich kleiner als bei Silizium. Betrachtet man dagegen die Adsorption auf einer Quarzglasoberfläche, so ist dieser Unterschied in der Benetzungstemperatur wieder verschwunden. Die im rechten Bild der Abbildung 4.43 dargestellten Schichtdicken der IP-Schicht auf Quarzglasoberfläche als Funktion der Temperatur zeigen einen ähnlichen Verlauf wie auf Silizium. Die Benetzungstemperatur liegt im gleichen Intervall wie bei Silizium (die Dichte der Stützpunkte ist allerdings kleiner). Die gemessenen Schichtdicken unterscheiden

sich auch kaum von jenen auf Silizium. Noch deutlicher wird die Übereinstimmung, wenn man das Wachstumsverhalten der Schicht aus der homogenen Phase betrachtet. In Abbildung 4.44 sind die Parameterwerte Dichte und Dicke der Anpassungen an die Reflektivitätskurven im Vergleich zu den entsprechenden Messungen auf dem Siliziumsubstrat dargestellt.

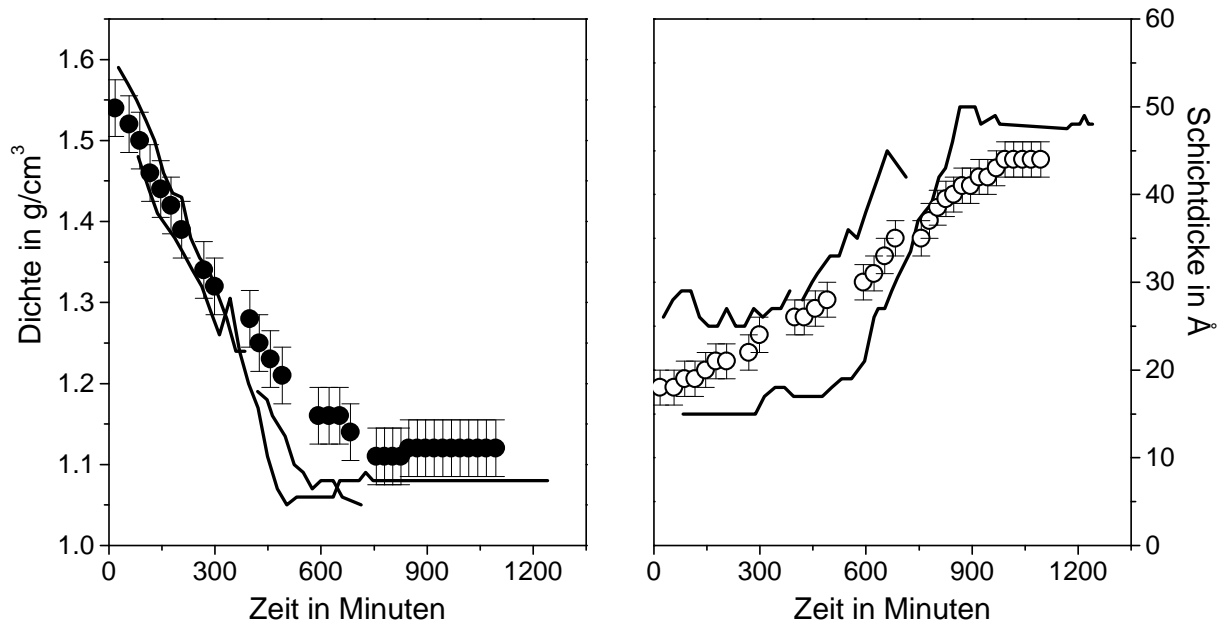


Abb. 4.44: Parameter der Anpassungen der Reflektivitäten der Quarzglas-PFMC-Grenzfläche bei Gleichgewichtseinstellung des IP-Benetzungsfilms bei einer Temperatur von $48.8\text{ }^{\circ}\text{C}$. Links sind die Dichten der Benetzungsschicht als geschlossene Kreise, rechts die Schichtdicken als offene Kreise jeweils im Vergleich zu den gleichen Parametern der Siliziumoberfläche (Linien) bei $42.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $59.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ aufgetragen. [D_4 , 19.9 keV]

Man erkennt, daß das Wachstumsverhalten auf Quarzglassubstrat bei $48.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ gut zu den beiden Durchgängen auf Silizium bei $42.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ und $59.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ paßt. Da die Temperatur niedriger als die Benetzungstemperatur gewählt ist, endet das Wachstum bei einem mikroskopischen Adsorptionsfilm von 45 \AA Dicke. Im Unterschied zu Silizium ist bei Quarzglas das Regime der Dichtenveränderung nicht so deutlich vom Dickenwachstum getrennt, Dichte und Dicke verändern sich gleichzeitig. Insgesamt ist das Benetzungsverhalten der Mischung auf Siliziumsubstrat mit Oxidschicht und Quarzsubstrat gleich, es können keine Unterschiede in der Benetzungstemperatur, Schichtdicken oder Wachstumsverhalten beobachtet werden. Berücksichtigt man die deutlich unterschiedlichen Wechselwirkungen beider Volumensubstrate so muß man annehmen, daß das Verhalten allein von der sehr dünnen Oxidschicht auf Silizium bestimmt wird, die als Siliziumdioxid angenommen werden kann. Bei Objektträgerglas kann die leicht erhöhte Wechselwirkung mit dem Substrat wegen der höheren Hamaker-Konstante (siehe Überblick 5) die Benetzung forcieren. Die Wechselwirkung mit der Benetzungsschicht ist also kurzreichweitig, möglicherweise entscheiden nur lokale Effekte über die Adsorption. Diese Frage wird weiter beleuchtet, indem eine gezielte Oberflächenbeschichtung erzeugt wird, wie im Folgenden beschrieben.

4.2.6 Silizium mit einer selbstaggregierten Schicht

In den Experimenten von Durian und Franck [Durian87], [Durian87b] wurde gezeigt, daß die Benetzung von Glaskapillaren durch Nitromethan aus einer Mischung mit CS_2 unterbunden werden kann, wenn diese mit einem Silan hydrophobisiert werden. Da langreichweitige Kräfte die CS_2 -reiche Phase bevorzugen, kommt es zu einer vollständigen Umkehr des Benetzungsverhaltens entsprechend einer Umpolung des Oberflächenfeldes nach der Darstellung von Ebner und Saam in Abbildung 2.5. Ein entsprechendes Experiment kann hier durchgeführt werden, indem das Siliziumsubstrat mit einer selbstorganisierten Silanisierungsschicht versehen wird.

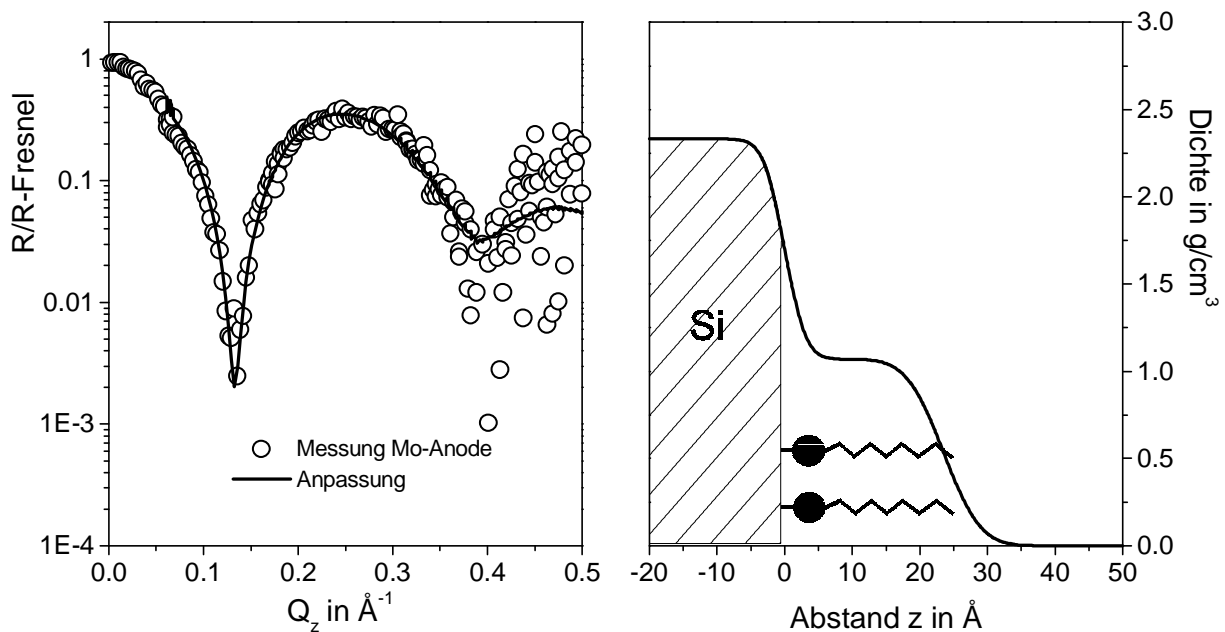


Abb. 4.45: Reflektivität einer silanisierten Siliziumoberfläche an Luft normiert auf die Fresnelreflektivität von Silizium. In das Dichteprofil rechts sind Moleküle des Oktyltrichlorsilans skizziert, die mit dem Si-Kopf zur Grenzfläche orientiert sind. [Stehanoche, 17.44 keV]

Ein relativ unkomplizierter Vorgang ermöglicht es, Kohlenwasserstoffe mit Silanendgruppen kovalent an eine Siliziumdioxidoberfläche anzubinden. Das Ergebnis ist eine molekular dicht gepackte Schicht, in der die Kohlenwasserstoffketten senkrecht stehen, oder leicht verkippt zur Oberflächennormalen angeordnet sind. Diese Belegungen sind meist nicht kristallin geordnet. Hier wurde auf einer oxidierten Siliziumoberfläche eine Monolage von Octadecyl-Trichlor-Silan (OTS) aufgebracht, nach [Bier95] besitzt die Kohlenwasserstoffschicht eine Dicke von 27 \AA . Von einer Probe von der Gruppe Herminghaus (Universität Ulm) auf dem gleichen Si-Substrat wie im vorhergehenden Abschnitt erhält man aus der Reflektivitätsmessung (Abbildung 4.45) die Strukturdaten der Schicht. Die Anpassungen ergeben eine Schichtdicke der Silan-Kohlenwasserstoffketten von 23.5 \AA , was bedeutet, daß die Ketten mit einem leichten Kippwinkel zum Substrat ausgerichtet sein müssen. An der Dichte von

1.07 g/cm³ ist auch zu erkennen, daß die Moleküle dicht gepackt sind. Eine Unterscheidung in der Dichte zwischen dem Kopf mit einem Siliziumatom an der Spitze und der Kohlenwasserstoffkette ist im Rahmen der Auflösung nicht möglich, die Schicht erscheint in der Dichte homogen. Die Oberflächenrauhigkeit beträgt 4.3 Å, während die Grenzfläche mit 2.4 Å ihre Standardrauhigkeit behält.

Diese Schicht ist stabil gegen Lösung in der binären Mischung, so daß ein Experiment zur Benetzung von IP aus der PFMC-Phase analog zu den obigen Versuchen stattfinden kann. Da die Dichte der selbstaggregierten Schicht sich wenig von der zu erwartenden IP-Benetzungsfilm-dichte unterscheidet, ist aus den Messungen nur die Gesamtdicke beider Schichten abzulesen. Unter der Annahme, daß die OTS-Schicht nicht quellen kann, die Dicke also konstant bleibt, ergibt sich die Adsorption von IP als Differenzbetrag zwischen Gesamtdicke und OTS-Dicke. Diese Annahme ist vernünftig, da alle Moleküle der selbstorganisierten Schicht kovalent an das Substrat gebunden sind und im wesentlichen schon gestreckt vorliegen.

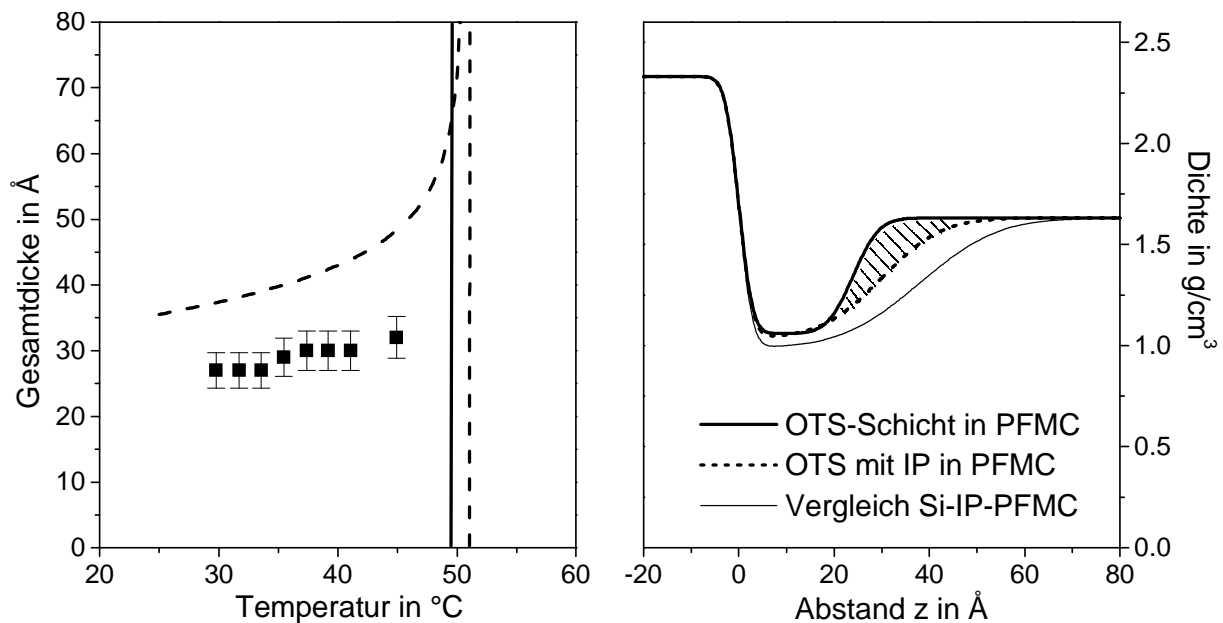


Abb. 4.46: Schichtdickenverlauf der Benetzung von IP an einer Si-OTS-Grenzfläche. Die gestrichelten Linien im linken Diagramm geben den idealisierten Verlauf für eine reine Siliziumoberfläche mit einem Benetzungsübergang bei 50.6 °C dar, während die Punkte die Gesamtdicken von OTS und IP darstellen. Oberhalb von 48.7 °C ist die Grenzfläche ebenfalls vollständig benetzt. Rechts werden die Dichteverläufe bei 42 °C im Vergleich dargestellt. Der Bereich des IP-Adsorbats ergibt sich aus der Differenz des OTS-Dichteprofiles und des Benetzungsprofils (schraffiert).

Das temperaturabhängige Verhalten der Benetzung ähnelt dem Verhalten an einer Siliziumoberfläche stark, wenn man nur die Gesamtschichtdicke betrachtet, wie aus Abbildung 4.46 zu entnehmen ist. Diese ist etwas kleiner als die IP-Dicke bei reinem Silizium, und es tritt ebenfalls ein Benetzungsübergang oberhalb von 48.7 °C auf. Aufgrund der wenigen

Rasterpunkte im Temperaturintervall kann nicht signifikant von einer geänderten Benetzungstemperatur gegenüber Silizium gesprochen werden. Das allgemeine Erscheinungsbild eines diskontinuierlichen Phasenübergangs bleibt erhalten. Löst man jedoch die Schicht in OTS-Bereich und IP-Benetzungsschicht auf, so erkennt man, daß die IP-Adsorption nur in einem dünnen Bereich existiert, mit einer Breite von wenigen Moleküldurchmessern (rechte Skizze in Abb. 4.46).

Beim Versuch der Verfolgung der zeitaufgelösten Adsorption wird wieder entsprechend dem Versuch bei reinem Silizium (vergleiche Bild 4.38) eine konstante Temperatur von 59.5 °C eingestellt. Nach Einfüllen von IP wird die Reflektivität als Funktion der Zeit aufgezeichnet. Da zusätzlich eine OTS-Schicht an der Grenzfläche existiert, wird das Signal von der Oszillation an der Schicht überlagert. Für kleine Zeiten kann noch zwischen IP-Schicht und OTS-Schicht unterschieden werden, sobald sich die Dichten angenähert haben, ist nur noch die Gesamtschichtdicke zu erkennen. Die Daten der Anpassungen sind in Abbildung 4.47 im Vergleich zu den entsprechenden Parametern der reinen Si-Oberfläche dargestellt.

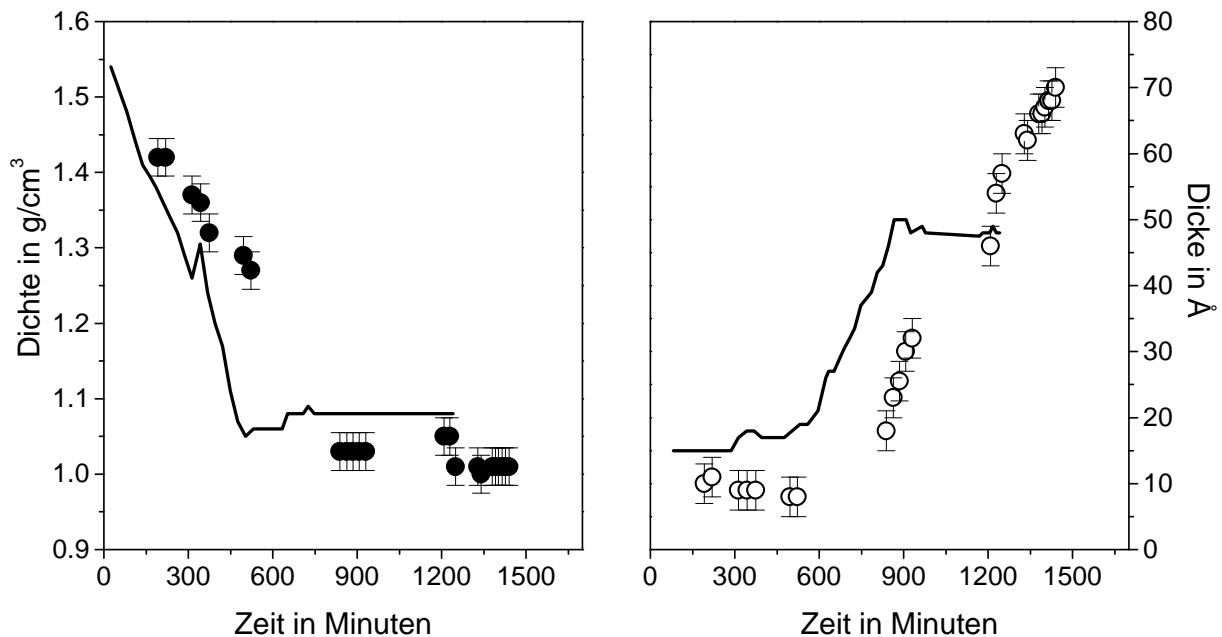


Abb. 4.47: Parameter der Anpassungen der Reflektivitäten der Si-OTS-PFMC-Grenzfläche bei Gleichgewichtseinstellung des IP-Benetzungsfilms bei einer Temperatur von 59.5 °C. Links sind die Dichten der Benetzungsschicht als geschlossene Kreise, rechts die IP-Dicke als offene Kreise jeweils im Vergleich zu den gleichen Parametern der Siliziumoberfläche (Linien) bei 59.4 °C aufgetragen.

Man erkennt, daß die Anfangsschicht deutlich dünner ist, das Wachstum bei Vorhandensein der Schicht später einsetzt. Allerdings ist die Summe aus beiden Schichten noch dicker als die IP-Schicht auf reinem Silizium. Das kann man sich so vorstellen, daß bei sehr kleinen IP-Konzentrationen immer eine sehr dünne Adsorbatschicht von IP auftritt, die 1-2 Moleküldurchmesser groß sein muß. Diese wird bei der OTS-Oberfläche durch die Zwischenlage an Kohlenwasserstoffketten nur weiter von der Grenzfläche wegverlagert und etwas abge-

schwächt. Erst zu dem Zeitpunkt, wo die Schichtdicke auf reinem Silizium die OTS-Dicke übertrifft, findet ein weiteres Wachstum auch auf der OTS-Schicht statt. Das Wachstum stoppt genauso bei einer allerdings höheren Schichtdicke. Die Dichte der IP-Anreicherung im Gleichgewicht ist nicht signifikant von der auf reinen Silizium zu unterscheiden, sie liegt bei $(1.03 \pm 0.03) \text{ g/cm}^3$. Bis auf diese Details ist das Verhalten der reinen Siliziumoberfläche vollständig übertragbar auf die beschichtete Oberfläche.

Was kann nun der Grund für das beobachtete Verhalten sein? Zieht man die Schlußfolgerung aus dem Vergleich von Silizium und Quarz heran, so bestimmen die Wechselwirkungen von der dünnen Oxidschicht und kurzreichweitige Wechselwirkungen das Verhalten der Benetzung. Damit sollte sich das Benetzungsverhalten drastisch ändern, wenn man den direkten Grenzflächenbereich modifiziert. Hier bleibt das allgemeine Verhalten von der Beschichtung unverändert, wobei ein Teil des IP-Films ist durch den Kohlenwasserstofffilm ersetzt. Daraus läßt sich schließen, daß die SiO_2 -Oberfläche ein Potential erzeugt, in dem IP eine Anreicherung mit einer festgelegten Reichweite bildet. Dieses Potential ist weiterhin vorhanden, wenn die Oberfläche durch die Silan-Monolage belegt ist. Da dadurch die Reichweite kaum verändert wird, bleibt in der Potentialmulde weniger Raum für die IP-Anreicherung, deren Anteil verringert sich.

Dieses Bild geht davon aus, daß der Grenzflächenpotentialansatz in diesem Bereich versagt und Dichtfunktionalrechnungen, bzw. Gradiententheorie [Ebner77], [Tele82] zur Beschreibung des Films auf einer molekularen Ebene notwendig werden. Zum Zweiten lehrt uns der Vergleich zwischen Silizium- und Si-OTS-Experiment, daß die Oberflächenchemie, also das Oberflächenfeld beider Systeme sich entsprechen muß, da eine Veränderung des Oberflächenfeldes eine Temperaturverschiebung des Benetzungsübergangs nach sich zieht. Das läßt darauf schließen, daß die Oberfläche von SiO_2 alkanartig belegt sein muß. Dies kann durch die Reinigungsprozedur in Methanol oder auch durch Verunreinigungen des PFMC verursacht sein.

Ein weiteres, hier nicht explizit dargestelltes Experiment mit einer polymerbeschichteten Siliziumoberfläche mit resultierender Oberflächenladung (vgl. Strukturbestimmung in [Plech99]) zeigt tatsächlich eine starke Verringerung der Benetzungstemperatur. Die Oberflächenladung bevorzugt in diesem Fall die IP-Phase wegen der polaren Moleküle, so daß das Oberflächenfeld attraktiv ist.

4.2.7 Zeitgesetze der Benetzung

Von Lipowsky [Lip86] werden im Rahmen von Grenzflächenpotential-Rechnungen von binären Mischungen an festen Substraten mit langreichweitigen van der Waals-Wechselwirkungen detaillierte Aussagen über das Schichtdickenwachstum von Benetzungsfilmen gemacht. Danach erfolgt das Wachstum bei einer plötzlichen Änderung des chemischen Potentials mit einem Zeitverlauf von $l \propto t^{1/8}$ hin zum Gleichgewicht. Bei Benetzung aus der Gasphase wurde in einer vorausgehenden Arbeit [Lip85c] ein Exponent von $1/4$ vorhergesagt. Im Falle der binären Mischungen ist die Verkleinerung des Exponenten aufgrund verlangsamten Transports der Benetzungsspezies durch Diffusion das Medium der zweiten Phase zurückzuführen. Im Bereich dicker Schichten ($l \geq 500 \text{ \AA}$) werden Retardierungseffekte der Dispersionswech-

selwirkung wichtig, in diesem Falle verlangsamt sich das Wachstum zu $l \propto t^{1/10}$. In der Nähe des kritischen Punktes soll der Vorfaktor des Wachstumsgesetzes divergieren. Bei dieser Theorie wird angenommen, daß im Phasengleichgewicht die Grenzfläche immer benetzt ist, Störungen des Wachstums durch Vorbenetzungslinien sind nicht berücksichtigt.

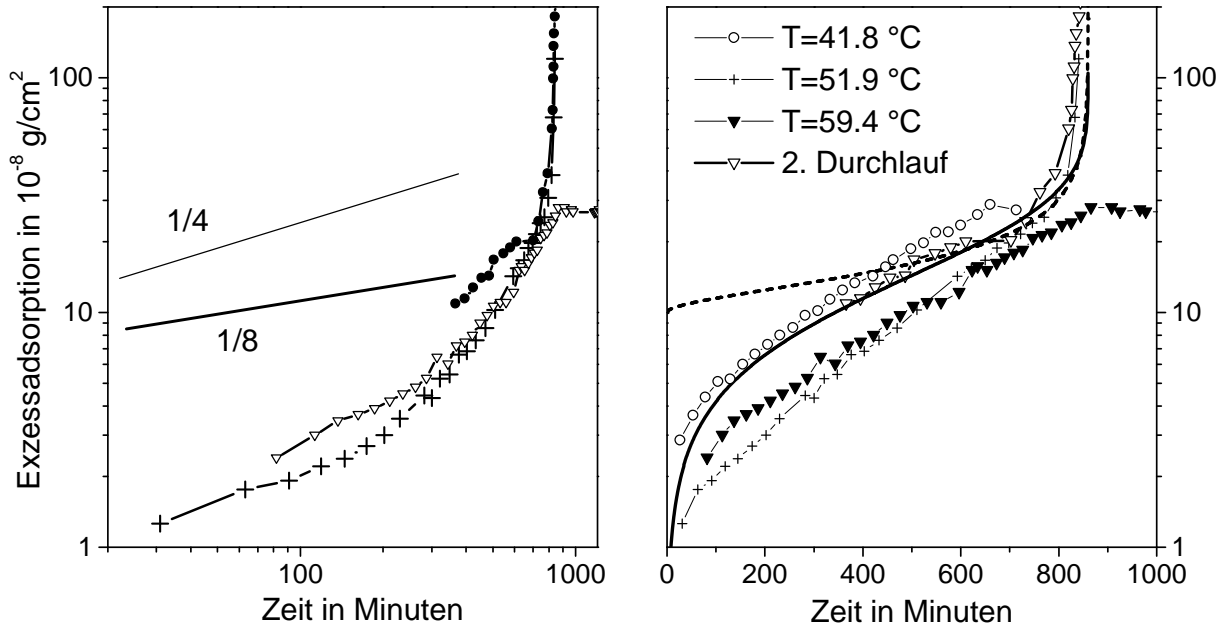


Abb. 4.48: Darstellung des IP-Benetzungsfilmwachstums als Exzessadsorption an einer Siliziumgrenzfläche zu PFMC nach Einfüllen. Links wird der Verlauf in einer doppeltlogarithmischen Auftragung mit den vorhergesagten Exponenten $1/4$ und $1/8$ verglichen. Rechts erfolgt eine Auftragung, in der die Exzessadsorption logarithmisch gewichtet wird. Die durchgezogene Linie entspricht dem Wachstum bei logarithmischer Divergenz bezüglich des chemischen Potentials, die gestrichelte Linie einem Potenzgesetz mit Exponent $1/3$ (siehe Text).

Ein Vergleich der Daten in Abbildung 4.48 aus verschiedenen Durchläufen, die in der teilweisen Benetzung bzw. vollständigen Benetzung enden, zeigt einen Wachstumsexponenten, der selbst im Anfangsstadium $1/8$ deutlich übertrifft. Für längere Adsorptionszeiten beschleunigt sich das Wachstum, so daß kein fester Exponent zu erkennen ist. Die Darstellung mit logarithmisch aufgetragener Exzessadsorption (rechtes Bild) ergibt bis auf das Anfangsstadium einen gut linearen Verlauf. Erst nach einer Zeit von durchschnittlich 800 Minuten ändert sich das Wachstum. Bei teilweiser Benetzung bleibt die Schicht konstant, bei vollständiger Benetzung beschleunigt sich das Wachstum weiter.

Die Vorhersage eines Exponenten nach [Lip86] beschreibt die Daten nicht gut. In diesen Annahmen steckt eine Prozeßführung, die bei einer kleinen Änderung des chemischen Potentials hin zur Koexistenz ('quench') nur noch die Filmdicke relaxieren muß. Hier muß jedoch angenommen werden, daß das chemische Potential an der Grenzfläche selbst eine Funktion der Zeit ist. Wichtig ist beim Betrachten von Abbildung 4.48, daß dem Zeitpunkt $t=860$ min eine ausgezeichnete Bedeutung zukommt. Hier beginnt die Schichtdicke übereinstimmend bei

zwei verschiedenen Versuchen zu divergieren. Damit ist dieser Zeitpunkt dadurch gekennzeichnet, daß hier das chemische Potential an der Grenzfläche die Koexistenzlinie erreicht. Damit muß das Wachstumsgesetz in Hinblick auf diesen Punkt formuliert werden. Obwohl die Diffusionsgleichung nicht quantitativ gelöst wird, kann man eine Annahme treffen, in der sich das chemische Potential mit der Wurzel der Zeit verändert, in Anlehnung an typische Zeitgesetze der Diffusion. Hier wird angesetzt:

$$\Delta\mu \propto -(1 - \sqrt{t/t_0}) \quad (4.4)$$

Diesen Zusammenhang kann man verwenden, um eine Abhängigkeit der Schichtdicke von der Potentialdifferenz nach Gleichung 2.6 anzusetzen. Danach verändert sich die Schichtdicke mit $-\Delta\mu^{-1/3}$ für eine Benetzung durch van der Waals-Wechselwirkung oder mit $-\ln(-\Delta\mu)$ für kurzreichweitige Wechselwirkungen. Ein Verlauf der Schichtdicke nach diesem Zusammenhang ist in Abbildung 4.48 im rechten Bild eingezeichnet, wobei die obere Linie (gestrichelt) das Potenzgesetz wiedergibt, während die darunterliegende Kurve für die logarithmische Divergenz steht. Man erkennt, daß unter diesen Annahmen der typische Wachstumsverlauf nahe der Divergenz mit Beschleunigung des Wachstums gut nachempfunden wird. Zusätzlich trifft der logarithmische Zusammenhang den Verlauf bei kurzen Zeiten, bzw. großer Potentialdifferenz deutlich besser. Dies deutet darauf hin, daß die Benetzung hier von kurzreichweitigen Kräften bestimmt wird. Angesichts der relativ kleinen Hamaker-Konstante (siehe nächster Abschnitt) mag dies sehr wohl zutreffen. Festzuhalten bleibt, daß der experimentelle Verlauf ohne jegliche Reskalierung der Kurven gut bei verschiedenen Versuchen übereinstimmt. Insbesondere zeigt sich für kurze Zeiten kaum ein Unterschied zwischen den Kurven bei teilweiser Benetzung und vollständiger Benetzung. Erst nahe der Koexistenz spalten die Verläufe sich auf, mit Divergenz bei vollständiger Benetzung und Stoppen bei teilweiser Benetzung. Somit ist untermauert, daß die Zeit als Maß für die chemische Potentialdifferenz an der Grenzfläche verwendet werden kann. Die Kurven belegen die Analogie zur Messung von Adsorptionsisothermen, die üblicherweise mit einem veränderlichen Druck bei der Benetzung aus der Gasphase als Maß für die chemische Potentialdifferenz aufgenommen werden, wobei nach der FHH-Gleichung (nach Frenkel-Halsey-Hill [Hals48], [Hill49]) ähnliche Kurven entstehen. Es ist anzunehmen, daß die Potenzgesetze von Lipowsky bei Relaxation der Schichtdicke ins Gleichgewicht zum Tragen kommen, die hier wegen der nicht aufgelösten Schichtdicken nicht untersucht werden konnten, aber prinzipiell beobachtbar sind [Strz95].

Obwohl mit der Annahme der diffusionskontrollierten Benetzung das Wachstum gut erklärt werden kann und die Korrespondenz zwischen chemischer Potentialdifferenz und Wachstumszeit nachgewiesen werden kann, ist zu diskutieren, ob nicht weitere Pfade der Anreicherung von IP an der Grenzfläche existieren. Kayser et al. [Kays86] diskutieren Zeitkonstanten der Gleichgewichtseinstellung bei der Benetzung in binären Mischungen bei verschiedenen Transportmechanismen, etwa Konvektion oder Transport über die Wände des Behälters. Dabei werden vor allem für die Relaxation von dicken Filmen zu einer *kleineren* Gleichgewichtsdicke sehr lange Zeitspannen von Monaten angegeben, wenn allein Diffusion auftritt. Dagegen kann ein *Wachstum* des Filmes zum Gleichgewicht durch starke Konzentrationsgradienten erheblich schneller von statten gehen. Die typischen Zeitabschätzungen von Stunden

bis Tage für dünne ($\leq 100 \text{ \AA}$) Filme passen gut zu den aktuellen Beobachtungen. Daß der Film schließlich sehr viel schneller wachsen kann, wenn die Koexistenz erreicht wird, zeigt, daß in diesem Fall der Materialtransport das Wachstum nicht mehr limitiert. Dagegen kann ein Abnehmen der Schichtdicke wegen fehlendem Konzentrationsgradienten Zeiten bis zu Monaten in Anspruch nehmen. Dieses Verhalten ist auch der Grund, warum im Allgemeinen in dieser Arbeit ein thermodynamischer Pfad gewählt wurde, bei dem die Temperatur nur erhöht, die Mischbarkeit also vergrößert wird.

Zusätzlich wird noch Transport über die Behälterwand diskutiert, der mit einem dicken Benetzungsfilm an der Wand ($\simeq \mu m$) sehr effektiv sein kann. Bei der Benetzung des Siliziumsubstrats muß davon ausgegangen werden, daß dieser Effekt keine Rolle spielt. Zum einen zeigen sich keine Unterschiede der Filmstruktur auf Orten der Probe, die verschieden weit von der Behälterwand (aus Stahl) entfernt sind. Bei Transport vom Rand her sollte die Schichtdicke ortsabhängig sein. Zum anderen konnte das Benetzungsverhalten im mikroskopischen Bereich reproduziert werden, wenn die kleinen Siliziumplättchen verwendet wurden, die mit Teflon gehaltert sind, worauf keine dicke IP-Schicht auftauchen kann, das Substrat also isoliert vom Rand ist. Das Auftauchen von Konvektion ist nicht völlig auszuschließen, allerdings sind die Temperaturstabilität und Homogenität der Heizung nicht dazu geeignet, eine stabile Konvektion zu induzieren. Konvektion sollte die laterale Filmdicke ebenfalls beeinflussen.

Kapitel 5

Gesamtdarstellung der experimentellen Ergebnisse

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Grenzfläche von binären organischen Mischungen mit Hilfe von Röntgenstreuungsmethoden charakterisiert. Diese Charakterisierung gibt Aufschluß über die Benetzungseigenschaften der Phasen und die Struktur der Benetzungsfilme. Die Röntgenreflektometrie erweist sich als präzise Methode, um Schichtdicken zwischen 5 und 1200 Å quantitativ aufzulösen. Der weitere Informationsgehalt der Reflektometrie besteht in der Auflösung exakter Dichteprofile an der Grenzfläche. Die Dichte der Benetzungsschichten, also das Ordnungsparameterprofil, ist ein wichtiger Teil der Fragen, die aus den Rechnungen zu Benetzungsübergängen entstehen. Diese konnten mit den meisten Sonden, die in den vergangenen Jahren zur experimentellen Charakterisierung der Benetzungsphasenübergänge benutzt wurden, nicht beantwortet werden. Hier zeigt es sich, daß die Dichte der adsorbierten Strukturen an der Grenzfläche keineswegs mit den Volumenwerten allein zu beschreiben ist, sondern sich in charakteristischer Weise verändert, ähnlich wie Dichtefunktionalrechnungen voraussagen.

Die Röntgenreflektometrie kann hier auch Aufschluß über Grenzflächenbreiten geben und diese quantitativ mit Ergebnissen der statistischen Mechanik von Grenzflächenfluktuationen vergleichen. Da sich die Grenzflächenbreiten in den aktuellen Messungen nur im Bereich von 2 bis 30 Å bewegen (bei typischen Toleranzintervallen von 0.5 bis 4 Å), reichen die Reflektivitätsmessungen allein nicht zur Untersuchung der Struktur der Grenzflächen mit Kapillarwellenmodellen aus. Zusätzlich besteht noch eine Unsicherheit beim quantitativen Vergleich der ermittelten Werte mit den Vorhersagen, da in die Rechnungen das Intervall der Wellenvektoren $[Q_{min}, Q_{max}]$ eingeht, in dem die Fluktuationen zur Grenzflächenverbreiterung beitragen. Dieses aber ist auflösungsabhängig, wird also von makroskopischen Faktoren wie Probenkrümmung beeinflusst. Deshalb wird zusätzlich die diffuse Streuung unter streifenden Winkeln analysiert, die weitere Rückschlüsse auf die Fluktuationen der Grenzflächen geben kann. Insbesondere wird ein zusätzlicher Aspekt der Struktur der Grenzflächen sichtbar, nämlich die Korrelationen der Höhenfluktuationen beider an den dünnen Filmen beteiligter Grenzflächen. Hier wird deutlich, daß im Bereich sehr dünner Benetzungsfilme die Morphologie einer Grenzfläche stark mit der zweiten verbunden ist, so daß keine unabhängigen

Fluktuationen ausgeführt werden können.

Ein Problem der Röntgenreflektivität ist die Notwendigkeit von Dichtekontrasten an den Grenzflächen, um zuverlässige Aussagen über die Struktur zu treffen. Insbesondere bleibt mit dieser Methode der Bereich der Mischung nahe dem kritischen Punkt der Entmischung unzugänglich, da sich die Dichten der Phasen kaum unterscheiden. Der Meßbereich bezüglich der Schichtdickenauflösung erstreckt sich über zweieinhalb Größenordnungen, erweist sich allerdings als etwas zu klein, um das gesamte Dickenspektrum zu erfassen, das beim Benetzungsübergang auftritt. Die Dicke der vollständig benetzten Phase bei den meisten Experimenten ist zu groß für diese Methode. Hier bleiben nur indirekte Schätzungen der Dicke. Der Schwerpunkt der Untersuchungen liegt somit auf den mikroskopischen Strukturen beim Phasenübergang.

Damit konnte der Benetzungsübergang einer Mischung von polaren Alkoholen mit der unpolaren perfluorierten Mischung Perfluormethylzyklohexan untersucht werden. Diese Mischungen besitzen bei den verschiedenen verwendeten Alkoholen einen kritischen Mischungspunkt im Bereich von 80 bis 160 °C. Ein Benetzungsphasenübergang, bei dem die Oberfläche der alkoholreichen Phase von einer dicken PFMC-Schicht bedeckt wird, findet bei deutlich tieferen Temperaturen von Raumtemperatur bis 60 °C statt. Der Phasenübergang ist im allgemeinen diskontinuierlich, d. h. innerhalb eines nicht auflösbaren Temperaturintervalls steigt die Schichtdicke von einer mikroskopischen Skala bis in den Bereich mehrerer hundert Nanometer an. Die Benetzung bei 2-Propanol, dem am besten untersuchten System, steht in Einklang zu bekannten Experimenten [Schm83]. Hier wird der Benetzungsübergang bei 38.3 °C registriert. Weitere n-Alkohole zeigen vergleichbare Übergänge. Einige wurden in [Schm88] untersucht, die darin gefundenen Benetzungstemperaturen weichen systematisch zu niedrigeren Temperaturen im Vergleich zu den hier gemessenen ab. Da der Übergang darin allein über den Verlauf des Grenzwinkels eines Tropfens auf der alkoholreichen Phase bestimmt wurde, ist nicht *a priori* klar, ob dieses makroskopische Verhalten der Mischungen exakt mit der mikroskopischen Struktur übereinstimmt. Gleichzeitig werden in den Experimenten in [Schm83], die eine quantitative Schichtdickenbestimmung angeben, deutlich niedrigere Dicken als in den aktuellen Ergebnissen beobachtet. Da die Schichtdicken nicht nur von den intrinsischen Wechselwirkungen, sondern auch von äußeren Zwangsbedingungen, wie chemische Potentialdifferenz aufgrund von Temperaturgradienten oder Randbedingungen bestimmt werden, sind quantitative Vergleiche schwierig.

Ein neues Charakteristikum wurde hier beim Phasenübergang beobachtet, nämlich das Auftreten von kontinuierlichen Vorläufereffekten zum eigentlich diskontinuierlichen Phasenübergang. Die Schichtdicke in diesem sogenannten Vorbenetzungsbereich steigt deutlich bei Annäherung an den Phasenübergang an, bevor die diskontinuierliche Änderung eintritt. Die Stärke dieses Vorläufers ist klar mit dem Anteil des Kohlenwasserstoffrests (und der Polarisierbarkeit) der Alkohole verknüpft. Die Spezies Methanol (C_1) und Ethanol (C_2) lassen keinerlei mikroskopische Schicht von PFMC in den Reflektivitäten erkennen, der in [Schm88] beobachtete Benetzungsübergang konnte hier im zugänglichen Temperaturbereich nicht beobachtet werden. Bei 1-Propanol und 2-Propanol (C_3) sind sehr dünne Benetzungsfilme im Bereich von 10 bis 30 Å zu beobachten. Das entspricht maximal 6 Moleküldurchmessern von PFMC, kann also noch als Adsorptionsfilm durch kurzreichweitige Wechselwirkungen

interpretiert werden. Hier ist auch die Temperaturabhängigkeit nicht sehr stark ausgeprägt, der Phasenübergang wird nicht unmittelbar angekündigt. Bei den längerkettigen Alkoholen 1-Butanol, 2-Butanol, i-Butanol und t-Butanol mit jeweils 4 Kohlenstoffatomen treten ausgeprägte Vorläufer auf. Beginnend mit dünnen Filmen von wenigen Moleküldurchmessern wie bei Propanol steigert sich die Schichtdicke kontinuierlich bis auf über 100 Å unmittelbar vor dem Phasenübergang. Der Benetzungsübergang ist allerdings immer noch diskontinuierlich, da innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls im Bereich von Zehntel Grad eine Dickenänderung um mehr als eine Größenordnung stattfindet. Intermediäre Schichtdicken zwischen den Vorläufern und der vollständig benetzten Phase können in keinem Falle beobachtet werden.

Das Auftreten dieser starken Vorläufereffekte kann auch der Grund für die Diskrepanzen der Benetzungstemperatur mit den Angaben in [Schm88] sein, da bei Vorliegen einer Koexistenz eines makroskopischen Tropfens mit einer dünnen Schicht der Grenzwinkel scheinbar verrundet werden kann, also eine kleinere Übergangstemperatur erscheint. Diese Frage weist deutlich über diese Arbeit hinaus und geht in die Beschreibung niedrigdimensionaler thermodynamischer Größen wie Linienspannung und Spreitdruck am Tropfenrand hinein [deGen85], [Wang99b]. Für binäre Mischungen konnten erst selten Vorläufereffekte direkt beobachtet werden, die Diskussion in dieser Frage ist völlig offen. In den Arbeiten von Bonn und Mitarbeitern zur Benetzung von Alkanen auf Wasser [Shah98] werden diskontinuierliche Benetzungsübergänge von Heptan gefunden, die von Vorläufereffekten begleitet werden. Durch Veränderung der Wechselwirkung mit dem Wasser durch Salzzugabe wird gezeigt, daß dieser Vorläufer nicht mit dem diskontinuierlichen Übergang gekoppelt ist, sondern einen separaten kontinuierlichen Benetzungsübergang markiert, der durch Wechselwirkungsänderung sichtbar gemacht werden kann. Dieser kontinuierliche Übergang ist dadurch gekennzeichnet, daß hier die Hamaker-Konstante, die die Wechselwirkung der beiden Grenzflächen des Films beschreibt, ihr Vorzeichen wechselt. Damit ändert das System die Oberflächeneigenschaft von nicht benetzend zu benetzend. Ist in der Sprache der Potenzentwicklung des effektiven Grenzflächenpotentials (Gleichung 2.5) der Koeffizient der nächsten führenden Ordnung nach $1/l^2$ positiv, so ist die Schichtdickenveränderung kontinuierlich und divergiert am Ort des Vorzeichenwechsels. Eine Verbindung der hier beobachteten kontinuierlichen Schichtdicken-erhöhung unterhalb der Benetzungstemperatur mit einem verdeckten kontinuierlichen Phasenübergang ist leicht nachzuprüfen, indem die Hamaker-Konstante für das System Alkohol + PFMC-Schicht + Gas bestimmt wird. Dies ist mit Hilfe von Gleichung 2.4 möglich, wenn die Brechungsindizes der Medien bekannt sind. Für die Systeme 2-Propanol und 2-Butanol als Vertreter schwacher, bzw. starker Vorläufereffekte wurde der Brechungsindexkontrast bestimmt (siehe experimentelles Kapitel 3). Der daraus berechnete Verlauf der Hamaker-Konstante als Funktion der Temperatur ist in Abbildung 5.1 dargestellt.

Insbesondere wird zwischen dem nichtdispersiven Teil, der mit der statischen Dielektrizitätskonstante in Verbindung steht und dem dispersiven Teil, in den der Brechungsindex eingeht, unterschieden. Da der dispersive Teil einer Retardierung unterliegen kann und dann zu einem Beitrag zum Grenzflächenpotential mit höherem Exponenten führt, kann dies ein Indiz für den Ursprung der höheren Terme sein und das Benetzungsverhalten beeinflussen [Fenzl94]. Der statische Term wurde nach einer einfachen Interpolationsregel [Kays86b]

aus den Konstanten der reinen Komponenten bestimmt. Obwohl das nur eine grobe Näherung darstellt und kooperative Effekte und Mischungsvolumina unberücksichtigt läßt, reicht es, um die Größenordnung und das Vorzeichen abzuschätzen. Ebenso wird zur Bestimmung des dispersiven Teils eine Absorptionsfrequenz von $3 \cdot 10^{15} \text{sek}^{-1}$ typischer organischer Verbindung verwendet [Isre], ohne daß hier eine gesonderte Bestimmung erfolgen konnte. Da die verwendeten Verbindungen jedoch farblos sind und nur σ -Bindungen aufweisen, mag dies eine ausreichende Näherung sein. Aus dem Verlauf in Abb. 5.1 kann man erkennen, daß beide Beiträge ein negatives Vorzeichen im relevanten Temperaturbereich besitzen und damit eine Schicht stabilisieren. Ihre Summe kann also im Bereich des Übergangs nicht das Vorzeichen wechseln, wie es für einen kontinuierlichen Übergang notwendig wäre. Damit ist kein Anzeichen für einen kontinuierlichen Phasenübergang zu erkennen, der nur sich als Vorläufer bemerkbar macht. Das Vorzeichen der Hamaker-Konstante paßt zum Phasenübergang erster Ordnung, wenn zum Grenzflächenpotential noch eine attraktive Komponente der Grenzflächen in der nächsten führenden Ordnung (l^{-3}) angenommen wird. Ein quantitativer Vergleich mit der Schichtdicke ist trotzdem schwierig, denn zur Stabilisierung der dünnen Benetzungsschicht im Vorbenetzungsbereich wird eine zusätzliche kurzreichweitige Komponente, deren Reichweite die Dicke bestimmt benötigt, die nicht leicht mit einer physikalischen Kraft verbunden werden kann.

Ein möglicher Verlauf des Grenzflächenpotentials ist in Abbildung 5.2 skizziert mit den drei Termen kurzreichweitige Abstoßung ($\propto l^{-9}$), van der Waals-Stabilisierung ($\propto l^{-2}$) und destabilisierender Term, der ein Minimum bei einer dünnen Schicht erzeugt und gleichzeitig einen Potentialwall bei intermediären Schichtdicken erlaubt.

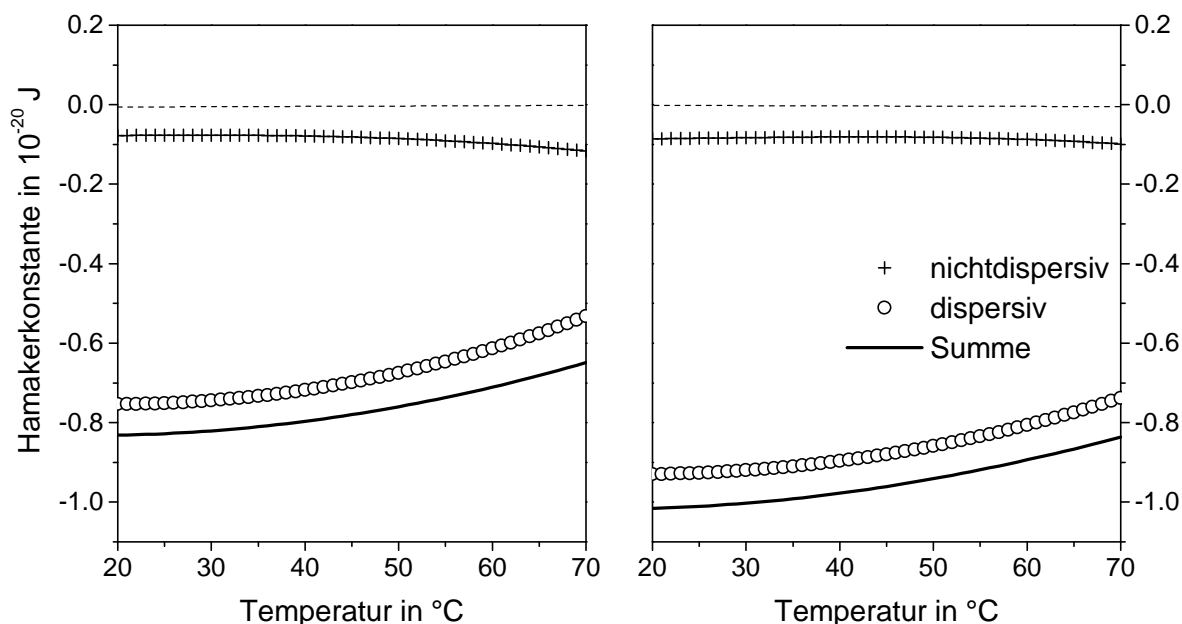


Abb. 5.1: Verlauf der Hamaker-Konstanten des Systems alkoholreiche Phase + PFMC-Schicht + Gas für 2-Propanol (links) und 2-Butanol (rechts). Die Kreuze stellen den nichtdispersiven Teil, die Kreise den dispersiven Teil dar und die durchgezogene Linie markiert die Summe.

Also ist das Ansteigen der Schichtdicke als Vorläufer des diskontinuierlichen Phasenübergangs zu werten. Die Diskontinuität hat noch weitere sichtbare Konsequenzen. Direkt am Phasenübergang existieren zwei Minima des Grenzflächenpotentials, bei der mikroskopischen Schichtdicke und bei einer sehr dicken Schicht. Dazwischen befindet sich ein Potentialmaximum, das intermediäre Dicken instabil macht. Damit muß beim Übergang zum vollständig benetzten Zustand eine Nukleation der dicken Schicht stattfinden, da sie nicht über ein kontinuierliches Wachstum erreicht werden kann. Metastabile Filme sowohl bei Benetzung als auch bei Entnetzung können die Folge sein. Bei den aktuellen Experimenten mit 2-Propanol können keine metastabilen Phasen beobachtet werden, also läßt sich am Übergang keine Hysterese auflösen. Der Grund kann hier in der speziellen Experimentführung liegen, da über den Rand eine leichte Nukleation möglich ist und eine Benetzungsfront vom Rand her erwartet wird. Die Rolle des Randes wird eindrucksvoll bestätigt, wenn man eine Oberfläche präpariert, die auf einer Glasplatte gespreitet ist, so daß die Kontaktlinie durch eine vollständige Benetzung des Alkohols charakterisiert ist. Hier ist kein Übergang zur vollständigen Benetzung zu beobachten, da die Randbedingung einen dünnen Film erzwingt und aufgrund der instabilen intermediären Filmdicken eine Schichtdickenzunahme zur Mitte der Probe hin nicht möglich ist. Daß dieser Effekt nicht in einem Problem der Prozeßführung zu suchen ist, zeigen Vergleiche zur Benetzung zu Glycerin durch 2-Propanon und MC-PFMC in der exakt gleichen Geometrie. Da diese beiden Systeme im untersuchten Temperaturbereich immer vollständig benetzt sind, kann davon ausgegangen werden, daß kein Potentialwall durch einen diskontinuierlichen Übergang vorhanden ist, also alle Schichtdicken stabil sind. Dadurch wird am Rand keine Filmdicke für die gesamte Oberfläche vorgegeben. In der Folge wird

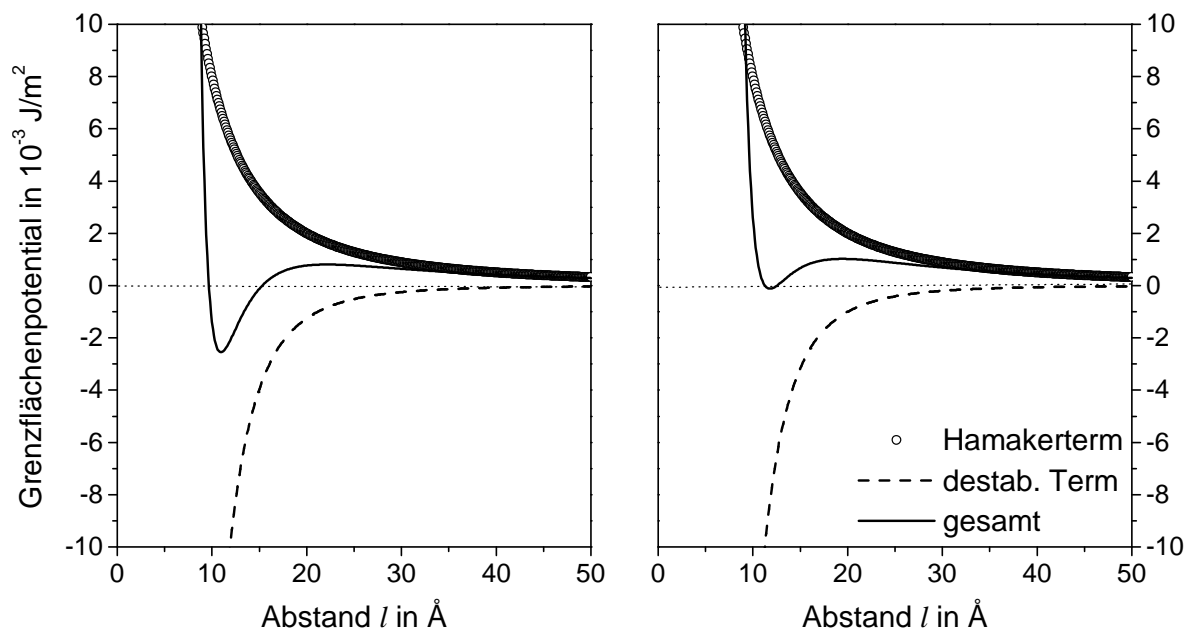


Abb. 5.2: Effektives Grenzflächenpotential mit den beiden algebraisch abfallenden Termen der DLP-Wechselwirkung (Kreise) und der nächsten Ordnung (gestrichelt), die vollständige Benetzung unterdrückt. Links die Situation im Vorbenetzungsbereich, rechts direkt bei T_w .

kein Unterschied zwischen konvexer und konkaver Geometrie, beziehungsweise ein kontinuierliches Dickenwachstum beobachtet. Dagegen konnte in keinem Experiment der Alkohole mit PFMC eine intermediäre Schichtdicke beobachtet werden, weder im Gleichgewicht, noch in der Kinetik des Übergangs. Das stützt die Annahme, daß in der Nähe des diskontinuierlichen Phasenübergangs intermediäre Dicken instabil sind.

Im Kontrast dazu ist das Verhalten der Mischung IP-PFMC an der Grenzfläche zu einer festen Wand, die hier durch Silizium bzw. Glas realisiert wird, in entscheidenden Details verschieden. Auch hier ist bei der Mischung 2-Propanol-PFMC ein diskontinuierlicher Phasenübergang zu beobachten, der bei Silizium und Quarzglas bei 50.6 °C stattfindet, bei Mikroskopträgerglas schon bei ca. 47 °C. Hier ist allerdings der Alkohol die Komponente, die zwischen der Wand und der PFMC-reichen Phase auftaucht. Dieser Phasenübergang wurde bisher noch nicht beobachtet. Auch hier ist ein deutlicher Vorläufereffekt mit Schichtdicken zwischen 25 und 70 Å zu beobachten, in einem Versuch wurden sogar 101 Å gemessen. Nach dem Phasenübergang liegen die Schichtdicken weit oberhalb der Auflösungsgrenze. Die Hamaker-Konstante kann nach obigem Schema berechnet werden, allerdings ist bei Silizium die Dielektrizitätstheorie nicht uneingeschränkt gültig. Trotz des hohen Brechungsindex reinen Siliziums von 3.49 [weast] verhält sich der Benetzungsübergang nicht anders als bei Quarzglas mit $n=1.57$. Deshalb kann angenommen werden, daß hauptsächlich die oberste Schicht mit der nativen Oxidschicht auf den Siliziumscheiben die Wechselwirkung an der Grenzfläche bestimmt. In Abbildung 5.3 ist der Verlauf der Hamaker-Konstante als Funktion der Temperatur für das Quarzglassubstrat dargestellt. Ein wichtiges Charakteristikum ist hier, daß der statische Anteil wegen der relativ niedrigen Dielektrizitätskonstante des Glases ein entgegengesetztes Vorzeichen zum dispersiven Teil hat. Damit ist die Summe aus beiden Anteilen sehr klein und wechselt hier das Vorzeichen von benetzend nach nicht benetzend.

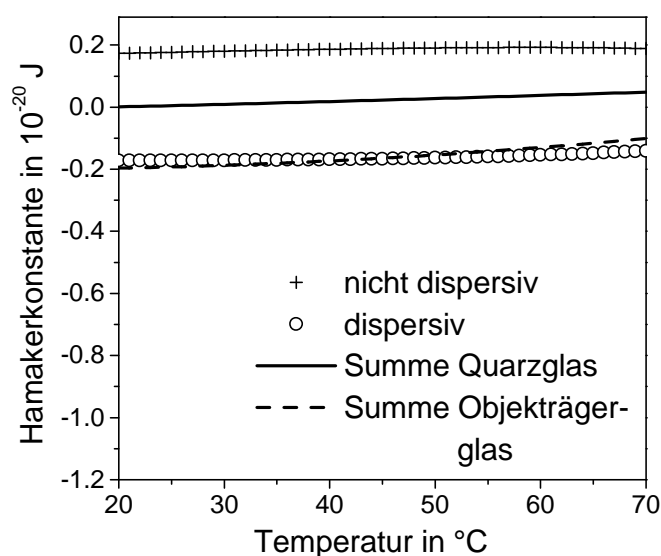


Abb. 5.3:

Verlauf der Hamaker-Konstante des Systems PFMC-reiche Phase + 2-Propanol-Schicht + Quarzglas. Die Kreuze stellen den nichtdispersiven Teil, die Kreise den dispersiven Teil dar und die durchgezogene Linie markiert die Summe. Im Vergleich ist die gleiche Summe für Objektträgerglas dargestellt (gestrichelte Linie).

Allerdings bleibt die Aussagefähigkeit begrenzt, da bei diesen kleinen Werten die oben erläuterten Näherungen in der Berechnung, sowie zusätzliche Schichtdickenabhängigkeiten aufgrund von Retardierung die Feinabstimmung völlig verändern können. Allein die Abweichungen zu der anderen Glassorte (Objektträgerglas) in Abb. 5.3 sind drastisch. Hier

bleibt die Hamaker-Konstante deutlich im negativen Bereich, Benetzung wird favorisiert. Eine Auswirkung dieser betragsmäßig höheren Konstante kann die Verschiebung des Phasenübergangs zu der niedrigeren Temperatur sein. Festzuhalten bleibt, daß hier die Hamaker-Konstante im Vergleich zur Benetzung an der Gasgrenzfläche um zirka eine Größenordnung kleiner ist. Damit gewinnen kurzreichweitige Kräfte der Wand (denkbar sind polare Eigenschaften, Ladungsdoppelschichten, monomolekulare Bedeckungen usw.) einen erheblichen Einfluß. Dies kann leicht demonstriert werden, indem die Oberflächeneigenschaft des Substrats gezielt manipuliert wird. Zunächst zeigt sich, daß bei einer Bedeckung durch Silan-Kohlenwasserstoffketten das Benetzungsverhalten unverändert bleibt, wenn man einen Teil des Benetzungsfilms mit der Kohlenwasserstoffschicht identifiziert und als Exzessadsorption die Summe von Kohlenwasserstoffschicht und Alkoholadsorption nimmt. Das deutet darauf hin, daß infolge der Reinigung der Oberfläche in Methanol eine hydrophobe Oberflächenbelegung vorliegen muß, die nicht erst durch die Einwirkung von PFMC entsteht. Zusätzlich zeigt sich durch die konstante Reichweite von der SiO_2 -Grenzfläche aus, daß nicht nur die oberste Monolage für die Struktur des Benetzungsfilms verantwortlich ist, sondern die bei der Beschichtung vergrabene SiO_2 -Schicht. Die Hamaker-Konstante gibt auch hier keinen Hinweis auf eine kontinuierliche Schichtdickenänderung durch Vorzeichenwechsel der langreichweitigen Wechselwirkungen, der Vorläufereffekt ist also intrinsisch für den (schwach) diskontinuierlichen Übergang. Dazu paßt auch ins Bild, daß der Vorläufereffekt der verschiedenen Butanole vergleichbar wird, wenn der Schichtdickenverlauf als Funktion der reduzierten Temperatur relativ zur Benetzungstemperatur dargestellt wird (siehe Abbildung 4.7).

Die Diskontinuität bedingt die Existenz von metastabilen Filmen. Allerdings ist hier ein deutlicher Unterschied beim Wachstum des Filmes im Vergleich zum Verhalten an der Flüssig-Gas-Grenzfläche zu erkennen. Wird das Entstehen des dicken Film zeitaufgelöst beobachtet, so kann man kontinuierlich wachsende Filme beobachten, deren Dicken von 40 Å bis 700 Å quantifizierbar und bis zu höheren Schichtdicken beobachtbar sind. In diesem Intervall besteht also kein ausgeprägter Bereich von instabilen Filmen. Angesichts der kleinen Hamaker-Konstanten, die an der Benetzungstemperatur nur einen schwachen Potentialwall erzeugt, ist es verständlich, daß eine quasi homogene Nukleation stattfinden kann. Dagegen wird ein Stop des Wachstums beobachtet, wenn sich das chemische Potential an der Grenzfläche bei konstanter Temperatur weit oberhalb der Benetzungstemperatur der Koexistenz nähert. Das könnte in Verbindung mit einem Kreuzen der Vorbenetzungslinie gebracht werden, allerdings ist dann nicht klar, warum ein Kreuzen der Vorbenetzungslinie bei niedrigeren Temperaturen entlang der Koexistenzlinie keinen metastabilen dünnen Film zur Folge hat. Rechnungen von Oberflächenspinodalen [Bau94], [Bonn95] deuten eher an, daß die Spinodale näher an die Vorbenetzungslinie rückt, je weiter das System sich von der Benetzungstemperatur entfernt (vergleiche Abb. 5.4).

Angesichts der mangelnden Informationen über Wechselwirkungen an der Grenzfläche ist eine Modellierung hier schwierig. Möglicherweise spielt der Vorzeichenwechsel der Hamaker-Konstante mit der Temperatur eine Rolle, indem die Stabilität des Benetzungsfilms vor allem abseits der Koexistenz abnimmt. Der Benetzungsübergang auf einem SiO_2 -Substrat ist insgesamt als schwach diskontinuierlicher Phasenübergang einzustufen, der erheblich von kurzreichweitigen Wechselwirkungen beeinflusst wird.

Gänzlich neue Aspekte ergeben sich bei Betrachtung der mikroskopischen Struktur der Benetzungsfilme. Der theoretische Zugang über die Molekularfeldnäherung beschränkt sich normalerweise auf Schichtmodelle mit Kastenprofilen, d. h. die Konzentration oder die Dichte der Benetzungsphase wird im Bereich der Filmdicke als homogen senkrecht zur Grenzfläche betrachtet. Weiche Übergänge werden allenfalls noch im Bereich der Volumenkorrelationslänge zugelassen. Weitergehende Ansätze berücksichtigen auch noch Verbreiterungseffekte der Grenzfläche aufgrund von Fluktuationen. Ein mikroskopischer Zugang zum Dichteprofil ist allerdings nur über die Dichtefunktionaltheorie möglich. Hier bestehen schon seit langem Voraussagen sehr stark strukturierter Profile, die mangels experimenteller Daten noch kaum verifiziert werden konnten. Betrachtet man die Dichteprofile der dünnen Benetzungsfilme an der Substratgrenzfläche, die aus Anpassungen der Reflektivität hervorgehen, so wird klar, daß die breiten Flüssig-Flüssig-Grenzflächen nicht mit der Kapillarwellentheorie erklärbar sind. Zusammen mit den Daten der diffusen Streuung wird gezeigt, daß die Breite der Grenzfläche auf einem intrinsischen Dichtegradienten und nicht auf verstärkten Fluktuationen basiert, die bei benetzenden Systemen vorhergesagt werden [Parry90]. Deren Moden werden in dünnen Filmen stark gedämpft, so daß abweichend vom logarithmischen Anstieg des Rauheitsmittels normaler Kapillarwellen mit der Schichtdicke (unter Berücksichtigung von van der Waalswechselwirkungen) ein Verlauf mit der Wurzel aus der Schichtdicke erwartet wird. Messungen und Simulationen an Polymergrenzflächen [Kerle96], [Kerle99] bzw. [Wern99a] werden mit diesem Effekt in Verbindung gebracht. Der wurzelförmige Verlauf der Grenzflächenbreite mit der Schichtdicke ist hier tatsächlich zu beobachten. Allerdings fehlen Indizien für eine weiche laterale Mode in den Daten der diffusen Streuung. Die Zunahme der Streuung mit der Schichtdicke ist eher im Einklang mit dem Kapillarwellenmodell und logarithmischer Rauheitszunahme. Obwohl die Aussagekraft der Messungen durch den hier nicht sinnvoll abseparierbaren Anteil an Volumenstreuung reduziert ist, kann man mit einer einfachen Modellierung der Streuverteilung der Benetzungsschicht an der Substratgrenzfläche eine gute Übereinstimmung mit der Annahme von Kapillarwellen mit logarithmischer Dämpfung der Rauigkeit erzielen. Eine Annahme einer weicheren Grenzfläche, die zu stärkeren Fluktuationen führt, um die beobachtete Verbreiterung zu erklären, würde zu einem stark erhöhten

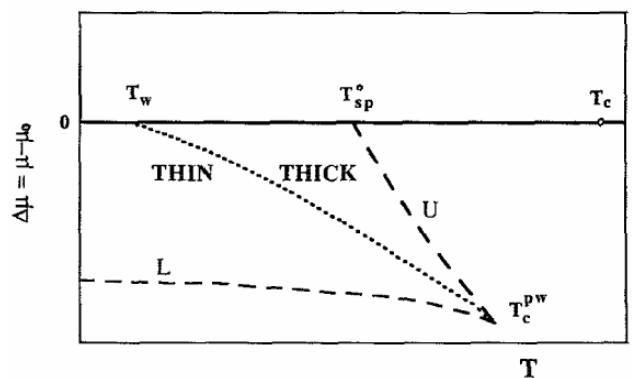


Abb. 5.4:

Darstellung eines Oberflächenphasendiagramms beim diskontinuierlichen Benetzungsübergang. T_c^{pw} markiert den oberflächenkritischen Punkt, in dem die Vorbenetzungslinie (gepunktet) und die beiden Spinodalen (gestrichelt) des Be- bzw. Entnetzungsübergangs enden. Die mit 'THIN' und 'THICK' markierten Felder sind die Bereiche metastabiler Filme [Bonn95].

Streuquerschnitt führen.

Damit besteht eine Diskrepanz zwischen der Grenzflächenbreite, die aus der Reflektivität ermittelt wurde und derjenigen, die mit der diffusen Streuung vereinbar ist, die aufgrund von lateralen Fluktuationen verursacht wird. Eine Erklärung kann nur gegeben werden, wenn man einen ausgedehnten Dichtegradienten über die Grenzfläche hinweg annimmt, der lokal auftritt. Eine weitere Vorstellung geht von einer Beeinflussung des intrinsischen Konzentrations- bzw. Dichteverlaufs durch eine Grenzfläche aus [Bind99]. Durch die Randbedingung sind Konzentrationsfluktuationen speziell in Polymergrenzflächen unterdrückt. Dies mündet auch in den gleichen Wurzelverlauf der Breite wie die weichen Moden der Grenzfläche. Unabhängig von der Ursache der Rauigkeit sollte die Breite der *vollständig freien* Flüssig-Flüssig-Grenzfläche eine obere Grenze für die Rauigkeitszunahme sein. In den entsprechenden Reflektivitätsexperimenten kann aber festgestellt werden, daß diese über einen weiten Temperaturbereich nur 18 Å beträgt, während die Breite der Benetzungsschicht diesen Betrag mit 25-30 Å deutlich übersteigt. Auch im Vergleich zu den Benetzungsfilmen einer äquivalenten Grenzfläche an der Flüssig-Gas-Grenzfläche, die bei 6 bis 12 Å beschränkt bleibt, zeigt sich das anomal breite Benetzungsprofil am festen Substrat. Somit muß davon ausgegangen werden, daß das Grenzflächenpotential des Substrats für die Strukturierung der Dichte verantwortlich ist.

Das Entstehen dieser Schicht kann verfolgt werden, wenn die Daten der zeitaufgelösten Messungen berücksichtigt werden. Hier wird deutlich, daß die Schicht nicht allein durch ein Wachstum in der Dicke entsteht, wobei eine scharfe Flüssig-Flüssig-Grenzfläche langsam vom Substrat entbindet. Vielmehr ist eine Reichweite des Adsorptionsbereichs des 2-Propanols vorgegeben, innerhalb dessen die Dichte kontinuierlich anwächst, also nicht von einer scharfen Phasentrennung ausgegangen werden kann. In diesem Bild macht es keinen Sinn, nur von einer Grenzflächenbreite aufgrund von lateralen Fluktuationen zu sprechen. Es kann davon ausgegangen werden, daß der beobachtete Dichtegradient lokal auftritt und durch die Form des Wandpotentials verursacht wird, in dessen Potentialmulde sich die Moleküle anreichern. Aufgrund der Existenz eines lokalen Gleichgewichtszustandes an der Grenzfläche wird hier demonstriert, daß das hier beobachtete Nichtgleichgewichtsverhalten seine direkte Entsprechung im Gleichgewichtsverhalten im Einphasengebiet (also bei verkleinertem chemischen Potential) hat. Das kann belegt werden mit Hilfe von Gleichgewichtsmessungen bei verschiedenen Volumenkonzentrationen von 2-Propanol unterhalb der Konzentration bei Phasenkoexistenz. Hier zeigt sich genauso eine variable Dichte des Adsorbats bei konstanter Reichweite in Annäherung an die Koexistenz. Zusätzlich ist das Wachstumsverhalten im Rahmen der *Exzessadsorption* gut zu verstehen, wenn man die chemische Potentialdifferenz mit der ablaufenden Zeit skaliert, so daß der Zeitpunkt der Benetzung mit $\Delta\mu = 0$ identifiziert wird. Vergleicht man damit das Wachstum mit den Voraussagen, so liegt der Schluß nahe, daß eine logarithmische Divergenz der Schichtdicke mit $\Delta\mu$ einen Benetzungsübergang mit Dominanz kurzreichweitiger Kräfte anzeigt.

Diese Dichteprofile können direkt mit den Ordnungsparameterprofilen verglichen werden, die als Resultat von Dichtefunktionalrechnungen erhalten wurden [Ebner77], [Tele82]. Dieser Vergleich verdeutlicht, daß das hier gefundene Verhalten grundsätzlich bei den Dichteprofilen von allgemeinen Systemen mit Lennard-Jones Potentialen zu erwarten sind. Die

Dichte des Adsorbats steigt bei Annäherung an die Koexistenz, die Benetzungsschicht wird stark durch die Existenz eines externen langreichweitigen Potentials verzerrt. Im Gegensatz dazu zeigen die Ordnungsparameterprofile an der Grenzfläche zur Gasphase (Abbildung 5.5) keine derartig breiten Grenzflächen zwischen den beiden flüssigen Phasen, obwohl die Grenzflächenenergien vergleichbar sind.

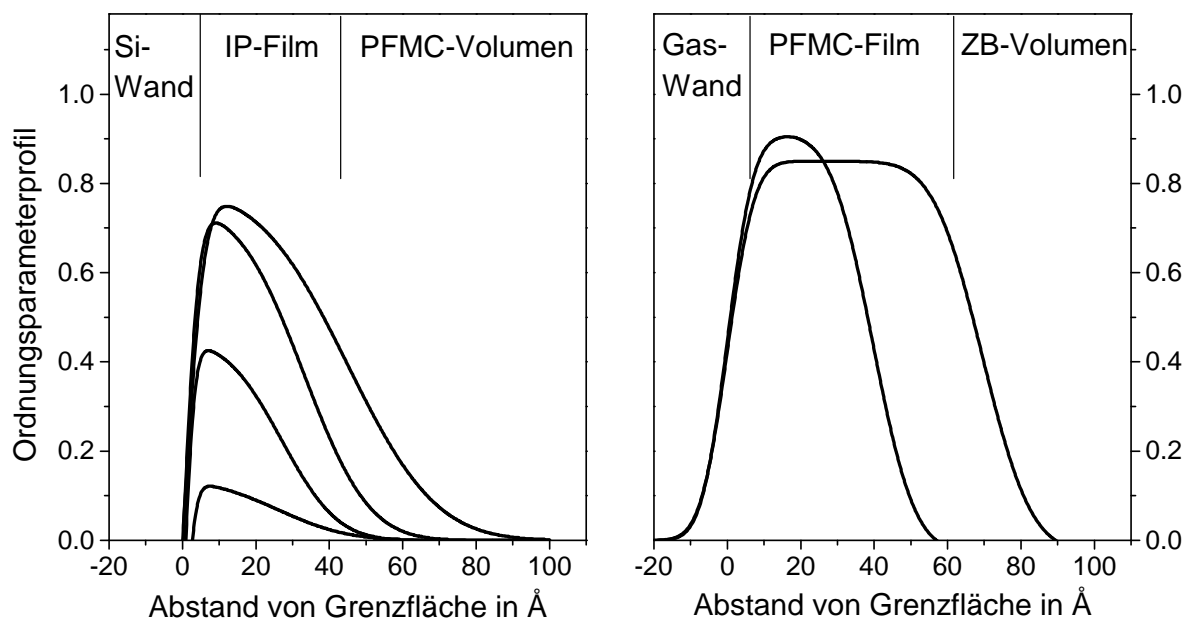


Abb. 5.5: Vergleich der Ordnungsparameterprofile bei der Benetzung am festen Substrat (links) und an der Gas-Grenzfläche (rechts). Bei den Profilen am Substrat sind Momentaufnahmen beim Wachstum gezeigt, während bei der Benetzung an der Gas-Grenzfläche zwei Profile von PFMC mit 2-Butanol bei verschiedenen Temperaturen mit unterschiedlichen Schichtdicken aufgetragen sind.

Das Ordnungsparameterprofil der Flüssig-Gas-Grenzfläche spiegelt allein die Verbreiterung durch thermische Fluktuationen (Kapillarwellen) der Grenzflächenposition wider. Dazu passen die ermittelten Grenzflächenbreiten, die nahelegen, daß für sehr dünne Filme (≤ 30 Å) stark gekoppelte Fluktuationen existieren, so daß die effektiven Grenzflächenbreiten von Oberfläche und Flüssig-Flüssig-Grenzfläche äquivalent sind. Erst bei größeren Schichtdicken können die Fluktuationen teilweise entbinden. Deutlicher ist die Kreuzkorrelation der Fluktuationen in den Messungen der diffusen Streuung zu erkennen. Daran kann auch abgelesen werden, daß im sichtbaren Fluktuationsfenster keine Antikorrelation der Grenzflächen existiert, wie sie eine vorhergesagte peristaltische Mode [Hard89] zur Folge hätte.

Andererseits zeigt die Benetzungsschicht an der Flüssig-Gas-Grenzfläche weit weg von der Koexistenz gleichfalls eine Abhängigkeit der Schichtdichte von der Konzentration (und damit vom chemischen Potential) an der Grenzfläche, ähnlich wie die Fest-Flüssig-Grenzfläche. Obwohl es sich in diesem Fall um eine Benetzungs- bzw. Adsorbatschicht von PFMC handelt, während an der festen Grenzfläche eine IP-Schicht auftritt, ist beiden die variable Dichte der Schicht gemein. Es kann also angenommen werden, daß das Modell eines Benetzungsfilms, der die Volumendichte aufweist, im extremen Grenzfall stark verdünnter Mischungen versagt.

Hier sind Adsorbatschichten zu beobachten, die sowohl in der Dichte als auch in der Dicke veränderlich sind.

Mit diesen Messungen abseits der Koexistenz wurde versucht, Diskontinuitäten der Adsorption in der homogenen Phase, wie etwa die Vorbenetzungslinie, zu bestimmen. Im Rahmen der Schichtdickenauflösung bzw. der Schrittweite in der Konzentrationsveränderung konnte keine Vorbenetzungslinie nachgewiesen werden. Diese liegt entweder sehr eng an der Koexistenzlinie an, oder der seitliche Spreitdruck vom Rand der Oberfläche überdeckt diesen Effekt. Eine nachgewiesene Vorbenetzungslinie würde weitere Informationen über den Verlauf des Grenzflächenpotentials liefern.

Was sind also die bestimmenden Wechselwirkungen der Benetzungsphänomene mit den Mischungen eines Alkohols mit der perfluorierten Verbindung? Betrachtet man die Gas-Flüssig-Grenzfläche, so ist anhand des Werts der Hamaker-Konstante klar zu erkennen, daß die van der Waalswechselwirkung eine vollständige Benetzung favorisiert. Fluktuationskräfte, die zusätzlich abstoßend auf die Grenzflächen wirken, sind in diesem Fall kein Gegenspieler zur langreichweitigen Wechselwirkung. Da es sich allerdings um einen Phasenübergang erster Ordnung handelt, müssen noch Kräfte existieren, die eine dünne Schicht favorisieren. Um ein Minimum im Grenzflächenpotential mit Potentialwall zu erzeugen müssen diese Kräfte schneller als $1/l^2$ abfallen, beziehungsweise kurzreichweitig sein. Es ist schwierig, einen mikroskopischen Mechanismus zu finden, der dafür verantwortlich zeichnet. Allerdings erhält man einen Hinweis, wenn die Stärke des Vorbenetzungseffekts für die verschiedenen untersuchten Alkohole betrachtet wird. Danach zeigen die kurzkettigen Verbindungen keinerlei Vorbenetzungseffekt (Methanol und Ethanol) oder einen sehr kleinen (Propanole). Mit dem größeren Anteil des Kohlenwasserstoffrests (Butanole) steigt die Schichtdicke des Vorbenetzungsregimes. Dies zeigt, daß zusätzliche strukturelle Kräfte, die mit polaren Eigenschaften, bzw. Wasserstoffbrücken verbunden sind, eine destabilisierende Wirkung auf den Benetzungsfilm haben. Bei länger-kettigen Alkoholen ist das Gewicht dieser Kräfte im Vergleich zum Kohlenwasserstoffrest schwächer, die Schichtdicke am lokalen Minimum des Grenzflächenpotentials ist größer. Tatsächlich fehlt die Existenz einer teilweise benetzten Phase und der diskontinuierliche Sprung bei der Mischung MC-PFMC ganz, bei der keine polare Wechselwirkung auftritt. Aus den absoluten Werten der Schichtdicke auf den Alkoholoberflächen ist abzuleiten, daß die Reichweite des destabilisierenden Terms immer noch 30 bis 100 Å betragen muß, eine stark kurzreichweitige Kraft reicht dazu nicht aus.

Deutlich andere Verhältnisse treten bei der Benetzung an der Wand auf. Hier ist zumindest für das Quarzglassubstrat eine sehr kleine van der Waalswechselwirkung wegen der Konkurrenz des statischen und des dispersiven Teils der Hamaker-Konstante zu erwarten. Das Potential der Siliziumoberfläche wird für kurze Abstände dieser Erwägung entsprechen, wenn man bedenkt, daß sich auf der Oberfläche eine 14 Å dicke Oxidschicht befindet. Allerdings ist für größere Abstände ein zusätzlicher Einfluß des Siliziums zu erwarten, so daß die Hamaker-Konstante abstandsabhängig wird [Lawn94]. Angesichts der schwachen van der Waalswechselwirkung gewinnen kurzreichweitige Kräfte an Bedeutung. Tatsächlich gibt das Wachstumsverhalten der Schicht im Nichtgleichgewicht und auch die wurzelförmige Abhängigkeit der Grenzflächenbreite der Flüssig-Flüssig-Grenzfläche Hinweise darauf, daß die Benetzung mit Hilfe von kurzreichweitigen Kräften beschrieben werden muß. Andererseits

zeigen die Befunde des Ordnungsparameterprofils und der diffusen Streuung als Maß für die Fluktuationen eher die Signatur von langreichweitigen van der Waalswechselwirkungen. Nach verschiedenen Vorhersagen [Pand82], [Night83], kann neben einem destabilisierenden kurzreichweitigen Term eine entropische Abstoßung der Grenzflächen durch Fluktuationen einen kontinuierlichen Benetzungsübergang als Funktion der Temperatur erzeugen. Dagegen kann die Schichtdicke nicht divergieren, wenn ein zusätzlicher langreichweitiger Term die Grenzflächen anzieht. Bei Existenz einer langreichweitigen Abstoßung wird das System einen diskontinuierlichen Phasenübergang zeigen. Eine langreichweitige Abstoßung der Grenzflächen ist auch hier zu erwarten durch eine schwache van der Waalsstabilisierung, die vor allem beim Objektträgerglas deutlich wird. Damit ist dann die Ordnung des Phasenübergangs erklärbar. Allerdings ist der van der Waals-Anteil bei Quarzglas sehr klein. Auch aus der Beobachtung eines fehlenden Potentialwalls beim Benetzungsübergang kann man auf eine sehr schwache langreichweitige Wechselwirkung schließen. Zusätzlich müssen wieder kurzreichweitige destabilisierende Kräfte angenommen werden, um kleine Schichtdicken zu stabilisieren. Die polare Wechselwirkung allein würde den Effekt nicht erklären, da anzunehmen ist, daß die Wechselwirkung zwischen OH-Gruppen und einer SiO_2 Oberfläche attraktiv ist. Allerdings muß hier bei der Diskussion Vorsicht angezeigt sein, da durch eine eventuell vorhandene monomolekulare Belegung der Oberfläche ein kompliziertes Wechselspiel zwischen der Reichweite der einzelnen Kräfte stattfinden kann.

Vorstellbar ist also ein Szenario, bei dem durch eine kohlenwasserstoffartige Belegung der Oberfläche die polare Komponente destabilisiert wird, während eine zwar schwache, auf große Entfernungen aber stabilisierende van der Waalswechselwirkung die vollständige Benetzung ermöglicht. Die treibende Kraft des Phasenübergangs kann im Ordnungsparameterprofil gesucht werden. Um das Bild der Dichtefunktionalergebnisse mit den Konzentrationsfluktuationen zu verbinden, kann man annehmen, daß es Energie kostet, das ausgedehnte IP-Adsorbat durch die Einwirkung des Grenzflächenpotentials zu formen und eine angestrebte freie Fluktuation der Konzentrationen eine abstoßende Wechselwirkung erzeugt, die als entropische Entbindung aufgefaßt werden kann. Die Konzentrationsfluktuationen sind hier nicht als laterale Fluktuationen beobachtbar, sondern gleichen eher lokalen Grenzflächenverbreiterungen. Für diese wird von Binder et al. [Bind99] eine Entbindung von einer festgehaltenen Konzentration an der Substratgrenzfläche nach dem beobachteten Verhalten beschrieben. Die Abstoßung der Grenzflächen durch diesen Mechanismus könnte die Abhängigkeit der Benetzung von der Temperatur erklären, da die Konzentration der Volumenphasen durch die Mischungslücke temperaturabhängig ist.

Zusammenfassend ist deutlich geworden, daß bei binären Mischungen mit einer polaren und einer unpolaren Komponente Benetzungsphasenübergänge sowohl an der Oberfläche, als auch an einer Grenzfläche zu einem Substrat auftreten können. Die Diskontinuität des Übergangs entspringt einer Konkurrenz langreichweitiger, stabilisierender Wechselwirkungen und weiteren strukturellen destabilisierenden Kräften, die zum Teil kurzreichweitig sind. Dieser Phasenübergang ist von Vorläufereffekten begleitet, die sehr stark empfindlich auf die strukturellen Kräfte sind. Die Balance kann soweit gehen, daß der Phasenübergang sehr schwach diskontinuierlich wird, so daß ein ausgeprägter Instabilitätsbereich der Schichtdicke bei kinetischen Verhalten verschwindet.

Kapitel 6

Ausblick

Die Charakterisierung von Benetzungsphasenübergängen an Grenzflächen binärer flüssiger Mischungen hat gezeigt, daß neben dem globalen Benetzungsverhalten eine neue Qualität zusätzlicher Information über die mikroskopische Struktur an der Grenzfläche zugänglich ist. Damit ist das Verständnis der mikroskopischen Wechselwirkungen und ihrer Auswirkungen auf die Benetzung ein Stück nähergerückt. Im Rahmen dieser Arbeit konnte die globale Szenerie skizziert werden, weitere Untersuchungen bieten sich an. Die Ergebnisse deuten an, daß durch eine geeignete Wahl von Serien ähnlicher Mischungen eine schrittweise Veränderung der Wechselwirkungen erreicht wird, die den Beitrag einzelner mikroskopischer Kräfte hervorheben kann. Insbesondere ist zu fragen, ob eine weitere Verlängerung der Reihe der langkettigen Alkohole mit PFMC die Vorläufereffekte weiter verstärken kann und die Diskontinuität des Phasenübergangs aufzuheben vermag. Allerdings sinken hier die Benetzungstemperaturen unter die Raumtemperatur, so daß spezielle experimentelle Vorkehrungen getroffen werden müssen. Insbesondere ist zu erwarten, daß mit einer Mischung an verschiedenen Alkoholen ein mittleres Verhalten zwischen den Phasendiagrammen der Komponenten entsteht [Carr96], dessen Auswirkungen auf die mikroskopische Struktur ungewiß sind.

Eine offene Frage ist die genaue Schichtdicke der vollständig benetzten Phase und ihre Abhängigkeit von Temperatur und Wechselwirkungsparametern. Hier stoßen die Methoden der Röntgenstreuung an die Grenzen der Auflösung. Grundsätzlich ist es sinnvoll, eine Kombination von oberflächensensitiven Methoden anzuwenden, mit denen einerseits z. B. ein qualitatives Maß für die Schichtdicke, bzw. makroskopische Schichtdicken zugänglich sind, andererseits mit den Röntgenstreuungsmethoden die genaue mikroskopische Struktur untersucht wird. Mit einem *in-situ* Ellipsometer beispielsweise wäre auch eine Zeit-, eventuell auch eine Ortsauflösung möglich, um die Kinetik der Benetzung aufzuzeichnen. Mit den zusätzlichen Daten sollte sich das Grenzflächenpotential realistischer modellieren lassen.

Eine Herausforderung ist die genaue Strukturbestimmung auf der molekularen Skala, um eine eventuell veränderte Ordnung der Moleküle aufzuspüren. Eine grenzflächeninduzierte Reorientierung [Wu93], [Bras88], [Doerr] kann wieder Hinweise auf die Natur der kurzreichweitigen Wechselwirkungen an der Grenzfläche, vor allem am festen Substrat, geben. In diesem Zusammenhang ist eine genauere Bestimmung des Dichteprofiles am Substrat möglich. Damit könnte man überprüfen, ob die Flüssig-Flüssig-Grenzfläche ein symmetrisches Dich-

teprofil zeigt, oder ob weitere Anisotropien durch die Wechselwirkung mit dem Substrat induziert werden. Die genaue Form des Dichteprofiles ist mit dem Grenzflächenpotential der Wand verbunden, detaillierte Messungen können dieses besser beschreiben. Dazu sind kontinuierliche Schichtdickenveränderungen notwendig, um das Verhalten auf einer weiten Skala zu charakterisieren. Wie im Rahmen dieser Arbeit gezeigt werden konnte, spiegelt das zeitliche Verhalten eines wachsenden Benetzungsfilmes die Struktur im Gleichgewicht wider, wenn das chemische Potential verändert wird. Dieser Umstand eröffnet eine leicht durchführbare Möglichkeit, den Raum der homogenen Phase als Funktion von Temperatur und chemischem Potential zu kartieren, um ein umfassendes Verständnis von Vorbenetzungseffekten zu erhalten. Damit sollte es möglich sein, eine Vorbenetzungslinie bis an ihren kritischen Endpunkt zu erkunden. Insbesondere wird eine Antwort auf die Frage der Benetzungsbarriere weit oberhalb von der Benetzungstemperatur erwartet. Allerdings ist noch eine quantitative Möglichkeit notwendig, die Zeitkurve der Adsorption in eine Abhängigkeit vom chemischen Potential zu überführen. Dazu muß die Diffusionsgleichung gelöst werden und eine Referenzmessung der Zusammensetzung nahe des Mischungsverhältnisses an der Grenzfläche etabliert werden. Experimentell ist dann für reproduzierbare Messungen eine automatisierte Präparation sinnvoll.

Aktuell werden große Fortschritte in Experimenten zur diffusen Streuung an Grenzflächen und speziell an fluiden Grenzflächen erzielt. Die Weiterentwicklung von Synchrotronquellen und -meßplätzen zusammen mit verbesserten theoretischen Modellierungen von Streuquerschnitten wird es in Zukunft möglich machen, diffuse Streuung von fluiden Benetzungsfilmen besser quantitativ zu interpretieren. Hier ist eine Ausweitung des Meßbereichs der Längenskala in der Oberfläche bis in molekulare Abstände sinnvoll, um die Strukturfunktion der Grenzflächen zu bestimmen. Mit Hilfe solcher Resultate können auch Theorien zum kritischen Verhalten und Fluktuationsstruktur der Schichten speziell in der reduzierten Dimension der Grenzfläche überprüft werden. Im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Benetzung und Strukturbildung an Grenzflächen" werden gegenwärtig neue Einsichten in die Struktur dünner Benetzungsfilme gewonnen [Doerr98], [Doerr99]. Hier ist die nächste Stufe der Fragestellung die Anordnung der binären Mischung in der Einschränkung des dünnen Filmes. Hier sind neuartige Phänomene, wie veränderte Phasenstabilität oder komplexe Entmischungsmoden [Schm99] zu erwarten.

Literaturverzeichnis

- [Alfa] Alfa-Aesar / Johnson Matthey (1998); persönliche Mitteilung.
- [AlsN90] J. Als-Nielsen; *Solid and Liquid Surfaces studied by Synchrotron X-Ray Diffraction*; Nr. 3 in Handbook of Synchrotron Radiation; North-Holland, Amsterdam (1990).
- [AlsN94] J. Als-Nielsen, D. Jacquemain, K. Kjaer, F. Leveiller, M. Lahav und L. Leiserowitz; *Phys. Reports* **246**(5) (1994) 251.
- [Amsch97] H. Amschler; *Untersuchung der temperaturabhängigen Entwicklung des martensitischen Oberflächenreliefs von Ni-Legierungen mittels Röntgenreflektivität unter streifenden Winkeln*; Diplomarbeit; LMU München (1997).
- [Ande88] D. Andelman, J.-F. Joanny und M. O. Robbins; *Europhys. Lett.* **7**(8) (1988) 731.
- [Bart97] W. Barthlott und C. Neinhuis; *Planta* **202**(1) (1997) 1.
- [Bau94] R. Bausch und R. Blossey; *Phys. Rev. E* **50**(3) (1994) R1759.
- [Bau96] R. Bausch, R. Blossey und G. Foltin; *Physica A* **224** (1996) 93.
- [Beag83] D. Beaglehole; *J. Phys. Chem* **87** (1983) 4749.
- [Beag90] D. Beaglehole; *Physica A* **200**(1-4) (1993) 696.
- [Beck] P. Beckmann und A. Spizzichino; *The Scattering of Electromagnetic Waves From Rough Surfaces*; Pergamon, New York (1963).
- [Bert99] E. Bertrand (1999); persönliche Mitteilung.
- [Beys85] D. Beysens und D. Estève; *Phys. Rev. Lett.* **54**(19) (1985) 2123.
- [Bier95] K. Bierbaum, M. Kinzler, C. Wöll, M. Grunze, G. Hähner, S. Heid und F. Effenberger; *Langmuir* **11** (1995) 512.
- [Bind99] K. Binder, M. Müller, F. Schmid und A. Werner; *J. Stat. Phys.* **95**(5/6) (1999) 1045.

- [Blos99b] R. Blossey; *Ring formation in evaporating porphyrine derivate solutions* (1999); unveröffentlicht.
- [Stein98] M. Böltau, S. Walheim, J. Mlynek, G. Krausch und U. Steiner; *Nature* **391** (1998) 877.
- [Bonn95] D. Bonn und J. O. Indekeu; *Phys. Rev. Lett.* **74**(19) (1995) 3844.
- [Bonn96] D. Bonn und J. O. Indekeu; *Phys. Rev. Lett.* **76**(12) (1996) 2201.
- [Bonn94] D. Bonn, H. Kellay und J. Meunier; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**(3) (1994) 399.
- [Bonn94b] D. Bonn, H. Kellay und J. Meunier; *Phys. Rev. Lett.* **73**(26) (1994) 3560.
- [Bonn92] D. Bonn, H. Kellay und G. H. Wegdam; *Phys. Rev. Lett.* **69**(13) (1992) 1975.
- [Bonn94a] D. Bonn, H. Kellay und G. H. Wegdam; *J. Phys. C* **6** (1994) A389.
- [Born] M. Born und E. Wolf; *Principles of Optics*; Pergamon Press, Oxford; 4. Aufl. (1970).
- [Bow98] J. Bowers, E. Manzanares-Papayanopoulos, I. A. McLure und R. Cubitt; *J. Phys. C* **10** (1998) 8173.
- [Bras88] A. Braslau, P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko und J. Als-Nielsen; *Phys. Rev. A* **38**(5) (1988) 2457.
- [Brid94] F. Bridou; *J. Physique III* **4** (1994) 1513.
- [Bron] I. N. Bronstein und K. A. Semendjajew; *Taschenbuch der Mathematik*; Harri Deutsch, Frankfurt/Main; 25. Aufl. (1991).
- [Cahn77] J. W. Cahn; *J. Chem. Phys.* **66**(8) (1977) 3667.
- [Carr96] E. Carillo, V. Talanquer und M. Costas; *J. Phys. Chem.* **100**(14) (1996) 5888.
- [Chow98] T. S. Chow; *J. Phys. C* **10** (1998) L445.
- [Dail96] J. Daillant, K. Quinn, C. Gourier und F. Rieutord; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **92**(4) (1996) 505.
- [Davis] H. T. Davis; *Statistical Mechanics of Phases, Interfaces, and Thin Films*; VCH Publishers (1996).
- [deBoer94] D. K. G. de Boer; *Phys. Rev. B* **49**(9) (1994) 5817.
- [deGen81] P.-G. de Gennes; *J. Physique Lett.* **42** (1981) L377.
- [deGen85] P. G. de Gennes; *Rev. Mod. Phys.* **57**(3) (1985) 827.

- [deJeu96] W. H. de Jeu, J. D. Schindler und E. A. L. Mol; *J. Appl. Cryst.* **29**(5) (1996) 511.
- [Diet] S. Dietrich; *Wetting phenomena*; Bd. 12/1 von *Phase Transitions and Critical Phenomena*; Academic Press, London (1988).
- [Diet95] S. Dietrich und A. Haase; *Physics Reports* **260**(1-2) (1995) 1.
- [Diet87] S. Dietrich und R. Schack; *Phys. Rev. Lett.* **58**(2) (1987) 140.
- [Doerr] A. K. Doerr; *Untersuchung struktureller Eigenschaften dünner Benetzungsfilme*; Dissertation; Christian-Albrechts-Universität Kiel (1999).
- [Doerr99] A. K. Doerr, M. Tolan, W. Prange, J.-P. Schlomka, T. Seydel, W. Press, D. Smilgies und B. Struth; *Phys. Rev. Lett.* **83**(17) (1999) 3470.
- [Doerr98] A. K. Doerr, M. Tolan, T. Seydel und W. Press; *Physica B* **248** (1998) 263.
- [Dosch] H. Dosch; *Critical Phenomena at Surfaces and Interfaces*; Bd. 126 von *Springer Tracts in Modern Physics*; Springer, Berlin (1992).
- [Durian87] D. J. Durian und C. Franck; *Phys. Rev. B* **36**(13) (1987) 7307.
- [Durian87b] D. J. Durian und C. Franck; *Phys. Rev. Lett.* **59**(5) (1987) 555.
- [Dur89] D. J. Durian, X. Wu und C. Franck; *Phys. Rev. A* **40**(9) (1989) 5220.
- [Dzya61] I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz und L. P. Pitaevskii; *Adv. Phys.* **10** (1961) 165.
- [Ebner77] C. Ebner und W. F. Saam; *Phys. Rev. Lett.* **38**(25) (1977) 1486.
- [Ebner87] C. Ebner und W. F. Saam; *Phys. Rev. Lett.* **58**(6) (1987) 587.
- [Ebner87b] C. Ebner, W. F. Saam und A. K. Sen; *Phys. Rev. B* **35**(4) (1987) 1822.
- [Evans93] R. Evans, J. R. Henderson, D. C. Hoyle, A. O. Parry und Z. A. Sabeur; *Mol. Phys.* **80**(4) (1993) 755.
- [Fenzl94] W. Fenzl; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**(3) (1994) 389.
- [Feyn77] R. P. Feynman, R. B. Leighton und M. Sands; *The Feynman Lectures on Physics*; Bd. I; Addison-Wesley, Reading; 6. Aufl. (1977).
- [Find84] G. H. Findenegg und R. Löring; *J. Chem. Phys.* **81**(7) (1984) 3270.
- [Finn89] J. E. Finn und P. A. Monson; *Phys. Rev. A* **39**(12) (1989) 6402.
- [Finn] R. Finn; *Equilibrium Capillary Surfaces*; Springer, New York (1986).

- [Fish91] M. E. Fisher und A. J. Jin; *Phys. Rev. B* **44**(3) (1991) 1430.
- [Fish92] M. E. Fisher und A. J. Jin; *Phys. Rev. Lett.* **69**(5) (1992) 792.
- [Flom93] E. B. Flom, M. Li, A. Acero, N. Maskil und S. A. Rive; *Science* **260** (1993) 332.
- [Frad98] C. Fradin, A. Braslau, D. Luzet, M. Alba, C. Gourier, J. Daillant, G. Grübel, G. Vignaud, J. F. Legrand, J. Lal, J. M. Petit und F. Rieutord; *Physica B* **248** (1998) 310.
- [Fradin99] C. Fradin, D. Luzet, D. Smilgies, A. Braslau, M. Alba, N. Boudet und K. Mecke; *eingereicht bei Nature* .
- [Gang99] O. Gang, B. M. Ocko, X. Z. Wu, E. B. Sirota und M. Deutsch; *Synchrotron Radiaton News* **12**(2) (1999) 34.
- [Hals48] G. D. Halsey; *J. Chem. Phys.* **16** (1948) 931.
- [Hansen] J. P. Hansen und I. R. McDonald; *Theory of Simple Liquids*; Academic Press, New York (1976).
- [Hard89] J. L. Harden und R. F. Kayser; *J. Coll. Interf. Sci.* **128**.
- [Hauge] E. H. Hauge; *The Wetting Transition*; Fundamental Problems in Statistical Mechanics VI.; Elsevier, Amsterdam (1985).
- [Hauge83] E. H. Hauge und M. Schick; *Phys. Rev. B* **27**(7) (1983) 4288.
- [Heady73] R. B. Heady und J. W. Cahn; *J. Chem. Phys* **58**(3) (1973) 896.
- [Hecht] E. Hecht; *Optik*; Addison Wesley, Bonn (1989).
- [Herm98] S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj und S. Schlagowski; *Science* **282** (1998) 916.
- [Hill49] T. L. Hill; *J. Chem. Phys.* **17** (1949) 590.
- [Holy94] V. Holý und T. Baumbach; *Phys. Rev. B* **49**(15) (1994) 10668.
- [Howse99] J. R. Howse, J. Bowers, E. Manzanares-Papayanopoulos, I. A. McLure und R. Steitz; *Phys. Rev. E* **59**(5) (1999) 5577.
- [Huber99] M. Huber; *Röntgenreflektivität an der Grenzfläche binärer Flüssigkeiten*; Diplomarbeit; LMU München (1999).
- [Hupp93] M. Hüppauf; *Charakterisierung von dünnen Schichten und von Gläsern mit Röntgenreflexion und Röntgenfluoreszenzanalyse bei streifendem Einfall*; Dissertation; RWTH Aachen (1993).

- [Isre] J. Israelachvili; *Intermolecular and Surface Forces*; Academic Press, London; 2. Aufl. (1992).
- [Jac98] K. Jacobs, S. Herminghaus und K. R. Mecke; *Langmuir* **14** (1998) 965.
- [Jiang89] Z. Jiang und C. Ebner; *Phys. Rev. B* **39**(4) (1989) 2501.
- [Kahl88] M. Kahlweit, G. Busse, D. Haase und J. Jen; *Phys. Rev. A* **38**(8) (1988) 1395.
- [tables] J. S. Kasper und K. Lonsdale, Hg.; *International Tables of X-Ray Crystallography*; Bd. 4; Kynoch, Birmingham (1974).
- [Kays86c] R. F. Kayser; *Phys. Rev. Lett.* **56**(17) (1986) 1831.
- [Kays86b] R. F. Kayser; *Phys. Rev. B* **34**(5) (1986) 3254.
- [Kays86] R. F. Kayser, M. R. Moldover und J. W. Schmidt; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **82**(2) (1986) 1701.
- [Kerle96] T. Kerle, J. Klein und K. Binder; *Phys. Rev. Lett.* **77**(7) (1996) 1318.
- [Kerle99] T. Kerle, J. Klein und K. Binder; *Eur. Phys. J. B* **7** (1999) 401.
- [Kies31] H. Kiessig; *Annalen der Physik* **10** (1931) 769.
- [Klem94] U. Klemradt; *Charakterisierung epitaktischer GaAs/AlGaAs-Schichtsysteme mittels Streuung harter Röntgenstrahlen unter streifendem Einfall sowie Röntgenbeugung*; Dissertation; RWTH Aachen (1994).
- [Krim84] J. Krim, J. G. Dash und J. Suzanne; *Phys. Rev. Lett.* **52**(8) (1984) 640.
- [Kroll85] D. M. Kroll und T. F. Meister; *Phys. Rev. B* **31**(1) (1985) 392.
- [Kroll] P. Kroll; *Wetting*; Institut für Festkörperforschung, FZ Jülich; 25. IFF Ferienkurs 1994 (1994); 14.1.
- [Kwon82] O. D. Kwon, D. Beaglehole, W. W. Webb, B. Widom, J. W. Schmidt, J. W. Cahn, M. R. Moldover und B. Stephenson; *Phys. Rev. Lett.* **48**(3) (1982) 185.
- [Law85a] B. M. Law; *Phys. Rev. B* **32**(9) (1985) 5987.
- [Law94] B. M. Law; *Phys. Rev. Lett.* **72**(11) (1994) 1698.
- [Law96] B. M. Law; *Phys. Rev. Lett.* **76**(12) (1996) 2200.
- [Lawn94] W. H. Lawnik und G. H. Findenegg; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98**(3) (1994) 405.
- [Leng92] B. Lengeler; *Röntgenreflexion und diffuse Streuung an Grenzflächen*; Institut für Festkörperforschung, FZ Jülich; 23. IFF Ferienkurs (1992); 24.1.

- [Li97] Z. Li, W. Zhao, J. Quinn, M. H. Rafailovich, J. Sokolov, R. B. Lennox, A. Eisenberg, X. Z. Wu, M. W. Kim, S. K. Sinha und M. Tolan; *Langmuir* **11** (1997) 4785.
- [Lip85b] R. Lipowsky; *Phys. Rev. B* **32**(3) (1985) 1731.
- [Lip85c] R. Lipowsky; *J. Phys. A* **18** (1985) L585.
- [Lip86] R. Lipowsky und D. A. Huse; *Phys. Rev. Lett.* **57**(3) (1986) 353.
- [Magn95] O. M. Magnussen, B. M. Ocko, M. J. Regan, K. Penanen, P. S. Pershan und M. Deutsch; *Phys. Rev. Lett.* **74** (1995) 4444.
- [Mecke99] K. R. Mecke und S. Dietrich; *Phys. Rev. B* **59**(6) (1999) 6766.
- [Metz94] T. H. Metzger, C. Luidl, U. Pietsch und U. Vierl; *Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. A* **350** (1994) 398.
- [Mist99] G. Mistura, F. Ancilotto, L. Bruschi und F. Toigo; *Phys. Rev. Lett.* **82**(4) (1999) 795.
- [Mold80] M. R. Moldover und J. W. Cahn; *Science* **207**(7) (1980) 1073.
- [Mold84b] M. R. Moldover und J. W. Schmidt; *Physica D* **12** (1984) 351.
- [Muns64] M. S. B. Munson; *J. Phys. Chem.* **68**(4) (1964) 796.
- [Napio86] M. Napiórkowski und S. Dietrich; *Phys. Rev. B* **34**(9) (1986) 6469.
- [Natt95] D. Nattland, P. D. Poh, S. C. Müller und W. Freyland; *J. Phys. C* **7** (1995) L457.
- [Netz97] R. R. Netz und D. Andelman; *Phys. Rev. E* **55**(1) (1997) 687.
- [Night83] M. P. Nightingale, W. F. Saam und M. Schick; *Phys. Rev. Lett.* **51**(14) (1983) 1275.
- [Ogb76] J. Ogborn; *Am. J. Phys.* **44**(7) (1976) 625.
- [Omata98] K. Omata und F. Yonezawa; *J. Phys. C* **10** (1998) 9431.
- [Pand82] R. Pandit, M. Schick und M. Wortis; *Phys. Rev. B* **26**(9) (1982) 5112.
- [Parr54] L. G. Parrat; *Phys. Rev.* **95** (1954) 359.
- [Parry90] A. O. Parry und R. Evans; *Phys. Rev. Lett.* **64**(4) (1990) 439.
- [Pars72] V. A. Parsegian und D. Gingell; *Biophys. J* **12**(9) (1972) 1192.
- [Perez94] C. Perez, P. Roquero und V. Talanquer; *J. Chem. Phys.* **100** (1994) 5913.

- [Pfohl99] T. Pfohl und H. Riegler; *Phys. Rev. Lett.* **82**(4) (1999) 783.
- [Plech95] A. Plech; *Röntgenreflektometrie an der binären flüssigen Legierung Gallium-Quecksilber*; Diplomarbeit; LMU München (1995).
- [Plech98] A. Plech, U. Klemradt, H. Metzger und J. Peisl; *J. Phys. C* **10** (1998) 971.
- [Plech99] A. Plech, T. Salditt, C. Münster und J. Peisl; *J. Coll. Interf. Sci. im Druck* .
- [Pli86] M. Plischke und D. Henderson; *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 2846.
- [Pohl82] D. W. Pohl und W. I. Goldberg; *Phys. Rev. Lett.* **48**(16) (1982) 1111.
- [Ragil98] K. Ragil, D. Bonn, D. Broseta, J. Indekeu, F. Kalaydijan und J. Meunier; *J. Petrol. Sci. Eng.* **20**(3-4) (1998) 177.
- [Ragil96] K. Ragil, J. Meunier, D. Broseta, J. O. Indekeu und D. Bonn; *Phys. Rev. Lett.* **77**(8) (1996) 1532.
- [Regan95] M. J. Regan, E. H. Kawamoto, S. Lee, P. S. Pershan, N. Maskil, M. Deutsch, O. M. Magnussen, B. M. Ocko und L. E. Berman; *Phys. Rev. Lett.* **75** (1995) 2498.
- [Rip88] D. Ripple, X. Wu und C. Franck; *Phys. Rev. B* **38**(13) (1988) 9054.
- [Robb91] M. O. Robbins, D. Andelman und J.-F. Joanny; *Phys. Rev. A* **43**(8) (1991) 4344.
- [Ross99] D. Ross, D. Bonn und J. Meunier; *Nature* **400** (1999) 737.
- [Ross96] D. Ross, J. E. Rutledge und P. Taborek; *Phys. Rev. Lett.* **76**(13) (1996) 2350.
- [Rutl91] J. E. Rutledge und P. Taborek; *Phys. Rev. Lett.* **69**(6) (1992) 937.
- [Sabi73] E. S. Sabisky und C. H. Anderson; *Phys. Rev. A* **7**(2) (1973) 790.
- [Sald94] T. Salditt, T. H. Metzger und J. Peisl; *Phys. Rev. Lett.* **73**(16) (1994) 2228.
- [Sald95c] T. Salditt, T. H. Metzger, J. Peisl, M. M. B. Reinker and und K. Samwer; *Europhys. Lett.* **32**(4) (1995) 1995.
- [Sald94d] T. Salditt, H. Rhan, T. H. Metzger, J. Peisl, R. Schuster und J. P. Kotthaus; *Z. Phys. B* **96** (1994) 227.
- [Sany91] M. K. Sanyal, S. K. Sinha, K. G. Huang und B. M. Ocko; *Phys. Rev. Lett.* **66**(5) (1991) 628.
- [Schm99] F. Schmid (1999); persönliche Mitteilung.
- [Schm85] J. Schmidt und M. R. Moldover; *J. Chem. Phys.* **83**(4) (1985) 1829.

- [Schm88] J. W. Schmidt; *J. Coll. Interf. Sci.* **122**(2) (1987) 575.
- [Schm83] J. W. Schmidt und M. R. Moldover; *J. Chem. Phys.* **79**(1) (1983) 379.
- [Sfer97] M. Sferrazza, C. Xiao, R. A. L. Jones, D. G. Bucknall, J. Webster und J. Penfold; *Phys. Rev. Lett.* **78**(19) (1997) 3693.
- [Shah98] N. Shahidzadeh, D. Bonn, K. Ragil, D. Broseta und J. Meunier; *Phys. Rev. Lett.* **80**(18) (1998) 3992.
- [Sigl89] L. Sigl und W. Fenzl; *Phys. Rev. Lett.* **57**(17) (1986) 2191.
- [Sinha88] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff und H. B. Stanley; *Phys. Rev. B* **38**(4) (1988) 2297.
- [Soko90] S. Sokolowski und J. Fischer; *Phys. Rev. A* **41**(12) (1990) 6866.
- [Sore] J. M. Sørensen und W. Arlt; *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection-Binary Systems*; Bd. V; Dechema, Frankfurt/Main (1979).
- [Strz95] M. Strzelczyk, P. Müller-Buschbaum, M. Tolan und W. Press; *Phys. Rev. B* **52**(23) (1995) 16869.
- [Sul79] D. E. Sullivan; *Phys. Rev. B* **20**(10) (1979) 3991.
- [Tara83] P. Tarazona, M. M. Telo Da Gama und R. Evans; *Mol. Phys.* **49**(2) (1983) 283 and 301.
- [Tele82] G. F. Teletzke, L. E. Scriven und H. T. Davis; *J. Coll. Interf. Sci.* **87**(2) (1982) 550.
- [Telo83] M. M. Telo Da Gama und R. Evans; *Mol. Phys.* **48**(2) (1983) 229 and 251.
- [Tids91] I. M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan und S. D. Kosowsky; *Phys. Rev. Lett.* **66**(16) (1991) 2108.
- [Tolan] M. Tolan; *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*; Springer Tracts in Modern Physics; Springer (1999).
- [Tolan94] M. Tolan, D. Bahr, J. Süssenbach, W. Press, F. Brinkop und J. P. Kotthaus; *Physica B* **198**(1-3) (1994) 55.
- [Tost99] H. Tostmann, E. DiMasi, P. S. Pershan, B. M. Ocko, O. G. Shpyrko und M. Deutsch; *Phys. Rev. B* **59**(2) (1999) 783.
- [Tost98] H. Tostmann, E. DiMasi, O. G. Shpyrko, P. S. Pershan, B. M. Ocko und M. Deutsch; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **102**(9) (1998) 1136.
- [Tost96] H. Tostmann, D. Nattland und W. Freyland; *J. Chem. Phys.* **104**(21) (1996) 8777.

- [Vierl94] U. Vierl, G. Cevc und H. Metzger; *Biochimica et Biophysica Acta* **1234** (1995) 139.
- [Wang99] J. Wang, M. Tolan, O. H. Seeck, S. K. Sinha, O. Bahr, M. H. Rafailovich und J. Sokolov; *Phys. Rev. Lett.* **83**(3) (1999) 564.
- [Wang99b] J. Y. Wang, S. Betelu und B. M. Law; *Phys. Rev. Lett.* **83**(18) (1999) 3677.
- [wase] Y. Waseda; *Novel Application of Anomalous (Resonance) X-Ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials*; Springer, Berlin (1984).
- [weast] R. C. Weast und S. M. Selby, Hg.; *Handbook of Chemistry and Physics*; The Chemical Rubber Co., Cleveland; 48 Aufl. (1967).
- [Wern99a] A. Werner, M. Müller, F. Schmid und K. Binder; *J. Chem. Phys.* **110**(2) (1999) 1221.
- [Wern97] A. Werner, F. Schmid, M. Müller und K. Binder; *J. Chem. Phys.* **107**(19) (1997) 8175.
- [Wortis] M. Wortis; *Phases and Phase Transitions of Surfaces and Interfaces*; North-Holland, Amsterdam (1985).
- [Wu87] X. Wu, D. Ripple und C. Franck; *Phys. Rev. A* **36**(8) (1987) 3975.
- [Wu86] X. Wu, M. Schlossman und C. Franck; *Phys. Rev. B* **33**(1) (1986) 402.
- [Wu93] X. Z. Wu, E. B. Sirota, S. K. Sinha, B. M. Ocko und M. Deutsch; *Phys. Rev. Lett.* **70**(7) (1993) 958.
- [Young05] T. Young; *Philos. Trans. R. Soc. London* **96** (1805) 65.
- [Yu99] C.-J. Yu, A. G. Richter, A. Datta, M. K. Durbin und P. Dutta; *Phys. Rev. Lett.* **82**(11) (1999) 2326.
- [Zis64] W. A. Zisman; *Adv. Chem. Ser.* **43** (1964) 1.

Bereits veröffentlichte Teile der Arbeit

A. Plech, U. Klemradt, H. Metzger und J. Peisl: *In-situ x-ray reflectivity study of the oxidation kinetics of liquid gallium and the liquid alloy Ga_{0.93}Hg_{0.07}*; J. Phys. C **10** (1998) 971.

A. Plech, T. Salditt, C. Münster und J. Peisl: *Investigation of structure and growth of self-assembled polyelectrolyte layers by x-ray and neutron scattering under grazing angles*; J. Coll. Interf. Sci. **223** (2000) 74.

A. Plech, U. Klemradt, M. Huber und J. Peisl: *Wetting transition of a binary liquid mixture at a solid boundary*; Europhys. Lett. **49** (2000) 583.

Diese Arbeit wäre nicht möglich gewesen, ohne daß mir von verschiedenster Seite eine direkte oder indirekte Unterstützung gewährt oder Verständnis für den Elfenbeinturm der Benetzungsexperimente entgegengebracht wurde, deshalb

Vielen herzlichen Dank!

Diese Arbeit wurde gefördert und mitfinanziert durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms "Benetzung und Strukturbildung an Grenzflächen". Vieles an wertvollen Kontakten, Informationen und Diskussionen ergab sich aus den verschiedenen Diskusstreffen. Ferner wurden die Meßreisen unterstützt durch DESY-Mittel. Einen Dank auch an die Heraeus-Stiftung und die Universität Potsdam für das Ermöglichen der Teilnahme am Ferienkurs "Komplexe organisierte Grenz- und Oberflächen".

Ich möchte Herrn Prof. Peisl dafür danken, daß mir die Gelegenheit geboten wurde, die Arbeit mit großem Freiraum zu gestalten und für das stets fördernde Interesse am Fortgang der Experimente. Auf die kollegiale Atmosphäre in der Arbeitsgruppe blicke ich dankbar zurück.

Meinem direkten Betreuer, Uwe Klemradt danke ich für die stete Unterstützung, ob in verwaltungstechnischer Hinsicht oder bei den Synchrotronmeßzeiten. Außerdem schätze ich seine präzisen Vorschläge und Korrekturarbeiten (speziell im "Einhasengebiet") sehr.

Die Zusammenarbeit mit Tim Salditt erwies sich als überaus fruchtbarer Austausch. Dabei konnte ich viel von den unterschiedlichen Methoden und Fragestellungen der 'soft-matter'-Kunde lernen; für die Förderung bin ich Tim dankbar.

Ich danke nicht nur denen, die mich kräftig bei den Benetzungsmeßzeiten unterstützt haben, wie Marcus Huber, Markus Aspelmeyer, Georg Landmesser, Armelle Vix und Florian Berberich, sondern auch Hartmut Metzger, Rogerio Paniago, Tim Salditt oder Wolfgang Sauer, bei deren Meßzeiten ich viel dazulernen konnte. Nicht zuletzt auch Christian Münster und Michael Vogel, die den ödesten und aufreibendsten Meßzeiten noch die kleinen Freuden entlocken konnten (Lasagne, Kickern, saure Apfelringe ...).

Marcus Huber möchte ich für seinen rücksichtslosen Einsatz für die Sache der Benetzung im Rahmen seiner Diplomarbeit danken.

Eine große Hilfe war die Unterstützung von Christoph Singer in den unterschiedlichsten Belangen, von den Röntgenanlagen, Rechnertücken bis hin zum technischen Aufbau des Experiments. Ich bin ihm auch dafür dankbar, daß er uns erst zu einem Zeitpunkt den Rücken gekehrt hat, an dem das Experiment schon fertig war.

Den Mitarbeitern der Werkstatt, besonders Herrn Wolf danke ich für die präzise Ausführung meiner Wünsche, auch wenn ich auf VA-Stahl und Teflonformteile bestand.

Georg Landmesser und Christian Münster danke ich für die Kollegialität und den Spaß, den wir in unserem besonders toll gestrichenen Zimmer hatten, wenn der Physikzirkus kommentiert wurde.

Es wäre müßig, alle Generationen von Doktoranden und Diplomanden aufzuzählen, obwohl mit jede(r)m einzelnen interessante Gespräche und Erfahrungsaustausch möglich war.

Bei den bis jetzt noch nicht Genannten möchte ich mich ebenfalls herzlich bedanken für die faire und kollegiale Zusammenarbeit.

Vielen Dank an Reinhard Satzkowski für seine äußerst flexible Termingestaltung beim Transport der Geräte nach Hamburg und die große Hilfsbereitschaft. In diesem Zusammenhang sei auch Manfred Reitmeier erwähnt, der immer viel Verständnis für unser kreatives Chaos aufbrachte.

Für die Unterstützung und Hilfestellungen während der Meßzeiten danke ich R. Novak, H. Franz, D. Novikov, J. Falta, Th. Schmidt und P. Sonntag.

Ich möchte mich bei all den wissenschaftlichen Gruppen danken, mit denen ein reger Diskussionsaustausch stattfand und deren Gastfreundlichkeit, etwa Thomas Geue und Anke Daniel aus Potsdam, Roland Steitz und Prof. Findenegg aus Berlin und Prof. Leiderer aus Konstanz.

Vor bedanke ich mich bei Alfons Doerr, Metin Tolan, Tilo Seydel und Prof. Press aus Kiel für die Diskussionen und den Erfahrungsaustausch.

Prof. Friederike Schmid aus Mainz bin ich besonders dankbar für die nützlichen Tips und die Diskussionsbereitschaft über die Struktur von Flüssig-Flüssig-Grenzflächen.

Karin Jacobs und Ralf Seehaus in der Gruppe Prof. Herminghaus in Ulm danke ich für die spontane Bereitstellung der silanisierten Siliziumwafer.

Der Firma Wacker-Siltronic, insbesondere Herrn Dr. Zulehner sei für die großzügige Lieferung einer Charge polierter Siliziumscheiben im Rahmen des Schwerpunktprogramms gedankt.