

Die hydrophobe fest-flüssig-Grenzfläche unter hohem hydrostatischen Druck

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der
Naturwissenschaften
der Fakultät Physik der TU Dortmund

vorgelegt von
Florian Josef Wirkert

Juli 2015

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	5
2	Röntgenstreuung an Grenzflächen	8
2.1	Allgemeine Eigenschaften von Röntgenstrahlung und deren Wechselwirkung mit Materie	8
2.2	Die Röntgenreflektivität	11
2.2.1	Die Streugeometrie	11
2.2.2	Reflexion an ideal glatten Grenzflächen	13
2.2.3	Einfluss der Rauigkeit	18
3	Die fest-flüssig-Grenzfläche	21
3.1	Wasser in Kontakt mit hydrophoben Oberflächen	21
3.1.1	Die Dichteverringerng an der Grenzfläche	23
3.1.2	Größe und Struktur der Verarmungsschicht	25
3.2	Kosmotrope und Chaotrope Kosolvenzien	27
4	Experimente unter hohem hydrostatischen Druck	31
4.1	Die Hochdruck-Probenzelle	31
4.1.1	Die Hochdruckzelle	32
4.1.2	Die Probenträgerzelle	35
4.2	Die Messplätze an den Strahllinien	38
4.3	Probenpräparation und Messprotokoll	40
4.3.1	Funktionalisierung von Siliziumwaferoberflächen	40
4.3.2	Durchführung der Messungen	42
4.4	Auswertung der Messdaten	45
5	Ergebnisdiskussion	47
5.1	Das Verhalten der Verarmungsschicht unter hohem Druck	54
5.2	Adsorption von Kosolvenzien	61
6	Zusammenfassung und Ausblick	68

Inhaltsverzeichnis

Anhang A: Reflektivitätskurven und Elektronendichteprofile	71
Anhang B: Technische Zeichnungen	92
Literatur	99
Abbildungsverzeichnis	108
Danksagung	113
Eidesstattliche Erklärung	114

1 Einleitung und Motivation

Während die Eigenschaften bestimmter Stoffe im Volumen gut studiert sind, ist das Wissen über ihr Verhalten an Grenzflächen oft noch unvollständig. Wasser ist als universelles Lösungsmittel in der Natur bei vielen physikalischen und biologischen Prozessen beteiligt und damit als Forschungsobjekt besonders interessant. Das Verhalten von Wasser an Grenzflächen zu Festkörpern ist entscheidend im Hinblick auf viele Prozesse, wie z.B. die Wechselwirkung in Wasser gelöster Stoffe mit reaktiven Oberflächen [Isr96]. Die Struktur von Wasser in direkter Nähe von hydrophoben Oberflächen ist dabei nicht nur wegen der Wichtigkeit des hydrophoben Effekts [Cha05], der die Löslichkeit, Aggregation und somit Phasentrennung hydrophober Stoffe in Wasser steuert, interessant, sondern vor allem auch wegen des hier auftretenden sogenannten hydrophoben Gaps. Dies ist ein Bereich verminderter Elektronendichte, der an der Grenzfläche zwischen hydrophoben Stoffen und reinem Wasser auftritt. Die Untersuchungen der Ursachen für das Auftreten dieses Phänomens sowie die Größe eines solchen Gaps werden sowohl experimentell als auch theoretisch durchgeführt [Mez10] [Sed08]. Im Rahmen dieser Arbeit sollten weitere Experimente einen tieferen Einblick in das angesprochene Phänomen gewähren. Hierzu wurde die Untersuchung der Grenzfläche zwischen einer festen, hydrophoben Oberfläche und Wasser gewählt. Feste Substrate besitzen den Vorteil, dass bei geeigneter Wahl des Materials die Oberfläche gut funktionalisiert werden kann, um bestimmte Eigenschaften wie Hydrophobizität zu erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der Einfluss von hohem hydrostatischen Druck auf das hydrophobe Gap an der fest-flüssig-Grenzfläche untersucht. In der biophysikalischen und biochemischen Forschung hat sich die Anwendung von Hochdruck bereits etabliert, um grundlegende Fragestellungen, wie z.B. die nach der Funktionalität von Proteinen oder Lipidmembranen, zu klären [Mee13]. Im Zuge der Untersuchung der hydrophoben fest-flüssig-Grenzfläche unter hydrostatischem Hochdruck wurde durch die Zugabe von Trimethylamin-N-oxid und Urea auch deren Einfluss und Verhalten an der Grenzfläche untersucht. Diese beiden bekannten organischen Osmolyte wurden gewählt, da sich die kosmotrope bzw. chaotrope Wirkung dieser Kosolvenzien in biologischen Systemen teilweise konterkariert, was sie zu interessanten Forschungsobjekten macht [Yan05].

Als Methode zur experimentellen Erforschung des gewählten Probensystems wurde die

1 EINLEITUNG UND MOTIVATION

Technik der Röntgenreflektivität benutzt. Harte Röntgenstrahlung ist sehr gut geeignet, um Untersuchungen in der Größenordnung weniger Angström durchzuführen, da die Wellenlänge dieser Strahlung in eben diesem Bereich liegt. Wegen der geringen Wechselwirkungswahrscheinlichkeit durchdringt harte Röntgenstrahlung Materie bis zu einem gewissen Grad, was das Studium von Probeneigenschaften abseits der Festkörper-Gas-Grenzfläche möglich macht. Volumeneigenschaften können ebenso untersucht werden wie auch verdeckte Grenzflächen. Besonders gute Bedingungen werden durch Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation geschaffen, da hier Strahlung im entsprechenden Energiebereich mit hoher Energieauflösung und großer Intensität produziert werden kann. Über die Messung der Intensität der an Grenzflächen reflektierten Strahlung können detaillierte Aussagen über Eigenschaften wie Schichtdicke, Elektronendichte und Rauigkeit eventuell vorhandener Schichten getroffen werden.

Zur Durchführung der angesprochenen Experimente ist eine geeignete Probenzelle unbedingt nötig. Teil dieser Arbeit war daher die Konstruktion einer entsprechenden Hochdruckzelle und deren Inbetriebnahme. Hierfür wurde die Architektur einer sich bereits in Benutzung befindlichen Hochdruckzelle an die speziellen Bedürfnisse der verwendeten Messmethode angepasst, und damit die erste Hochdruck-Röntgenreflektivitäts-Zelle entwickelt, die bis zu einem Druck von 5 kbar arbeitet. Dabei wurde eine druckstabile Zelle so angepasst, dass eine neu konstruierte, die jeweilige Probe beinhaltende Zelle aufgenommen werden kann. Die Probe ist dabei so fixiert, dass alle Bewegungen der äußeren Zelle komplett übertragen werden. Die Zelle ermöglicht die genaue Regelung von Druck und Temperatur.

Die genaue Konstruktion sowie das Vorgehen bei der Durchführung der Experimente sind ebenso wie die gewonnenen Erkenntnisse in den jeweiligen Kapiteln detailliert dargestellt. Es konnte gezeigt werden, dass das hydrophobe Gap eine vom Druck abhängige Kompressibilität besitzt. Während es bis zu einem Druck von 1,5 kbar stärker komprimiert wird als Volumenwasser, zeigt sich das Gap oberhalb von 1,5 kbar weniger kompressibel. Im Folgenden ist ein Überblick über die Gliederung der Arbeit gegeben:

Kapitel 1: Einleitung und Motivation Zu Beginn wird das behandelte Thema vorgestellt.

Es wird kurz auf das untersuchte Probensystem und die dazu verwendete Messtechnik eingegangen.

Kapitel 2: Röntgenstreuung an Grenzflächen Die theoretischen Grundlagen der Messtechnik werden erläutert, angefangen von der allgemeinen Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie bis zur genauen Berechnung der Intensität reflektierter Strahlung.

Kapitel 3: Die fest-flüssig-Grenzfläche Das verwendete Probensystem wird im Detail erklärt und ein Überblick über die bestehende Literatur und bereits gewonnene Erkenntnisse gegeben. Im Zuge dessen wird auch auf die Verwendung von Kosolventen eingegangen.

Kapitel 4: Experimente unter hohem hydrostatischen Druck Das Vorgehen bei der Aufnahme der Messdaten wird beschrieben. Einen erheblichen Teil stellt die Erläuterung der im Zuge dieser Arbeit entstandenen Probenzelle dar. Zusätzlich werden die Messplätze an den Synchrotronstrahllinien, die Probenpräparation und die abschließende Aufbereitung der erhaltenen Daten besprochen.

Kapitel 5: Ergebnisdiskussion Sowohl für das Probensystem mit reinem Wasser als auch für die unter Verwendung von Kosolventen durchgeführten Untersuchungen werden die erhaltenen Ergebnisse vorgestellt und diskutiert.

Kapitel 6: Zusammenfassung und Ausblick Die durchgeführten Arbeiten und die daraus gewonnenen Erkenntnisse werden zusammengefasst und Möglichkeiten angesprochen diese durch weitere Experimente noch zu vertiefen.

Abschließend finden sich in Anhang A alle verwendeten Messdaten. In Anhang B sind die technischen Zeichnungen der einzelnen Bauteile der Probenzelle abgebildet.

2 Röntgenstreuung an Grenzflächen

Die Untersuchung des in dieser Arbeit betrachteten Probensystems wurde mit Hilfe von Röntgenstrahlung durchgeführt. Die Grundlagen der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie, die für das Verständnis der Messmethode und des verwendeten Messaufbaus nötig sind, werden in diesem Kapitel betrachtet. Hierbei wird speziell auf das Verhalten von elektromagnetischer Strahlung an Grenzflächen eingegangen. Das folgende Kapitel orientiert sich an den Büchern *Elements of Modern X-ray Physics* von Jens Als-Nielsen und Des McMorrow (2011) [Als11], *X-Ray Scattering from Softmatter Thin Films* von Metin Tolan (1999) [Tol99] und *Forschung mit Synchrotronstrahlung* von Jens Falta und Thomas Möller (2010) [Fal10].

2.1 Allgemeine Eigenschaften von Röntgenstrahlung und deren Wechselwirkung mit Materie

Als Röntgenstrahlung wird ein Teil des Spektrums elektromagnetischer (EM) Strahlung bezeichnet. Dabei liegt die Wellenlänge λ im Vergleich zu sichtbarem Licht im kurzwelligen Bereich und typischerweise zwischen etwa 10 pm und 10 nm, was einer Strahlenergie von etwa 100 eV bis 100 keV entspricht. Das elektrische Feld \vec{E} und das magnetische Feld \vec{H} sind bei EM-Wellen orthogonal zueinander und zur Ausbreitungsrichtung der Welle orientiert. Das elektrische Feld einer ebenen EM-Welle am Ort \vec{r} und zur Zeit t ist gegeben durch den elektrischen Feldvektor

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{e} E_0 e^{i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)} \quad (2.1)$$

mit dem Einheitsvektor in Polarisationsrichtung \vec{e} , der Amplitude E_0 , dem Wellenvektor \vec{k} ($|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$) und der Frequenz ω . Das Quadrat der Amplitude $|\vec{E}(\vec{r}, t)|^2$ ist ein Maß für die Intensität der Strahlung. Die Ausbreitung einer EM-Welle und auch deren Wechselwirkung mit Materie werden allgemein durch die aus den Maxwell-Gleichungen hergeleitete Wellengleichung

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial t^2} - v^2 \vec{\nabla}^2 \right) \vec{E}(\vec{r}, t) = -\frac{1}{\epsilon \epsilon_0} \left(\frac{\partial \vec{J}(\vec{r}, t)}{\partial t} + v^2 \vec{\nabla} \rho(\vec{r}, t) \right) \quad (2.2)$$

2.1 Allgemeine Eigenschaften von Röntgenstrahlung und deren Wechselwirkung mit Materie

beschrieben. Dabei ist v die Ausbreitungsgeschwindigkeit der Welle in Materie, c die Vakuumlichtgeschwindigkeit und ε bzw. ε_0 die elektrische Feldkonstante in Materie bzw. Vakuum. \vec{j} gibt die Stromdichte und ρ die Dichte freier Ladungsträger an. Beim Auftreffen einer EM-Welle auf Materie, werden die Elektronen durch das elektrische Feld der Welle zu Schwingungen angeregt und strahlen ihrerseits wiederum EM-Wellen der selben Frequenz ab. Dieser Prozess beschreibt die elastische Streuung elektromagnetischer Strahlung an Materie. Ein Maß für die Streuung ist der sogenannte Streu- bzw. Wirkungsquerschnitt σ . Der totale Wirkungsquerschnitt für die elastische Streuung von Photonen an einer Ladungsverteilung

$$\sigma(\omega) = \frac{8\pi}{3} |f|^2 r_e^2 \quad (2.3)$$

berücksichtigt hierbei die gesamte in alle Raumrichtungen gestreute Strahlung, wohingegen der differentielle Wirkungsquerschnitt

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r_e^2 |f|^2 \sin^2 \Theta \quad (2.4)$$

die Intensitätsverteilung in Abhängigkeit des Winkels Θ zur Beschleunigungsrichtung des emittierenden Elektrons betrachtet. Der klassische Elektronenradius r_e ist gegeben durch:

$$r_e = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 m_e c^2} \approx 2,82 \cdot 10^{-15} \text{ m} \quad (2.5)$$

Die Verwendung der Streuamplitude f berücksichtigt dabei, dass nicht an einem einzelnen freien Elektron, sondern an einem System bestehend aus vielen gebundenen Elektronen gestreut wird. Im Rahmen eines Oszillatormodells kann die Streuamplitude f durch

$$f(\vec{q}, \omega) = \sum_{j=1}^z \frac{g_j \omega^2 e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}_j}}{\omega^2 - \omega_j^2 + i\gamma\omega} = f(\vec{q}) + f'(\omega) + if''(\omega) \quad (2.6)$$

berechnet werden, mit den Dispersions- und Absorptionskorrekturen $f'(\omega)$ und $f''(\omega)$, den Resonanzfrequenzen ω_j und dem Dämpfungsfaktor γ . Durch die Faktoren g_j werden die Oszillatorstärken der jeweiligen Elektronen angegeben. Die Phasenverschiebung zwischen den an zwei verschiedenen Elektronen im Atom gestreuten Wellen wird durch den Faktor $\vec{q} \cdot \vec{r}_j$ berücksichtigt. \vec{r}_j gibt die Position des jeweiligen Elektrons an, \vec{q} ist der sogenannte Wellenvektorübertrag oder auch Streuvektor, welcher gegeben ist durch die

2 RÖNTGENSTREUUNG AN GRENZFLÄCHEN

Differenz der Wellenvektoren von einfallender (\vec{k}_i) und ausfallender (\vec{k}_f) Welle:

$$\vec{q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i \quad (2.7)$$

Für kleine Wellenvektorüberträge werden die für die Streuung von elektromagnetischer Strahlung an Materie entscheidenden Informationen ausreichend durch den Brechungsindex n wiedergegeben. Zur Herleitung des Brechungsindex n betrachtet man in einem ersten Schritt die Amplitude x einer von dem elektrischen Feld \vec{E} einer Welle der Frequenz

ω angeregten Schwingung eines gebundenen Elektrons:

$$x(\vec{r}, t) = \frac{e}{m_e} \frac{\vec{E}(\vec{r}, t)}{\omega^2 - \omega_j^2 + i\gamma\omega}$$

mit der Elementarladung e und der Elektronenmasse m_e . Durch Einsetzen der daraus resultierenden Stromdichte \vec{J} in die Wellengleichung und einem Vergleich mit 2.2, wobei $v = c/n$, erhält man für n :

$$n^2(\omega) = 1 - \frac{e^2 n_a}{\epsilon_0 m_e} \sum_j \frac{g_j}{\omega^2 - \omega_j^2 + i\gamma\omega}$$

mit n_a Atomen pro Einheitsvolumen. Real- und Imaginärteil des Brechungsindex n sind in Abbildung 2.1 dargestellt. Der Verlauf an einer Resonanzfrequenz ω_j wird bei der Anomalen Röntgenstreuung genutzt, um den Kontrast zwischen zwei chemischen Komponenten zu verstärken. Die Resonanzen der in dieser Arbeit benutzten

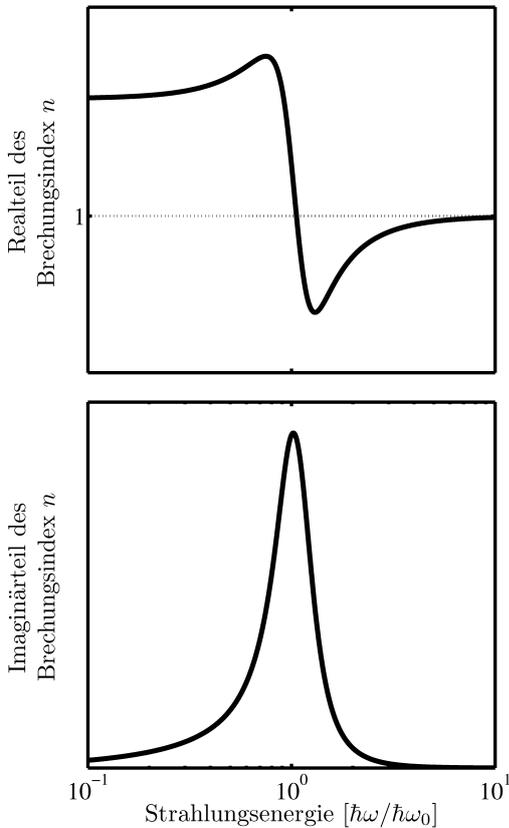


Abbildung 2.1: Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex n in Abhängigkeit der Frequenz ω .

Proben liegen im Vergleich zur verwendeten Strahlung bei so niedrigen Frequenzen, dass dieser Effekt keine Rolle spielt. Der komplexe Brechungsindex lässt sich mit der Streuamplitude $f(0, \omega)$ für eine in Vorwärtsrichtung ($\vec{q} = 0$) gestreute Welle auch darstellen als

$$n(\omega) = 1 - \frac{2\pi n_a r_e c^2}{\omega^2} f(0, \omega) = 1 - \delta + i\beta. \quad (2.8)$$

Für den speziellen Fall der harten Röntgenstrahlung ($\omega \gg \omega_j$) gilt:

$$\delta = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e \quad (2.9)$$

$$\beta = \frac{\lambda}{4\pi} \mu \quad (2.10)$$

Die beiden Parameter δ und β werden im Allgemeinen Dispersion und Absorption genannt und sind materialspezifische, dimensionslose Konstanten. Die Elektronendichte ρ_e wird als homogen angenommen.

2.2 Die Röntgenreflektivität

Um die Beschaffenheit von Grenzflächen sowie das Vorhandensein dünner Schichten und Schichtsysteme an Grenzflächen zu untersuchen wird die Technik der Röntgenreflektivität (XRR; von englisch **X-Ray Reflectivity**) benutzt. Im Folgenden wird diese Technik beschrieben und im Zuge dessen auch auf den Einfluss der Rauigkeit von Grenzflächen und auf die diffus gestreute Strahlung eingegangen.

2.2.1 Die Streugeometrie

Bei XRR-Experimenten wird die Intensität der an einer Oberfläche/Grenzfläche reflektierten Strahlung im Vergleich zur Intensität der einfallenden Strahlung in Abhängigkeit des Einfallswinkels gemessen. Dadurch ist die Geometrie, die man für experimentelle Anordnungen verwenden muss, um diese Technik zu benutzen, größtenteils festgelegt. Da bei der spiegelnden Reflexion der Ausfallswinkel der Strahlung gleich dem Einfallswinkel ist,

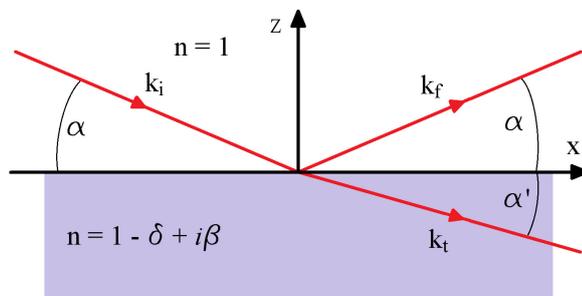


Abbildung 2.2: Skizze der Streugeometrie bei XRR-Experimenten. (Bild nach [Als11])

2 RÖNTGENSTREUUNG AN GRENZFLÄCHEN

muss gewährleistet sein, dass die Strahlungsquelle und der Strahlungsdetektor jeweils im gleichen Winkel zur Oberfläche stehen, was bei Röntgenröhren über eine gleichzeitige Drehung von Röntgenröhre und Detektor um die Probe und bei Synchrotronstrahlungsquellen meist über eine Drehung der Probe im Strahl bei gleichzeitig doppelt so schneller Drehung des Detektors verwirklicht wird. Eine detailliertere Betrachtung des experimentellen Aufbaus findet sich in Kapitel 4.2.

Eine Skizze der Streugeometrie ist in Abbildung 2.2 zu sehen. Die Ebene, in der sich ein- und ausfallender Strahl befinden und welche senkrecht zur Oberfläche steht, wird als Streuebene bezeichnet. Üblicherweise werden die Koordinatenachsen so gelegt, dass x- und z-Achse die Streuebene, und x- und y-Achse die Oberflächenebene aufspannen.

Die einfallende Welle teilt sich an einer Grenzfläche in eine reflektierte und eine transmittierte Welle. Die Winkel der beiden Wellen zur Grenzfläche, α und α' , sind über das Snellius'sche Brechungsgesetz miteinander verknüpft:

$$\cos \alpha = n \cos \alpha' \quad (2.11)$$

Bei der gewählten Streugeometrie bleiben die x- und y-Komponente k_x und k_y des Wellenvektors \vec{k} konstant, und es ändert sich lediglich die z-Komponente k_z . Daraus folgt, dass der Wellenvektorübertrag \vec{q} ausschließlich in z-Richtung einen von null verschiedenen Wert annehmen kann,

$$\vec{q} = (0, 0, q_z)$$

welcher bei konstanter Wellenlänge λ nur noch vom Einfallswinkel α abhängt:

$$q_z = 2|\vec{k}| \sin \alpha \quad (2.12)$$

Für die Vereinfachung des Vergleichs von bei verschiedenen Strahlenergien aufgenommenen Reflektivitäten, stellt man die Röntgenreflektivität als Funktion des Wellenvektorübertrags q_z dar.

Um von experimentell ermittelten Intensitätsverläufen Rückschlüsse auf Materialeigenschaften ziehen zu können, ist ein Vergleich mit theoretisch zu erwartenden Verläufen nötig. Eine Möglichkeit zur Berechnung der Intensitäten von reflektierter und transmittierter Strahlung wird im Folgenden vorgestellt.

2.2.2 Reflexion an ideal glatten Grenzflächen

Das Verhältnis der Intensitäten von reflektierter bzw. transmittierter zu einfallender Strahlung lässt sich über die Amplituden der jeweiligen elektrischen Felder ermitteln, welche an der Grenzfläche stetig sein müssen. Es gilt:

$$E_i + E_r = E_t \quad (\text{s-Polarisation}) ,$$

$$E_i + E_r = \frac{n_1}{n_2} E_t \quad (\text{p-Polarisation}) ,$$

mit den Feldstärken der einfallenden (E_i), reflektierten (E_r) und transmittierten (E_t) Welle (s-Polarisation: elektrischer Feldvektor senkrecht zur Streuebene; p-Polarisation: elektrischer Feldvektor parallel zur Streuebene), sowie den Brechungsindizes n_1 und n_2 der beiden Medien an der Grenzfläche. Die Verhältnisse der jeweiligen Feldstärken zueinander sind über die sogenannten Fresnel-Koeffizienten für Reflektivität r und Transmission t - hier für eine s-polarisierte Welle - gegeben:

$$r_s = \frac{E_r}{E_i} = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} , \quad (2.13)$$

$$t_s = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} , \quad (2.14)$$

mit den Wellenvektoranteilen in z-Richtung von einfallender ($k_{i,z}$) und transmittierter ($k_{t,z}$) Welle. Im Falle einer p-polarisierten Welle ändern sich die Fresnel-Koeffizienten geringfügig zu

$$r_p = \frac{E_r}{E_i} = \frac{n^2 k_{i,z} - k_{t,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}} , \quad (2.15)$$

$$t_p = \frac{E_t}{E_i} = \frac{2k_{i,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}} , \quad (2.16)$$

Für den Bereich der Röntgenstrahlung kann dies aber vernachlässigt werden, da hier der Brechungsindex $n = 1 - \delta + i\beta$ immer nahe bei eins liegt ($\delta \approx 10^{-5} - 10^{-7}$, $\beta \approx 10^{-6} - 10^{-8}$ [Fal10]), und es gilt $r_s \approx r_p = r$ sowie $t_s \approx t_p = t$. Die Intensitäten von reflektierter und transmittierter Welle, genannt Fresnel-Reflektivität R_F und Fresnel-Transmission T_F , berechnen sich aus dem Betragsquadrat der jeweiligen Koeffizienten:

$$R_F = |r|^2 = \frac{(\alpha - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha + p_+)^2 + p_-^2} \quad \text{und} \quad T_F = |t|^2 = \frac{4\alpha^2}{(\alpha + p_+)^2 + p_-^2} , \quad (2.17)$$

2 RÖNTGENSTREUUNG AN GRENZFLÄCHEN

mit

$$p_{+/-}^2 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} \pm (\alpha^2 - \alpha_c^2) \right]. \quad (2.18)$$

In Abbildung 2.3 sind die Verläufe von Fresnel-Reflektivität und -Transmission an einer Vakuum-Festkörper-Grenzfläche in Abhängigkeit des Einfallswinkels α gezeigt. Die Einfallswinkel sind dabei auf den sogenannten kritischen Winkel der Totalreflexion α_c normiert. Aufgrund der Tatsache, dass der Brechungsindex für Röntgenstrahlung in Materie immer kleiner eins ist und das Material mit der höheren Elektronendichte das optisch dünnere ist, wird der transmittierte Strahl beim Übergang von einem Medium mit geringer

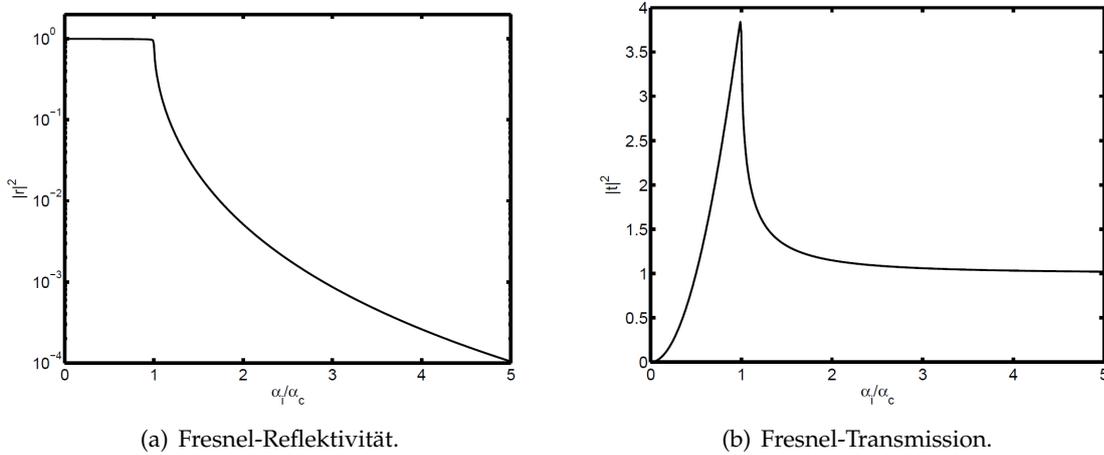


Abbildung 2.3: Theoretischer Verlauf von Fresnel-Reflektivität R_F und Fresnel-Transmission T_F in Abhängigkeit des Einfallswinkels α . [Pau06]

in eines mit hoher Elektronendichte an Grenzflächen vom Lot weg gebrochen (s. Gleichung 2.11 mit $n < 1$). Bei dem so genannten kritischen Winkel α_c verläuft der transmittierte Strahl folglich parallel zur Oberfläche ($\alpha' = 0$ in Abbildung 2.2), und für alle Einfallswinkel $\alpha < \alpha_c$ kommt es zum Phänomen der äußeren Totalreflexion. Dabei beträgt die reflektierte Intensität 100 %, wenn Absorptionseffekte vernachlässigt werden. Der kritische Winkel kann im Bereich harter Röntgenstrahlung über

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta}$$

genähert werden. Zum Verlauf der Fresnel-Reflektivität und -Transmission soll hier noch erwähnt sein, dass die Intensität R_F ab dem kritischen Winkel sehr stark mit steigendem Einfallswinkel abfällt ($R_F \approx (\alpha_c/2\alpha)^4$ für Winkel $\alpha > 3\alpha_c$).

Die Überhöhung von T_F bei $\alpha = \alpha_c$ wird Vineyard-Maximum genannt wird. Der Grund für den Anstieg der Transmission an dieser Stelle liegt darin, dass sich hier reflektierte und transmittierte Welle in Phase befinden und somit die Amplitude verdoppelt und die Intensität vervierfacht wird.

Für oberflächensensible Messungen werden häufig Anordnungen mit sehr kleinen Einfallswinkeln ($\alpha < \alpha_c$) genutzt, da hier die Eindringtiefe Λ der Strahlung ins Material gering bleibt, und somit die Streuung ausschließlich nahe der Oberfläche stattfindet. Dieser Vorteil wird jedoch bei Untersuchungen der fest-flüssig-Grenzfläche bzw. flüssig-flüssig-Grenzfläche zum Teil aufgehoben, da das sich oberhalb der Grenzfläche befindliche Medium von Röntgenstrahlung durchdrungen wird und somit den Streuuntergrund erhöht. Dass die

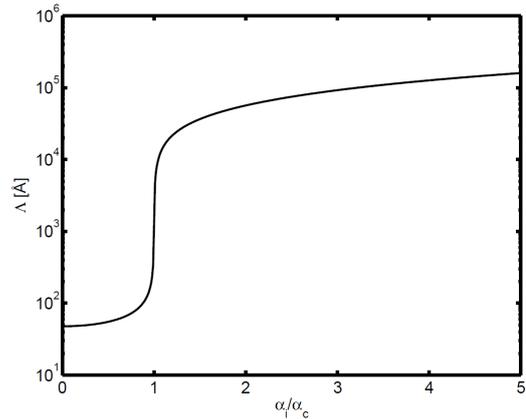


Abbildung 2.4: Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in Materie in Abhängigkeit des Einfallswinkels α . Die maximale Eindringtiefe ist gegeben als $\Lambda_{max} = \lambda / (2\pi\beta)$. [Pau06]

Eindringtiefe für Winkel unterhalb des kritischen Winkels zwar sehr klein (s. Abbildung 2.4) aber nicht null ist, kommt daher, dass sich in diesem Winkelbereich eine sich parallel zur Oberfläche ausbreitende Welle ausbildet, die mit zunehmender Tiefe exponentiell gedämpft wird. Ab dem kritischen Winkel α_c nimmt die Eindringtiefe abhängig von Dispersion, Absorption und Wellenlänge stark zu (s. ebenfalls Abbildung 2.4), wodurch Schichtsysteme an Oberflächen und Grenzflächen über mehrere hundert bis tausend Angström untersucht werden können.

Mehrschichtsysteme

Zur Berechnung der Reflektivität von Mehrschichtsystemen ist ein passender Formalismus nötig, um das Problem theoretisch zu beschreiben. Der hier vorgestellte Weg wurde von L. G. Parratt 1954 veröffentlicht [Par54], und ist eine gängige Methode zur Berechnung von Intensitätsverläufen bei XRR-Experimenten. Wie in Abbildung 2.5 dargestellt, wird die auf ein Schichtsystem bestehend aus N Schichten treffende Röntgenstrahlung an jeder Grenzfläche sowohl reflektiert als auch transmittiert, wobei das Medium aus dem

2 RÖNTGENSTREUUNG AN GRENZFLÄCHEN

die Strahlung auf die erste Grenzfläche trifft (Vakuum in Abbildung 2.5) als erste Schicht definiert wird. Das Substrat, auf dem sich das Schichtsystem befindet, erhält den Index $N + 1$, und es wird als so dick angenommen, dass die an der letzten Grenzfläche transmittierte Strahlung (T_{N+1}) komplett absorbiert wird. Je nachdem welche Phasenbeziehung

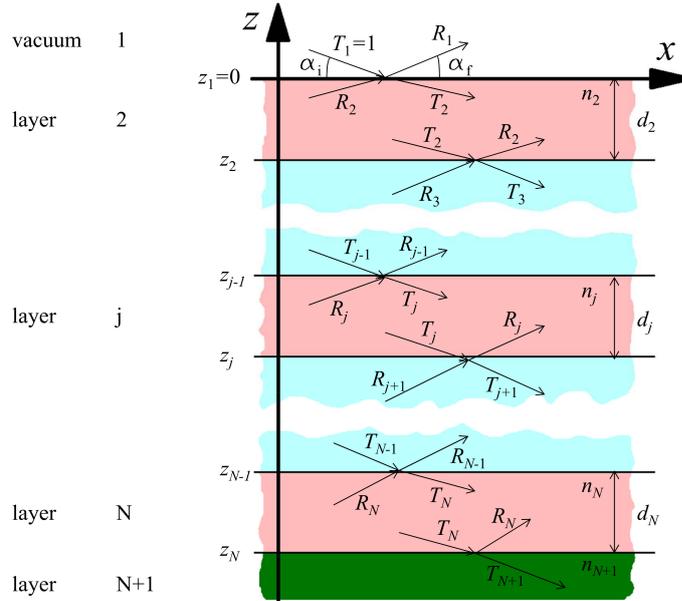


Abbildung 2.5: Schematische Darstellung eines Mehrschichtsystems. Die eingezeichneten Pfeile deuten die an der jeweiligen Grenzfläche reflektierten und transmittierten Wellen an. (Bild nach [Tol99])

die an den verschiedenen Grenzflächen reflektierten Wellen zueinander haben, überlagern sie sich konstruktiv oder destruktiv und es kommt zu Interferenzmaxima und -minima im beobachteten Intensitätsverlauf.

Das Verhältnis X_j der Amplitude R_j einer an der Grenzfläche j reflektierten Welle zur Amplitude T_j der auf diese Grenzfläche einfallenden Welle kann berechnet werden, falls das Verhältnis X_{j+1} der Amplituden der an der darunter liegenden Grenzfläche reflektierten Welle bekannt ist:

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = \exp(-2ik_{z,j}z_j) \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} \exp(2ik_{z,j+1}z_j)}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1} \exp(2ik_{z,j+1}z_j)} \quad (2.19)$$

Die Fresnel-Koeffizienten $r_{j,j+1}$ für Reflexion an der Grenzfläche j sind hierbei analog zu

2.13 definiert:

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}} \quad (2.20)$$

Dadurch, dass $R_{N+1} = X_{N+1} = 0$ gilt, kann über 2.19 ausgehend von der untersten Grenzfläche die Intensität der an der obersten Grenzfläche reflektierten Welle berechnet werden. Ist diese bekannt (z.B. durch Messung im Experiment), können umgekehrt ebenfalls rekursiv die Amplituden innerhalb jeder Schicht berechnet werden:

$$R_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} \{ T_j r_{j+1,j} \exp[-i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j] + R_j \exp[-i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j] \} \quad (2.21)$$

$$T_{j+1} = \frac{1}{t_{j+1,j}} \{ T_j \exp[i(k_{z,j+1} - k_{z,j})z_j] + R_j r_{j+1,j} \exp[i(k_{z,j+1} + k_{z,j})z_j] \} \quad (2.22)$$

mit dem entsprechenden Fresnel-Koeffizienten $t_{j+1,j}$ für Transmission an der Grenzfläche j . Man setzt hierbei $T_1 = 1$, da dies die - im Experiment bekannte - Amplitude der eingestrahlten Welle ist. Zur Veranschaulichung ist der Einfluss des Vorhandenseins einer Schicht an

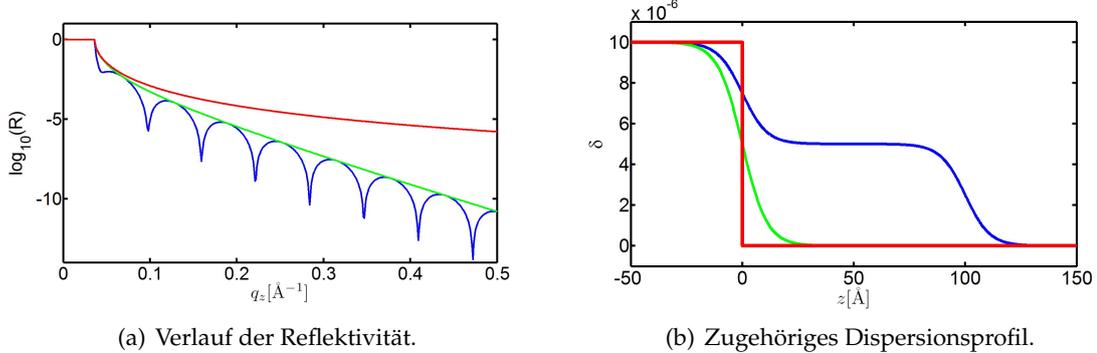


Abbildung 2.6: Vergleich des Verlaufs verschiedener Reflektivitätskurven in Abhängigkeit des Wellenvektorübertrags q_z . Die Grenzfläche ist über das Dispersionsprofil, das über 2.9 mit der Elektronendichte verknüpft ist, dargestellt. Der Einfluss der Rauigkeit bewirkt ein schnelleres Abfallen der Intensität, während das Vorhandensein einer Schicht Intensitätsminima und -maxima erzeugt.

einer Grenzfläche auf den Verlauf einer Reflektivitätskurve in Abbildung 2.6 dargestellt. Da ideal glatte Grenzflächen in der Natur nicht vorkommen, ist hier bereits ein System mit rauen Grenzflächen dargestellt. Eine ausführliche Betrachtung dieses Problems folgt im nächsten Unterkapitel.

2 RÖNTGENSTREUUNG AN GRENZFLÄCHEN

2.2.3 Einfluss der Rauigkeit

Bisher wurde angenommen, dass die Elektronendichte innerhalb einer Schicht konstant ist, und an der Grenzfläche instantan den Wert ändert (rote Kurve in Abbildung 2.6(b)). Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass der Übergang zweier Medien niemals perfekt glatt sein kann, sondern immer eine gewisse Unebenheit/Strukturierung aufweist.

Aufgrund der Streugeometrie bei XRR-Experimenten ändert sich der Wellenvektor lediglich in z -Richtung (s. Kapitel 2.2.1). Die Informationen, die man über die Elektronendichte einer Probe erhält, stellen somit immer einen über die (x,y) -Ebene gemittelten Wert an der Position z dar. Der raue Übergang von einem Medium in ein anderes kann - wie in Abbildung 2.7 skizziert - als Ensemble ideal glatter Grenzflächen und der Verlauf der Elektronendichte somit als kontinuierlich (grüne Kurve in Abbildung 2.6(b)) betrachtet werden. Die angenommenen einzelnen Grenzflächen sind mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte

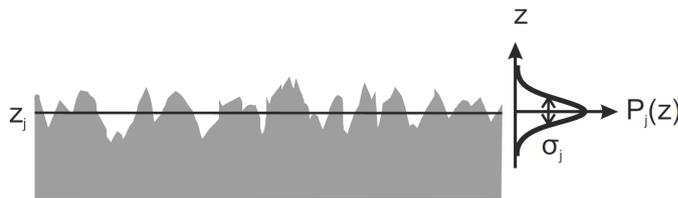


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung einer rauhen Grenzfläche. Theoretisch betrachtet man den Übergang als Ensemble glatter Grenzflächen mit Wahrscheinlichkeitsdichte $P_j(z)$. [Kie14]

$P_j(z)$ gewichtet. Der kontinuierliche Übergang im Elektronendichteprofil kann durch die gauß'sche Fehlerfunktion $\text{erf}(z)$ beschrieben werden. Somit erhält man einen kontinuierlichen Brechungsindex

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \text{erf} \left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j} \right). \quad (2.23)$$

Der Verlauf wird dabei als symmetrisch um die Koordinate z_j der j -ten Grenzfläche angenommen. Der Grad der Rauigkeit wird durch die sogenannte rms-Rauheit σ_j (engl.: root mean square) angegeben (s. Abbildung 2.7).

Für die Fresnel-Koeffizienten für Reflektivität und Transmission ergeben sich unter Be-

rücksichtigung der Rauigkeit und der oben genannten Annahmen folgende Ausdrücke:

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} \exp(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2) \quad (2.24)$$

$$\tilde{t}_{j,j+1} = T_{j,j+1} \exp\left[+(k_{z,j} - k_{z,j+1})^2\sigma_j^2/2\right] \quad (2.25)$$

Der Einfluss der Rauigkeit ist im Verlauf der Reflektivitätskurve deutlich sichtbar. Die Intensität der reflektierten Strahlung nimmt im Vergleich zu einer ideal glatten Grenzfläche mit zunehmendem Winkel/Streuvektorbetrag schneller ab (vgl. rote und grüne Kurve in Abbildung 2.6(a)). Für eine raue Grenzfläche ergibt sich

$$R = R_F e^{-q_z^2\sigma^2}. \quad (2.26)$$

Bei verschiedenen Grenzflächen kann der beschriebene Formalismus entsprechend angepasst werden. So kann es z.B. sein, dass ein Übergang nicht symmetrisch ist oder sein Verlauf nicht der gauß'schen Fehlerfunktion folgt. Eine detaillierte Beschreibung dieses Problems findet sich in der Literatur (s. z.B. [Tol99]).

Das Effektive-Dichte-Modell

Es kann vorkommen, dass die Schichten in einem System nicht klar voneinander getrennt sind, und die Annahme $\sigma_j \ll d_j$, die für die Anwendung von 2.24 und 2.25 bei der Berechnung von Elektronendichteprofilen notwendig ist, ihre Gültigkeit verliert. Dies kann zum Auftreten von Unstetigkeiten im Elektronendichteprofil bei der Anwendung des Parratt-Algorithmus unter Verwendung von Gleichung 2.24 und 2.25 führen. Um weiterhin den kontinuierlichen Verlauf des Brechungsindex in z -Richtung zu erhalten, wählt man folgenden Weg: Abhängig vom Verlauf des Übergangs an der Grenzfläche (hier: gauß'sche Fehlerfunktion) und dem Grad der Rauigkeit wird der Anteil $W_j(z)$ des Mediums j an Position z berechnet. Darüber wird anschließend unter Berücksichtigung aller Medien die effektive Dispersion zu

$$\delta(z) = \left(\sum_{j=1}^{N+1} \delta_j W_j(z) \right) / \left(\sum_{j=1}^{N+1} W_j(z) \right) \quad (2.27)$$

bestimmt. Die Auswertung von Messdaten erfolgt indem das Dichtemodell so angepasst wird, dass der daraus resultierende Intensitätsverlauf einer Reflektivität mit der experimentell ermittelten Reflektivität möglichst gut übereinstimmt (Details s. Kapitel 4.4). Ab

2 RÖNTGENSTREUUNG AN GRENZFLÄCHEN

schließlich bleibt noch zu erwähnen, dass die Rauigkeit einer Grenzfläche durch ihre in der (x,y) -Ebene gegebene Struktur eine diffus (nicht spiegelnd) gestreute Strahlung erzeugt. Um Messergebnisse nicht zu verfälschen, muss der Anteil der diffus gestreuten Strahlung im Reflektivitätssignal ermittelt und von der insgesamt gemessenen Intensität abgezogen werden. Die genaue Vorgehensweise ist in Kapitel 4.3 beschrieben.

3 Die fest-flüssig-Grenzfläche

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, stellt die Untersuchung der Grenzfläche zwischen einer festen, hydrophoben Oberfläche und Wasser unter der Anwendung von hydrostatischem Hochdruck das zentrale Thema dieser Arbeit dar. In diesem Kapitel wird nun das verwendete Probensystem im Detail vorgestellt und ein Überblick über den Stand der Forschung auf diesem Gebiet gegeben. Dabei wird zunächst auf die speziellen Eigenschaften von Wasser, das Verhalten an hydrophoben Oberflächen und das Phänomen der verminderten Elektronendichte an der fest-flüssig-Grenzfläche eingegangen. Anschließend werden die für weitere Untersuchungen verwendeten Koslovenzien vorgestellt. Die theoretischen Betrachtungen orientieren sich größtenteils an *Intermolecular and Surface Forces* von Jacob Israelachvili (1992) [Isr92] und beziehen sich auf den flüssigen Aggregatzustand von Wasser, falls nicht ausdrücklich anders hervorgehoben. Für die Beschreibung der Präparation sowohl der hydrophoben Oberflächen wie auch der verwendeten Probenflüssigkeiten sei auf Kapitel 4.3 verwiesen.

3.1 Wasser in Kontakt mit hydrophoben Oberflächen

Um die Wasser-Festkörper-Grenzfläche untersuchen und verstehen zu können, ist es wichtig die Eigenschaften beider Materialien im Einzelnen zu kennen. Zunächst wird Wasser betrachtet. Die Wassermoleküle weisen ein Dipolmoment auf und wechselwirken miteinander durch die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen. Durch die größere Elektronegativität des Sauerstoffs im Vergleich zum Wasserstoff ist die Aufenthaltswahrscheinlichkeit der Elektronen der O-H-Bindung im Molekül nahe des Sauerstoffatoms höher, was in Verbindung mit den beiden freien Elektronenpaaren des Sauerstoffs und der Geometrie des Moleküls eine ungleichmäßige Ladungsverteilung erzeugt, wodurch der Dipolcharakter des Moleküls entsteht. Die positiven Partiaalladungen nahe der Wasserstoffatome wechselwirken attraktiv mit negativen Partiaalladungen benachbarter Moleküle, wodurch die Wasserstoffbrückenbindungen entstehen. Ein Wassermolekül ist im Stande vier solcher Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, je zwei über die beiden H-Atome und die beiden freien Elektronenpaare des Sauerstoffs. Die lokale Dichteverteilung um ein einzelnes Molekül, d.h. die radiale Verteilungsfunktion, weist in Abhängigkeit des Abstandes

3 DIE FEST-FLÜSSIG-GRENZFLÄCHE

zu dem jeweiligen Molekül charakteristische Maxima und Minima auf [Okh94]. Das erste Maximum findet sich in einem Abstand von etwa $2,8 \text{ \AA}$ zum Zentralmolekül [Okh94] und gibt die Entfernung zu den durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen vier Nachbarmolekülen an, welche die sogenannte erste Koordinationsschale bilden. Die daran gebundenen Moleküle bilden die zweite Koordinationsschale des Zentralmoleküls, welche sich in einem Abstand von ca. $4,5 \text{ \AA}$ vom Zentralmolekül befindet [Okh94]. Die angegebenen Abstände beziehen sich jeweils auf den Molekülmittelpunkt, welcher am Ort des Sauerstoffatoms festgelegt wird, da das Streusignal von Wasser bei Messungen mit Röntgenstrahlung von der Lage der Sauerstoffatome dominiert wird. Die relativ hohe intermolekulare Anziehung verleiht Wasser eine große strukturelle Stabilität und eine vergleichsweise hohe Oberflächenspannung.

Tritt Wasser in Kontakt mit ausgedehnten Oberflächen, so hängt eine mögliche Wechselwirkung von den Eigenschaften der Oberfläche ab. Ist eine attraktive Wechselwirkung zwischen der Oberfläche und Wasser möglich (hydrophile Oberfläche), so wird z.B. ein Wassertropfen diese Oberfläche benetzen. Ist dies nicht möglich (hydrophobe Oberfläche), so wird der Wassertropfen seine Form größtenteils beibehalten und die Kontaktfläche zur Oberfläche wird minimiert. Als Maß für die Hydrophobizität einer ausgedehnten Oberfläche

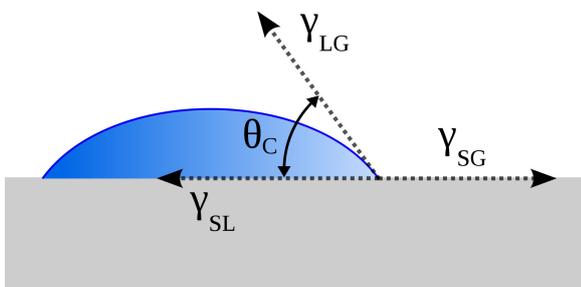


Abbildung 3.1: Skizze zur Definition des Kontaktwinkels an einem Wassertropfen auf einer hydrophilen Oberfläche. [Wik151]

wird oft der Kontaktwinkel benutzt, welcher in Abbildung 3.1 skizziert, und über die YOUNG-Gleichung

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LG} \cos \theta_C = \gamma_{SG} \quad (3.1)$$

als θ_C definiert ist [Isr92]. Dabei geben die γ_{ij} die jeweiligen Grenzflächenspannungen zwischen den Medien feste Oberfläche (S), Wassertropfen (L) und Luft (G) an. Der Übergang zwischen hydrophiler

und hydrophober Wirkung wird bei einem Kontaktwinkel von etwa 90° festgelegt.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten hydrophobe Oberflächen zu erzeugen. Grundsätzlich kann zwischen zwei Arten unterschieden werden. Einerseits rufen bestimmte topografische Strukturen auf mikroskopischer Ebene einen hohen Grad an Hydrophobizität hervor („Lotus-Effekt“), worauf hier aber nicht näher eingegangen wird. Ein Überblick findet

sich z.B. in [Roa08]. Andererseits weisen unpolare, glatte Oberflächen ebenfalls einen stark hydrophoben Charakter auf. Durch die Funktionalisierung mit bestimmten Chemikalien können solche Oberflächen erzeugt werden. Diese Methode hat den Vorteil, dass die Rauigkeit der Oberflächen gering gehalten werden kann, was für die hier verwendete experimentelle Technik entscheidend ist. Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen wurde die Oberfläche eines Siliziumwafers mit einer molekularen Monolage



Abbildung 3.2: Schematische Darstellung eines Octadecyltrichlorosilan Moleküls. Die Kopfgruppe wird aus drei Cl-Atomen (grün), die um ein Si-Atom angeordnet sind, gebildet. Die Schwanzgruppe bildet eine Kohlenwasserstoff-Kette. H-Atome sind weiß dargestellt. [Wik152]

von Octadecyltrichlorosilan (OTS) beschichtet. Eine schematische Zeichnung eines einzelnen OTS-Moleküls ist in Abbildung 3.2 zu sehen. Die Kopfgruppen der OTS-Moleküle binden kovalent an die native Siliziumdioxidoberfläche eines Siliziumwafers und die Kohlenwasserstoffketten (Schwanzgruppe) der Moleküle orientieren sich von der Oberfläche weg.

Abhängig von den äußeren Bedingungen während der Präparation bilden die OTS-Kopfgruppen sowohl zum Substrat als auch untereinander kovalente Bindungen aus, wodurch eine vergleichsweise stabile Schicht entsteht [Onc05]. Bei flächendeckender Belegung der Oberfläche mit OTS-Molekülen entsteht so eine dichte, sich selbst anordnende molekulare Monolage (SAM; von englisch **S**elf **A**ssembled **M**onolayer), wobei die Oberfläche nun von den Methylgruppen der OTS-Moleküle gebildet wird. Solch eine Oberfläche besitzt eine sehr homogene Ladungsverteilung und hat somit einen stark unpolaren und damit hydrophoben Charakter. Der typische Kontaktwinkel solcher Oberflächen beträgt zwischen 100° und 114° [Dos05] [Les15] [Mao04] [Tid91].

3.1.1 Die Dichteverringering an der Grenzfläche

Bei der Untersuchung der mikroskopischen Struktur der Grenze zwischen festen hydrophoben Phasen und Wasser wurde bereits mit Simulationen ein Bereich verringerter Dichte im flüssigen Medium direkt an der hydrophoben Grenzfläche prognostiziert, bevor experimentelle Messungen mit der erforderlichen Auflösung möglich waren [Lee84] [Sti73]. Stillinger *et al.* gingen davon aus, dass sich wegen der Unmöglichkeit die Oberfläche zu benetzen ein Film aus Wasserdampf an der Grenzfläche bildet, welcher zumindest teilwei-

3 DIE FEST-FLÜSSIG-GRENZFLÄCHE

se mit genügend hohem Druck (ca. 700 bar) komprimiert werden könnte [Sti73]. Weitere Rechnungen zeigten, dass sich eine Schicht verringerter Dichte nicht nur bei flachen hydrophoben Oberflächen ausbildet, sondern auch bei kugelförmigen Partikeln [Lum99]. Diese Schicht verringerter Dichte entsteht demnach, sobald die Partikel eine Größe erreichen, ab der es den angrenzenden Wassermolekülen aus geometrischen Gründen nicht mehr möglich ist, das Netz aus Wasserstoffbrückenbindungen vollständig aufrecht zu erhalten. Die Bildung der Schicht ist Berechnungen zufolge kontinuierlich und findet ab einem Partikelradius von ca. 1 nm statt [Mam04].

Das Auftreten von nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen („freien“) OH-Gruppen an hydrophoben Oberflächen wurde bereits 1994 von Du *et al.* mittels Oberflächenvibrationsspektroskopie experimentell nachgewiesen [Du94]. Erste experimentelle Untersuchungen einer Schicht verringerter Dichte an flachen hydrophoben Oberflächen in Kontakt mit Wasser mittels Neutronenreflektivitätsmessungen (NR-Messungen) ergaben eine Schichtdicke im Bereich von zwei bis sechs Nanometern [Sch03] [Ste03]. Die Bildung kleiner Gasblasen (sog. Nanobubbles) an der Grenzfläche aus im Wasser gelösten Gasen wurde als Ursache für eine verringerte Dichte in diesem Bereich angenommen. Obwohl mit Rasterkraftmikroskopen (AFM) solche Gasblasen auf hydrophoben Oberflächen nachgewiesen und untersucht wurden [Ste03] [Sim04], wurde deren Existenz mittels NR- und XRR-Messungen ausgeschlossen [Dos05] [Poy06] [Mez06] [Mez08]. Es gilt mittlerweile als wahrscheinlich, dass die schwingende Spitze bei einer AFM-Messung die beobachtbaren Gasblasen nahe der Grenzfläche überhaupt erst erzeugt [Dos05] [Mao04].

Von Seo *et al.* wurde 2006 die Anwesenheit einer Schicht verringerter Dichte an hydrophoben fest-flüssig-Grenzflächen in Frage gestellt. Die bei NR-Messungen beobachtete geringe Streulängendichte (SLD) an der Grenzfläche sei demnach durch organische Kontamination hervorgerufen; mit genügend hoher Sauberkeit bei der Probenpräparation war in den durchgeführten Experimenten keine Schicht verringerter Dichte nachzuweisen [Seo06]. Ebenfalls sprechen Ellipsometriemessungen von Takata *et al.* gegen die Anwesenheit einer Schicht verringerter Dichte [Tak06] wie XRR-Messungen von Kashimoto *et al.* an der Grenzfläche zwischen einer superhydrophoben Flüssigkeit und Wasser [Kas08].

Aufgrund zahlreicher weiterer XRR-Messungen mit gesteigerter räumlicher Auflösung geht man heute jedoch davon aus, dass ein Bereich verringerter Dichte (Verarmungsschicht) an der Grenzfläche zwischen einer festen, glatten hydrophoben Oberfläche und Wasser

vorhanden ist, und dieser sich auf wenige Angström nahe der Grenzfläche beschränkt [Mez06] [Mez08] [Poy06] [Uys13].

3.1.2 Größe und Struktur der Verarmungsschicht

Zur genaueren Erforschung der an der hydrophoben fest-flüssig-Grenzfläche auftretenden Schicht verringerter Dichte wurden die Einflüsse diverser Faktoren untersucht. NR-Messungen von Doshi *et al.* deuteten darauf hin, dass im Wasser gelöste Gase zwar keine Blasen an der Grenzfläche bilden, aber dennoch Einfluss auf die Größe der auftretenden Verarmungsschicht haben [Dos05]. Dies wurde allerdings durch XRR-Messungen mit höherer Auflösung widerlegt. Sowohl beim Vergleich von entgastem mit nicht weiter behandeltem Wasser [Poy06], als auch bei Messungen mit gezielt durch verschiedene Gase gesättigtem Wasser [Mez06] zeigen sich im Rahmen der Messgenauigkeit keine Hinweise auf einen Einfluss gelöster Gase. Auch bei einer Umkehrung der Oberflächenladung durch gezielte pH-Wert-Änderung zeigt sich keine signifikante Änderung der Dichteverringering [Mac07]. Dagegen ist nach Zugabe von Salz in die Wasserphase eine Vergrößerung der Verarmungsschicht gemessen worden [Mac07]. Die Erhöhung der Temperatur bewirkt ebenfalls eine Vergrößerung, wie Simulationen [Mam04] [Mac07] [Jan07] und verschiedene experimentelle Untersuchungen [Jen03] [Mac07] zeigen. Die Erhöhung des hydrostatischen Drucks hingegen soll Molekulardynamik(MD)-Simulationen zu Folge im Bereich bis 2000 bar die Verarmungsschicht verkleinern [Mam04].

Eine absolute Angabe der Schichtdicke der Verarmungsschicht aus den Experimenten ist zur Zeit nicht möglich, da beim Anpassen theoretischer Modelle an Messwerte aufgrund der begrenzten experimentellen Auflösung mehrere Parameter voneinander abhängen. Im Speziellen sind die Schichtdicke, die Rauheit und die Dichteverringering eng miteinander verknüpft [Jen03]. Eine obere Abschätzung der Schichtdicke, bei der ein physikalisch sinnvolles Modell noch mit den Messdaten übereinstimmt, wurde für verschiedene Systeme mittels XRR ermittelt. Jensen *et al.* berichten von 15 Å an der Grenzfläche zwischen Paraffin und Wasser [Jen03], Mezger *et al.* von 6 Å bei einer OTS/Wasser-Grenzfläche [Mez06] und Uysal *et al.* von etwa 6-8 Å an SAM-Oberflächen, die mit Fluoralkylsilanen präpariert wurden [Uys13]. Bei letzteren scheint die Schichtdicke mit zunehmender Kettenlänge der Fluoralkylsilane abzunehmen. Bei der Angabe von Schichtdicken der Verarmungsschicht muss immer berücksichtigt werden, dass die Elektronendichte innerhalb eines SAMs aus

3 DIE FEST-FLÜSSIG-GRENZFLÄCHE

langkettigen Kohlenwasserstoffen nahe der Oberfläche bereits leicht abnimmt aufgrund der dort erhöhten Wasserstoffatomdichte in der CH₃-Endgruppe. Dies trägt vor allem bei XRR-Messungen zur Vergrößerung der gemessenen Verarmungsschicht bei [Ock08]. Dieses Phänomen allein kann allerdings die Dimension der Verarmungsschicht nicht vollständig erklären [Mez10]. Die Veränderung der Wasserdichte scheint aber auf die erste molekulare Lage von Wasser begrenzt zu sein, wie aktuelle Untersuchungen zeigen [Mez10] [Tyr13].

Simulationen von Lee *et al.*, Janecek *et al.* und Sedlmeier *et al.* deuten darauf hin, dass die Wasserdichte nahe der Grenzfläche nicht monoton vom auftretenden Minimum zum mittleren Wert der ungestörten Phase ansteigt, sondern sich erst nach einigen Maxima und Minima darauf einpendelt [Lee84] [Jan07] [Sed08]. Diese Dichtemodulation wird demnach durch eine Orientierung der Wassermoleküle an der Phasengrenze hervorgerufen, was eine schichtweise Anordnung erzeugt. Dieser Effekt nimmt mit zunehmendem Abstand zur Grenzfläche schnell ab. Die Stärke der Oszillation hängt von der Wechselwirkungsstärke zwischen Oberfläche und Wassermolekülen ab [Jan07]. Dass Wassermoleküle eine Vorzugsorientierung nahe hydrophoben Oberflächen besitzen wurde experimentell von Scatena *et al.* und Tyrode *et al.* bestätigt [Sca01] [Tyr13]. Die Moleküle orientieren sich dabei so, dass jeweils ein nicht durch Wasserstoffbrückenbindungen gebundenes Wasserstoffatom in Richtung der Grenzfläche zeigt [Du94] [Jan07].

Wie bereits erwähnt, ordnen sich die Wassermoleküle in Koordinationsschalen um das jeweilige Zentralmolekül an. Durch die Erhöhung des hydrostatischen Druckes bis zu 5 kbar wird die zweite Koordinationsschale sukzessive nach innen gedrückt und füllt die noch freien Räume, während die erste Koordinationsschale in diesem Druckbereich weitestgehend unbeeinflusst bleibt [Okh94] [Sop00] [Kat10]. Ob sich ähnliche strukturelle Änderungen an einer hydrophoben Grenzfläche abspielen ist experimentell noch nicht untersucht worden. Ziel dieser Arbeit ist daher die Untersuchung des Einflusses von hydrostatischem Druck auf die Struktur der Verarmungsschicht zwischen hydrophoben Oberflächen und Wasser. Hierzu wurden Elektronendichteprofile im Druckbereich von 1 bar bis 5 kbar mittels hochauflösenden XRR-Messungen an der Grenzfläche zwischen Wasser und OTS experimentell ermittelt und ausgewertet.

3.2 Kosmotrope und Chaotrope Kosolvenzien

Kosmotrope sind Substanzen, die die Aggregation hydrophober Partikel in Wasser fördern, und so deren Löslichkeit herabsetzen. Chaotrope hingegen bewirken das Gegenteil, die Aggregation wird erschwert und bereits aggregierte Partikel werden destabilisiert und so deren Löslichkeit erhöht. Betrachtet man die Aggregation in einem ρ - T -Phasendiagramm, wobei ρ die Partikeldichte und T die Temperatur des Systems darstellt, so erhöhen Kosmotrope den Bereich, in dem Aggregation auftritt, während Chaotrope diesen Bereich verkleinern. [Moe04]

Simulationen zeigen, dass die Wirkung kosmotroper und chaotroper Stoffe durch deren Wechselwirkung mit Wasser hervorgerufen werden kann [Moe04]. Kosmotrope wechselwirken demnach bevorzugt mit Wasser und erzeugen dadurch stärkere Wasserstoffbrückenbindungen, wodurch die Wasserstruktur im Allgemeinen gestärkt wird. Chaotrope hingegen bewirken eine Schwächung der Wasserstruktur aufgrund weniger starker Wechselwirkung mit Wassermolekülen, wodurch die Wasserstoffbrückenbindungen geschwächt werden. Doch abseits theoretischer Betrachtungen ist der Einfluss von Kosmotropen und Chaotropen auf die Wasserstruktur stark stoffabhängig und nicht bei allen Kosmo- bzw. Chaotropen eindeutig nachgewiesen. Einfluss und Wirkmechanismen hängen sowohl stark von der jeweiligen Substanz als auch von der Beschaffenheit des Systems ab, in dem sie ihre spezifische Wirkung entfalten. Die Wirkung kann dabei nicht immer auf die Wechselwirkung mit Wasser zurückgeführt werden [Bat04]. Das Studium der einzelnen Systeme stellt daher ein weitreichendes Forschungsgebiet dar. Besonders die Wirkweise sogenannter organischer Osmolyte in Verbindung mit komplexen Makromolekülen, wie z.B. Proteinen, liegt im Fokuss des Interesses [Yan05].

Für die im Rahmen dieser Arbeit stattgefundenen Experimente wurden zwei natürliche Osmolyte gewählt, um deren Einfluss auf die Struktur der fest-flüssig-Grenzfläche unter Druck zu untersuchen. Die beiden Stoffe, Urea und Trimethylamin-N-oxid (TMAO), sind aufgrund ihrer spezifischen Eigenschaften, die im Folgenden einzeln vorgestellt werden, von besonderem Interesse, und wurden deshalb auch für die hier durchgeführten Untersuchungen verwendet.

Urea

Urea (Harnstoff) ist ein in der Natur weit verbreiteter Osmolyt und kommt in vielen Lebewesen vor. In Abbildung 3.3 ist ein einzelnes Molekül schematisch dargestellt (Summenformel $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$). Das Molekulargewicht beträgt $60,06 \text{ g/mol}$ [Sig151]. Über seine Sauerstoff- und Wasserstoffatome kann Urea Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden und dabei sowohl als Protonendonator als auch als -akzeptor dienen. Diese Eigenschaft ermöglicht es Ureamolekülen in wässrigen Lösungen Wasserstoffbrückenbindungen sowohl zu Wassermolekülen als auch untereinander auszubilden [Iva00]. Vor allem bei hohen Konzentrationen besitzt Urea eine chaotrope Wirkung und unterstützt dabei die Denaturierung von Proteinen [Pan09] [Moe04]. Der Einfluss von Urea auf die Wasserstruktur wurde bereits

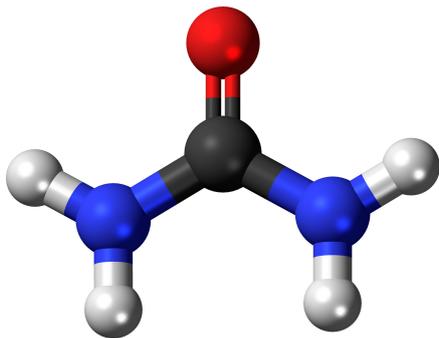


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Urea Moleküls (Rot: Sauerstoff; Blau: Stickstoff; Schwarz: Kohlenstoff; Grau: Wasserstoff). [Wik153]

studiert, was allerdings bisher zu keinen eindeutigen Ergebnissen führte. So weist z.B. die von Samanta *et al.* durchgeführte Untersuchung der Dynamik von Wasserstoffbrückenbindungen in Wasser bei Anwesenheit von Urea darauf hin, dass ab einer Urea-Konzentrationen von 4 M die aus Wasserstoffbrückenbindungen aufgebaute Struktur gestört wird [Sam14]. Die mit Druck-Perturbations-Kalorimetrie durchgeführten Untersuchungen von Batchelor *et al.* zeigen ein strukturbrechendes Verhalten von Urea in Wasser bereits bei niedrigeren Konzentrationen [Bat04]. Andererseits deuten die Ergebnisse von Funkner *et al.* und Panuszko *et al.* darauf hin, dass Urea sich gut in das Netzwerk aus Wassermolekülen einfügt und die Wasserstruktur weitestgehend unbeeinflusst bleibt. Demnach wird die chaotrope Wirkung von Urea beispielsweise bei der Denaturierung von Proteinen durch eine direkte Wechselwirkung entfaltet und nicht indirekt über einen Einfluss auf die Wasserstruktur [Fun12] [Pan09]. Simulationen von Hua *et al.* unterstützen diese These [Hua08]. Das große natürliche Vorkommen dieses Stoffes und seine damit verbundene Wichtigkeit zusammen mit der noch nicht vollständig geklärten Wirkungsweise machen Urea zu einem interessanten Forschungsobjekt. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente sollen zeigen, welchen Einfluss Urea auf die

druckinduzierte Änderung der Struktur der hydrophoben fest-flüssig Grenzfläche hat.

Trimethylamin-N-oxid

Im Gegensatz zu Urea ist bei Trimethylamin-N-oxid (TMAO) nicht nur die kosmotrope Wirkung, beispielsweise auf Proteine [Fio13], sondern auch die Eigenschaft als Wasserstrukturformer nachgewiesen [Pan09] [Sar12]. Die Wasserstoffbrückenbindungen in wässrigen TMAO-Lösungen haben - verglichen mit reinem Wasser - eine erhöhte Wechselwirkungsstärke und Lebensdauer, sowohl zwischen Wasser und TMAO, als auch bei Wassermolekülen untereinander [Sar12]. In Abbildung 3.4 ist ein TMAO-Molekül (Summenformel C_3H_9NO) schematisch dargestellt. Während Urea Wasserstoffbrückenbindungen auch mit sich selbst ausbilden kann, kann TMAO ausschließlich als Akzeptor dienen, und so nur mit Wasser auf diese Weise wechselwirken [Fio13]. Das Molekulargewicht von reinem TMAO beträgt 75,11 g/mol [Sig152], das von dihydriertem TMAO ($C_3H_9NO \cdot 2H_2O$) 111,14 g/mol [Sig153]. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Urea und TMAO hebt TMAO sowohl einen möglichen Einfluss von Urea auf die Wasserstruktur auf [Sam14] als auch dessen chaotrope Wirkung [Yan05] [Sch11].

Es wurde bereits nachgewiesen, dass TMAO an mit Methylgruppen bedeckten Oberflächen adsorbiert, und bei genügend hoher Konzentration auch vergleichsweise stabile Schichten formt, wie experimentelle Untersuchungen an aus langkettigen Kohlenwasserstoffen geformten SAMs zeigen [Ana10]. Dabei ordnen sich die einzelnen Moleküle nicht zufällig an, sondern weisen eine Vorzugsorientierung auf. Die Methylgruppe weist bei an OTS-SAMs adsorbierten TMAO-Molekülen von der Oberfläche weg in Richtung der Wasserphase, wie mittels Vibrationsspektroskopie herausgefunden wurde. Die einzelnen Moleküle sind dabei leicht geneigt, so dass eine Wechselwirkung des der Methylgruppe gegenüberliegenden Sauerstoffatoms mit Wasser noch möglich ist [Sag11]. MD-Simulationen zeigen, dass die TMAO-Moleküle bei solchen Systemen komplett zur Seite geneigt sind und eine Lage einnehmen, bei der die N-O-Achse parallel zur Oberfläche liegt

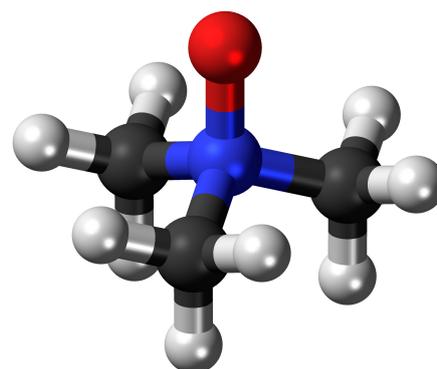


Abbildung 3.4: Schematische Darstellung eines TMAO Moleküls (Rot: Sauerstoff; Blau: Stickstoff; Schwarz: Kohlenstoff; Grau: Wasserstoff). [Wik154]

3 DIE FEST-FLÜSSIG-GRENZFLÄCHE

[Ana10]. Weitere MD-Simulationen von TMAO an der Grenzfläche zwischen Wasser und Oktan bestätigen diese Ergebnisse [Fio13]. Im Rahmen dieser Arbeit soll nun der Einfluss von hohem hydrostatischem Druck auf das Verhalten von TMAO an der hydrophoben fest-flüssig-Grenzfläche untersucht werden, und im Zuge dessen auch der Einfluss von TMAO auf das Verhalten der Grenzfläche im Allgemeinen.

4 Experimente unter hohem hydrostatischen Druck

Nachdem in den beiden vorangegangenen Kapiteln das Probensystem und die theoretischen Grundlagen der Messmethode behandelt wurden, werden hier nun die Details der experimentellen Vorgehensweise beschrieben. Zur Durchführung von XRR-Messungen unter hydrostatischem Hochdruck wurde, wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, im Rahmen dieser Arbeit die erste Hochdruck-Röntgenreflektivitäts-Zelle entwickelt, die bis zu einem Druck von 5 kbar arbeitet. Im folgenden Abschnitt 4.1 werden die einzelnen Komponenten der verwendeten Zelle beschrieben. Anschließend werden die Messplätze an den Synchrotronstrahlungsquellen vorgestellt. Die Präparation der verwendeten Proben sowie die Vorgehensweise bei den Messungen werden in Abschnitt 4.3 beschrieben, bevor am Ende des Kapitels in Abschnitt 4.4 die Vorgehensweise bei der Auswertung der experimentellen Daten beschrieben wird.

4.1 Die Hochdruck-Probenzelle

Für XRR-Experimente unter hohem hydrostatischen Druck (HHD) muss eine Probenzelle bestimmte Voraussetzungen erfüllen. Als erstes muss die Druckstabilität bis zum gewünschten Druck (in diesem Fall 5 kbar) gewährleistet sein, wobei die Druckschwankung über den Zeitraum einer Messung (ca. eine Stunde) möglichst klein sein soll. Des Weiteren muss die Größe der festen Probenoberfläche in Strahlrichtung so groß sein, dass möglichst viel der Primärstrahlintensität auf die Oberfläche auftrifft. Aufgrund der endlichen Ausdehnung des einfallenden Strahls senkrecht zur Probenoberfläche trifft bei kleinen Einfallswinkeln nicht der komplette Strahl auf die zu untersuchende Oberfläche, wodurch reflektierte Intensität verlorengeht. Da die Intensität der reflektierten Strahlung schnell mit größer werdendem Einfallswinkel abnimmt (s. Kapitel 2.2.2), ist der mögliche Messbereich auf einen kleinen Bereich in q_z begrenzt, bevor die Intensität der reflektierten Strahlung so weit abnimmt, dass sie nicht mehr von der diffus gestreuten Strahlung unterschieden werden kann. Dies schränkt den nutzbaren Winkelbereich auf einige wenige Grad ein.

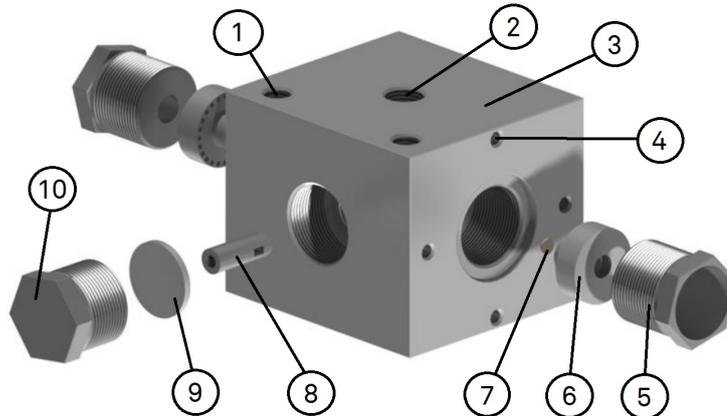
Gleichzeitig sollte das Volumen der flüssigen Phase nicht zu groß werden, da der Röntgenstrahl diese komplett durchqueren muss, und man durch Absorptionseffekte Intensität verliert. Für ein geringes Volumen spricht außerdem, dass die im Rahmen dieser Arbeit

konstruierte Probenzelle auch für andere Messungen verwendet werden soll, und eventuell wertvolle Proben dabei nicht verschwendet werden sollen. Ein weiterer wichtiger Aspekt, der dafür spricht, das Volumen klein zu halten, ist der Aufwand, der betrieben werden muss, um das Volumen zu komprimieren. Ein möglichst geringer Aufwand spart finanzielle Mittel und Arbeitszeit, welche gerade bei Messzeiten an Strahllinien begrenzt ist. Nicht zuletzt erhöht ein kleines komprimiertes Volumen die Arbeitssicherheit, da das expandierende Probenvolumen bei einem Unfall gering gehalten wird.

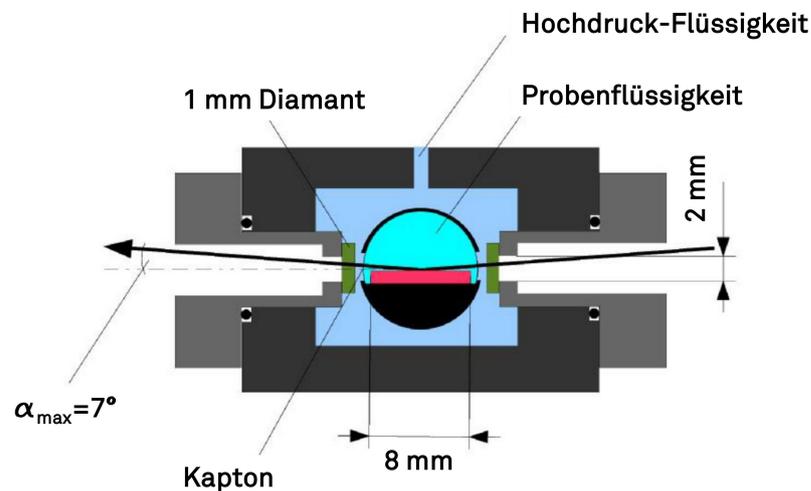
Die hier konstruierte Zelle ist eine Adaption einer bereits vorhandenen HHD-Probenzelle für Kleinwinkelstreuexperimente, entwickelt von C. Krywka [Kry081] [Kry082]. Die nötige Trennung von Probenflüssigkeit und druckausübender Flüssigkeit für kontrollierte Probenbedingungen wird dabei durch ein Design mit zwei separaten Zellen gewährleistet. Hierbei wird eine kleinere Zelle, welche die eigentliche Probe enthält, in eine größere, druckstabile Zelle eingesetzt. Die Probenträgerzelle (oder Innenzelle) wurde im Rahmen dieser Arbeit neu konstruiert, da die Anforderungen von Reflektivitätsexperimenten grundlegend verschieden sind zu denen von Kleinwinkelstreuexperimenten. Bevor die Details der Innenzelle dargestellt werden, wird im Folgenden die für XRR-Messungen angepasste äußere Druckzelle im Einzelnen beschrieben.

4.1.1 Die Hochdruckzelle

Der Körper der Hochdruckzelle wurde - wie auch alle weiteren Teile - für eine möglichst hohe Druckstabilität aus einem einzelnen Stück Rohstahl gefertigt. Er besitzt eine quaderförmige Bauform mit den Abmessungen $98 \times 90 \times 80 \text{ mm}^3$. Eine schematische Zeichnung ist in Abbildung 4.1 zu sehen. Die eigentliche Probe befindet sich in einer kleinen Zelle (Pos. 8 in Abb. 4.1(a)), welche durch eine seitliche Bohrung in die Hochdruckzelle eingeführt werden kann. Senkrecht dazu befindet sich mittig eine Durchgangsbohrung für Strahlein- und -wiederaustritt. Diese wird beiderseits durch konisch hohlgebohrte Stempel verschlossen (Pos. 6 in Abb. 4.1(a)), an deren vorderen Enden jeweils eine runde Diamantscheibe aufgeklebt ist, um das Ende der konischen Durchgangsbohrung zu verschließen. Diese Variante garantiert hohe Druckfestigkeit bei gleichzeitig möglichst geringem Intensitätsverlust. Der Durchmesser der Strahlein- und -austrittsöffnung beträgt jeweils 2 mm. Bei den Diamanten (Pos. 7 in Abb. 4.1(a)) handelt es sich um hochreine Einkristalldiamanten vom Typ IIa [Wal79] [Rob34] der Firma ELEMENT SIX. Sie haben einen Durch-



(a) Explosionszeichnung der einzelnen Komponenten.



(b) Querschnitt durch die Zelle während der Messung.

Abbildung 4.1: Schematische Zeichnung der Probenzelle. [Wir14]

messer von 6 mm und eine Dicke von 1 mm. Die Stellen, an denen sie an den Hohlstempeln angebracht sind, sind besonders eben und an den Kanten abgerundet, um zu gewährleisten, dass der Diamant bei hohen Drücken nicht am Berührungspunkt mit der Kante der Bohrung lokal überbelastet wird und bricht. Genauere Details zu diesem Prinzip finden sich in der Dissertation von C. Krywka [Kry081].

Die Dichtigkeit am Übergang zwischen dem Zellkörper und den Stempeln wird durch O-Ringe gewährleistet, ebenso wie an der seitlichen Probenöffnung (Probenstempel: Pos. 9 in Abb. 4.1(a)). An den Hohlstempeln hatten die verwendeten O-Ringe die Dimension $13,00 \times 3,00 \text{ mm}^2$ (Durchmesser \times Schnurstärke), während am Probenstempel O-Ringe mit

An der Oberseite der Zelle (Pos. 2 in Abb. 4.1(a)) befindet sich eine weitere Öffnung. Diese dient dem Anschluss von Hochdruckrohren, über die die Verbindung zur Hochdruckpumpe hergestellt wird. Dabei wird die Spitze des Hochdruckrohres, welche kegelförmig mit einem Winkel von 57° - 58° ausgeführt ist, durch eine M16 Schraube fest in ein kegelförmiges, in die Zelle eingelassenes Gegenstück mit einem Öffnungswinkel von 60° gedrückt (Angaben der Firma SITEC-SIEBER ENGINEERING AG [Sitec]). Dadurch wird eine druckdichte Verbindung ohne Dichtringe hergestellt. Eine zweite baugleiche Öffnung befindet sich auf der gegenüberliegenden Seite der Probenöffnung (in Abb. 4.1 nicht zu sehen). Hier kann über den gleichen Mechanismus ein Drucksensor angeschlossen werden, um den Druck während der Messungen zu überwachen.

Wie in Kapitel 3.1.2 bereits angesprochen, ist das Verhalten des hier untersuchten Probensystems stark temperaturabhängig. Um während der Messungen eine stabile Temperatur einstellen und gewährleisten zu können, kann die Hochdruckzelle durch miteinander verbundene Bohrungen (Pos. 1 in Abb. 4.1(a)) mit einer temperierten Flüssigkeit gespült werden. An der Hinterseite (nicht sichtbar in Abb. 4.1) befindet sich eine kleine Bohrung, durch die ein Temperatursensor in den Zellkörper eingeführt, und die Temperatur nahe der Probe gemessen und überwacht werden kann.

Ebenfalls nicht sichtbar in Abbildung 4.1 befinden sich an der Unterseite der Zelle vier Gewindebohrungen, um die Zelle an den jeweiligen Messplätzen fest fixieren zu können. Da die Zelle mit modifizierten Hohlstempeln auch für Kleinwinkelstreuexperimente verwendet werden kann, befinden sich an der Strahlein- und -austrittsseite jeweils vier Gewindebohrungen, an die Vakuumkammern zur Vermeidung von Streustrahlung montiert werden können, welche für solche Experimente wichtig sind [Kry081]. In Abbildung 4.2 ist eine Fotografie der einzelnen Bauteile der Zelle inklusive Probenträgerzelle, Probe und O-Ringen zu sehen.

4.1.2 Die Probenträgerzelle

Die zu untersuchende Probe befindet sich in einer separaten, in sich abgeschlossenen Zelle. Die äußere Form dieser Zelle ist zylinderförmig, um durch die seitliche Bohrung in die Hochdruckzelle eingeführt werden zu können. Sie besteht aus drei einzelnen Teilen, welche alle aus Edelstahl gefertigt sind. Der ebenfalls zylinderförmige Probenträger (mittlere Position in Abbildung 4.3) hat eine mittig herausgearbeitete, durchgehende Fläche, auf der

4 EXPERIMENTE UNTER HOHEM HYDROSTATISCHEN DRUCK

ein quadratischer Silizium Wafer mit bis zu 7,8 mm Seitenlänge Platz findet. Dieser Wafer stellt die feste Seite der zu untersuchenden fest-flüssig-Grenzfläche dar (s. Abschnitt 4.3). Auf der dem Wafer gegenüberliegenden Seite befindet sich eine M2.5 Gewindebohrung, durch die eine Schraube zur Fixierung des Wafers eingedreht werden kann. Es wird eine Madenschraube verwendet, da diese komplett in der Gewindebohrung versenkt werden kann, und so die Zylinderform des Bauteils unbeeinflusst bleibt. An einer Seite ist der Probenträger bis zur Waferauflagefläche möglichst großflächig hohlgebohrt, um ausreichend Volumen für die Probenflüssigkeit zu erzeugen. An der anderen Seite ist der Probenträger geschlossen und an seinem flachen Ende sind zwei leicht konisch ausgeführte Nippel vorhanden, welche für eine feste Position innerhalb des Probenbehälters wichtig sind.

Der Probenbehälter (rechte Seite in Abbildung 4.3) besteht aus einem auf einer Seite verschlossenen, hohlgebohrten Zylinder. Dabei ist der Innendurchmesser so gewählt, dass

der Probenträger passgenau eingeführt werden kann, der Außendurchmesser so, dass er genau in die seitliche Bohrung der Hochdruckzelle passt. Durch zwei Aussparungen kann der Röntgenstrahl die Zelle durchdringen. Diese beiden Strahlfenster werden mit Kaptonfolie abgedichtet, welche mit einem Zweikomponenten-Epoxidharzkleber am Probebehälter angebracht wird. An der Innenseite der verschlossenen Zylinderseite befinden sich zwei kleine Bohrungen, die in Durchmesser und Lage zur Strahlführung den Nippeln am Probenträger entsprechen. Die Außenseite ist durch eine zylindrische Rundung abgeschlossen, deren Mittelpunkt in der Mitte der Strahlfenster liegt, und deren Radius dem der strahlführenden Durchgangsbohrung in der Hochdruckzelle entspricht. So-

mit wird beim Einsetzen der Innenzelle für eine Ausrichtung der Probenoberfläche parallel zum einfallenden Röntgenstrahl gesorgt. Am offenen Ende der Innenzelle ist ein innenliegendes M9 Feingewinde eingearbeitet, durch das der Probenbehälter mit einer Schraube



Abbildung 4.3: Die innere Probenzelle. Oben: Schematische Darstellung der einzelnen Bauteile. Unten: Fotografie mit bereits angebrachter Gummimembran, O-Ringen und eingespanntem Wafer.

verschlossen werden kann.

Die Schraube ist auf der linken Seite in Abbildung 4.3 dargestellt. Sie ist durchgehend hohlgebohrt. Das Ende an der Gewindeseite ist mit einer Gummimembran verschlossen, welche wie auch die Kaptonfolie mit einem Zweikomponenten-Epoxidharzkleber befestigt ist. Dabei ist der Durchmesser der Fläche, auf der die Membran aufgeklebt ist, kleiner als der des Gewindes, wodurch eine Stufe entsteht. Hier kann ein O-Ring angebracht werden (Durchmesser 6,50 mm, Schnurstärke 0,65 mm, Werkstoff NBR, Shore-Härte A 70 [Ralicks]), welcher zur Fixierung des Probenträgers dient. Die Gummimembran dient zur druckbedingten Volumenkompensation und verhindert somit einen Verlust der Kaptonfenster bei hohen Drücken.

Im Folgenden werden nun die einzelnen Schritte zur Präparation der Probenzelle beschrieben. In einem ersten Schritt wird ein passender Wafer möglichst verspannungsfrei (Madenschraube nicht zu fest anziehen) im Probenträger befestigt. Anschließend wird der Probenträger so in den Probenbehälter eingeführt, dass die beiden Nippel direkt in den beiden innenliegenden Bohrungen am Boden des Probenbehälters sitzen. Dadurch wird eine Fixierung gegen eine mögliche Drehung des Probenträgers im -behälter gewährleistet, und die Waferoberfläche - bei einem 1 mm starken Wafer - befindet sich genau in der Mitte der Fenster zur Strahlführung. Nun wird die zu untersuchende Probenflüssigkeit eingefüllt. Der Behälter wird dabei randvoll gefüllt. Die überflüssige Menge wird beim Eindrehen der Schraube herausgedrückt, wodurch Lufteinschlüsse in der Probenträgerzelle vermieden werden sollen. Bevor die Verschlusschraube eingesetzt werden kann, werden drei Präzisions-O-Ringe angebracht, einer wie bereits erwähnt an der dafür vorgesehenen Stufe bei der Membran, zwei weitere am Übergang zwischen Schraubenkopf und Gewinde (s. Abbildung 4.3). Die Dimensionen der Schraube sind so gewählt, dass der einzelne vordere O-Ring bei komplett eingedrehter Schraube den Probenträger gegen die hintere Wand des Probenbehälters drückt. Die beiden vorderen O-Ringe gewährleisten die Dichtigkeit der Zelle. Im geschlossenen Zustand beträgt das Volumen der Probenflüssigkeit innerhalb der Zelle 350 μl .

Die verschlossene Probenträgerzelle wird zur Durchführung druckabhängiger Messungen in die Hochdruckzelle eingesetzt. Die Probenträgerzelle wird so eingeführt, dass das hintere, abgerundete Ende an der entsprechenden Rundung in der Hochdruckzelle anliegt. Bevor die Öffnung verschlossen wird, wird ein Teil eines O-Ringes zwischen Pro-

beneträgerzelle und den die Öffnung verschließenden Stempel gelegt. Wird nun die M32 Schraube eingedreht, so wird die innere Zelle nach hinten gegen die Wand der Durchgangsbohrung gedrückt, und ist so fest in ihrer Position fixiert. Sobald Wasser in die Hochdruckzelle gepumpt und Druck aufgebaut wird, wird dieser über die Membran an der Proben-trägerzelle auf die Probe selbst übertragen. Zur Veranschaulichung der Lage der Proben-trägerzelle innerhalb der Hochdruckzelle ist in Abbildung 4.4 die Sicht in Strahlrichtung bei nicht montierten Stempeln zu sehen.

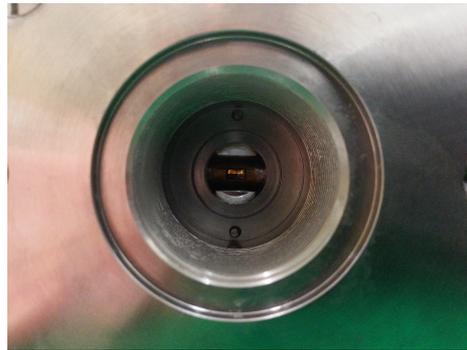


Abbildung 4.4: Lage der Proben-trägerzelle innerhalb der Hochdruckzelle. Zu sehen ist die Ansicht in Strahlrichtung bei ausgebauten Stempeln.

4.2 Die Messplätze an den Strahllinien

XRR-Messungen unter hohem hydrostatischen Druck wurden ausschließlich an Messplätzen an Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt. Die brillante Strahlung wie auch die hohe Energie der Synchrotronstrahlung ist nötig, um die beiden Diamantfenster der Zelle sowie die Flüssigphase der Probe zu durchdringen und dabei ein gutes Signal zu Rausch Verhältnis über einen weiten q -Bereich aufrechtzuerhalten. Im Folgenden werden die Messplätze prinzipiell erläutert bevor anschließend auf wichtige unterschiedliche Spezifikationen der einzelnen Strahllinien eingegangen wird. Die Messungen wurden durchgeführt an den Strahllinien BL9 [Kry07] [Pau08] der Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage (DELTA, Dortmund, Deutschland), ID15A [Rei03] der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, Frankreich), I07 [Arn12] der Diamond Light Source (Diamond, Didcot, England) und MS (Materials Science) [Wil13] der Swiss Light Source (SLS, Villigen, Schweiz). Die Details zum Aufbau und der Physik von Synchrotronstrahlungsquellen sowie zu möglichen Anwendungsgebieten der erzeugten Strahlung finden sich z.B. in den Büchern [Wil96] und [Fal10]. An dieser Stelle sei nur erwähnt, dass die Strahlerzeugung an den oben erwähnten Strahllinien durch Wiggler und Undulatoren erfolgt. Aus dem Strahlspektrum der in Wiggler oder Undulatoren erzeugten Strahlung wird mittels Monochromatoren ein gezielter Energiebereich ausgeschnitten. Die Energieauflösung

bei einem typischen XRR-Experiment beträgt $\frac{\Delta E}{E} \approx 10^{-4}$. Außerdem wird die Strahlung über Spiegel und Blendensysteme am Ort des Experiments fokussiert, was zu erheblichen Flussdichten führen kann, die mitunter Strahlenschäden in der Probe verursachen können. Für bestimmte Anwendungen ist es nützlich, die auf die Probe einfallende Intensität zu variieren. Hierzu dienen Absorber, welche vor der Probe gezielt im fokussierten Strahl platziert werden können. Des Weiteren sorgt ein Fastshutter-System dafür, dass während der Motorbewegungen, bei denen keine Messung möglich ist, die Probe nicht von Strahlung getroffen wird.

Innerhalb der Experimentierhütte befindet sich das Diffraktometer, auf dem die Probenzelle mittels eines Adapters fixiert wird. Während einer XRR-Messung wird die Probe im Strahl gedreht, während ein Detektor mit doppelter Winkelgeschwindigkeit zum einfallenden Strahl um die Probe gedreht wird. Auf diese Weise wird die Intensität der reflektierten Strahlung detektiert und kann mit der Intensität der einfallenden Strahlung verglichen werden, welche wiederum direkt vor der Probe (meist über Ionisationskammern oder Dioden) gemessen wird. Eine Übersicht über entsprechende Aufbauten ist in [Fal10] gegeben. Die genaue Vorgehensweise bei der Aufnahme der Messdaten ist im folgenden Abschnitt 4.3 beschrieben. Die einzelnen Messplätze unterscheiden sich teilweise stark in der Art der Umsetzung. Es werden sowohl Punkt- als auch Flächendetektoren verwendet. Der Einfluss der Detektorart auf das Messproto-

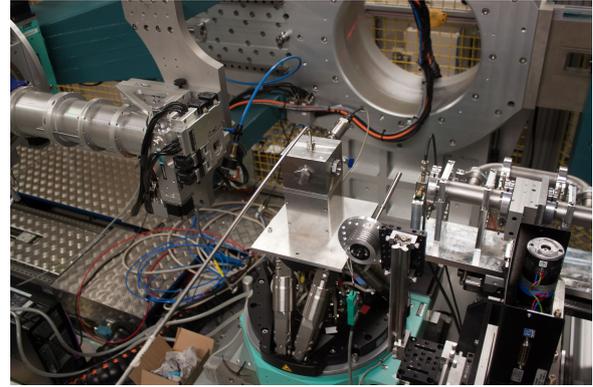


Abbildung 4.5: Fotografie des Messaufbaus an der Strahllinie I07. Der Röntgenstrahl durchquert die Probenzelle von rechts nach links.



Abbildung 4.6: Fotografie der verwendeten Handpumpe zur Erzeugung hydrostatischen Hochdrucks. Über die angeschlossenen Ventile kann die Pumpe entlastet werden bei gleichzeitiger Druckstabilität in der Probenzelle.

4 EXPERIMENTE UNTER HOHEM HYDROSTATISCHEN DRUCK

Strahllinie	BL9	ID15A	I07	MS
Typische Strahlgröße (ver × hor) [μm^2]	100×1000	6×15	50×100	50×100
Strahlenergie [keV]	27,0	70,0	30,0	25,0
Typischer Photonenfluss [1/s]	7×10^7	2×10^{10}	10^{11} - 10^{12}	10^{11} - 10^{12}
Detektorart	Punkt	Punkt	2D	2D

Tabelle 1: Experimentell wichtige Eigenschaften der verschiedenen Messplätze an den jeweiligen Strahllinien.

koll wird in Abschnitt 4.3 thematisiert. Die zur Durchführung der Experimente und zur Auswertung der Messdaten entscheidenden Parameter der einzelnen Messplätze sind in Tabelle 1 aufgelistet. Exemplarisch ist in Abbildung 4.5 der Aufbau des Messplatzes an der Strahllinie I07 gezeigt. Die vollständig präparierte Probenzelle ist im Drehpunkt des Diffraktometers montiert. Daran angeschlossen sind Hochdruckpumpe (oben), Drucksensor (hinten Mitte) und Durchflusskühler (hinten unten). Der fokussierte monochromatische Röntgenstrahl fällt von rechts in die Zelle ein, wird an der Probenoberfläche reflektiert und nach Austritt aus der Zelle detektiert. Speziell an dieser Strahllinie wurde eine motorgesteuerte Hochdruckpumpe benutzt, während alle übrigen Experimente mit einer Handpumpe (s. Abbildung 4.6) der Firma SITEC-SIEBER ENGINEERING AG durchgeführt wurden.

4.3 Probenpräparation und Messprotokoll

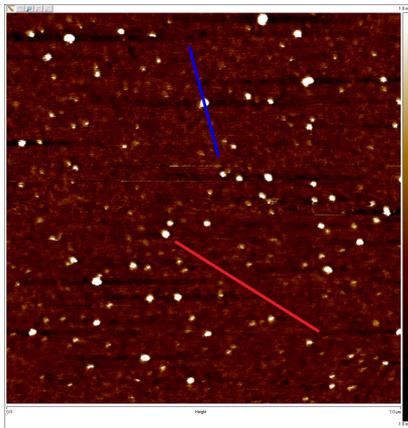
Bevor die Messungen an den jeweiligen Strahllinien durchgeführt wurden, wurden die zu untersuchenden Proben hergestellt und präpariert. Die Funktionalisierung der Siliziumwafer fand dabei vor der jeweiligen Messzeit in einem Chemielabor statt. Die verwendeten Probenflüssigkeiten wurden während der Messzeiten vor Ort frisch präpariert. Das Vorgehen bei der Probenpräparation wird im Folgenden detailliert beschrieben, ebenso wie die Aufnahme der experimentellen Daten.

4.3.1 Funktionalisierung von Siliziumwaferoberflächen

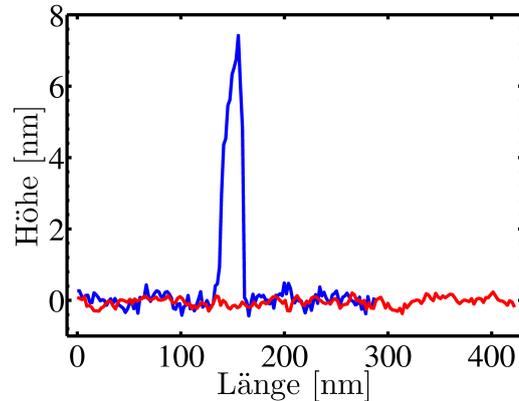
Wie bereits in Kapitel 3.1 angesprochen gibt es verschiedene Möglichkeiten, hydrophobe Oberflächen zu erzeugen. Hier wurde die Funktionalisierung eines Siliziumwafers mit einem OTS-SAM gewählt. Es gibt verschiedene Methoden, dies zu erreichen [Onc05]. Im

Rahmen dieser Arbeit wurde nach der von Mezger *et al.* [Mez06] vorgestellten Methode vorgegangen. Die einzelnen Wafer wurden bereits vor der chemischen Behandlung auf ihre endgültige Größe zugeschnitten und hatten eine quadratische Form mit einer Seitenlänge von 7,8 mm. In einem ersten Schritt wurden die Wafer gereinigt. Hierfür wurden die Wafer für jeweils 15 Minuten in einem Ultraschallbad nacheinander in Propanol (99,5%, SIGMA-ALDRICH), Aceton (99,9%, CHROMASOLV) und Chloroform (99%, SIGMA-ALDRICH) eingelegt. Zwischen den Reinigungsschritten wurde jeweils gründlich mit reinem Wasser gespült. Nach der Reinigung wurden die Wafer für mindestens 30 Minuten in frisch angemischte Piranhasäure (Peroxomonoschwefelsäure) gelegt. Dabei ist darauf zu achten, dass alle Lösungsmittelreste restlos entfernt wurden, da anderweitig Explosionsgefahr besteht. Piranhasäure wurde aus 25% Wasserstoffperoxid (35%, J.T.BAKER) und 75% konzentrierter Schwefelsäure (95%, CHEMSOLUTE) gemischt. Durch den Kontakt mit dieser stark oxidierenden Lösung wird erreicht, dass sich an der Oberfläche der Wafer eine definierte hydrophile Siliziumdioxidschicht ausbildet. Nach dem Bad in der Säure wurden die Wafer wiederum gründlich mit reinem Wasser gespült. Einzelne Wafer wurden nach diesem Schritt für eine Vermessung der entstandenen Siliziumdioxidschicht separat in reinem Wasser gelagert.

Die restlichen Wafer wurden in einer Argon-Atmosphäre getrocknet, um Verunreinigungen zu vermeiden. Die zur weiteren Behandlung der Wafer verwendete OTS-Lösung wurde ebenfalls unter einer Argon-Atmosphäre präpariert. Hierfür wurde das verwendete Gefäß erst mit Argon geflutet und anschließend die erforderliche Menge an OTS (90%, ALDRICH), Chloroform (99%, wasserfrei, SIGMA-ALDRICH) und Hexan (95%, wasserfrei, SIGMA-ALDRICH) hinzugegeben, um eine 1 mM Lösung von OTS in Hexan (75 Vol.-%) und Chloroform (25 Vol.-%) zu erhalten. Diese Lösung wurde anschließend zu den in der Argon-Atmosphäre liegenden Siliziumwafern gegeben. Zur Formation des OTS-SAMs auf den Siliziumwafern verblieben diese für mindestens acht Stunden in der Lösung. Der Formationsprozess hängt von mehreren Faktoren ab, wie z.B. der Art des Lösungsmittels und des Wasseranteils innerhalb der Lösung und an der Grenzfläche [Onc05]. Bei kürzeren Verweildauern in der Lösung (fünf Stunden und drei Stunden) konnten im Rahmen dieser Arbeit keine stabilen Monolagen erzeugt werden. Nach abgeschlossener Anlagerung der OTS-Moleküle an der Waferoberfläche wurden die einzelnen Wafer jeweils zweimal erst in Hexan (95%, SIGMA-ALDRICH) und anschließend in Toluol (99,8%, SIGMA-ALDRICH) ge-



(a) AFM-Aufnahme eines mit OTS funktionalisierten Siliziumwafers.



(b) Höhenprofil entlang der eingezeichneten Linien.

Abbildung 4.7: Mittels eines Rasterkraftmikroskops untersuchte Oberfläche eines funktionalisierten Probenwafers. Die weißen Flecken stellen Schmutzpartikel dar, die durch Spülen mit organischen Lösungsmitteln entfernt werden konnten.

spült, um mögliche an der SAM-Oberfläche verbliebene OTS-Reste zu entfernen. Abschließend wurden alle Wafer mit reinem Wasser gespült, getrocknet und in einer verschließbaren Box transportfähig gelagert. Für eine erste Charakterisierung wurde die Oberfläche eines funktionalisierten Wafers mit einem AFM untersucht. Wie in Abbildung 4.7 zu sehen, ist eine homogene Oberfläche entstanden, deren Rauigkeit im Bereich weniger Angström liegt. Die weißen Flecken stellen keine Fehlstellen im SAM, sondern Schmutzpartikel auf der Oberfläche dar, welche vor den XRR-Messungen durch Spülen der Wafer entfernt wurden (s. nächstes Unterkapitel). Der Kontaktwinkel von Siliziumwafern beträgt nach dem beschriebenen Protokoll 106° .

Während der Messzeit an der Strahllinie I07 wurden auch Wafer aus der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Karin Jacobs (Universität des Saarlandes) vermessen. Die hier verwendete Methode zur Erzeugung eines OTS-SAM auf einem Siliziumwafer ist in [Les15] beschrieben.

4.3.2 Durchführung der Messungen

Die verwendeten Probenflüssigkeiten wurden kurz vor dem jeweiligen Experiment neu präpariert. Dazu wurde Wasser aus Reinigungs- und Filteranlagen benutzt (z.B. Milli-Q, $18,2 \text{ M}\Omega\text{-cm}$ Widerstand bei 25°C), welche an allen Messplätzen in unterschiedlicher Ausführung, aber mit gleichen Mindeststandards zur Verfügung standen. Zur Herstellung

4.3 Probenpräparation und Messprotokoll

von Probenlösungen wurden Urea (99%, SIGMA), TMAO (98%, ALDRICH) und TMAO-Dihydrat (99,0%, SIGMA) in Pulverform verwendet. Ein Unterschied zwischen TMAO in reiner und dihydrierter Form konnte im Rahmen der Messgenauigkeit nicht festgestellt werden. Für eine Lösung mit der gewünschten Konzentration wurde zuerst die benötigte Menge der pulverförmigen Chemikalie abgewogen und in einen Becher gegeben. Anschließend wurde dieser bis zum Eichstrich mittels einer Pipette mit Wasser aufgefüllt. Die Anzahlen der Druckserien pro verwendeter Probenflüssigkeit sind sortiert nach Strahllinie, an der die jeweiligen Messungen durchgeführt wurden, in Tabelle 2 aufgelistet. Für

	BL9 @ DELTA	ID15A @ ESRF	I07 @ DIAMOND	MS @ SLS
reines Wasser	1×	2×	1×	
TMAO 1M	1×	2×	3×	
TMAO 2M		2×	3×	
Urea 1M				1×
Urea 2M				4×
Urea 3M				1×
Urea 5M		2×		

Tabelle 2: Übersicht über die an den jeweiligen Strahllinien mit den verschiedenen Proben durchgeführten Druckserien.

die Durchführung der Messung wurde die Probenträgerzelle mit der jeweiligen Probenflüssigkeit und dem zu untersuchenden Wafer befüllt. Die Probenträgerzelle wurde vor jeder neuen Präparation gereinigt. Die Wafer wurden ebenfalls kurz vor der Präparation mit organischen Lösungsmitteln (Chloroform, tert-Butyl-Methyl-Ether) von eventuellen Verunreinigungen (s. AFM-Aufnahmen in Abbildung 4.7) befreit. Die OTS-Monolage wurde dadurch nicht beeinträchtigt [Onc05].

Wie in Kapitel 4.1.2 beschrieben, wurde die Probenträgerzelle in die Hochdruckzelle eingesetzt und diese anschließend wieder verschlossen. Die Hochdruckzelle selbst wurde am Diffraktometer der jeweiligen Strahllinie fest verschraubt und an Durchflusskühler, Hochdruckpumpe und Drucksensor angeschlossen. Vor der Messung wurde die Zelle so eingerichtet, dass der Röntgenstrahl mittig durch das Eintrittsfenster ein- und auch mittig durch das Austrittsfenster wieder austrat, sich die Mitte der Zelle im Drehpunkt der Θ -Achse befand, und dass die Probenoberfläche parallel zu dieser Achse lag. Zu Beginn jeder Messung wurde für mehrere Sekunden bei geschlossenem Beamshutter die einfallenden

4 EXPERIMENTE UNTER HOHEM HYDROSTATISCHEN DRUCK

de Intensität $I_{0,\text{dunkel}}$ gemessen. Waren die ermittelten Werte von null verschieden, konnte der dadurch entstandene systematische Fehler bei der Normierung der Messdaten bei der Auswertung korrigiert werden. Zur Messung der Reflektivität wurde bei verschiedenen Winkeln Θ der Probe zum einfallenden Strahl die Intensität der reflektierten Strahlung $I_r(\Theta)$ unter dem Winkel 2Θ detektiert, während gleichzeitig die Intensität der einfallenden Strahlung $I_{0,\text{gemessen}}(\Theta)$ bestimmt wurde.

Wie in Kapitel 2.2.3 bereits angesprochen, kam es aufgrund der Oberflächenbeschaffenheit und durch das flüssige Medium zu diffus gestreuter Strahlung. Um den Anteil an der Intensität der gemessenen Strahlung zu ermitteln, wurde die Intensität der diffus gestreuten Strahlung $I_d(\Theta)$ separat ermittelt. Bei der Verwendung eines Flächendetektors wurde I_r in einem fest definierten Pixelbereich um die Mitte des spiegelnd reflektierten Strahls gemessen, während I_d in einem gleichgroßen Pixelbereich horizontal neben dem Primärbereich gleichzeitig gemessen wurde (transversal diffuser Scan). Dies war bei der Verwendung eines Punktdetektors nicht möglich. Hier wurde I_d ermittelt, indem die eigentliche Messung wiederholt wurde, wobei die Intensität der Strahlung nicht bei 2Θ , sondern bei $2\Theta+\Delta\Theta$ gemessen wurde. Der Wert von $\Delta\Theta$ lag üblicherweise bei $0,1^\circ$. Die Messungen wurden abgebrochen, sobald die reflektierte Strahlung nicht mehr von der diffus gestreuten Strahlung unterschieden werden konnte. Die so erreichbaren maximalen Wellenvektorüberträge $q_{z,\text{max}}$ lagen abhängig von der jeweiligen Strahllinie im Bereich von $0,6 - 0,8 \text{ \AA}^{-1}$. Die Aufnahme einer Reflektivität dauerte bei Verwendung eines Punktdetektors typischerweise zwischen 45 und 60 Minuten. Bei Verwendung eines Flächendetektors verringerte sich die Dauer auf 30 bis 40 Minuten inklusive Motorfahrzeiten. Die reine Bestrahlungszeit lag bei etwa 7 bis 14 Minuten.

Die Reflektivitätsmessungen wurden bei verschiedenen Drücken bis zu einem Druck von $p_{\text{max}} = 5 \text{ kbar}$ mehrere Male durchgeführt. Die Druckschwankung lag während der Aufnahme der Messdaten maximal bei ca. 1%. Da während einer Messung die Probenoberfläche am Ort des Strahls mit fortschreitender Messdauer zunehmend geschädigt wurde, wurde an den hochintensiven Röntgenquellen (ESRF, Diamond, SLS) an einer Stelle der Probe genau eine Reflektivität bei einem Druck aufgenommen. Die Messdauer pro Messpunkt, die Anzahl der Messpunkte pro Winkelbereich und die Absorberstellung wurden dabei so gewählt, dass eine gesamte Reflektivitätskurve aufgenommen werden konnte, ohne dass die Probenoberfläche durch Stahlschäden beeinträchtigt wurde. Dies wurde

durch Messungen an einem Testwafer vor den eigentlichen Messungen bei jeder Strahl-
linie überprüft, indem an einer Stelle mehrere Reflektivitäten hintereinander aufgenom-
men wurden. Entsprechend die zweite Kurve noch der ersten, die dritte jedoch nicht mehr,

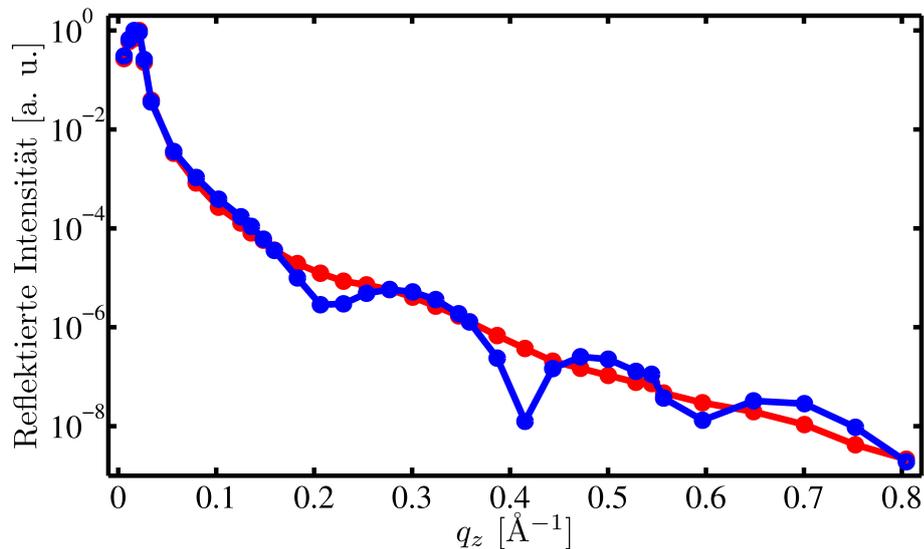


Abbildung 4.8: Zwei an derselben Stelle einer Probenoberfläche aufgenommene Reflektivitätskurven. Blau: Erste Messung, normaler Verlauf, keine Strahlenschäden; Rot: deutlich geänderter Verlauf, Strahlenschäden durch Überbelichtung.

konnte davon ausgegangen werden, dass der Verlauf der ersten Messkurve frei von Einflüssen durch Strahlenschäden war. Die Reflektivität in einer Druckserie wurde jeweils an einer Stelle der Probenoberfläche aufgenommen, die vorher noch nicht beleuchtet wurde. Hierfür wurde die Position der Probe horizontal um mindestens die 1,5-fache Strahlbreite verschoben. Wie bereits von Mezger *et al.* nachgewiesen, wird durch die einfallende Röntgenstrahlung jeweils nur die beleuchtete Fläche der Probe zerstört [Mez08]. Der Einfluss übermäßiger Bestrahlung auf den Verlauf einer Reflektivitätskurve ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Durch die Überbelichtung wurde der OTS-SAM zerstört. Die Interferenzminima und -maxima im Kurvenverlauf sind deutlich weniger ausgeprägt.

4.4 Auswertung der Messdaten

Für detaillierte Aussagen über das Probensystem wurden Modelle an die Messdaten angepasst. Die Grundlagen für dieses Vorgehen wurden in Kapitel 2 vorgestellt. Mit dem Programm LSFIT können theoretische Reflektivitäten R_{theo} erzeugt und mit experimentell bestimmten R_{exp} verglichen werden. Dieses Programm verwendet den Parratt-Algorithmus

4 EXPERIMENTE UNTER HOHEM HYDROSTATISCHEN DRUCK

in Kombination mit dem Effektive-Dichte-Modell, um aus Elektronendichteprofilen entsprechende Reflektivitäten zu berechnen. Um aus den gemessenen Rohdaten die Reflektivität zu ermitteln wurde folgendermaßen vorgegangen: Wie bereits in Kapitel 4.3.2 angesprochen, wurde vor jeder Messung der Dunkelstrom $I_{0,\text{dunkel}}$ gemessen. Die erhaltenen Werte wurden von den jeweils gemessenen Werten für die Intensität der einfallenden Strahlung abgezogen:

$$I_0 = I_{0,\text{gemessen}} - I_{0,\text{dunkel}} . \quad (4.1)$$

Da die gemessene Intensität der reflektierten Strahlung $I_{r,\text{gemessen}}$ auch einen Anteil aus diffus gestreuter Strahlung enthielt, musste dieser Anteil subtrahiert werden. Die Intensität der diffus gestreuten Strahlung wurde zu jeder Messung separat bestimmt, wie in Kapitel 4.3.2 beschrieben, so dass sich die Reflektivität R_{exp} als

$$R_{\text{exp}} = R_{\text{gemessen}} - R_{\text{diffus}} = \frac{I_{r,\text{gemessen}}}{I_0} - \frac{I_{\text{diffus}}}{I_0} \quad (4.2)$$

bestimmen lies.

Theoretische Reflektivitäten R_{theo} wurden durch die Vorgabe eines Elektronendichteprofiles $\rho(z)$ und bekannter Größen des Messaufbaus sowie Probensystems bestimmt. Durch die Variation der Parameter wie Schichtdicke, Dispersion, Absorption und Rauigkeit der einzelnen Schichten wurde das Elektronendichteprofil so angepasst, dass der Verlauf der daraus resultierenden Reflektivität R_{theo} möglichst den Verlauf der experimentell bestimmten Reflektivität R_{exp} wiedergibt. Bekannte Parameter wie die Elektronendichten von Silizium und Wasser wurden dabei nicht verändert.

5 Ergebnisdiskussion

Die Details der Anpassung von Elektronendichteprofilen an die aufgenommenen Messdaten werden im Folgenden dargestellt. Anschließend werden die daraus resultierenden Erkenntnisse über das Verhalten der untersuchten Flüssigkeiten an der hydrophoben fest-flüssig-Grenzfläche unter dem Einfluss von hohem hydrostatischen Druck behandelt. Dabei wird zuerst das Vorgehen bei der Ermittlung der einzelnen Elektronendichteprofile diskutiert, bevor anschließend die Ergebnisse, einmal für reines Wasser und einmal unter der Anwesenheit von Kosolventen, vorgestellt werden.

Der entscheidende Bereich des untersuchten Probensystems ist die fest-flüssig-Grenzfläche, also der Übergang zwischen dem OTS-SAM und der flüssigen Phase. Um kleine druckabhängige Veränderungen in diesem Bereich erkennen zu können, müssen die übrigen Parameter des Schichtsystems an der Waferoberfläche bekannt sein, da die an die Messdaten anzupassenden Parameter zum Teil korreliert sind. Alle Parameter eines Schichtsystems mit einer einzelnen Reflektivitätskurve exakt zu bestimmen ist daher ohne Vorkenntnisse über das untersuchte System nicht möglich [Uys13]. Das Schichtsystem an der Waferoberfläche bestehend aus Siliziumdioxid, Kopf- und Schwanzgruppe der OTS-Moleküle wurde über den gemessenen Druckbereich als konstant angenommen. Zur Ermittlung der Parameter, die dieses System charakterisieren, wurden alle Messkurven einer Probe einzeln ausgewertet und die für die entsprechenden Parameter erhaltenen Werte gemittelt. Mit diesen Werten wurden die entscheidenden Parameter der Grenzschicht bei den einzelnen Drücken angepasst.

Zur Darstellung der an einer Siliziumwaferoberfläche vorhandenen nativen Siliziumdioxidschicht gibt es zwei Modelle. Bei dem gängigen, von Tidswell *et al.* vorgestellten Modell [Tid90], wird die Siliziumdioxidschicht als eine einheitliche Schicht mit einer niedrigeren Elektronendichte als Silizium angenommen (Rote Kurve in Abbildung 5.1). Im Unterschied dazu wird bei dem von Steinrück *et al.* vorgestellten Modell die an der Waferoberfläche vorhandene Siliziumdioxidschicht durch eine Schicht mit derselben Elektronendichte wie reines Silizium dargestellt, die durch eine Schicht verminderter Elektronendichte vom restlichen Wafer getrennt ist [Ste14] (Blaue Kurve in Abbildung 5.1). Die mit diesem Modell berechneten Reflektivitätskurven können im Bereich großer Wellenvektorüberträge ($q_z \geq 0,8 \text{ \AA}^{-1}$) besser an den Verlauf experimentell ermittelter Reflektivitäten angepasst

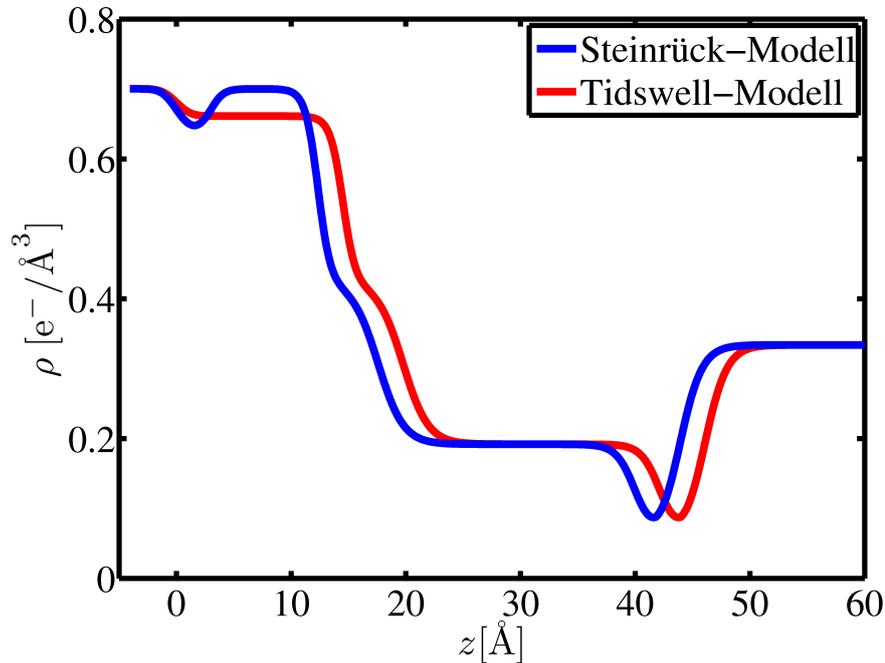


Abbildung 5.1: Elektronendichteverlauf an der Grenze zwischen einem mit OTS beschichteten Siliziumwafer und Wasser. Die Siliziumdioxidschicht ist nach dem Steinrück-Modell in blau und nach dem Tidswell-Modell in rot dargestellt

werden als die mit dem bisher gängigen Modell berechneten Kurven. Im Rahmen dieser Arbeit wurden keine Messungen mit Wellenvektorüberträgen $q_z > 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ durchgeführt. Bei der Anpassung der Elektronendichteprofile an die Messdaten konnte kein Unterschied in der Qualität der Anpassung zwischen beiden Modellen festgestellt werden. Wie in Unterkapitel 5.1 näher ausgeführt, hat die Wahl des Modells auch keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Untersuchung der Grenzschicht. Deshalb wurde zur Auswertung der Messdaten das gängige Modell von Tidswell *et al.* benutzt.

Bei der Auswertung wurden aus der Literatur bekannte Werte wie die Dispersion und die Absorption von Silizium, Siliziumdioxid und Wasser bereits als bekannt vorausgesetzt. Silizium und Wasser bestimmen als die jeweiligen Kontinuumsmaterialien die Lage des kritischen Winkels der Totalreflexion. Bei falscher Lage des kritischen Winkels in R_{exp} wurde R_{exp} in q_z verschoben anstatt die Elektronendichten der beiden Größen zu ändern. Eine falsche Lage des kritischen Winkels ist auf geringe Abweichungen zurückzuführen, welche bei der Kalibrierung des Diffraktometers entstehen können, und trat nur bei vereinzelt Messungen auf. Die als bekannt vorausgesetzten Werte für die angesprochenen Medien

sind in Tabelle 3 zusammengefasst. Dabei wurde die Dispersion jeweils über Gleichung 2.9 berechnet. Mit der Anzahl an Elektronen pro Molekül bzw. pro Atom n_e , der Avogadro-Konstante N_A und der molaren Masse M des jeweiligen Stoffes gilt:

$$\rho_e = \frac{n_e \cdot N_A}{M} \cdot \rho. \quad (5.1)$$

Die Werte für die Dichten ρ der jeweiligen Materialien wurden hierfür aus [Lid05] und [Wag02] entnommen. Die Werte für die Absorption β bis zu einer Energie von 30 keV stam-

	<u>25 keV</u>	<u>27 keV</u>	<u>30 keV</u>	<u>70 keV</u>
$\delta(\text{Si})$	$7,712 \cdot 10^{-7}$	$6,612 \cdot 10^{-7}$	$5,355 \cdot 10^{-7}$	$9,837 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{SiO}_2)$	$7,284 \cdot 10^{-7}$	$6,244 \cdot 10^{-7}$	$5,058 \cdot 10^{-7}$	$9,290 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 0,0 \text{ kbar})$	$3,677 \cdot 10^{-7}$	$3,153 \cdot 10^{-7}$	$2,554 \cdot 10^{-7}$	$4,691 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 0,5 \text{ kbar})$	$3,757 \cdot 10^{-7}$	$3,221 \cdot 10^{-7}$	$2,609 \cdot 10^{-7}$	$4,792 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 1,0 \text{ kbar})$	$3,829 \cdot 10^{-7}$	$3,282 \cdot 10^{-7}$	$2,659 \cdot 10^{-7}$	$4,883 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 1,5 \text{ kbar})$	$3,894 \cdot 10^{-7}$	$3,338 \cdot 10^{-7}$	$2,704 \cdot 10^{-7}$	$4,967 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 2,0 \text{ kbar})$	$3,954 \cdot 10^{-7}$	$3,390 \cdot 10^{-7}$	$2,746 \cdot 10^{-7}$	$5,044 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 2,5 \text{ kbar})$	$4,010 \cdot 10^{-7}$	$3,438 \cdot 10^{-7}$	$2,785 \cdot 10^{-7}$	$5,115 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 3,0 \text{ kbar})$	$4,062 \cdot 10^{-7}$	$3,482 \cdot 10^{-7}$	$2,821 \cdot 10^{-7}$	$5,181 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 3,5 \text{ kbar})$	$4,110 \cdot 10^{-7}$	$3,524 \cdot 10^{-7}$	$2,854 \cdot 10^{-7}$	$5,243 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 4,0 \text{ kbar})$	$4,156 \cdot 10^{-7}$	$3,563 \cdot 10^{-7}$	$2,886 \cdot 10^{-7}$	$5,301 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 4,5 \text{ kbar})$	$4,199 \cdot 10^{-7}$	$3,600 \cdot 10^{-7}$	$2,916 \cdot 10^{-7}$	$5,356 \cdot 10^{-8}$
$\delta(\text{H}_2\text{O } 5,0 \text{ kbar})$	$4,240 \cdot 10^{-7}$	$3,635 \cdot 10^{-7}$	$2,945 \cdot 10^{-7}$	$5,409 \cdot 10^{-8}$
$\beta(\text{Si})$	$1,982 \cdot 10^{-9}$	$1,474 \cdot 10^{-9}$	$9,894 \cdot 10^{-10}$	$< 10^{-11}$
$\beta(\text{SiO}_2)$	$1,080 \cdot 10^{-9}$	$8,141 \cdot 10^{-10}$	$5,599 \cdot 10^{-10}$	$< 10^{-11}$
$\beta(\text{H}_2\text{O})$	$1,714 \cdot 10^{-10}$	$1,386 \cdot 10^{-10}$	$1,064 \cdot 10^{-10}$	$< 10^{-11}$

Tabelle 3: Zur Datenauswertung verwendete Werte für Dispersion δ und Absorption β von Silizium, Siliziumdioxid und Wasser bei den jeweiligen Drücken und Energien. [Lid05] [Wag02] [CXRO]

men aus [CXRO]. Bei einer Strahlenergie von 70 keV kann die Absorption für die verwendeten Materialien vernachlässigt werden, und blieb daher für die Auswertung der an der Strahllinie ID15A gewonnenen Daten unberücksichtigt.

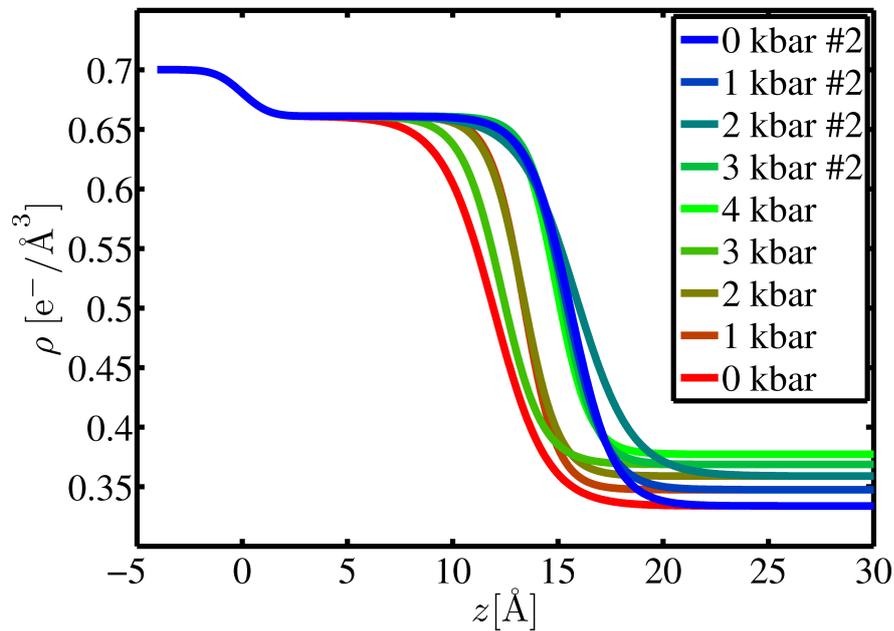
Die Parameter, die den OTS-SAM charakterisieren, liegen im Bereich der Ergebnisse anderer Gruppen, wie ein Vergleich der einzelnen Größen zeigt. Die Elektronendichten und Schichtdicken der Kopf- und Schwanzgruppen werden von Tidswell *et al.* mit $\rho_K \approx 0,57 \pm 0,1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ und $d_K \approx 7,0 \pm 1,5 \text{ \AA}$ für die Kopf- bzw. $\rho_S \approx 0,3 \pm 0,03 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ und $d_S \approx 21,3 \pm 0,5 \text{ \AA}$ für die Schwanzgruppe und von Mezger *et al.* mit $\rho_K \approx 0,51 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, $d_K \approx 5,7 \text{ \AA}$, ρ_S

5 ERGEBNISDISKUSSION

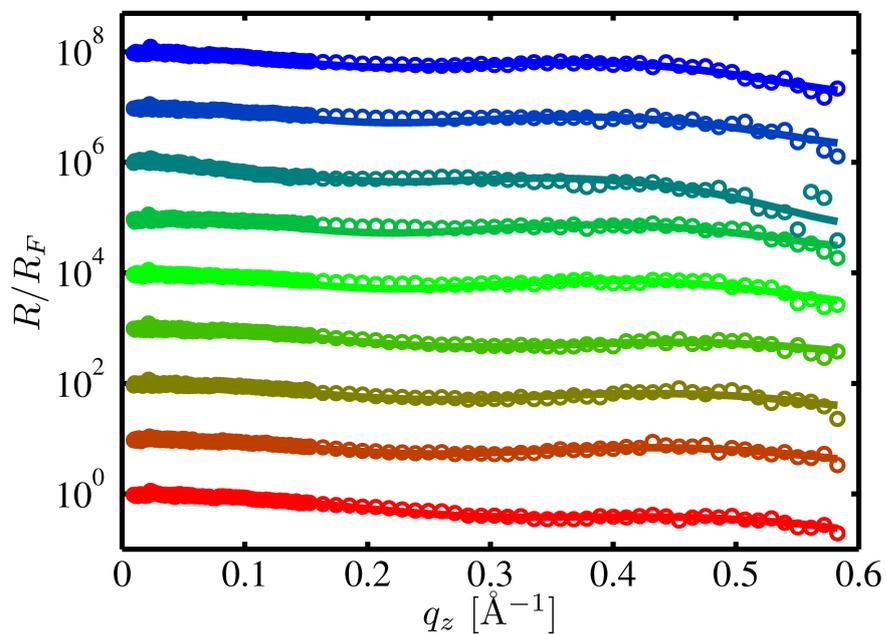
$\approx 0,32 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$ und $d_S \approx 21,8 \text{ \AA}$ angegeben [Tid90] [Mez06], was im Rahmen der Messgenauigkeit mit den hier erhaltenen Werten ($\rho_K \approx 0,4\text{-}0,5 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, $d_K \approx 5\text{-}8 \text{ \AA}$, $\rho_S \approx 0,25\text{-}0,35 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, $d_S \approx 19\text{-}23 \text{ \AA}$) übereinstimmt. Die einzelnen Schichtparameter (Dispersion, Absorption, Schichtdicke und Rauigkeit) der Kopf- und der Schwanzgruppe des OTS-SAM variieren allerdings von Probe zu Probe, da selbst bei immer gleicher Präparation nicht alle Umgebungsbedingungen vollständig reproduziert werden können und so leicht unterschiedliche Monolagen an der Waferoberfläche entstehen. Dieses Phänomen wurde auch in anderen Studien beobachtet [Tid91] [Tyr13].

Ein Vergleich der Eigenschaften der Siliziumdioxidschicht mit den Ergebnissen anderer Gruppen gestaltet sich schwierig, da die Dicke von der Reinigung in Piranha-Säure abhängt. Zudem ist der Dichtekontrast zum darunterliegenden Silizium sehr gering, so dass eine Einfachmessung mit einem sehr hohen Fehler behaftet ist. Zur Bestimmung der Dicke der Siliziumdioxidschicht wurden deshalb mehrere Reflektivitätsmessungen an einem Wafer durchgeführt, welcher nach dem Bad in Piranhasäure nicht weiter behandelt wurde. Die erhaltenen Messkurven sowie die zugehörigen Elektronendichteprofile sind in Abbildung 5.2 zu sehen. Der Druck wurde in mehreren Schritten auf 4 kbar erhöht und anschließend wieder erniedrigt. Die mit '#2' bezeichneten Reflektivitäten kennzeichnen die Messungen während der Druckerniedrigung. Diese Konvention gilt im Folgenden für alle gezeigten Ergebnisse. Aufgrund des geringen Unterschieds der Elektronendichten von Silizium und Siliziumdioxid weisen die Reflektivitätskurven kaum Strukturen in Form von Minima und Maxima auf. Bei der Anpassung des theoretischen Modells an die Messkurven kommt es daher zu unterschiedlichen Werten für die Dicke der Siliziumdioxidschicht, obwohl alle Reflektivitäten an der selben Stelle der Probenoberfläche aufgenommen wurden. Wie bereits in Abbildung 5.2 zu sehen, werden im Folgenden alle Reflektivitätsverläufe auf den Verlauf der Fresnel-Reflektivität R_F der fest-flüssig-Grenzfläche normiert, um von zusätzlichen Schichten stammende Oszillationen deutlicher hervorzuheben. Als Schichtdicke erhält man im Mittel aus allen Messungen einen Wert von $(14,2 \pm 1,4) \text{ \AA}$, welcher als Ausgangswert für die Anpassungen bei den weiteren Messungen genommen wurde. Metzger *et al.* geben bei ähnlicher Probenpräparation eine Schichtdicke von 11 \AA an [Mez06], was innerhalb des Spektrums der bei den hier verwendeten Proben ermittelten Schichtdicken (5 \AA - 19 \AA) liegt.

Im Gegensatz zu Silizium, Siliziumdioxid und auch der Kopfgruppenschicht des OTS-



(a) Elektronendichteprofile eines unbeschichteten Siliziumwafers bei verschiedenen Drücken. Mit '#2' sind die Messungen während der Druckerniedrigung gekennzeichnet.



(b) Zugehörige Reflektivitätskurven inkl. theoretischer Anpassungskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0 kbar, 1 kbar, 2 kbar, 3 kbar, 4 kbar, 3 kbar #2, 2 kbar #2, 1 kbar #2 und 0 kbar #2.

Abbildung 5.2: Messungen zur Bestimmung der Dicke der Siliziumdioxidschicht an der Probenwaferoberfläche. Aufgrund der relativ strukturlosen Reflektivitätskurven ergeben sich unterschiedliche Schichtdicken bei der Anpassung der Elektronendichteprofile.

SAM kann bei der Schwanzgruppenschicht nicht davon ausgegangen werden, dass die Elektronendichte und die Schichtdicke über den untersuchten Druckbereich konstant bleiben. Eine freie Variation dieser Parameter würde allerdings die Ergebnisse für die Größe der Verarmungsschicht an der fest-flüssig-Grenzfläche stark beeinflussen und physikalisch nicht sinnvolle Werte produzieren, wie verschiedene Anpassungen zeigten. Laut Simulationen liegt jedoch die Kompression der betreffenden Schicht bis zu einem Druck von 5 kbar bei unter 5% [Hor]. Auswertungen mit Variationen der betreffenden Parameter in diesem Bereich ergaben keine Auswirkungen auf die erhaltene Struktur der fest-flüssig-Grenzfläche. Aufgrund dessen wurden die für eine Probe bestimmte Elektronendichte der Schwanzgruppenschicht sowie deren Schichtdicke bei der Betrachtung der Druckabhängigkeit konstant gehalten.

Bevor nun im Detail auf die Ergebnisse der druckabhängigen Untersuchungen eingegangen wird, bleibt noch anzumerken, dass in den folgenden Abschnitten die ersten Messungen bei den niedrigsten Drücken der Konvention wegen mit '0 kbar' bezeichnet werden. Die Messungen fanden dabei nicht immer bei Umgebungsdruck (1 bar) statt, sondern größtenteils bei 50 bar, um auszuschließen, dass Luftblasen an der untersuchten Grenzfläche das Messergebnis beeinflussen.

Weiterhin muss erwähnt werden, dass bei der Auswertung der Daten, die bei der Mess-

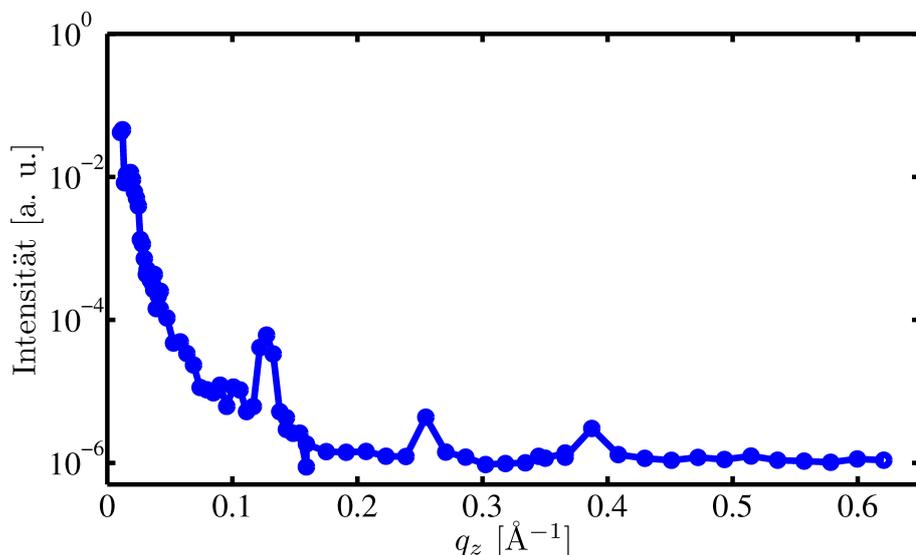


Abbildung 5.3: Intensitätsverlauf diffus gestreuter Strahlung bei einer Messung an der Strahllinie I07. Es sind deutliche Intensitätsmaxima bei Vielfachen von $q_z \approx 0,13 \text{ \AA}^{-1}$ zu sehen.

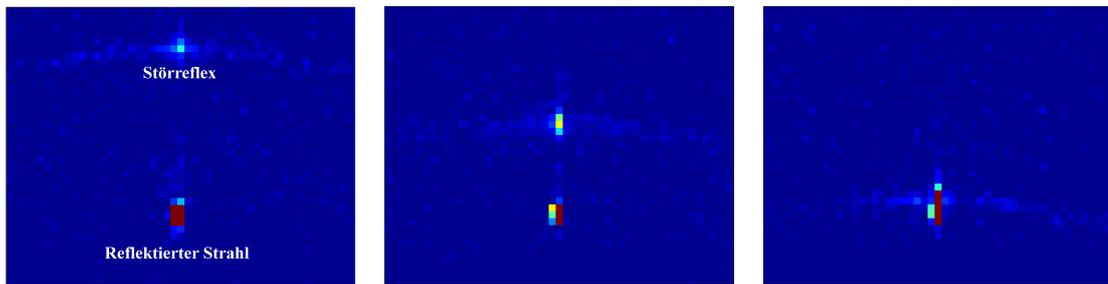


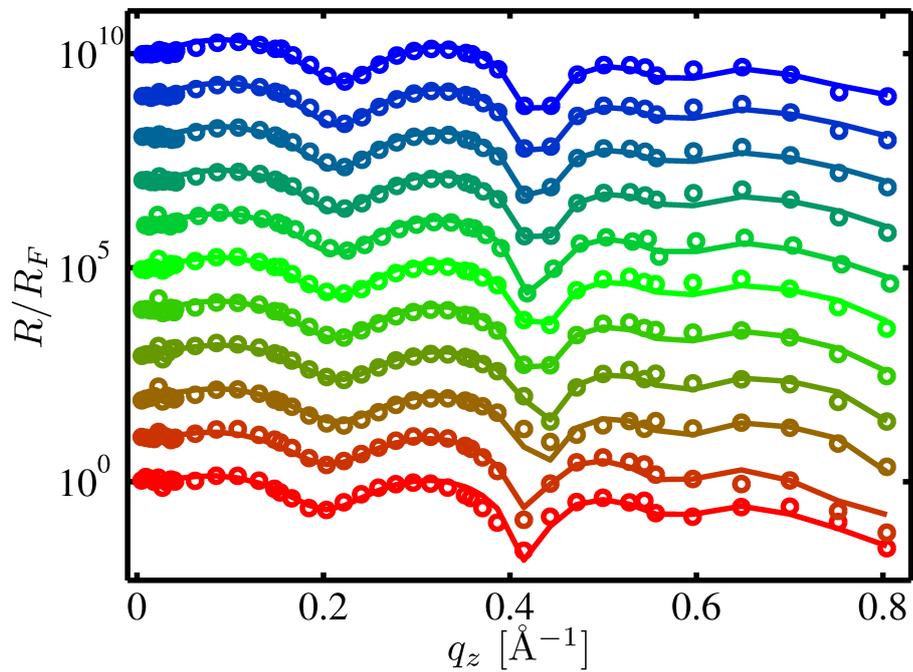
Abbildung 5.4: Detektorbilder des zusätzlich entstandenen Reflexes an der Strahllinie I07. Die Bilder wurden bei verschiedenen, von links nach rechts größer werdenden Einfallswinkeln aufgenommen.

zeit an der Strahllinie I07 (Diamond) erhalten wurden, bestimmte Messpunkte gezielt nicht berücksichtigt wurden. Dies war nötig, da die aufgenommenen Reflektivitätskurven unter bestimmten Winkeln durch zusätzlich auftretende Intensitätsmaxima stark verfälscht wurden. Der in Abbildung 5.3 dargestellte Intensitätsverlauf der diffus gestreuten Strahlung einer betroffenen Probe zeigt deutliche Maxima, welche nicht durch die Reflektivität der Probe erklärt werden können. Eine Subtraktion der Intensität der diffus gestreuten Strahlung von der der spiegelnd reflektierten Strahlung ergibt in diesem Fall keine korrekten Werte.

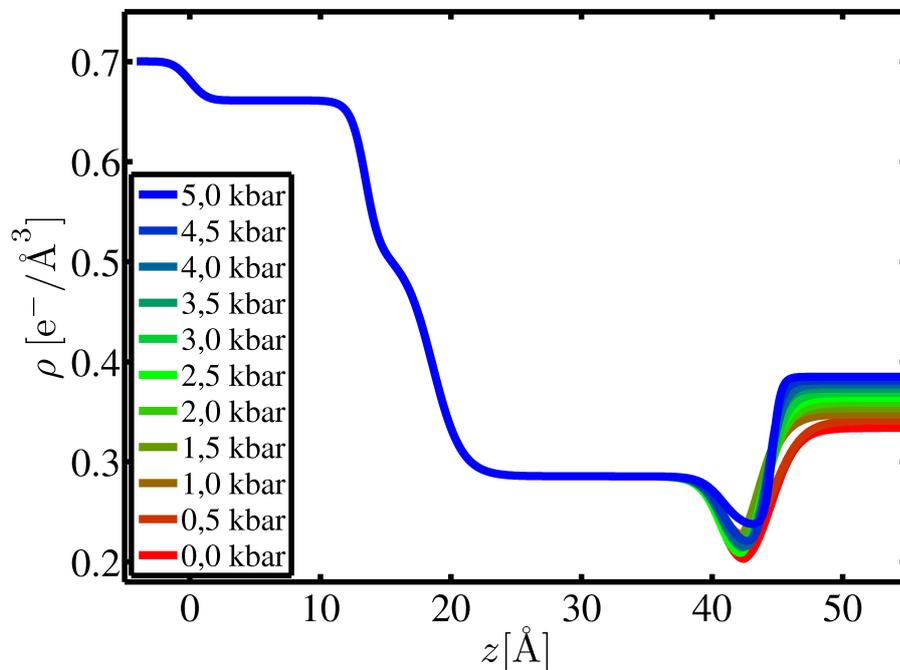
In Abbildung 5.4 sind bei verschiedenen Detektorwinkeln 2Θ aufgenommene Detektorbilder dargestellt. Bei der Aufnahme der Reflektivität wird der Detektor um die Probe gedreht. Der reflektierte Strahl trifft dabei immer an derselben Stelle auf den Detektor. Der Winkel, unter dem der zusätzliche Reflex auftritt, ist unabhängig vom Einfallswinkel der Strahlung auf die Probe. Der Reflex trifft daher an unterschiedlichen Stellen auf den sich bewegenden Detektor, sodass es bei bestimmten 2Θ -Werten zu einer Überlagerung mit dem reflektierten Strahl kommt. Die Intensität des zusätzlich auftretenden Reflexes ist nicht konstant, sondern hat ein Maximum wenn es zur Überlagerung mit dem reflektierten Strahl kommt. Dadurch ist eine Trennung der Intensitäten an dieser Stelle nicht möglich und eine Subtraktion der Intensität der diffus gestreuten Strahlung wie in 4.4 beschrieben würde keine verwertbaren Daten liefern. Die Ursache für dieses Phänomen konnte während der Messzeit nicht geklärt werden. Als einzig mögliche Konsequenz blieben die unter den betroffenen Einfallswinkeln erhaltenen Messpunkte bei der Auswertung unberücksichtigt. Die entsprechenden Messpunkte sind in den experimentell ermittelten Reflektivitäten jeweils gekennzeichnet (s. Anhang A).

5.1 Das Verhalten der Verarmungsschicht unter hohem Druck

Der Einfluss von hydrostatischem Hochdruck auf die Beschaffenheit der Grenzfläche zwischen einem mit OTS beschichteten Siliziumwafer und reinem Wasser wurde untersucht. Hierfür wurden bei der schrittweisen Erhöhung des Druckes jeweils Reflektivitäten aufgenommen. Zur Untersuchung der Reversibilität eines möglichen Druckeffektes wurden auch bei der Absenkung des Druckes Messungen durchgeführt. Exemplarisch für die erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 5.5 sowohl die Elektronendichteprofile als auch die zugehörigen Messkurven inklusive angepasster Theoriekurven dargestellt. Wie bei allen anderen Ergebnissen (s. Anhang A) ist zu sehen, dass die Verarmungsschicht auch bei hohen Drücken noch deutlich erkennbar vorhanden ist. Der vorhandene Effekt ist, wie aus Abbildung 5.6 erkennbar, im Rahmen der Messgenauigkeit reversibel. Für eine quantitative Auswertung der druckabhängigen Entwicklung der Verarmungsschicht wurden eine Schichtbreite d und eine Schichttiefe $\Delta\rho$ bestimmt. Die Breite d ist dabei als der Abstand der beiden Wendepunkte im Dichteprofil definiert, die an das Elektronendichteminimum angrenzen (s. Abbildung 5.7). Die Schichttiefe $\Delta\rho$ ist festgelegt als die Differenz der Elektronendichte von reinem Wasser bei dem jeweiligen Druck und der korrespondierenden niedrigsten Elektronendichte in der Verarmungsschicht (ebenfalls in Abbildung 5.7 skizziert). Die beiden Parameter sind bei der Anpassung des Elektronendichteprofiles an die experimentellen Messdaten nicht unabhängig voneinander und weisen eine negative Korrelation auf. Bei der Betrachtung des Druckverhaltens wird daher das Produkt aus d und $\Delta\rho$ angegeben, um einen stabilen Parameter für die Größe des hydrophoben Gaps $d \cdot \Delta\rho$ zu erhalten. Um hierfür verlässliche Angaben machen zu können, wurde das arithmetische Mittel aus den Ergebnissen aus sechs verschiedenen Messreihen gebildet, welche an vier verschiedenen Proben durchgeführt wurden. Bei dieser Betrachtung wurde aufgrund der Reversibilität nicht zwischen Aufnahmen bei Druckerhöhung und -minderung unterschieden. Die für den jeweiligen Druck erhaltenen Mittelwerte und deren Fehler sind in Abbildung 5.8 zusammen mit den Werten der einzelnen Messreihen graphisch dargestellt. Da je nach Probenpräparation unterschiedliche Ausgangswerte für d und $\Delta\rho$ erhalten wurden, wurden die Werte vor der Mittelung auf den jeweiligen Mittelwert der Messreihe normiert, um die Entwicklung vergleichen zu können. Die ermittelten Größen der Verarmungsschicht $d \cdot \Delta\rho$ liegen bei den einzelnen Messungen zwischen $0,9$ und $2,5 \text{ \AA}/\text{cm}^3$,

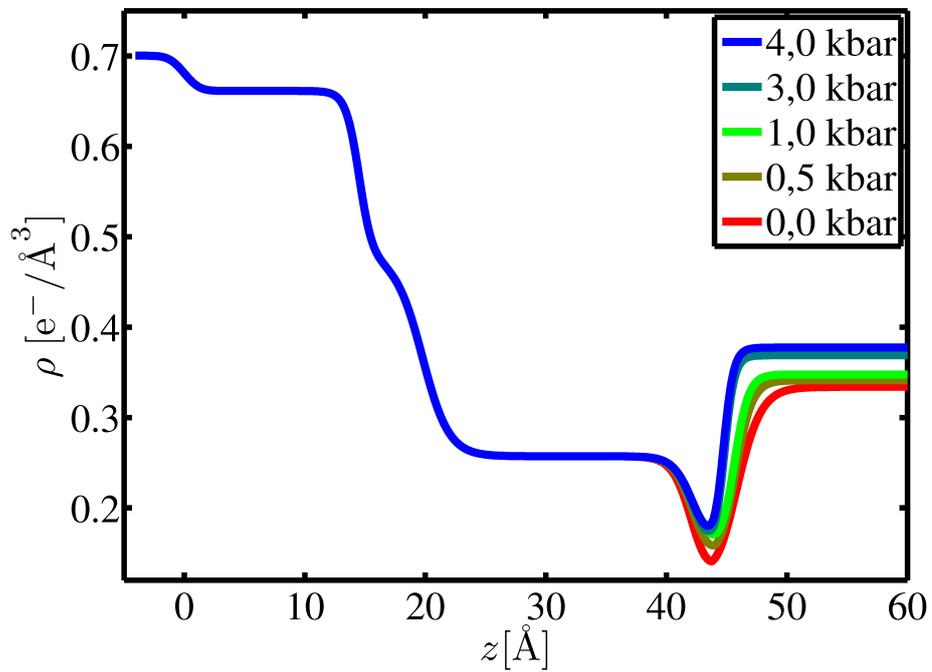


(a) Messdaten inklusive Anpassungskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 0,5 kbar, 1,0 kbar, 1,5 kbar, 2,0 kbar, 2,5 kbar, 3,0 kbar, 3,5 kbar, 4,0 kbar, 4,5 kbar und 5,0 kbar.

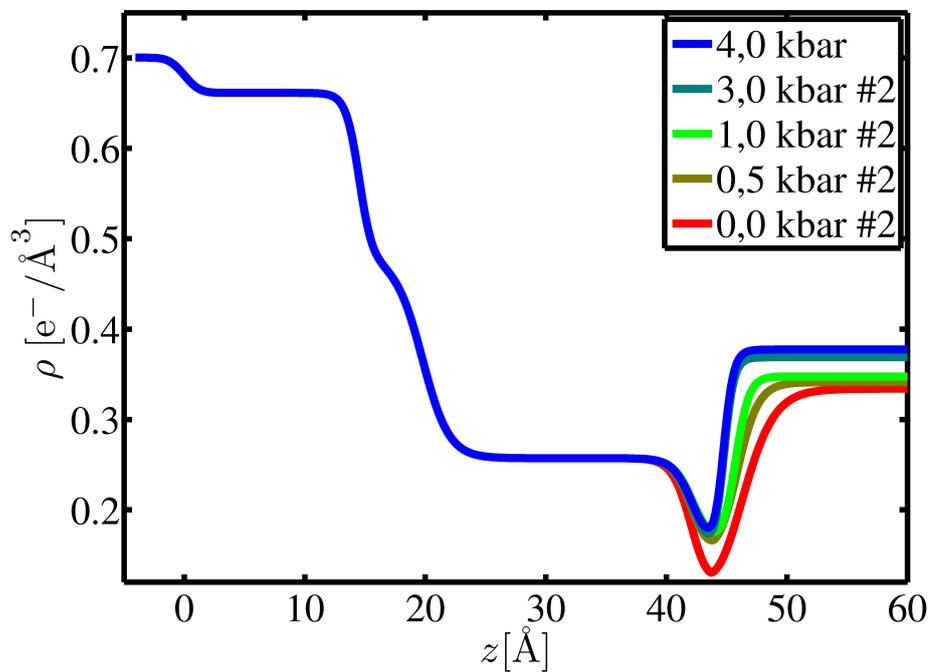


(b) Zugehörige Elektronendichteprofile.

Abbildung 5.5: Ergebnisse einer Messung von reinem Wasser an einem mit OTS funktionalisierten Siliziumwafer bei verschiedenen Drücken (Probe 1).



(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.



(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.

Abbildung 5.6: Elektronendichteprofile eines funktionalisierten Wafers an reinem Wasser (Probe 3). Der druckinduzierte Effekt ist reversibel.

5.1 Das Verhalten der Verarmungsschicht unter hohem Druck

was im Bereich der von Mezger *et al.* angegebenen $1,1 \text{ \AA g/cm}^3$ liegt [Mez08]. Die Messungen bei 4,5 kbar und 5 kbar konnten nur einmal durchgeführt werden, weshalb sich der Mittelwert mit dem Wert der Einzelmessung deckt. Da die Genauigkeit dieser Werte unbekannt ist, wurde auf die Angabe von Fehlerbalken verzichtet.

Die Größe der Verarmungsschicht nimmt mit steigendem Druck anfangs deutlich ab, wie in Abbildung 5.8 zu erkennen ist. Ab einem Druck von ca. 1,5 kbar stagniert der Verlauf bei manchen Proben und steigt im Mittel sogar wieder leicht an. Das bedeutet, dass die Verarmungsschicht an der Grenzfläche bis zu einem Druck von 1,5 kbar stärker und bei höheren Drücken weniger stark komprimiert wird als das Volumenwasser. Die erhaltenen Ergebnisse bestätigen die theoretischen Voraussagen von Mamatkulov *et al.* [Mam04] im Rahmen der Messgenauigkeit. Dort wurde bei Drücken von bis zu 2 kbar eine Verkleinerung der Verarmungsschicht angegeben. Eine mögliche Ursache für dieses Verhalten könnte ei-

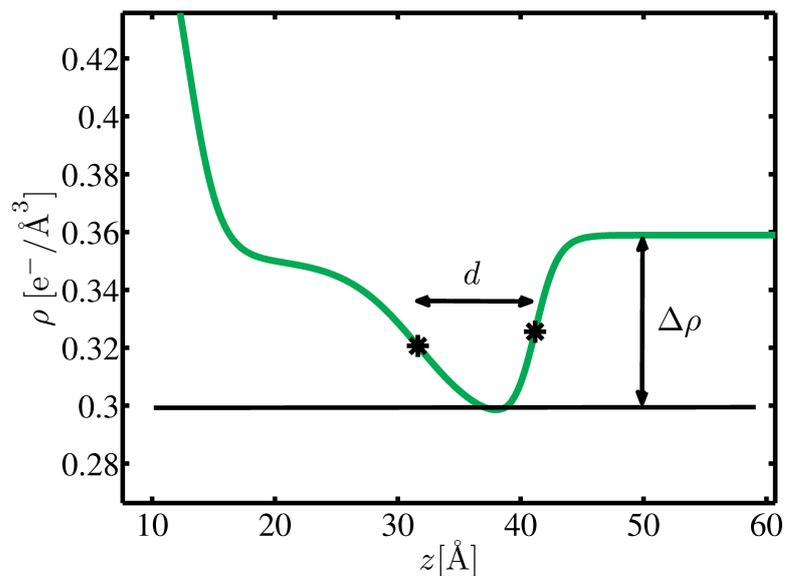


Abbildung 5.7: Skizze zur Illustration der Definitionen von Weite d und Tiefe $\Delta\rho$ der Verarmungsschicht.

ne druckinduzierte Stabilisierung der Struktur bzw. der bereits vorhandenen Orientierung der Wassermoleküle an der Grenzfläche sein. Durch die Anwesenheit der hydrophoben Oberfläche wird die Wasserstruktur an der Grenzfläche gestört, sodass die erste Monolage im thermodynamischen Mittel wahrscheinlich nicht komplett geschlossen ist. Mezger *et al.* geben hier ein Dichtedefizit von ca. 40% an [Mez08]. Die erhaltenen Ergebnisse legen

5 ERGEBNISDISKUSSION

nahe, dass diese erste Wassermonolage im Zuge der Druckzunahme dichter gepackt wird, was einer Verringerung der Größe der Verarmungsschicht gleichkäme. Ab einem gewissen Druck (etwa 2 kbar) können diese Prozesse nicht weiter fortgesetzt werden, während das Volumenwasser weiter komprimiert wird.

Die feste, hydrophobe Oberfläche (Schwanzgruppen des OTS-SAMs) ist über den gesamten Druckbereich mit maximal 5% weniger kompressibel als Wasser. Wäre die verrin-

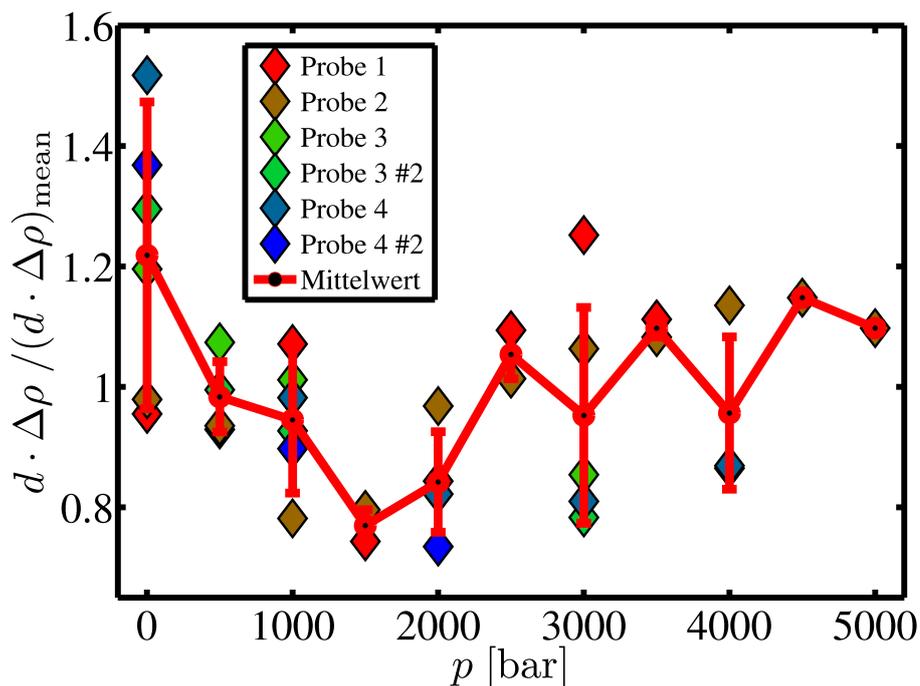
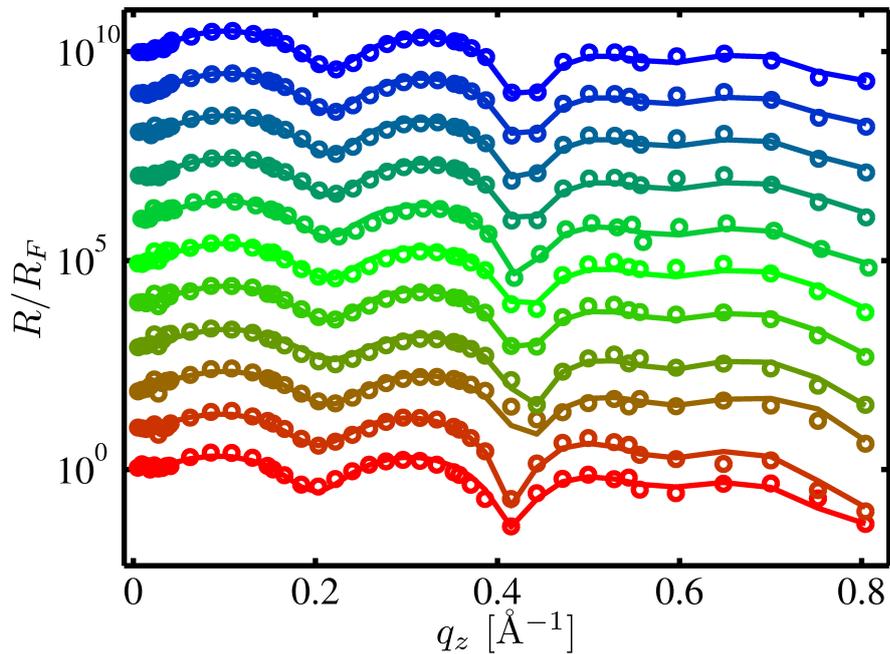


Abbildung 5.8: Entwicklung der Verarmungsschicht unter dem Einfluss von hohem hydrostatischem Druck bis 5 kbar. Bei den Werten ohne Fehlerbalken konnte keine Mittelwertberechnung durchgeführt werden.

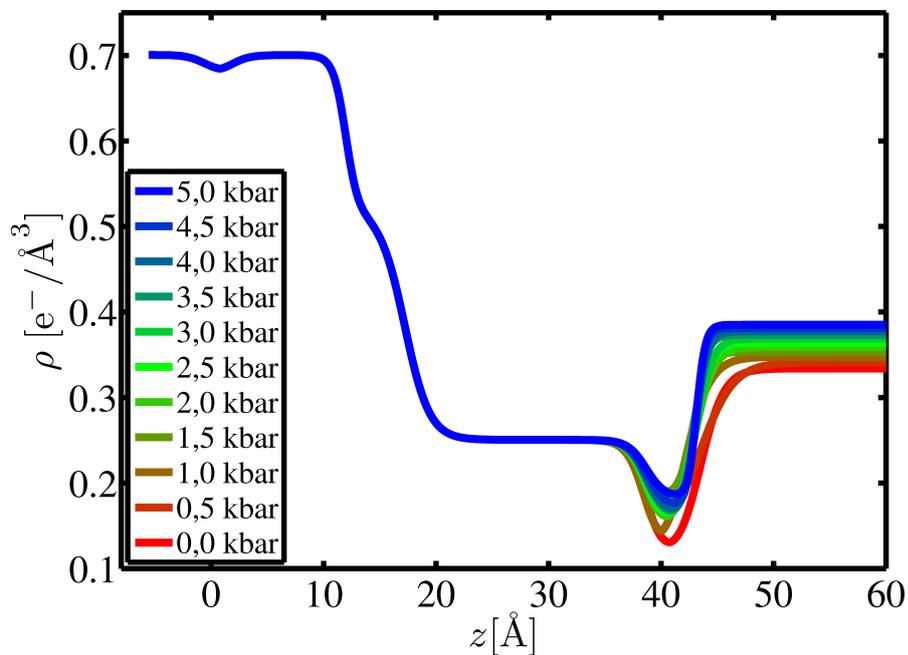
gerte Elektronendichte der Methylgruppen allein verantwortlich für das Auftreten des hydrophoben Gaps zwischen einem OTS-SAM und Wasser, so müsste dieses Gap ebenfalls über den gesamten Druckbereich weniger kompressibel sein als Wasser. Die beobachtete Abnahme der Größe der Verarmungsschicht an der Grenzfläche ist daher ein weiterer Beleg dafür, dass das hydrophobe Gap nicht ausschließlich durch die geringe Dichte der Methylgruppen hervorgerufen wird.

Das Vorhandensein von sogenannten Nanobubbles [Sim04] kann ebenfalls durch die hier erhaltenen Resultate ausgeschlossen werden. Simonsen *et al.* geben für stabile Nanobub-

5.1 Das Verhalten der Verarmungsschicht unter hohem Druck



(a) Messdaten inklusive Anpassungskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 0,5 kbar, 1,0 kbar, 1,5 kbar, 2,0 kbar, 2,5 kbar, 3,0 kbar, 3,5 kbar, 4,0 kbar, 4,5 kbar und 5,0 kbar.



(b) Zugehörige Elektronendichteprofile.

Abbildung 5.9: Ergebnisse einer Messung von reinem Wasser an einem mit OTS funktionalisierten Siliziumwafer bei verschiedenen Drücken (Probe 2). Die Daten wurden mit dem Steinrück-Modell ausgewertet.

bles eine mittlere Höhe von ≈ 7 nm bei einer Flächen-Belegungsdichte von 61% an [Sim04]. Die im Rahmen dieser Arbeit ermittelte Größe der Verarmungsschicht ist bei allen Messungen und allen Drücken um eine Größenordnung kleiner als es eine durch Nanobubbles hervorgerufene Schicht wäre.

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels angesprochen, kann zur Beschreibung des im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Probensystems auch das von Steinrück *et al.* vorgestellte Modell verwendet werden [Ste14]. Um zu prüfen, ob die Verwendung dieses neuen Mo-

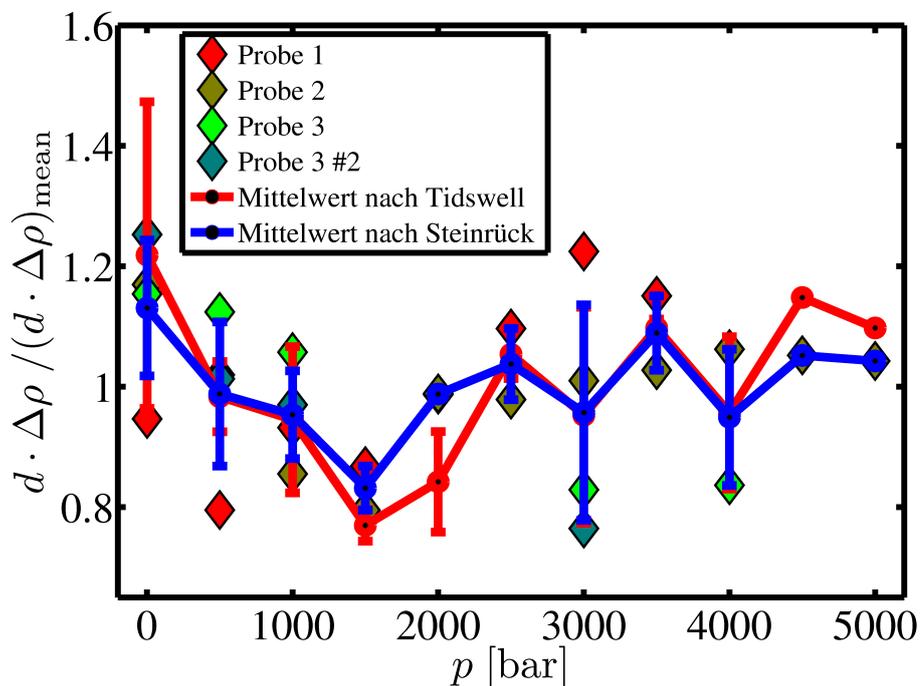


Abbildung 5.10: Mit dem Steinrück-Modell erhaltene Ergebnisse zur Entwicklung der Verarmungsschicht unter Hochdruckeinfluss. Zum Vergleich ist der mittlere Verlauf der Ergebnisse aus dem Tidswell-Modell ebenfalls eingezeichnet. Werte ohne Fehlerbalken entsprechen Einzelmessungen.

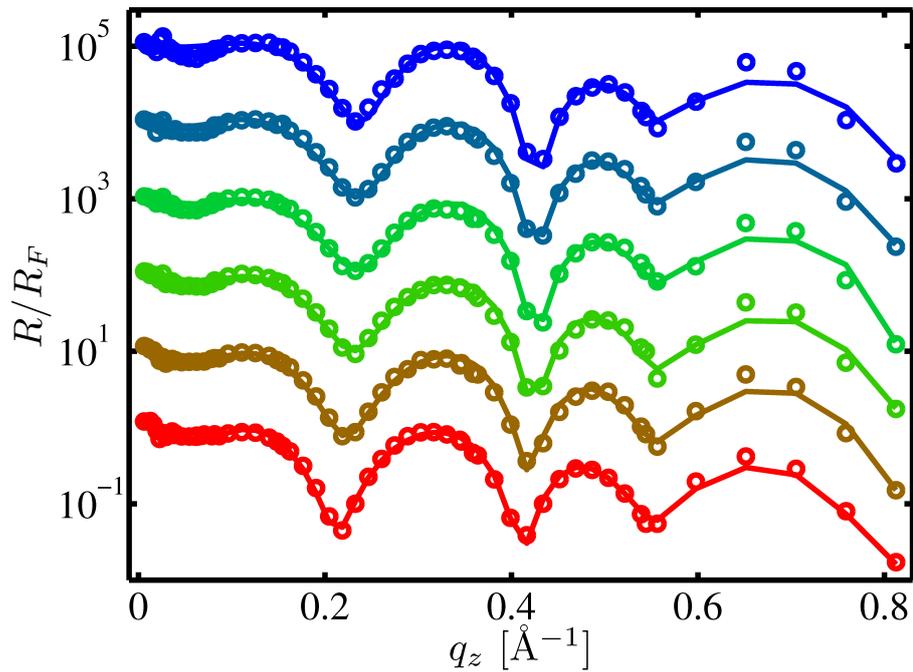
dells andere Ergebnisse im Bezug auf das Verhalten der Verarmungsschicht unter hohem Druck liefert, wurden die Messdaten von drei verschiedenen Proben mit diesem Modell ebenfalls ausgewertet. Zum Vergleich sind in Abbildung 5.9 die erhaltenen Elektronendichteprofile und R/R_F -Anpassungskurven der selben Datensätze gezeigt, die bereits in Abbildung 5.5 dargestellt sind. Zudem sind die mit beiden Modellen erhaltenen Ergebnisse, die das Verhalten der Verarmungsschicht unter Hochdruckeinfluss charakterisieren, in

Abbildung 5.10 dargestellt. Wie in Abbildung 5.8 sind auch hier die Mittelwerte und deren Fehler eingezeichnet. Bei den beiden Werten ohne Fehlerbalken entspricht der Mittelwert wiederum dem der Einzelmessung. Die unter Verwendung des von Steinrück *et al.* vorgestellten Modells erhaltenen Ergebnisse zeigen im Rahmen der Fehlerbalken den selben Verlauf wie die unter Verwendung des Tidswell-Modells erhaltenen Ergebnisse. Aufgrund dessen wird deutlich, dass die Wahl des verwendeten Modells für einen Siliziumwafer mit nativer Siliziumoxidschicht keinen Einfluss auf die Ergebnisse der Betrachtung der Grenzfläche hat.

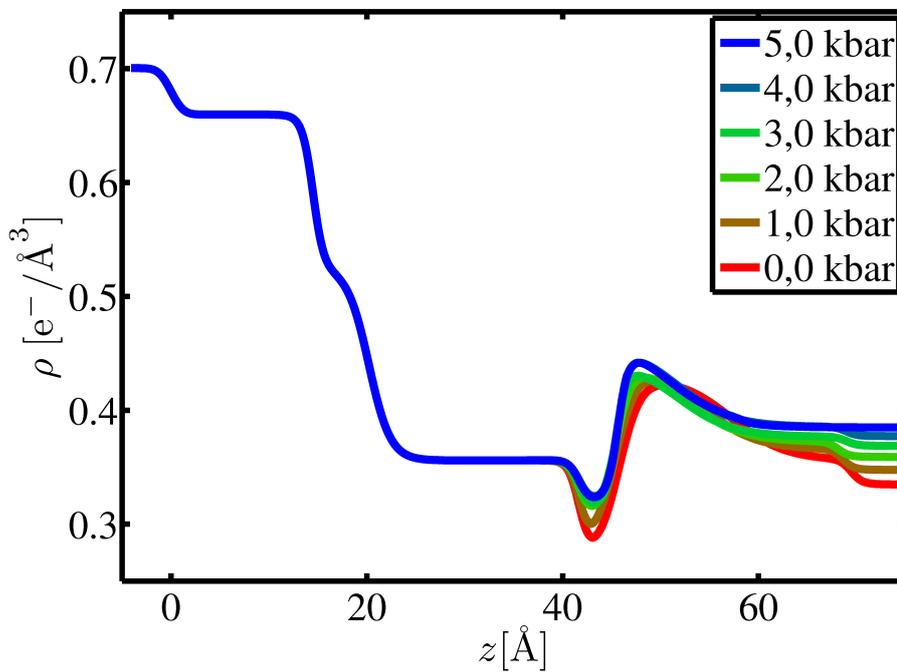
5.2 Adsorption von Kosolvenzien

Neben den Experimenten zum Einfluss von hohem hydrostatischen Druck auf das hydrophobe Gap, wurde die fest-flüssig-Grenzfläche auch unter der Anwesenheit der Kosolvenzien TMAO und Urea untersucht. Die Werte für die Elektronendichten von Urea- und TMAO-Lösungen verschiedener Konzentrationen bei hydrostatischen Drücken bis 5 kbar sind nicht bekannt. Da die Elektronendichte bei Druckerhöhung monoton ansteigen muss und die verwendeten Lösungen einen hohen Wasseranteil besitzen, wurde die Auswertung mit den für die jeweiligen Drücke bekannten Werte für reines Wasser durchgeführt. Der kritische Winkel der Totalreflektion α_c , dessen Lage als einziger Parameter sensitiv auf die Elektronendichte der flüssigen Phase ist, lag dabei bis auf die bereits angesprochenen, experimentell bedingten Schwankungen immer an der richtigen Stelle. Eine freie Anpassung der Elektronendichte würde demnach Werte liefern, die abhängig von den experimentell bedingten Schwankungen um den Wert der Wasserelektronendichte schwanken. Die Abweichungen der Elektronendichten der Lösungen von der Wasserelektronendichte liegen demnach außerhalb der Messgenauigkeit. Daher wurde die Auswertung aller Daten weiterhin mit den Werten von reinem Wasser durchgeführt. Die exakten Werte für die Elektronendichten sollen jedoch in zukünftigen Absorptionsmessungen ermittelt werden.

Die bei den Experimenten an den jeweiligen Strahllinien verwendeten Lösungen sind in Tabelle 2 aufgelistet. Bei allen gemessenen Probensystemen wurde eine Adsorption der jeweiligen Kosolvenz an der festen OTS-Oberfläche beobachtet. Die angelagerten Moleküle bildeten dabei meist eine aus zwei Schichten bestehende Struktur mit unterschiedlichen Elektronendichten. Bei niedrigen Konzentrationen (1-3 M) entsteht bei Urea eine tendenziell dünnere Adsorptionsschicht als bei TMAO-Lösungen und als bei höher konzentrierten

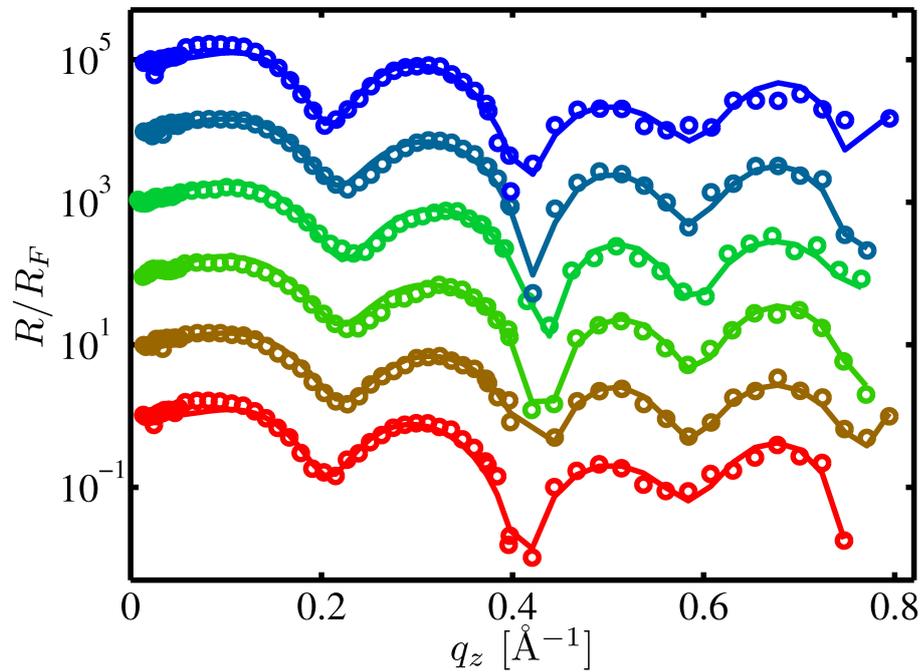


(a) Messdaten inklusive Anpassungskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 1,0 kbar, 2,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar und 5,0 kbar.

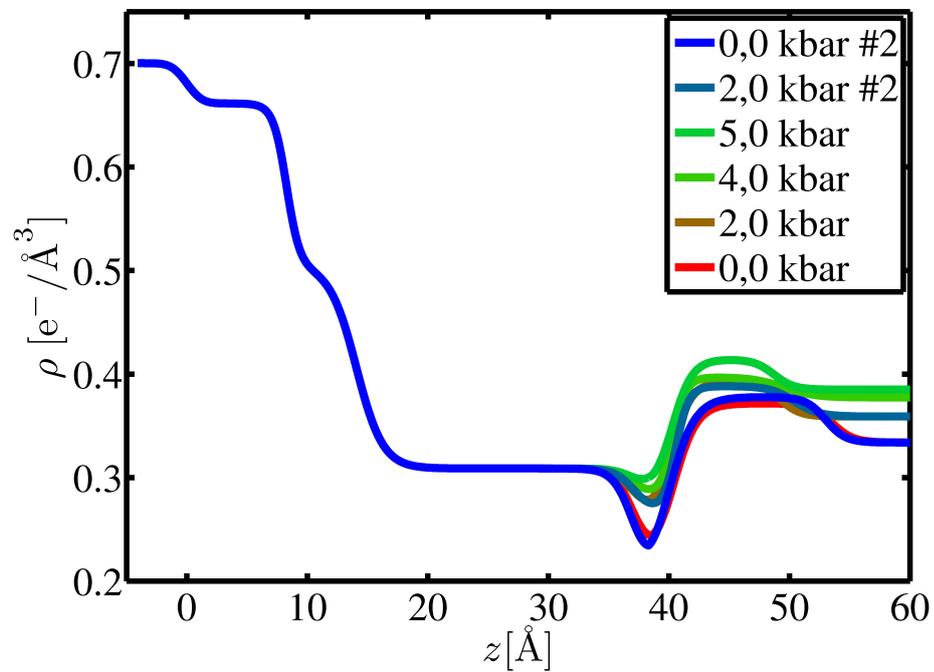


(b) Zugehörige Elektronendichteprofile.

Abbildung 5.11: Ergebnisse einer Messung einer 2M TMAO-Lösung an einem mit OTS funktionalisierten Siliziumwafer bei verschiedenen Drücken (Probe 14).



(a) Messdaten inklusive Anpassungskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 2,0 kbar, 4,0 kbar, 5,0 kbar, 2,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.



(b) Zugehörige Elektronendichteprofile.

Abbildung 5.12: Ergebnisse einer Messung einer 2M Urea-Lösung an einem mit OTS funktionalisierten Siliziumwafer bei verschiedenen Drücken (Probe 19).

(5 M) Urea-Lösungen. Die adsorbierten Schichten besaßen eine Dicke von ca. 5 Å - 25 Å. Der Vergleich mit den Molekülradii von TMAO (2,66 Å) und Urea (2,33 Å) [Aut08] zeigt, dass sich mehr als eine Monolage des jeweiligen Stoffes an der Grenzfläche angelagert haben muss. Es ist jedoch anzumerken, dass große Teile der Verarmungsschicht auch bei der Adsorption der Kosolvenzien erhalten bleiben.

Die für zwei 2 M Lösungen erhaltenen Elektronendichteprofile bei unterschiedlichen Drücken sind in Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 zusammen mit den zugehörigen Reflektivitätskurven abgebildet. Wie bei allen weiteren Proben sind auch hier die strukturellen Änderungen an der Grenzfläche im Rahmen der Messgenauigkeit reversibel (s. Abbildungen 5.12(b) und 5.13). Dass bis auf wenige Ausnahmen keine Zunahme der Schichtdicken der adsorbierten Schichten zu sehen war, spricht gegen eine druckinduzierte Adsorption und anschließende Desorption. Die bei einigen Proben beobachtete Schichtdickenzunahme während der ersten Messungen einer Reihe (s. z.B. Abbildung 5.13) zeigte kein einheitliches Verhalten. Die druckabhängigen Änderungen der Elektronendichteprofile der Grenzschicht lassen vermuten, dass sowohl bei TMAO als auch bei Urea eine Verdichtung der jeweils adsorbierten Schicht stattfindet. Dafür spricht, dass die Elektronendichten in diesem Bereich druckabhängig zunehmen, während die Schichtdicken entweder konstant bleiben oder aber abnehmen. Eine Erhöhung der Elektronendichte könnte zustande kommen, falls eine adsorbierte Schicht nicht vollständig lateral geschlossen ist. Das Eindringen von Wasser mit steigendem Druck könnte zu einer Erhöhung der Elektronendichte der gesamten Schicht führen.

Eine quantitative Untersuchung der Grenzschicht durch eine Charakterisierung der Verarmungsschicht, wie in Kapitel 5.1 bei reinem Wasser durchgeführt, ist hier nicht möglich. Durch die Adsorption der jeweiligen Stoffe bildet die Verarmungsschicht nicht mehr den Übergang zwischen OTS und flüssiger Phase, weshalb hier eine andere Betrachtung der Grenzschicht gewählt wurde, um das Druckverhalten zu quantifizieren. Dabei wurde der Bereich der jeweiligen Probe als Grenzschicht definiert, der zwischen dem Anfang der Verarmungsschicht und dem Ende der dicksten adsorbierten Schicht liegt (s. Abbildung 5.13). Über den Verlauf der Elektronendichte jedes Profils wurde in diesem Bereich integriert und das Ergebnis anschließend auf die Schichtbreite der Grenzschicht normiert. Die so ermittelten Werte entsprechen einer mittleren Elektronendichte der Grenzschicht, und können so mit den Werten der Volumenflüssigkeit verglichen werden.

Die für das jeweilige Probensystem bei den einzelnen Drücken erhaltenen Werte wurden arithmetisch gemittelt und es wurde der Fehler des Mittelwerts bestimmt. Bei der Berechnung der Mittelwerte wurde wie bereits in Kapitel 5.1 wegen der Reversibilität der Druckeffekte nicht zwischen Ergebnissen unterschieden, die bei Druckzunahme und -erniedrigung erhalten wurden. Die bei den verschiedenen Stoffen und Konzentrationen

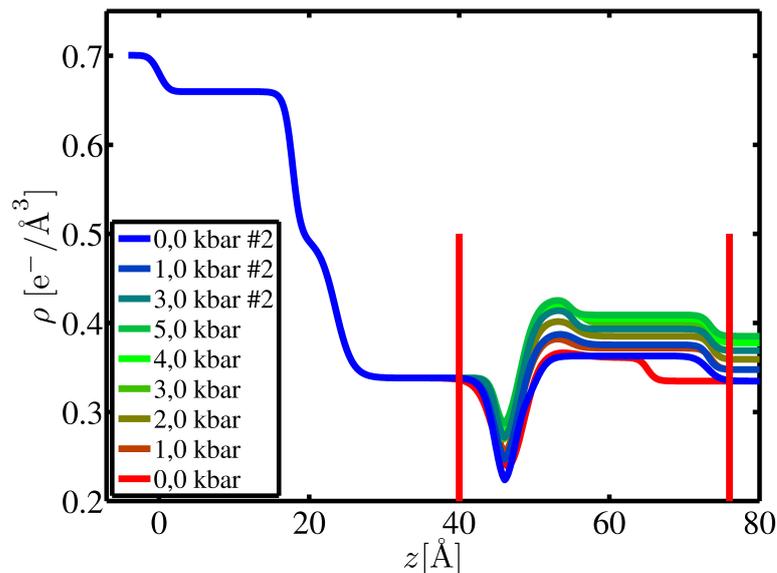


Abbildung 5.13: Elektronendichteprofile Probe 22, 5M Urea-Lösung. Der zur quantitativen Betrachtung der Grenzschicht herangezogene Bereich ist durch rote Linien gekennzeichnet.

erhaltenen Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.14, 5.15 und 5.16 graphisch dargestellt. Werte ohne Fehlerbalken stellen wiederum Einzelmessungen dar. Zum Vergleich wurden die einzelnen Kurven auf ihren jeweiligen Mittelwert normiert und der Wert bei 0,0 kbar auf den Wert von Wasser festgesetzt. Die Werte für Wasser entsprechen den theoretischen Werten aus Tabelle 3.

Die Grenzschicht zeigt im Vergleich zu Wasser bei allen verwendeten Stoffen und Konzentrationen über den gesamten Druckbereich eine verminderte Kompressibilität. Vor allem bei höheren Drücken (ab 2 kbar) scheint die Konzentration der Lösung Einfluss auf die Kompressibilität der adsorbierten Schicht zu haben, da bei beiden Stoffen die Kompressibilität mit steigender Konzentration sinkt (s. Abbildungen 5.14 und 5.15). Dieser Effekt deutet auf eine Zunahme der Adsorption und dichter gepackte Schichten bei höheren Konzentrationen hin, wodurch das Eindringen von Wasser in die adsorbierte Schicht und die

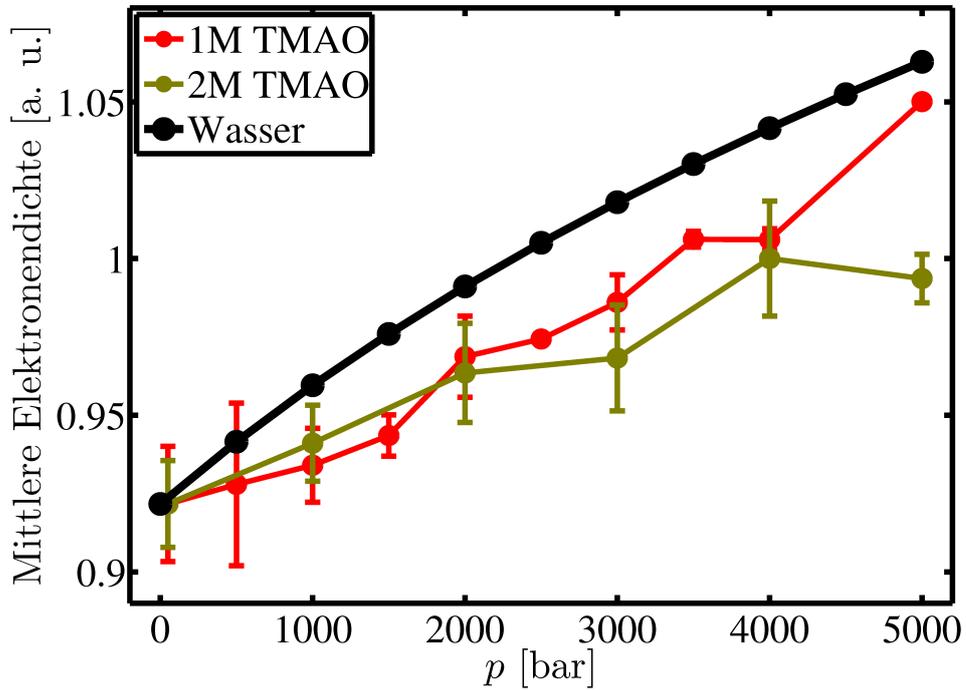


Abbildung 5.14: Verhalten der Grenzschicht im Vergleich zu Volumenwasser bei TMAO-Lösungen verschiedener Konzentration.

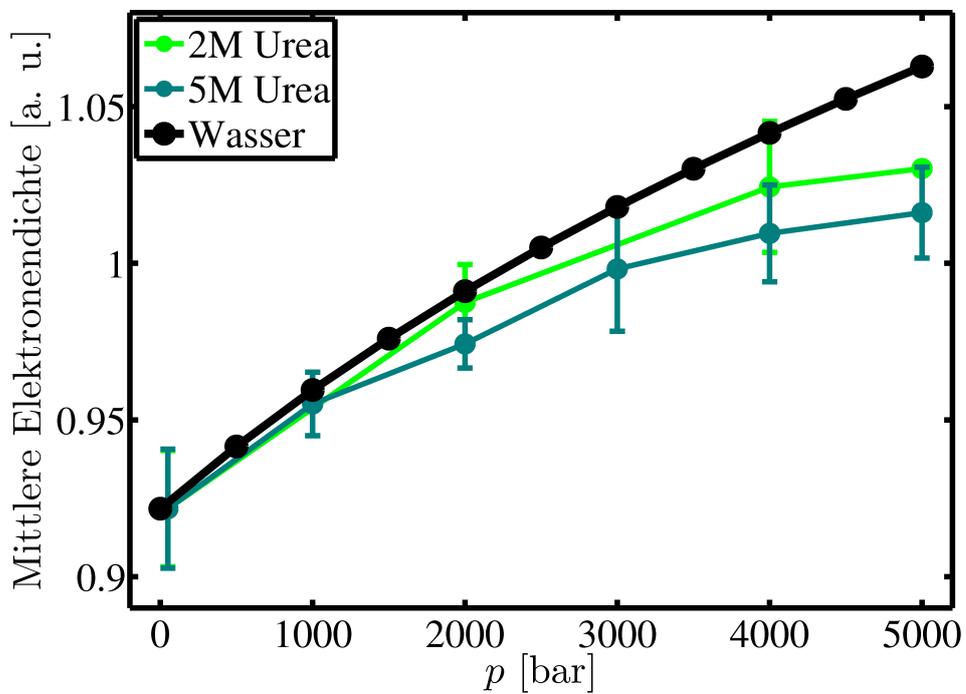


Abbildung 5.15: Verhalten der Grenzschicht im Vergleich zu Volumenwasser bei Urea-Lösungen verschiedener Konzentration.

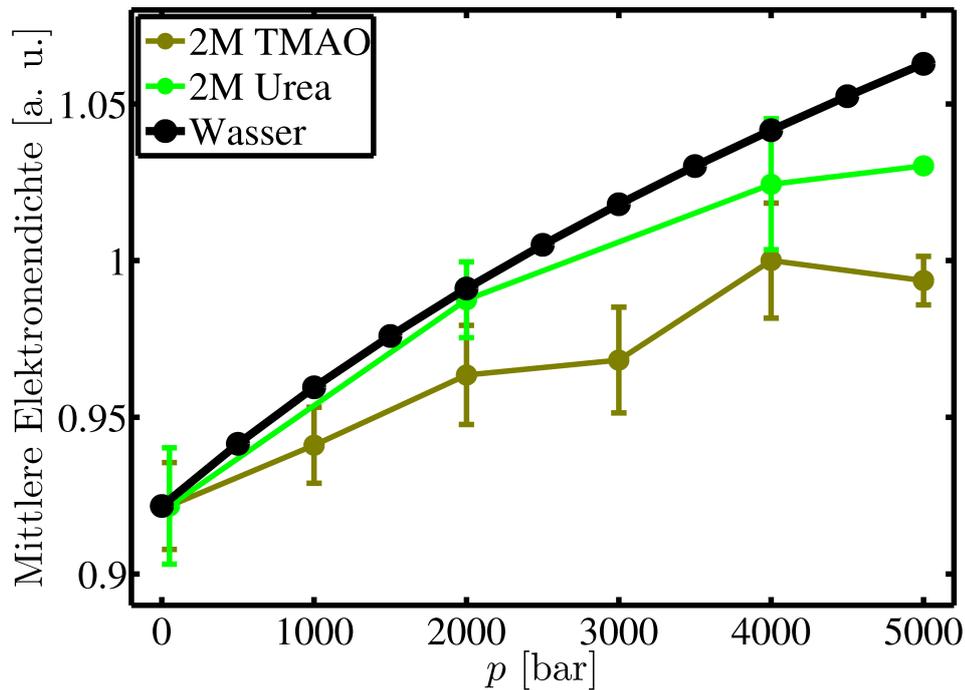


Abbildung 5.16: Verhalten der Grenzschicht im Vergleich zu Volumenwasser bei 2M TMAO- und Urea-Lösungen.

Kompressibilität bei hohen Drücken verringert wird.

Urea-Moleküle bilden untereinander Wasserstoffbrückenbindungen aus [Iva00], während TMAO-Moleküle ausschließlich mit Wasser über Wasserstoffbrückenbindungen wechselwirken [Fio13]. Dadurch sind Urea-Moleküle an der Grenzfläche freier in ihrer Orientierung und strukturellen Ordnung als TMAO-Moleküle, die an der Grenzfläche eine feste Orientierung bevorzugen (s. Kapitel 3.2). Dieser Unterschied könnte ausschlaggebend für das unterschiedliche Druckverhalten der beiden Stoffe an der hydrophoben fest-flüssig-Grenzfläche sein. Wie stark die unterschiedliche Kompressibilität im Vergleich zur jeweiligen Volumenflüssigkeit tatsächlich ausgeprägt ist, müssen Messungen der Volumeneigenschaften der untersuchten Lösungen zeigen. Es ist anzunehmen, dass sich die Effekte zumindest teilweise relativieren, da die Kompressibilität von TMAO-Lösungen mit steigender Konzentration im Vergleich zu Wasser bereits im Bereich bis $0,3 \text{ mol/kg}$ stärker sinkt als die von Urea-Lösungen [Kra131] [Kra132]. Die Kompressibilitäten bei höheren Konzentrationen sind jedoch nicht bekannt.

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Grenzfläche zwischen einem hydrophoben Substrat und Wasser mittels Röntgenreflektivitätsmessungen untersucht. Dabei wurde erstmals der Einfluss von hydrostatischen Drücken bis zu 5 kbar auf die Verarmungsschicht an der Grenzfläche, das sogenannte hydrophobe Gap, untersucht. Zu diesem Zweck wurde eine Probenzelle entwickelt, die die Durchführung solcher Untersuchungen ermöglicht. Weiterhin wurde das Verhalten zweier organischer Osmolyte, je ein chaotroper (Urea) und ein kosmotroper (TMAO) Stoff, an der Grenzfläche bei Druckeinwirkung untersucht.

Die verwendete Probenzelle besteht aus einer äußeren Druckzelle und einer inneren Proben-trägerzelle. Dadurch wird die eigentliche Probe, und vor allem die Probenflüssigkeit, von der druckübertragenden Flüssigkeit, in diesem Fall Wasser, getrennt. Die Zelle bietet eine Druckstabilität bis 5 kbar. Die Öffnungen sind durch O-Ringe druckfest verschließbar und die Röntgenstrahlung zur Durchführung der Experimente kann durch Diamantfenster in die Zelle ein- und wieder austreten. Die Druckübertragung auf die Probe erfolgt über eine Membran an der hohlgebohrten Verschlussschraube der inneren Zelle. Temperatur und Druck können während des Experiments durch separate Anschlüsse kontrolliert werden. Die Messungen an der fest-flüssig-Grenzfläche wurden an verschiedenen Synchrotronstrahlungsquellen durchgeführt. Die brillante Strahlung hoher Intensität, Energie und Fokussierung ist nötig, um die Flüssigphase der Probe und die Diamantfenster der Druckzelle durchdringen zu können und dabei die konstruktionsbedingte Verwendung kleiner Probenoberflächen zu ermöglichen.

Zur Erzeugung einer hydrophoben Oberfläche wurden Siliziumwafer mit einer Monolage OTS präpariert. Die Untersuchung an der hydrophoben fest-flüssig-Grenzfläche zeigte bei Drücken bis ca. 1,5 kbar eine Verkleinerung der Verarmungsschicht. Im Vergleich zu dem umgebenden Volumenwasser weist die Verarmungsschicht bis zu 1,5 kbar eine höhere Kompressibilität auf, während sich bei höheren Drücken das Verhältnis umkehrt. Die beobachteten Änderungen der Elektronendichte waren reversibel, wie erneute Messungen bei niedrigen Drücken zeigten. Durch die bei den einzelnen Messungen und Drücken ermittelte Größe der Verarmungsschicht können sogenannte Nanobubbles als Ursache für das Auftreten eines hydrophoben Gaps an der untersuchten Grenzfläche ausgeschlossen werden. Auch die verminderte Elektronendichte der Methylgruppen, die am Ende der Kohlen-

wasserstoffkette der OTS-Monolage die eigentliche Oberfläche bilden, kann aufgrund des beobachteten Komprimierbarkeit der Verarmungsschicht nicht allein für die Beobachtung eines hydrophoben Gaps verantwortlich sein. Ein gewisser Anteil ist, wie bereits bei Mezger *et al.* beschrieben, der Wasserphase zuzuordnen. Ab einem Druck von 1,5 kbar scheint jedoch auch die Wasserstruktur direkt an der Grenzfläche stabiler zu sein im Vergleich zu Volumenwasser.

Ein von Steinrück *et al.* entwickeltes neues Modell, welches das Schichtsystem im Elektronendichteprofil im Bereich des Siliziumdioxid anders darstellt, wurde ebenfalls zur Auswertung der Daten herangezogen. Die Ergebnisse im Bezug auf das Druckverhalten der Verarmungsschicht waren im Rahmen der Messgenauigkeit deckungsgleich mit denen, die unter der Verwendung des bisher gängigen Modells von Tidswell *et al.* erhalten wurden.

Bei Zugabe der Kosolvenzien TMAO und Urea zur flüssigen Phase wurde bei allen Proben eine Adsorption des jeweiligen Stoffes an der Grenzfläche beobachtet. Die druckinduzierten Effekte innerhalb der Grenzschicht waren auch hier jeweils komplett reversibel. Mit steigendem Druck wurde keine Schichtdickenzunahme der adsorbierten Schichten beobachtet, sondern der Anstieg der Elektronendichte bei konstanter bzw. teilweise leicht abnehmender Schichtdicke, was eine druckabhängige Ad- und Desorption der verwendeten Stoffe unwahrscheinlich macht. Wahrscheinlicher ist die druckinduzierte Verdichtung durch das Eindringen von Wasser und die Kompression einer bereits kurz nach der Probenpräparation vorhandenen Adsorptionsschicht. Um diesen Effekt genauer quantifizieren zu können, wurde im Nahbereich der Grenzfläche der jeweiligen Probe eine feste Grenzschicht definiert. Das Verhalten innerhalb dieser Grenzschicht zeigte im Vergleich zu Wasser eine verminderte Kompressibilität, wobei diese bei TMAO noch unter der bei Urea beobachteten lag. Eine Erhöhung der Konzentration des jeweiligen Stoffes in der Lösung ergab eine jeweils weiter verminderte Kompressibilität. Daraus lässt sich schließen, dass höhere Konzentrationen jeweils dichtere Adsorptionsschichten erzeugen. Um detailliertere Analysen in diesem Bereich durchführen zu können, wäre es hilfreich das Druckverhalten der verwendeten Stoffe an der Grenzfläche mit dem im Volumen vergleichen zu können. Messungen der Dichten solcher Lösungen im Bereich der hier benutzten Drücke wurden bereits geplant.

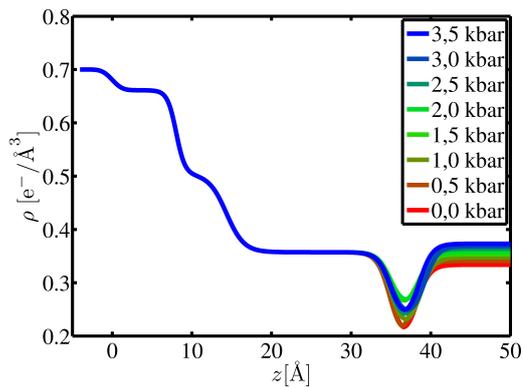
Mittels der im Rahmen dieser Arbeit konstruierten Zelle sind Experimente möglich, die eine weitere Untersuchung der Ursachen und des Druckverhaltens des hydrophoben

6 ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

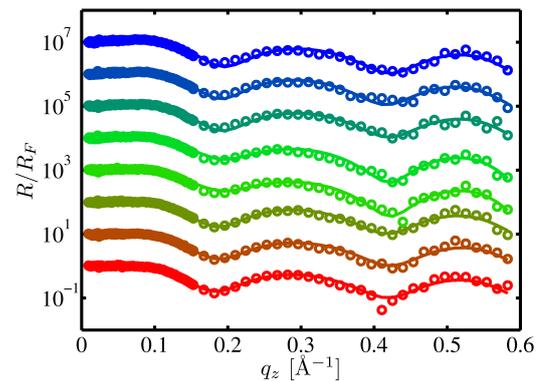
Gaps ermöglichen. Verschiedene Probenflüssigkeiten (polar/unpolar) zu verwenden ist hier ebenso möglich, wie durch andere Chemikalien funktionalisierte Oberflächen. Auch durch geometrische Strukturen hydrophobisierte Oberflächen können untersucht werden. Untersuchungen anderer Probensysteme, wie z.B. das Druckverhalten von Lipidschichten und das Verhalten von Proteinen unter hohem Druck an Grenzflächen, wurden bereits während der Entstehungszeit dieser Arbeit mit der entwickelten Hochdruckzelle durchgeführt.

Anhang A: Reflektivitätskurven und Elektronendichteprofile

Darstellung aller im Rahmen dieser Arbeit genutzter Elektronendichteprofile und Reflektivitäten. Die in Kapitel 5 angesprochenen Messwerte, die bei der Auswertung der Daten unberücksichtigt blieben, sind in den betroffenen Reflektivitätskurven schwarz dargestellt.

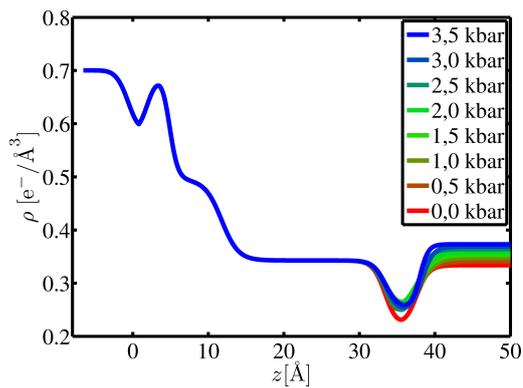


(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

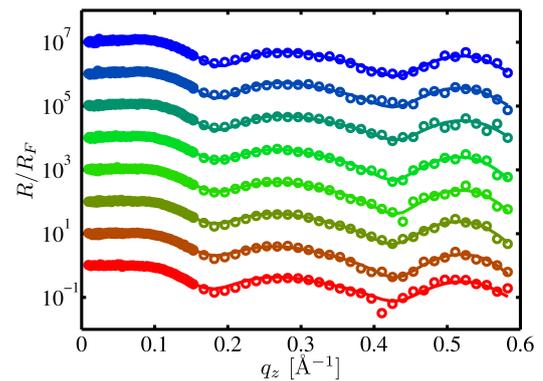


(b) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 0,5 kbar, 1,0 kbar, 1,5 kbar, 2,0 kbar, 2,5 kbar, 3,0 kbar und 3,5 kbar.

Abbildung 6.1: Probe 1, reines Wasser, gemessen an Strahllinie BL9, DELTA, ausgewertet mit dem Tidswell-Modell

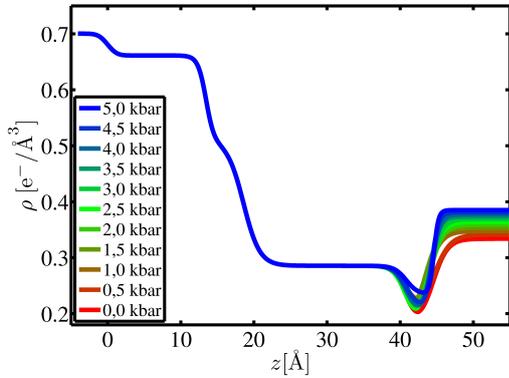


(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

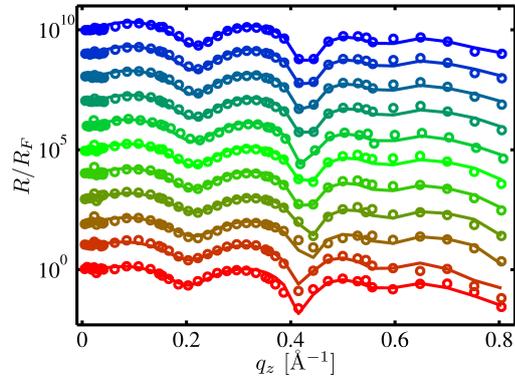


(b) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 0,5 kbar, 1,0 kbar, 1,5 kbar, 2,0 kbar, 2,5 kbar, 3,0 kbar und 3,5 kbar.

Abbildung 6.2: Probe 1, reines Wasser, gemessen an Strahllinie BL9, DELTA, ausgewertet mit dem Steinrück-Modell

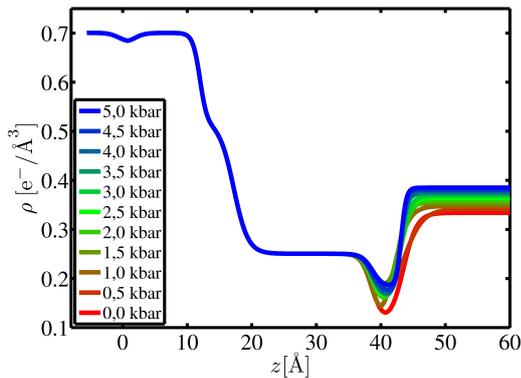


(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

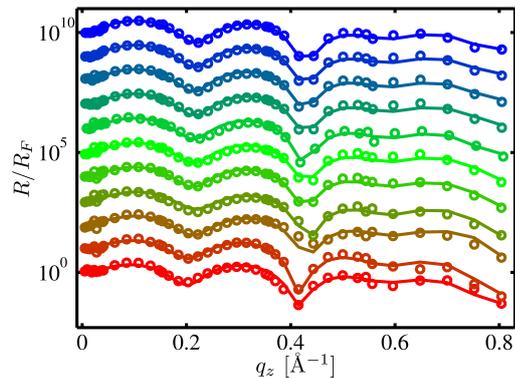


(b) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 0,5 kbar, 1,0 kbar, 1,5 kbar, 2,0 kbar, 2,5 kbar, 3,0 kbar, 3,5 kbar, 4,0 kbar, 4,5 kbar und 5,0 kbar.

Abbildung 6.3: Probe 2, reines Wasser, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF, ausgewertet mit dem Tidswell-Modell

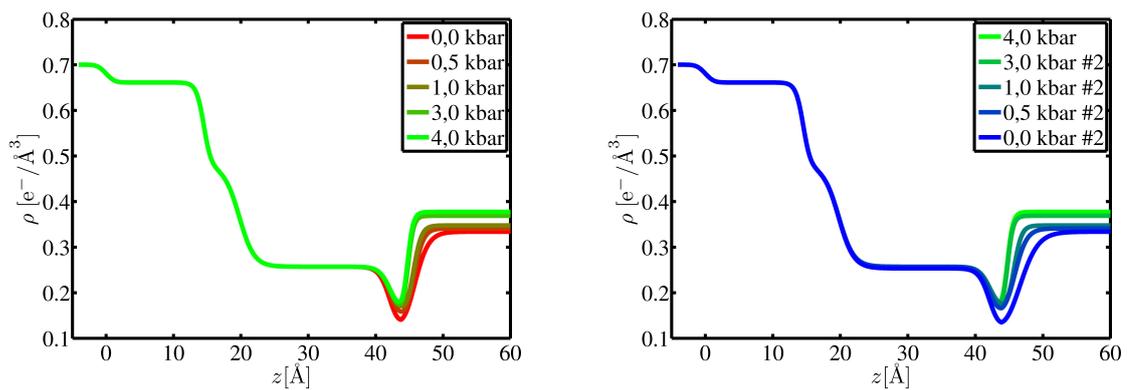


(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.



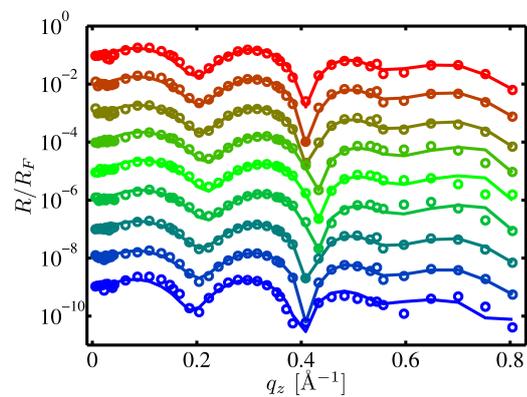
(b) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 0,5 kbar, 1,0 kbar, 1,5 kbar, 2,0 kbar, 2,5 kbar, 3,0 kbar, 3,5 kbar, 4,0 kbar, 4,5 kbar und 5,0 kbar.

Abbildung 6.4: Probe 2, reines Wasser, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF, ausgewertet mit dem Steinrück-Modell



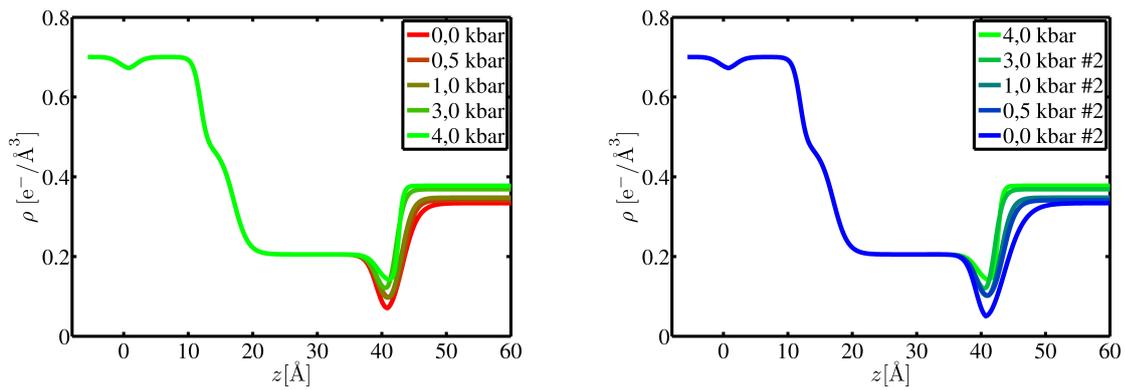
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



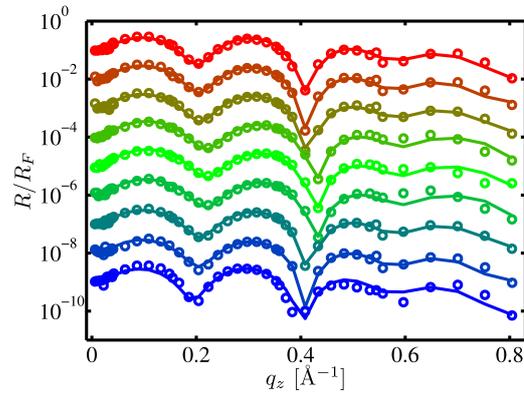
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 0,5 kbar, 1,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar, 3,0 kbar #2, 1,0 kbar #2, 0,5 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.5: Probe 3, reines Wasser, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF, ausgewertet mit Tidswell-Modell.



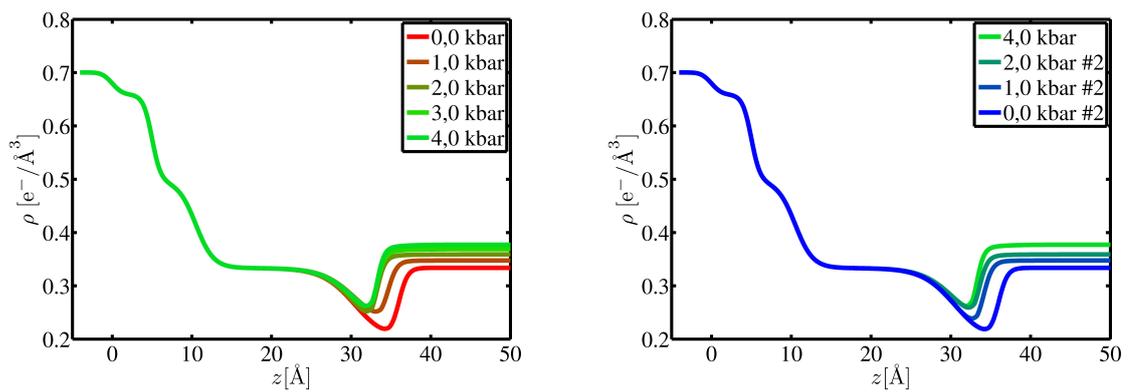
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



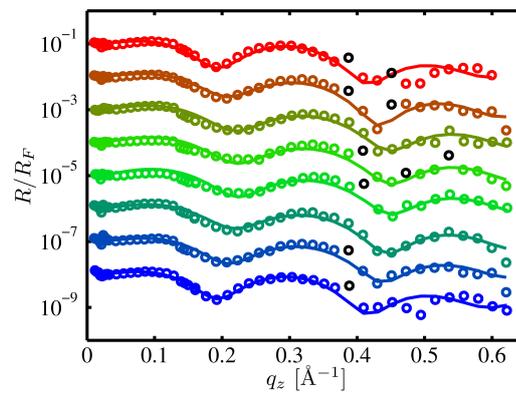
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 0,5 kbar, 1,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar, 3,0 kbar #2, 1,0 kbar #2, 0,5 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.6: Probe 3, reines Wasser, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF, ausgewertet mit Steinrück-Modell.



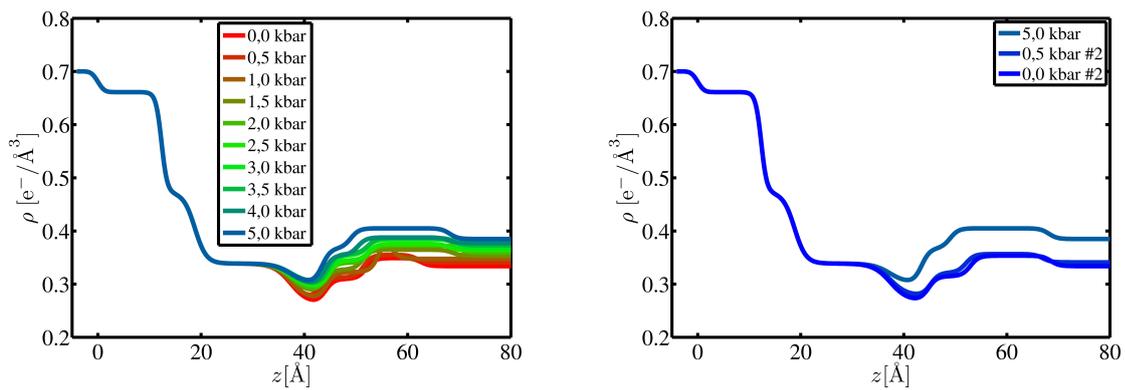
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



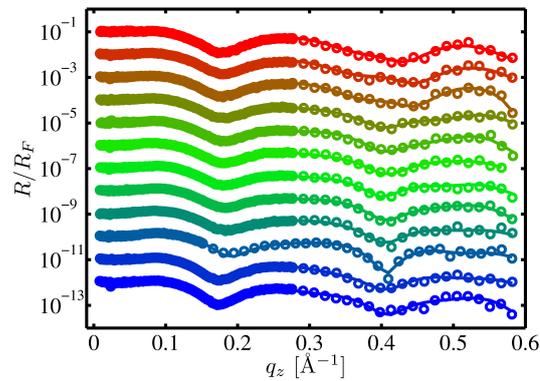
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 1,0 kbar, 2,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar, 2,0 kbar #2, 1,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.7: Probe 4, reines Wasser, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.



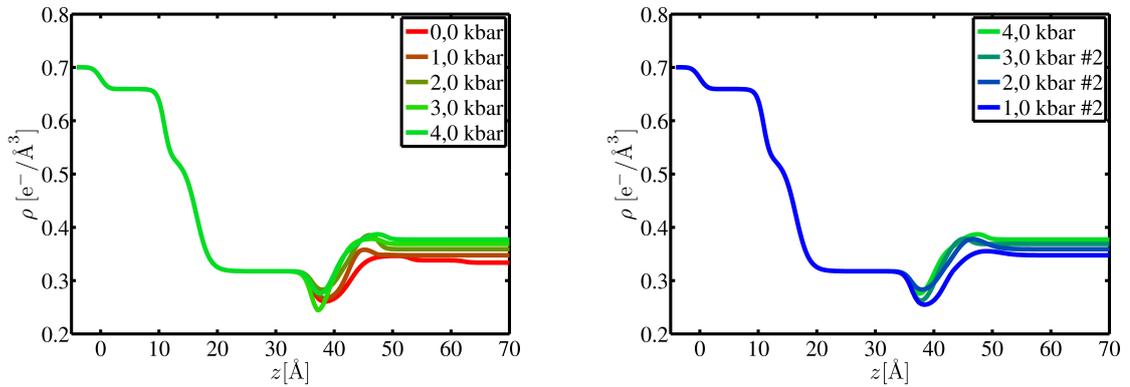
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



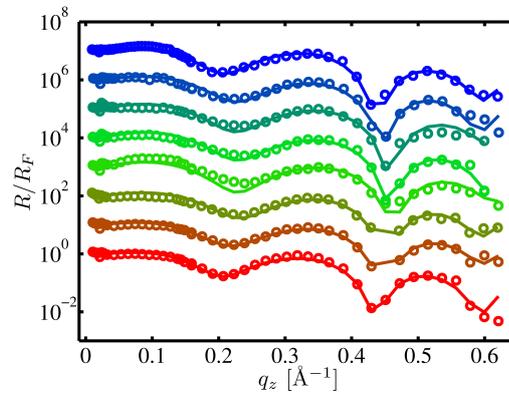
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 0,5 kbar, 1,0 kbar, 1,5 kbar, 2,0 kbar, 2,5 kbar, 3,0 kbar, 3,5 kbar, 4,0 kbar, 5,0 kbar, 0,5 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.8: Probe 5, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie BL9, DELTA.



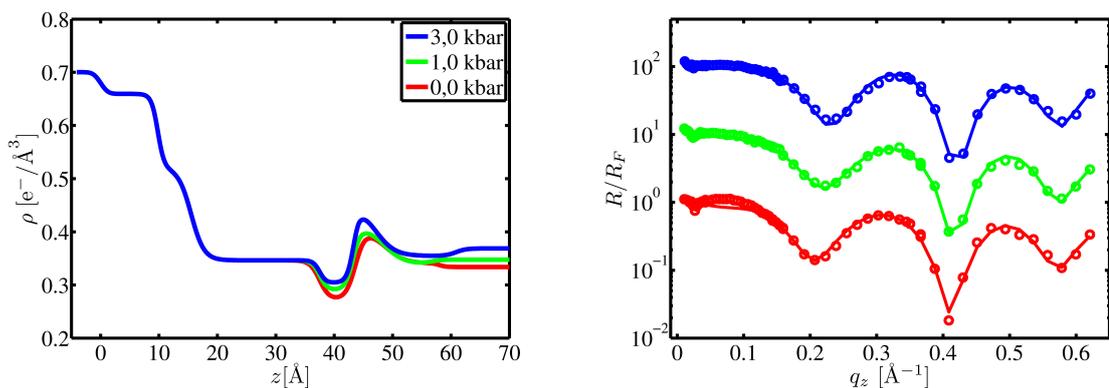
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 1,0 kbar, 2,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar, 3,0 kbar #2, 2,0 kbar #2 und 1,0 kbar #2.

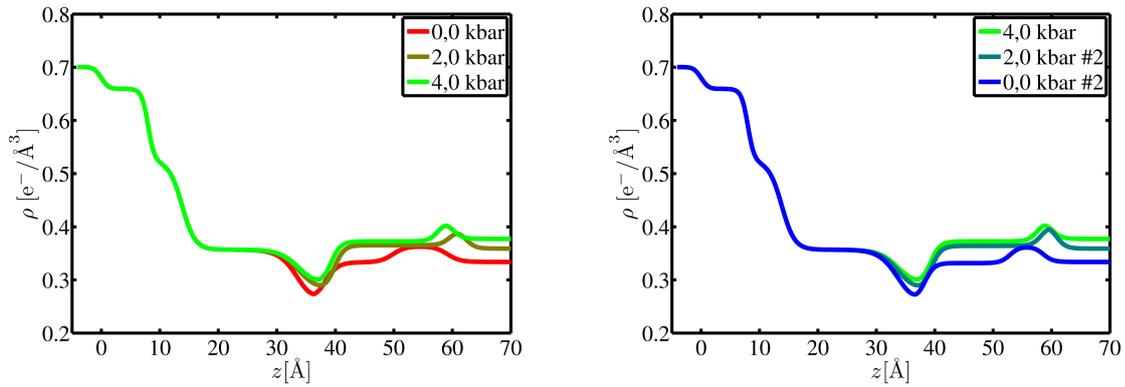
Abbildung 6.9: Probe 6, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.



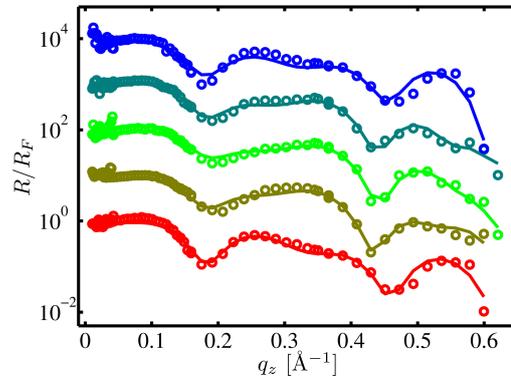
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 1,0 kbar und 3,0 kbar.

Abbildung 6.10: Probe 7, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.

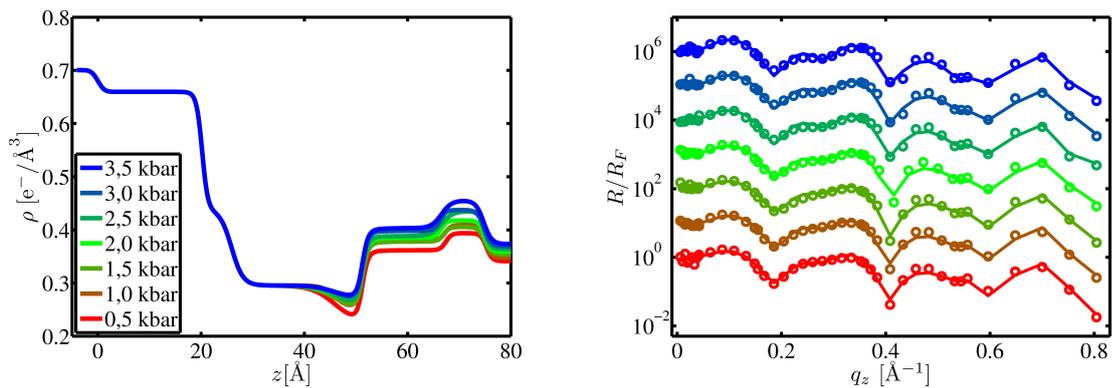


(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck. (b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



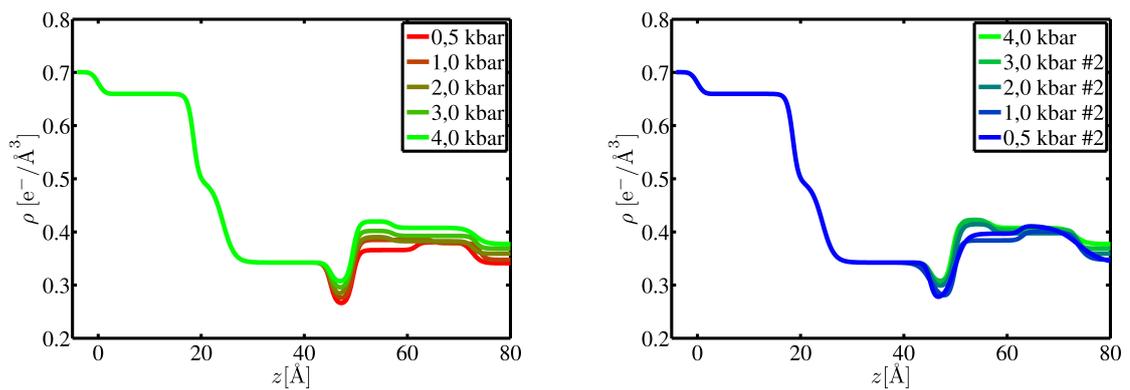
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 2,0 kbar, 4,0 kbar, 2,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.11: Probe 8, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.



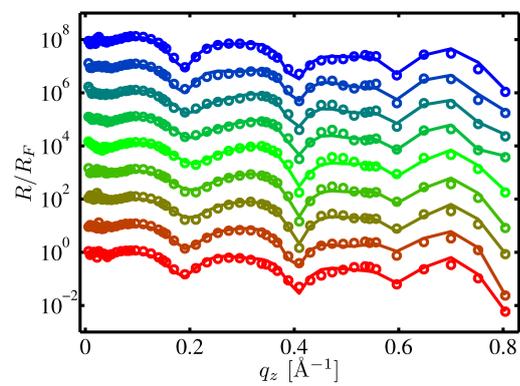
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck. (b) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,5 kbar, 1,0 kbar, 1,5 kbar, 2,0 kbar, 2,5 kbar, 3,0 kbar und 3,5 kbar.

Abbildung 6.12: Probe 9, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.



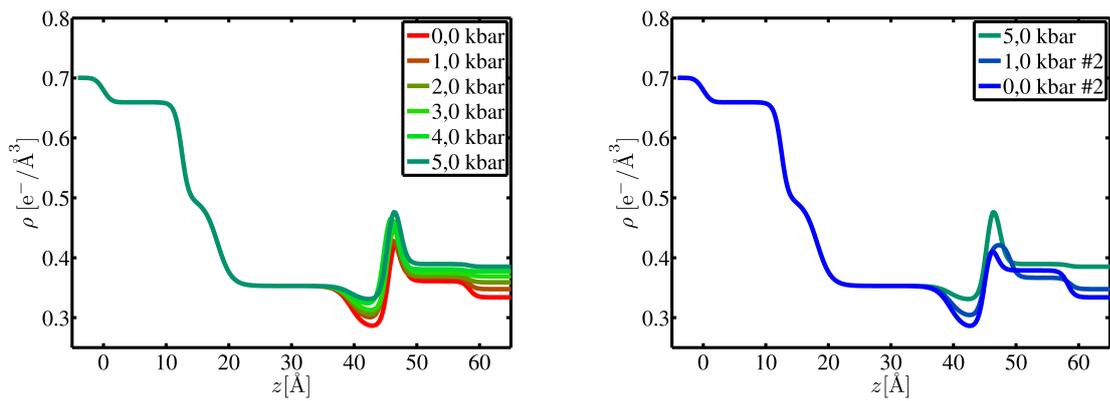
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



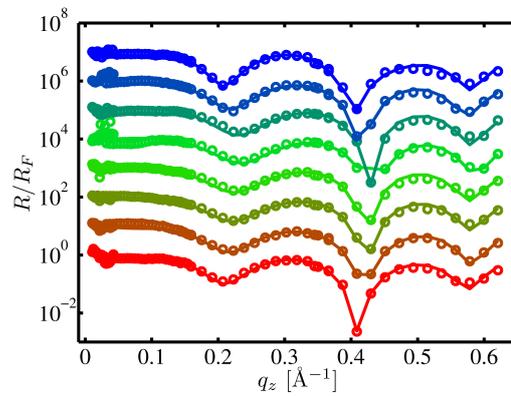
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,5 kbar, 1,0 kbar, 2,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar, 3,0 kbar #2, 2,0 kbar #2, 1,0 kbar #2 und 0,5 kbar #2.

Abbildung 6.13: Probe 10, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.



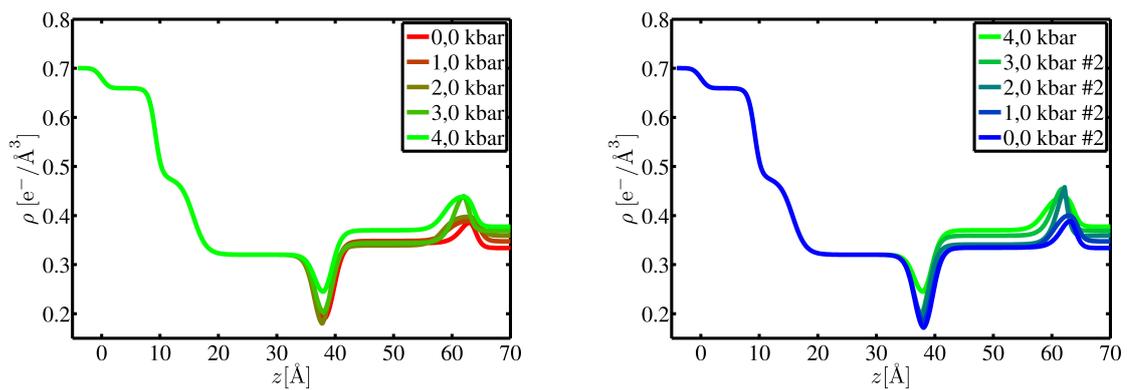
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



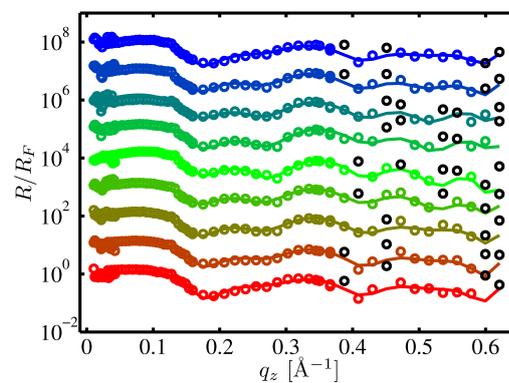
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 1,0 kbar, 2,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar, 5,0 kbar, 1,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.14: Probe 11, 2M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.



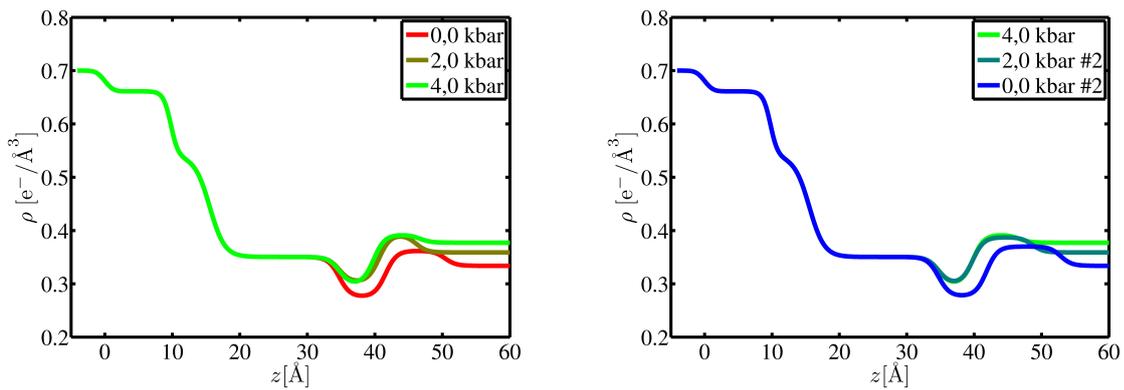
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



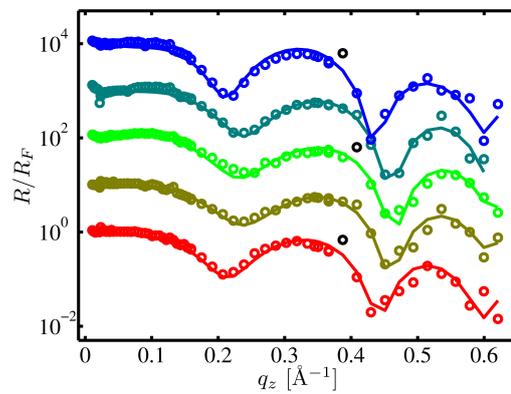
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 1,0 kbar, 2,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar, 3,0 kbar #2, 2,0 kbar #2, 1,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.15: Probe 12, 2M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.



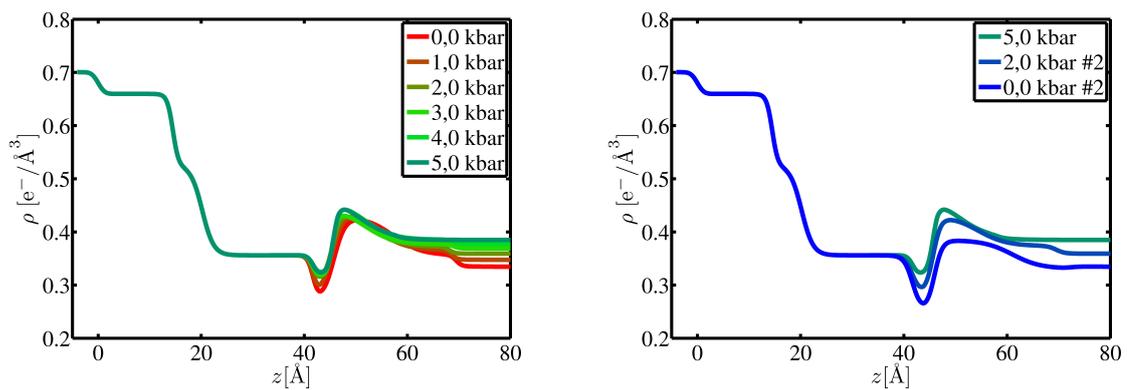
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



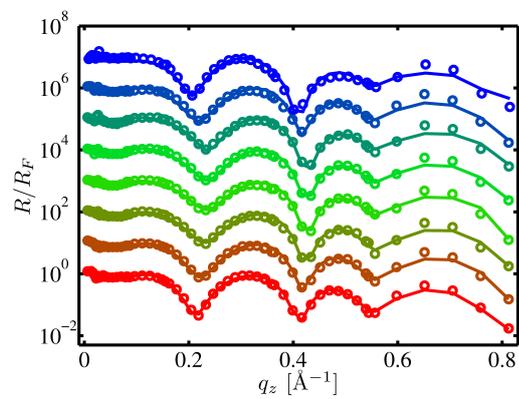
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 2,0 kbar, 4,0 kbar, 2,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.16: Probe 13, 2M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.



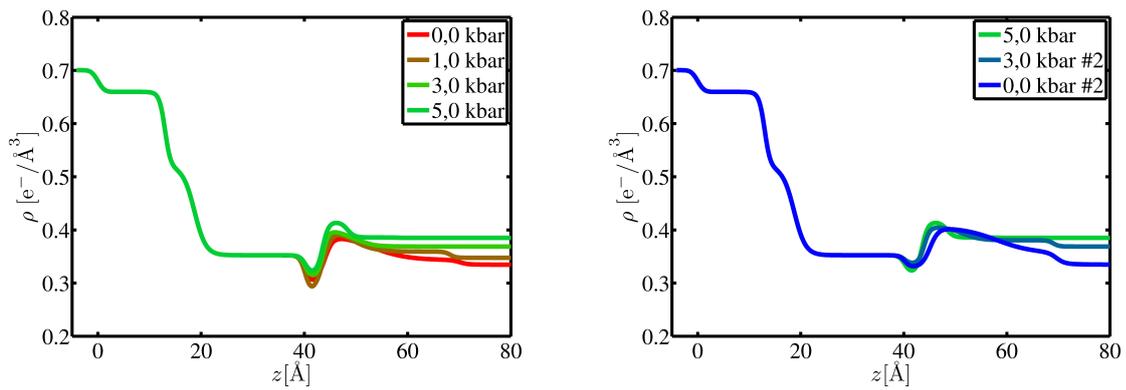
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



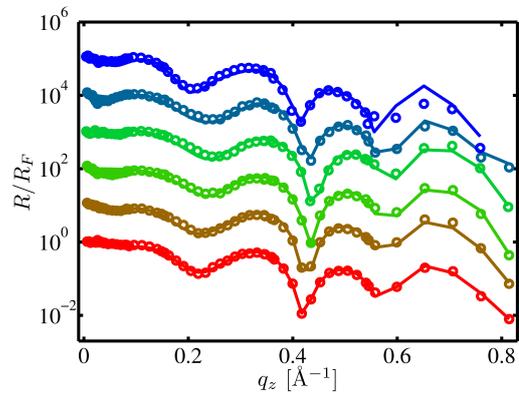
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 1,0 kbar, 2,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar, 5,0 kbar, 2,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.17: Probe 14, 2M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.



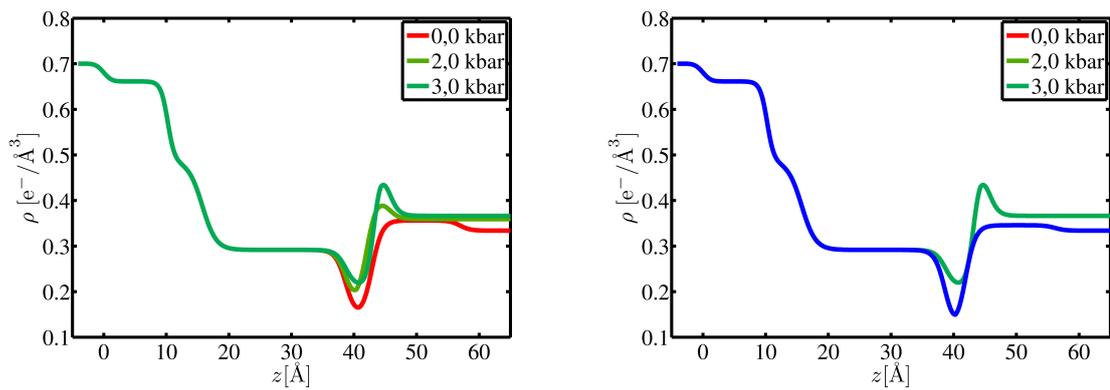
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



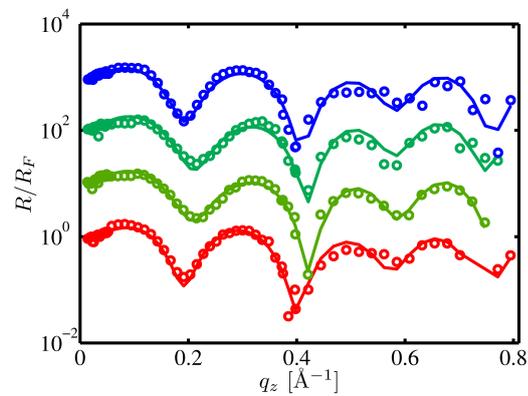
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 1,0 kbar, 3,0 kbar, 5,0 kbar, 3,0 kbar #2, und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.18: Probe 15, 2M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.



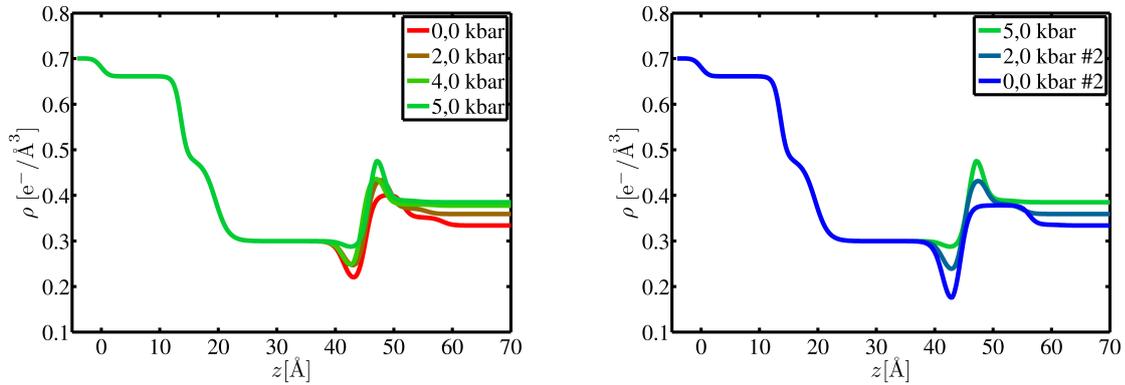
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.

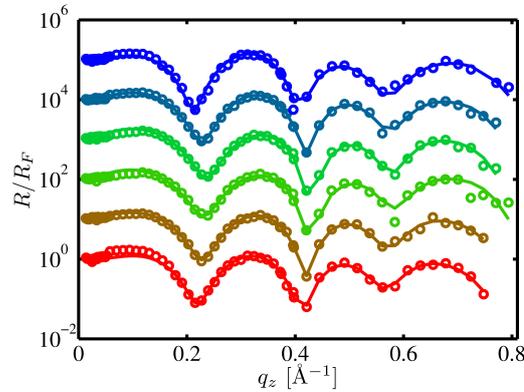


(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 2,0 kbar, 3,0 kbar und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.19: Probe 16, 1M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.

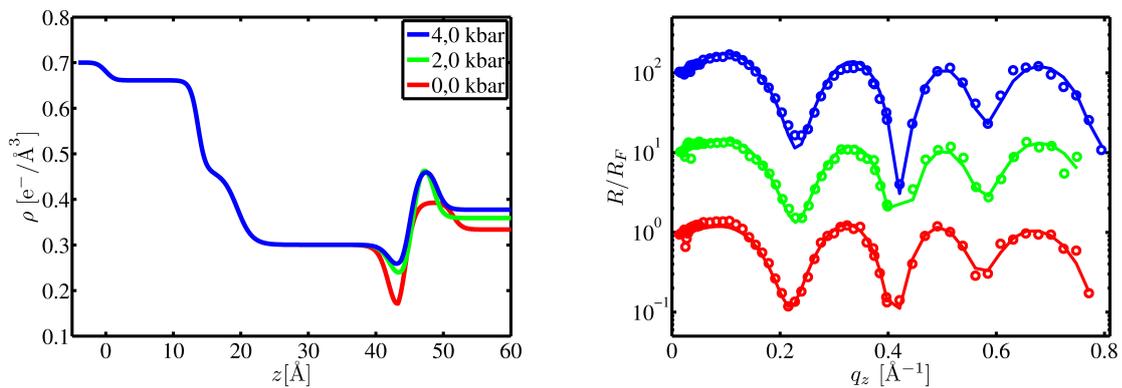


(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck. (b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



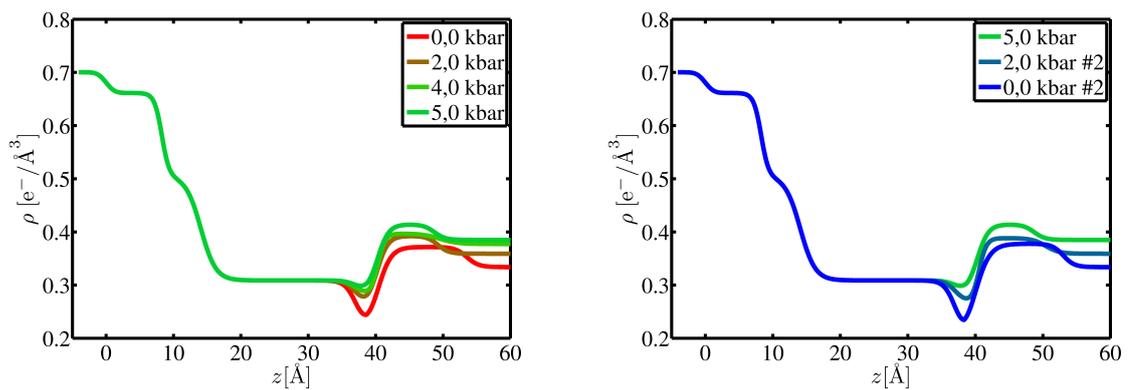
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 2,0 kbar, 4,0 kbar, 5,0 kbar, 2,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.20: Probe 17, 2M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.



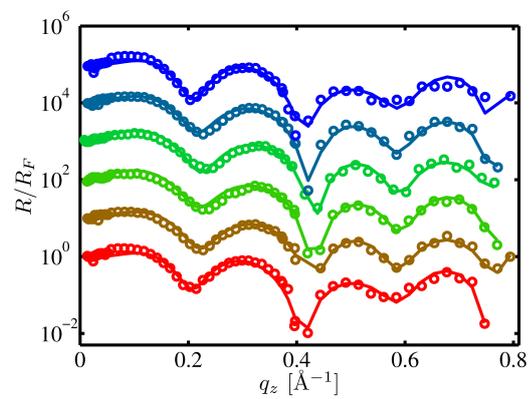
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck. (b) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 2,0 kbar und 4,0 kbar.

Abbildung 6.21: Probe 18, 2M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.



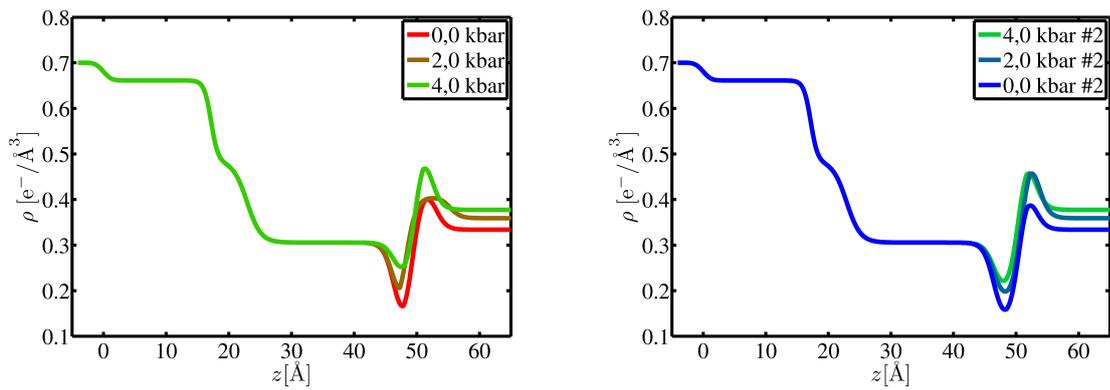
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



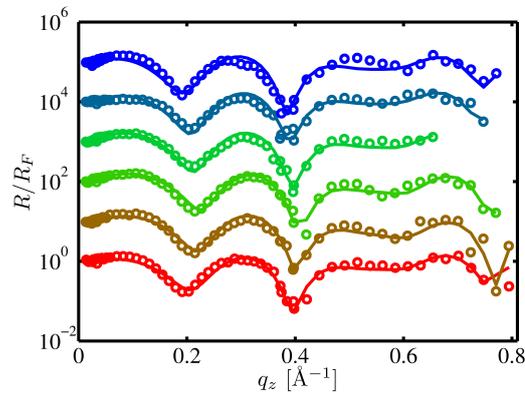
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 2,0 kbar, 4,0 kbar, 5,0 kbar, 2,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.22: Probe 19, 2M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.



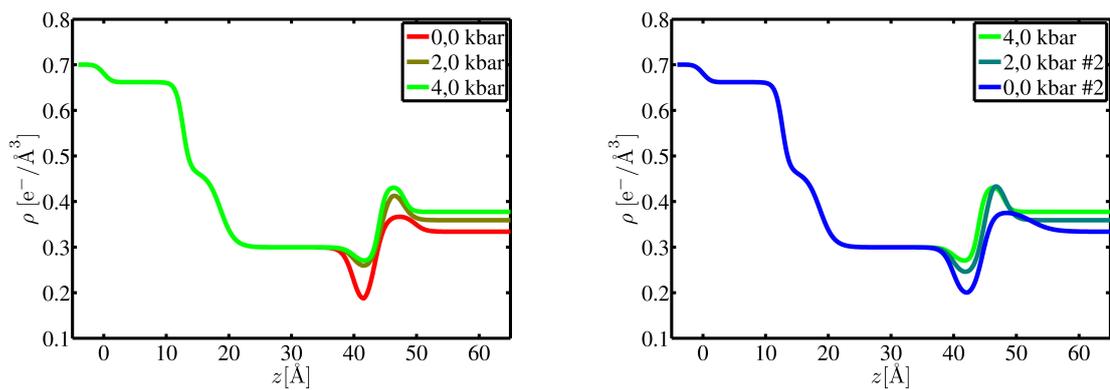
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



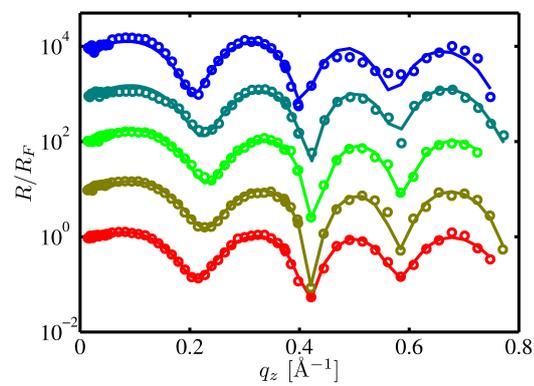
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 2,0 kbar, 4,0 kbar, 2,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.23: Probe 20, 2M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.



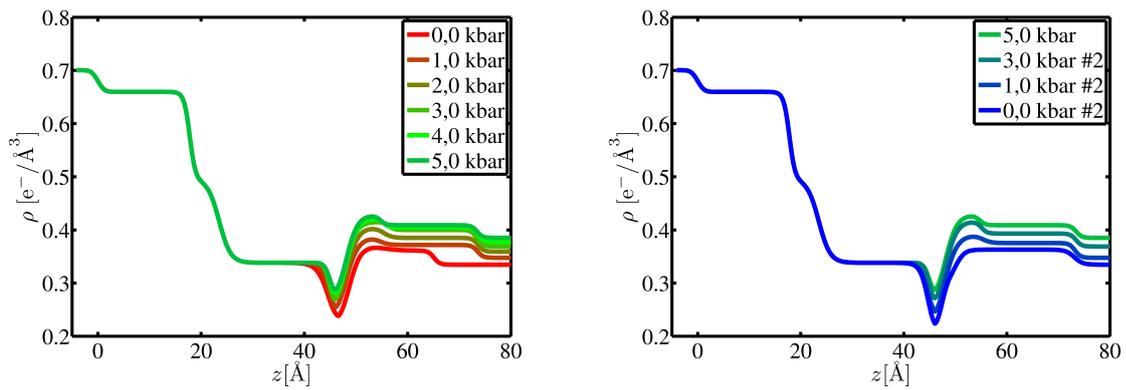
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



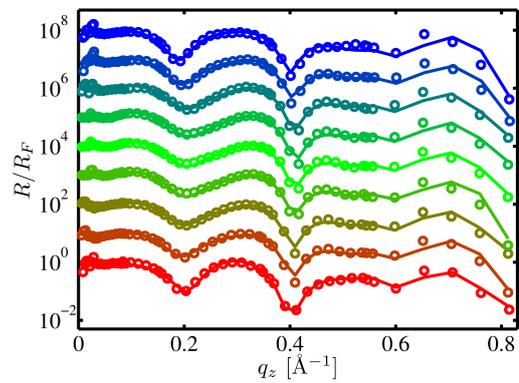
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 2,0 kbar, 4,0 kbar, 2,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.24: Probe 21, 3M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.



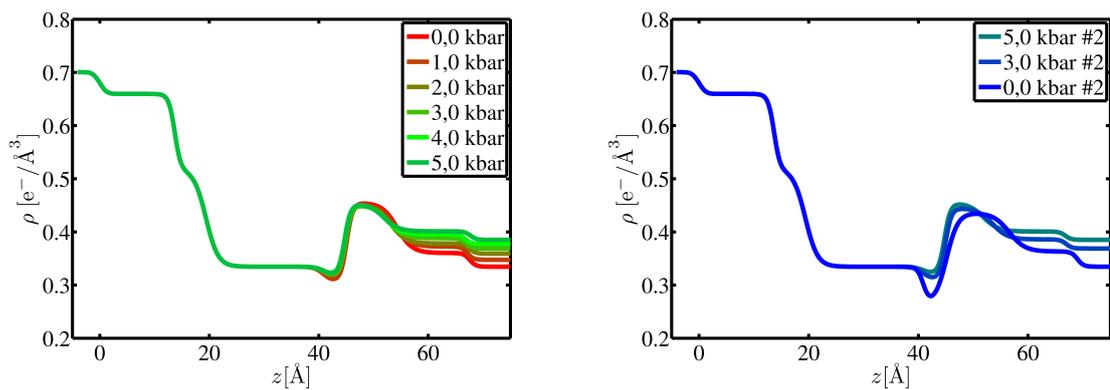
(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



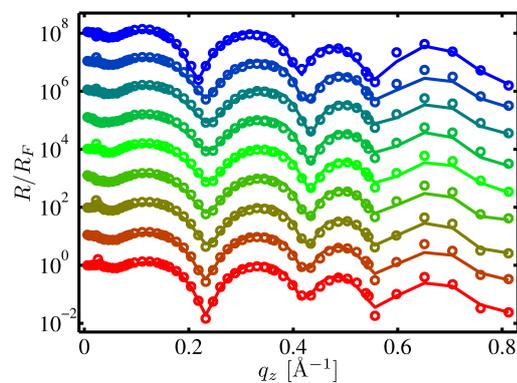
(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 1,0 kbar, 2,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar, 5,0 kbar, 3,0 kbar #2, 1,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.25: Probe 22, 5M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.



(a) Elektronendichteprofile bei steigendem Druck.

(b) Elektronendichteprofile bei sinkendem Druck.



(c) Zugehörige Reflektivitätskurven. Die Kurven entsprechen von unten nach oben den Messungen bei 0,0 kbar, 1,0 kbar, 2,0 kbar, 3,0 kbar, 4,0 kbar, 5,0 kbar, 3,0 kbar #2 und 0,0 kbar #2.

Abbildung 6.26: Probe 23, 5M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.

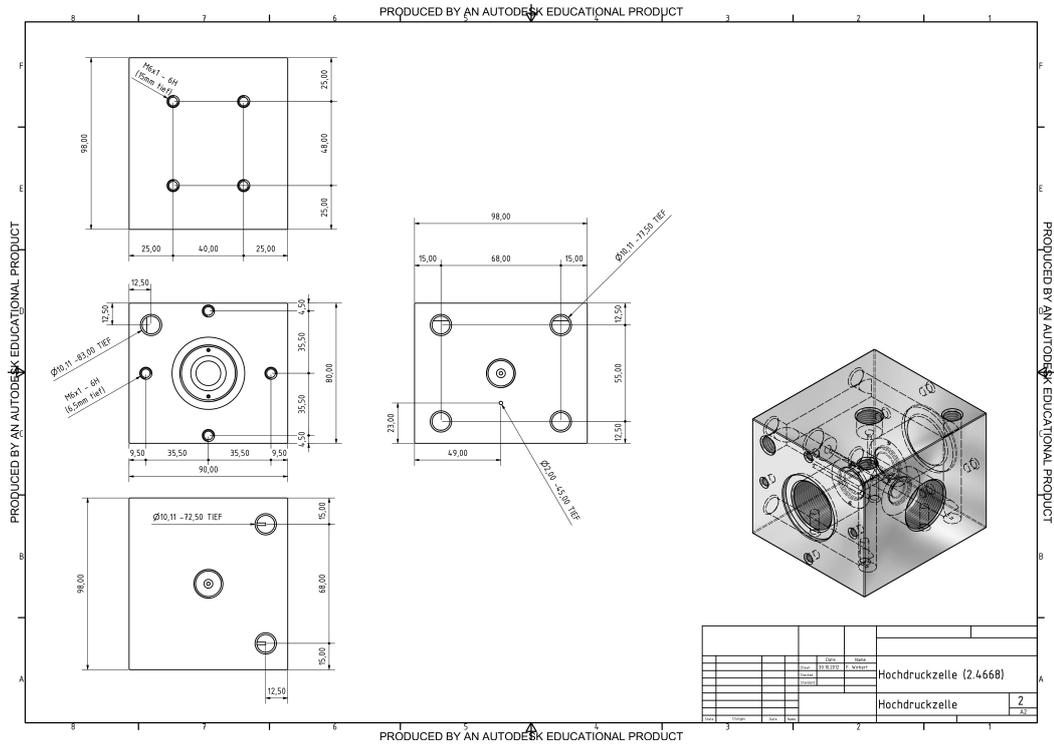


Abbildung 6.28: Technische Zeichnung Hochdruckzelle 2

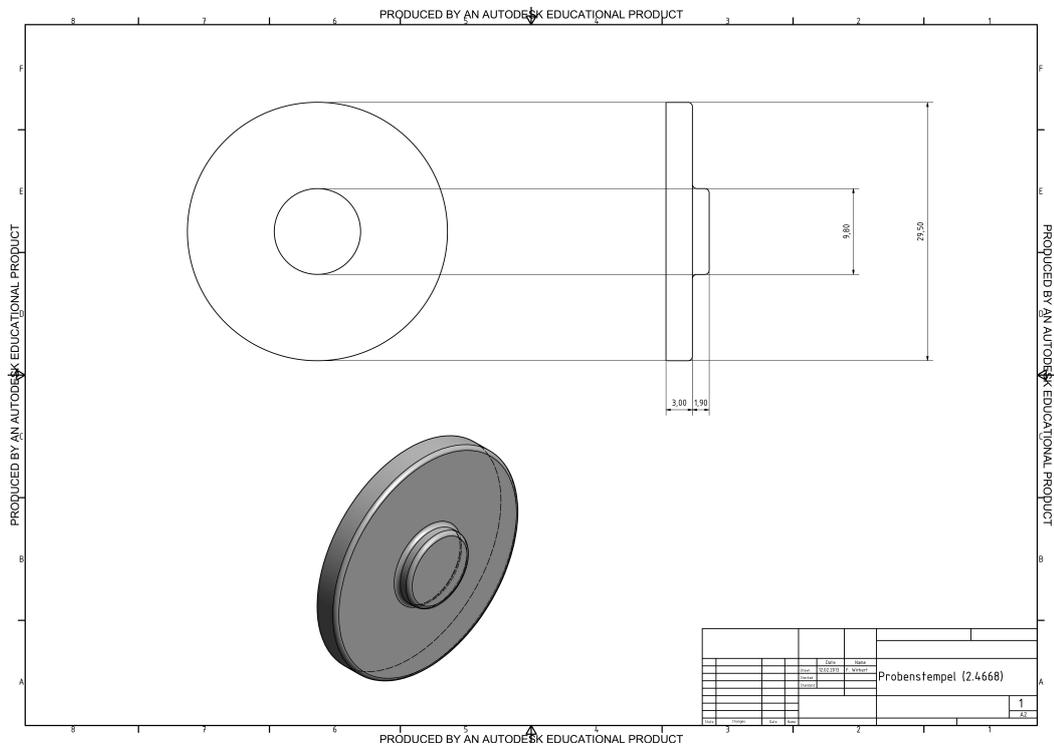


Abbildung 6.29: Technische Zeichnung Proben-Stempel

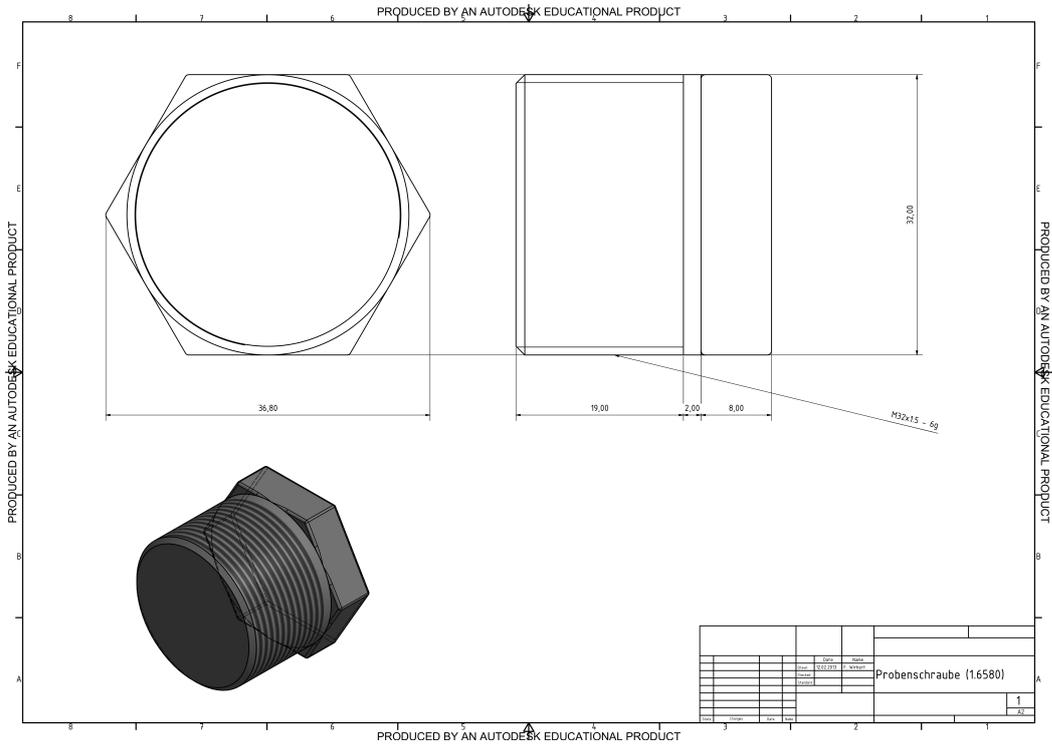


Abbildung 6.30: Technische Zeichnung Proben-Stempel-Schraube

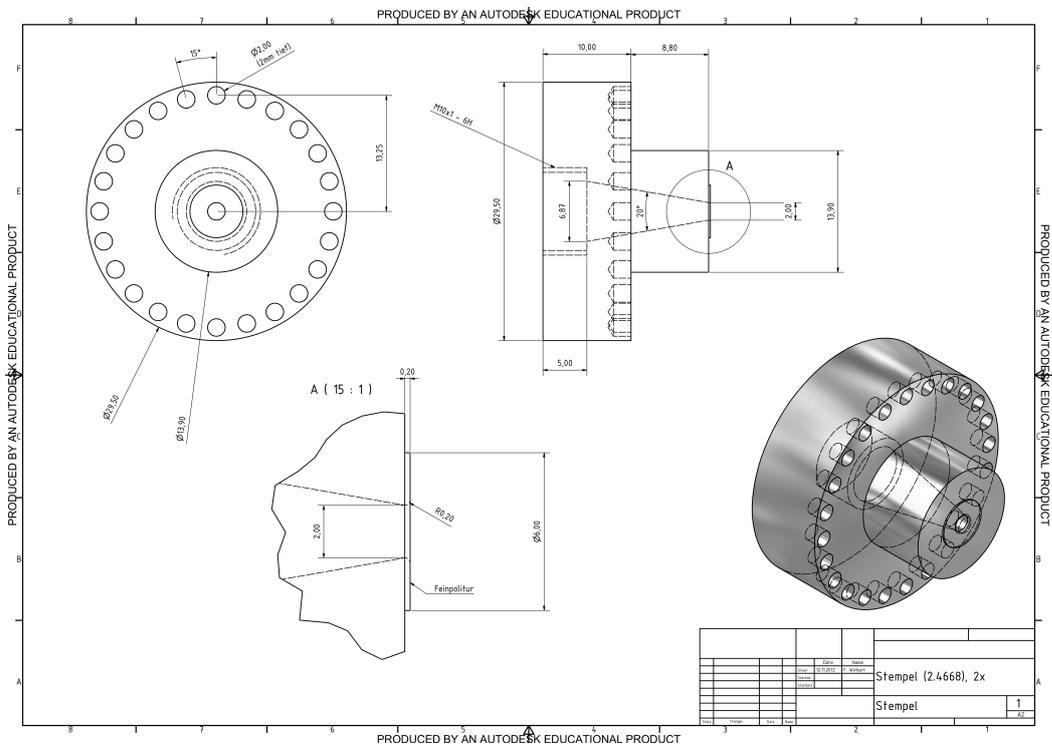


Abbildung 6.31: Technische Zeichnung Diamant-Stempel

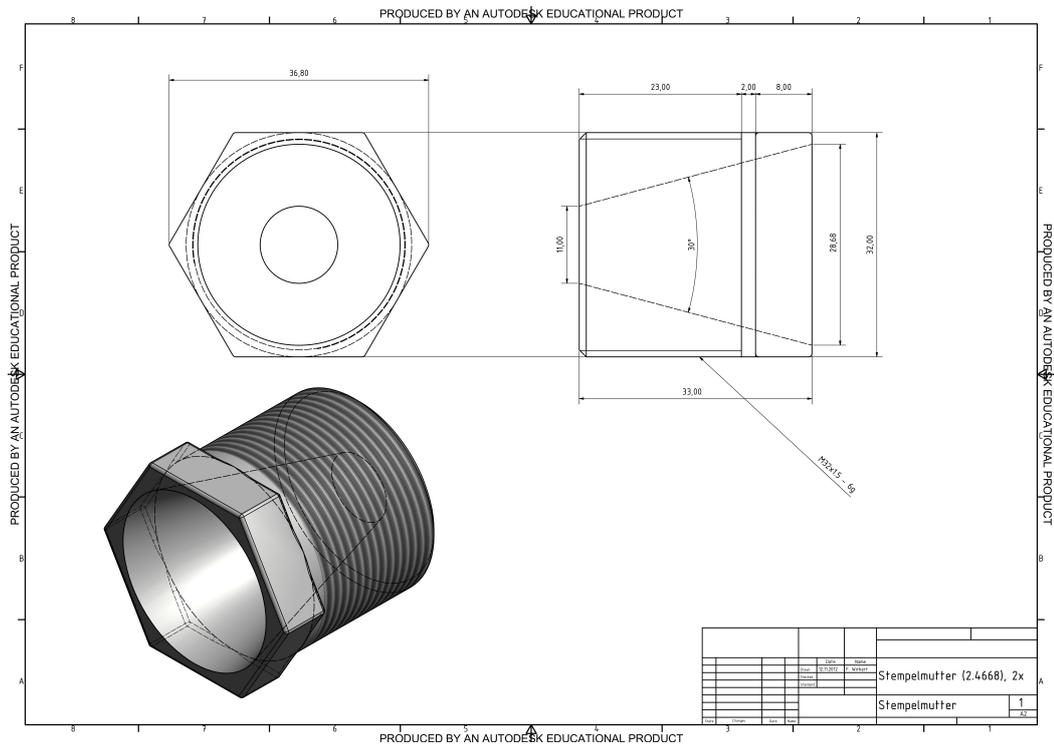


Abbildung 6.32: Technische Zeichnung Diamant-Stempel-Schraube

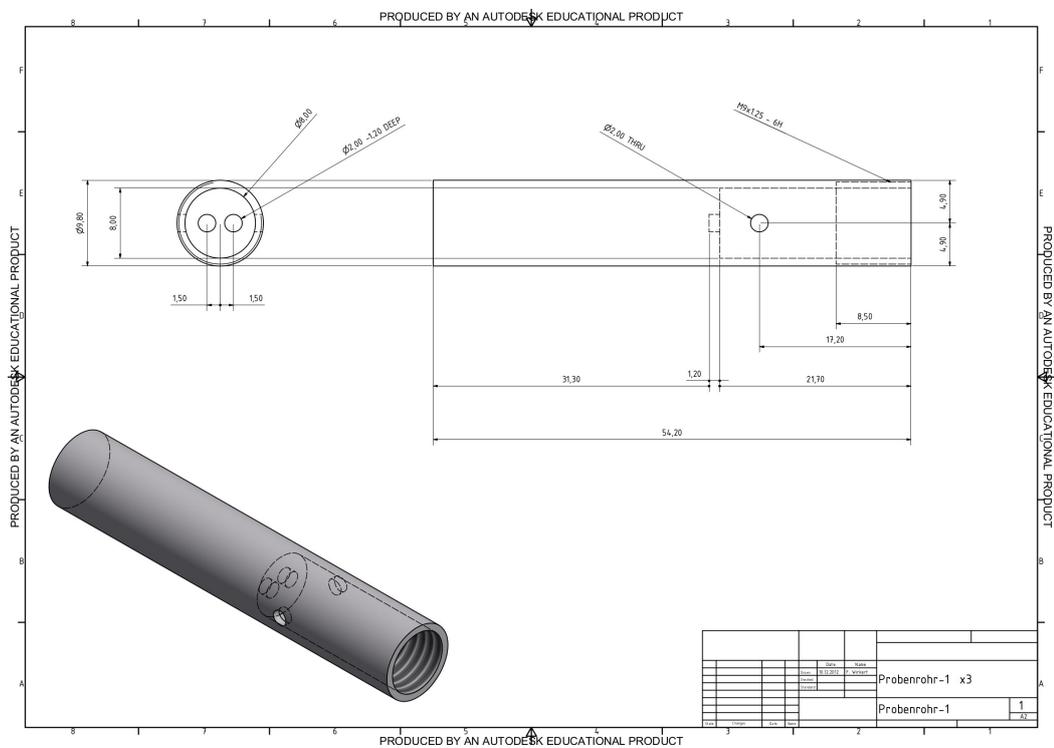


Abbildung 6.33: Technische Zeichnung Probenzelle 1

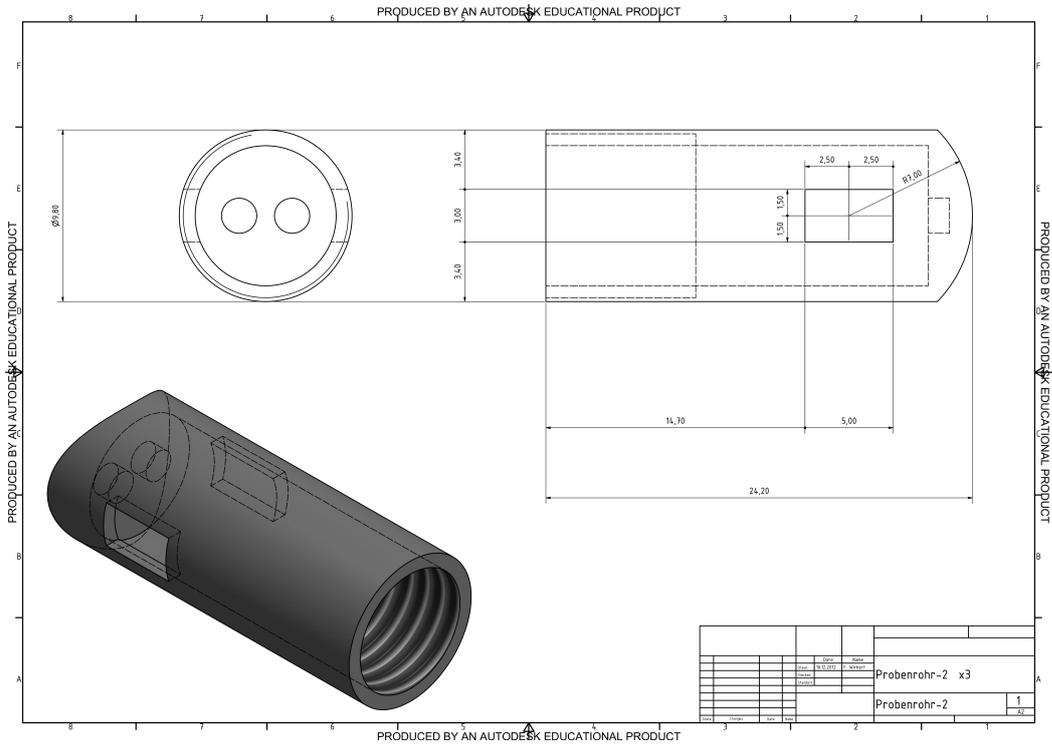


Abbildung 6.34: Technische Zeichnung Probenzelle 2

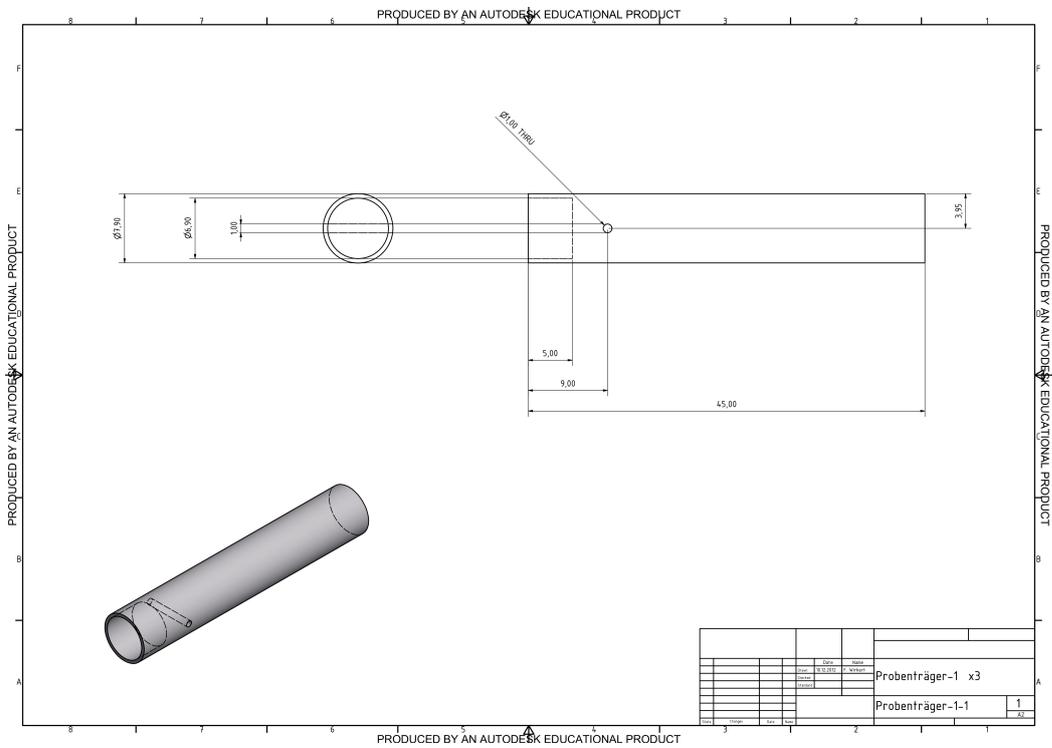


Abbildung 6.35: Technische Zeichnung Probenträger 1

Literatur

- [Als11] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-ray Physics*, Second Edition, Wiley West Sussex, 2011.
- [Ana10] G. Anand, S. N. Jamadagni, S. Garde, and G. Belfort, *Self-Assembly of TMAO at Hydrophobic Interfaces and Its Effect on Protein Adsorption: Insights from Experiment and Simulation*, *Langmuir* 26 (9695-9702), 2010.
- [Arn12] T. Arnold, C. Nicklin, J. Rawle, J. Sutter, T. Bates, B. Nutter, G. McIntyre, and M. Burt, *Implementation of a beam deflection system for studies of liquid interfaces on beamline I07 at Diamond*, *J. Synchrotron Rad.* 19 (408-416), 2012.
- [Aut08] M. Auton, D. W. Bolen, and J. Rösgen, *Structural thermodynamics of protein preferential solvation: Osmolyte solvation of proteins, aminoacids, and peptides*, *Proteins* 73 (802-813), 2008.
- [Bat04] J. D. Batchelor, A. Olteanu, A. Tripathy, and G. J. Pielak, *Impact of Protein Denaturants and Stabilizers on Water Structure*, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (1958-1961), 2004.
- [Cha05] D. Chandler, *Interfaces and the driving force of hydrophobic assembly*, *Nature*, Vol. 437 (640-647), 2005.
- [CXRO] abgerufen über 'The Center for X-Ray Optics - X-Ray Database' ;henke.lbl.gov/optical_constants; Referenz: B. L. Henke, E. M. Gullikson, and J. C. Davis, *X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50-30000 eV, Z=1-92*, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol. 54, No. 2 (181-342), 1993.
- [Dos05] D. A. Doshi, E. B. Watkins, J. N. Israelachvili, and J. Majewski, *Reduced water density at hydrophobic surfaces: Effect of dissolved gases*, *PNAS*, vol. 102, no. 27 (9458-9462), 2005.
- [Du94] Q. Du, E. Freysz, and Y. R. Shen, *Surface Vibrational Spectroscopic Studies of Hydrogen Bonding and Hydrophobicity*, *Science* 264 (826), 1994.

Literatur

- [Fal10] J. Falta, T. Möller, *Forschung mit Synchrotronstrahlung*, Vieweg + Teubner Verlag Wiesbaden, 2010.
- [Fio13] A. Fiore, V Venkateshwaran, and S. Garde, *Trimethylamine N-Oxide (TMAO) and tert-Butyl Alcohol (TBA) at Hydrophobic Interfaces: Insights from Molecular Dynamics Simulations*, *Langmuir* 29 (8017-8024), 2013.
- [Fun12] S. Funkner, M. Havenith, and G. Schwaab, *Urea, a Structure Breaker? Answers from THz Absorption Spectroscopy*, *J. Phys. Chem. B* 116 (13374-13380), 2012.
- [Hor] Theoretische Simulationen wurden in der Gruppe von Prof. Dr. Dominik Horinek an der Universität Regensburg durchgeführt.
- [Hua08] L. Hua, R. Zhou, D. Thirumalai, and B. J. Berne, *Urea denaturation by stronger dispersion interactions with proteins than water implies a 2-stage unfolding*, *PNAS*, Vol. 105, No. 44 (16928-16933), 2008.
- [Isr92] J. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces*, Second Edition, Academic Press London, 1992.
- [Isr96] J. Israelachvili, and H. Wennerström, *Role of hydration and water structure in biological and colloidal interactions*, *Nature*, Vol. 379 (219-225), 1996.
- [Iva00] E. V. Ivanov, V. K. Abrosimov, L. S. Efremova, and Yu. P. Pankratov, *Thermodynamics of H-D Isotopes Effects in the Hydration of Urea and Structural Features of Its Aqueous Solutions at Different Temperatures: II. Compressibilities of the System Water-Urea and Heavy Water-Deuterated Urea*, *Russian Journal of General Chemistry*, Vol. 70, No. 8 (1161-1171), 2000.
- [Jan07] J. Janecek and R. R. Netz, *Interfacial Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces: Depletion versus Adsorption*, *Langmuir* 23 (8417-8429), 2007.
- [Jen03] T. R. Jensen, M. O. Jensen, N. Reitzel, K. Balashev, G. H. Peters, K. Kjaer, and T. Bjornholm, *Water in Contact with Extended Hydrophobic Surfaces: Direct Evidence of Weak Dewetting*, *PRL*, vol. 90, no. 8 (086101), 2003.

-
- [Kas08] K. Kashimoto, J. Yoon, B. Hou, C.-H. Chen, B. Lin, M. Aratono, T. Ta-kiue, and M. L. Schlossman, *Structure and Depletion at Fluorocarbon and Hydrophobic/Water Liquid/Liquid Interfaces*, PRL 101 (076102), 2008.
- [Kat10] Y. Katayama, T. Hattori, H. Saitoh, T. Ikeda, K. Aoki, H. Fukui, and K. Funakoshi, *Structure of liquid water under high pressure up to 17 GPa*, Phys. Rev. B 81 (014109), 2010.
- [Kie14] I. Kiesel, *In situ Untersuchung von Proteinen an Grenzflächen mit oberflächensensitiven Röntgenstreuungsmethoden*, Dissertation, 2014.
- [Kra131] J. Krakowiak, J. Wawer, and A. Panuszko, *Densimetric and ultrasonic characterization of urea and its derivatives in water*, J. Chem. Thermodynamics 58 (211-220), 2013.
- [Kra132] J. Krakowiak, J. Wawer, and A. Panuszko, *The hydration of the protein stabilizing agents: Trimethylamine-N-oxide, glycine and its N-methyl derivatives - The volumetric and compressibility studies*, J. Chem. Thermodynamics 60 (179-190), 2013.
- [Kry07] C. Krywka, C. Sternemann, M. Paulus, N. Javid, R. Winter, A. Al-Sawalmih, S. Yi, D. Raabe, and M. Tolan, *The small-angle and wide-angle X-ray scattering set-up at beamline BL9 of DELTA*, J. Synchrotron Rad. 14 (244-251), 2007.
- [Kry081] C. Krywka, *Ein Aufbau für Kleinwinkelstreuung an Protein-Lösungen an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA*, Dissertation, 2008.
- [Kry082] C. Krywka, C. Sternemann, M. Paulus, M. Tolan, C. Royer, and R. Winter, *Effect of Osmolytes on Pressure-Induced Unfolding of Proteins: A High-Pressure SAXS Study*, ChemPhysChem 9 (2809-2815), 2008.
- [Lee84] C. Y. Lee, J. A. McCammon, and P. J. Rossky, *The structure of liquid water at an extended hydrophobic surface*, J. Chem. Phys., Vol. 80, No. 9 (4448), 1984.
- [Les15] M. Lessel, O. Bäumchen, M. Klos, H. Hähl, R. Fetzer, M. Paulus, R. Seemann, and K. Jacobs, *Self-assembled silane monolayers: an efficient step-by-*
-

- step recipe for high-quality, low energy surfaces*, Surf. Interface Anal. 47 (557-564), 2015.
- [Lid05] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Internet Version 2005*, <http://www.hbcernetbase.com>, CRC Press, Boca Raton, FL, 2005.
- [Lum99] K. Lum, D. Chandler, and J. D. Weeks, *Hydrophobicity at Small and Large Length Scales*, J. Phys. Chem. B 103 (4570-4577), 1999.
- [Mac07] M. Maccarini, R. Steitz, M. Himmelhaus, J. Fick, S. Tatur, M. Wolff, M. Grunze, J. Janecek, and R. R. Netz, *Density Depletion at Solid-Liquid Interfaces: a Neutron Reflectivity Study*, Langmuir 23 (598-608), 2007.
- [Mam04] S. I. Mamatkulov, P. K. Khabibullaev, and R. R. Netz, *Water at Hydrophobic Substrates: Curvature, Pressure, and Temperature Effects*, Langmuir 20 (4756-4763), 2004.
- [Mao04] M. Mao, J. Zhang, R.-H. Yoon, and W. A. Ducker, *Is There a Thin Film of Air at the Interface between Water and Smooth Hydrophobic Solids?*, Langmuir 20 (1843-1849), 2004.
- [Mee13] F. Meersmann, I. Daniel, D. H. Bartlett, R. Winter, R. Hazael, and P. F. McMillan, *High-Pressure Biochemistry and Biophysics*, Reviews in Mineralogy & Geochemistry, Vol. 77 (607-648), 2013.
- [Mez06] M. Mezger, H. Reichert, S. Schöder, J. Okasinski, H. Schröder, H. Dosch, D. Palms, J. Ralston, and V. Honkimäki, *High-resolution in situ x-ray study of the hydrophobic gap at the water-octadecyl-trichlorosilane interface*, PNAS, vol. 103, no. 49 (18401-18404), 2006.
- [Mez08] M. Mezger, S. Schöder, H. Reichert, H. Schröder, J. Okasinski, V. Honkimäki, J. Ralston, J. Bilgram, R. Roth, and H. Dosch, *Water and ice in contact with octadecyl-trichlorosilane functionalized surfaces: A high resolution x-ray reflectivity study*, J. Chem. Phys. 128 (244705), 2008.
- [Mez10] M. Mezger, F. Sedlmeier, D. Horinek, H. Reichert, D. Pontoni, and H. Dosch, *On the Origin of the Hydrophobic Water Gap: An X-ray Reflectivity*

-
- and MD Simulation Study, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 19 (6735-6741), 2010.
- [Moe04] S. Moelbert, B. Normand, and P. De Los Rios, *Kosmotropes and chaotropes: modelling preferential exclusion, binding and aggregate stability*, *Biophysical Chemistry* 112 (45-57), 2004.
- [Ock08] B. M. Ocko, A. Dhinojwala, and J. Daillant, *Comment on „How Water Meets a Hydrophobic Surface“*, *PRL* 101 (039601), 2008.
- [Okh94] A. V. Okhulkov, Yu. N. Demianets, and Yu. E. Gorbaty, *X-ray scattering in liquid water at pressures of up to 7.7 kbar: Test of a fluctuation model*, *J. Chem. Phys.*, Vol. 100, No. 2 (1578), 1994.
- [Onc05] S. Onclin, B. J. Ravoo, and D. N. Reinhoudt, *Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers*, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (6282-6304), 2005.
- [Pan09] A. Panuszko, P. Bruzdziak, J. Zielkiewicz, D. Wyrzykowski, and J. Stangret, *Effects of Urea and Trimethylamine-N-oxide on the Properties of Water and the Secondary Structure of Hen Egg White Lysozyme*, *J. Phys. Chem. B* 113 (14797-14809), 2009.
- [Par54] L.G.Parratt, *Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays*, *Phys. Rev.* 95 (359), 1954.
- [Pau06] M. Paulus, *Röntgenstreuung an Flüssigkeits-Gas Grenzflächen*, Dissertation, 2006.
- [Pau08] M. Paulus, D. Lietz, C. Sternemann, K. Shokuie, F. Evers, M. Tolan, C. Czeslik, and R. Winter, *An access to buried interfaces: the X-ray reflectivity set-up of BL9 at DELTA*, *J. Synchrotron Rad.* 15 (600-605), 2008.
- [Poy06] A. Poynor, L. Hong, I. K. Robinson, S. Granick, Z. Zhang, and P. A. Fenter, *How Water Meets a Hydrophobic Surface*, *PRL* 97 (266101), 2006.
-

Literatur

- [Rei03] H. Reichert, V. Honkimäki, A. Snigirev, S. Engemann, and H. Dosch, *A new X-ray transmission-reflection scheme for the study of deeply buried interfaces using high-energy microbeams*, *Physica B* 336 (46-55), 2003.
- [Roa08] P. Roach, N. J. Shirtcliffe and M. I. Newton, *Progress in superhydrophobic surface development*, *Soft Matter* 4 (224-240), 2008.
- [Rob34] R. Robertson, J. J. Fox, and A. E. Martin, *Two Types of Diamond*, *Phil. Trans. R. Soc. A* 232 (463-535), 1934.
- [Ralicks] RALICKS GmbH Industrie- und Umwelttechnik, D-46459 Rees-Haldern, www.ralicks.de.
- [Sag11] L. B. Sagle, K. Cimatu, V. A. Litosh, Y. Liu, S. C. Flores, X. Chen, B. Yu, and P. S. Cremer, *Methyl Groups of Trimethylamine N-Oxide Orient Away from Hydrophobic Interfaces*, *J. Am. Chem. Soc.* 133 (18707-18712), 2011.
- [Sam14] N. Samanta, D. Das Mahanta, and R. Kumar Mitra, *Does Urea Alter the Collective Hydrogen-Bond Dynamics in Water? A Dielectric Relaxation Study in the Terahertz-Frequency Region*, *Chem. Asian J.* 9 (3457-3463), 2014.
- [Sar12] R. Sarma and S. Paul, *The effect of aqueous solutions of trimethylamine-N-oxide on pressure induced modifications of hydrophobic interactions*, *J. Chem. Phys.* 137 (094502), 2012.
- [Sca01] L. F. Scatena, M. G. Brown, and G. L. Richmond, *Weak Hydrogen Bonding and Strong Orientation Effects*, *Science* 292 (908), 2001.
- [Sch11] M. A. Schroer, Y. Zhai, D. C. F. Wieland, C. J. Sahle, J. Nase, M. Paulus, M. Tolan, and R. Winter, *Exploring the Piezophilic Behavior of Natural Cosolvent Mixtures*, *Angew. Chem.* 123 (11615-11618), 2011.
- [Sch03] D. Schwendel, T. Hayashi, R. Dahint, A. Pertsin, M. Grunze, R. Steitz, and F. Schreiber, *Interaction of Water with Self-Assembled Monolayers: Neutron Reflectivity Measurements of the Water Density in the Interface Region*, *Langmuir* 19 (2284-2293), 2003.

-
- [Sed08] F. Sedlmeier, J. Janecek, C. Sendner, L. Bocquet, R. R. Netz, and D. Horinek, *Water at polar and nonpolar solid walls (Review)*, *Biointerphases*, vol. 3, no. 3 (FC23), 2008.
- [Seo06] Y.-S. Seo and S. Satija, *No Intrinsic Depletion Layer on a Polystyrene Thin Film at a Water Interface*, *Langmuir* 22 (7113-7116), 2006.
- [Sig151] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Harnstoff*, Version 5.4, 2014.
- [Sig152] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Trimethylamine N-oxide*, Version 5.0, 2012.
- [Sig153] Sigma-Aldrich, *Sicherheitsdatenblatt Trimethylamin-N-oxid Dihydrat*, Version 5.0, 2012.
- [Sim04] A. C. Simonsen, P. L. Hansen, and B. Klösgen, *Nanobubbles give evidence of incomplete wetting at a hydrophobic interface*, *J. Colloid Interface Sci.* 273 (291-299), 2004.
- [Sitec] *Produktdatenblatt 720.00 HP Connectors 1000 - 10000 bar*, Firma SITEC-Sieber Engineering AG, CH-8124 Maur/Zurich, abgerufen 2015.
- [Sop00] A. K. Soper and M. A. Ricci, *Structures of High-Density and Low-Density Water*, *PRL*, vol. 84, no. 13 (2881), 2000.
- [Stahl] C. W. Wegst and M. Wegst, *Nachschlagewerk Stahlschlüssel*, 22. Auflage, Verlag Stahlschlüssel, Marbach, 2010.
- [Ste14] H.-G. Steinrück, A. Schiener, T. Schindler, J. Will, A. Magerl, O. Konovalov, G. Li Destri, O. H. Seeck, M. Mezger, J. Haddad, M. Deutsch, A. Checco, and B. M. Ocko, *Nanoscale Structure of Si/SiO₂/Organics Interfaces*, *ACS Nano*, Vol. 8, No. 12 (12676-12681), 2014.
- [Ste03] R. Steitz, T. Gutberlet, T. Hauss, B. Klösgen, R. Krastev, S. Schemmel, A. C. Simonsen, and G. H. Findenegg, *Nanobubbles and Their Precursor Layer at the Interface of Water Against a Hydrophobic Substrate*, *Langmuir* 19 (2409-2418), 2003.
-

Literatur

- [Sti73] F. H. Stillinger, *Structure in Aqueous Solutions of Nonpolar Solutes from the Standpoint of Scaled-Particle Theory*, J. Sol. Chem., Vol. 2, Nos.2/3 (141), 1973.
- [Tak06] Y. Takata, J.-H. J. Cho, B. M. Law, and M. Aratono, *Ellipsometric Search for Vapor Layers at Liquid-hydrophobic Solid Surfaces*, Langmuir 22 (1715-1721), 2006.
- [Tid90] I. M. Tidswell, B. M. Ocko, P. S. Pershan, S. R. Wassermann, G. M. Whitesides, and J. D. Axe, *X-ray specular reflection studies of silicon coated by organic monolayers (alkylsiloxanes)*, Physical Review B, Vol. 41, No. 2 (1111-1128), 1990.
- [Tid91] I. M. Tidswell, T. A. Rabedeau, P. S. Pershan, S. D. Kosowsky, J. P. Folkers, and G. M. Whitesides, *X-ray grazing incidence diffraction from alkylsiloxane monolayers on silicon wafers*, J. Chem. Phys, vol. 95, no. 4 (2854), 1991.
- [Tol99] M. Tolan, *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films, Materials Science and Basic Research*, Springer-Verlag Berlin, 1999.
- [Tyr13] E. Tyrode and J. F. D. Liljeblad, *Water Structure Next to Ordered and Disordered Hydrophobic Silane Monolayers: A Vibrational Sum Frequency Spectroscopy Study*, J. Phys. Chem. C 117 (1780-1790), 2013.
- [Uys13] A. Uysal, M. Chu, B. Stripe, A. Timalina, S. Chattopadhyay, C. M. Schlepütz, T. J. Marks, and P. Dutta, *What x rays can tell us about the interfacial profile of water near hydrophobic surfaces*, Phys. Rev. B 88 (035431), 2013.
- [Wag02] W. Wagner, and A. Pruß, *The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use*, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 31, No. 2 (387-535), 2002.
- [Wal79] J. Walker, *Optical absorption and luminescence in diamond*, Rep. Prog. Phys. 42 (1605-1659), 1979.
- [Wik151] <http://de.wikipedia.org/wiki/Kontaktwinkel>, lizenzfrei, abgerufen 03/2015.

- [Wik152] <http://en.wikipedia.org/wiki/Octadecyltrichlorosilane>, lizenzfrei, abgerufen 03/2015.
- [Wik153] <http://en.wikipedia.org/wiki/Urea>, lizenzfrei, abgerufen 03/2015.
- [Wik154] http://en.wikipedia.org/wiki/Trimethylamine_N-oxide, lizenzfrei, abgerufen 03/2015.
- [Wil96] K.Wille, *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*, 2. Auflage, B. G. Teubner Stuttgart, 1996.
- [Wil13] P. R. Willmott, D. Meister, S. J. Leake, M. Lange, A. Bergamaschi, M. Böge, M. Calvi, C. Cancellieri, N. Casati, A. Cervellino, Q. Chen, C. David, U. Flechsig, F. Gozzo, B. Henrich, S. Jäggi-Spielmann, B. Jakob, I. Kalichava, P. Karvinen, J. Krempasky, A. Lüdeke, R. Lüscher, S. Maag, C. Quitmann, M. L. Reinle-Schmitt, T. Schmidt, B. Schmitt, A. Streun, I. Vartiainen, M. Vitins, X. Wang, and R. Wulschleger, *The Materials Science beamline upgrade at the Swiss Light Source*, J. Synchrotron Rad. 20 (667-682), 2013.
- [Wir14] F. J. Wirkert, M. Paulus, J. Nase, J. Möller, S. Kujawski, C. Sternemann, and M. Tolan, *X-ray reflectivity measurements of liquid/solid interfaces under high hydrostatic pressure conditions*, J. Synchrotron Rad. 21 (76-81), 2014.
- [Yan05] P. H. Yancey, *Organic osmolytes as compatible, metabolic and counteracting cytoprotectants in high osmolarity and other stresses*, J. Exp. Bio. 208 (2819-2830), 2005.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Real- und Imaginärteil des komplexen Brechungsindex n in Abhängigkeit der Frequenz ω	10
2.2	Skizze der Streugeometrie bei XRR-Experimenten. (Bild nach [Als11]) . . .	11
2.3	Theoretischer Verlauf von Fresnel-Reflektivität R_F und Fresnel-Transmission T_F in Abhängigkeit des Einfallswinkels α . [Pau06]	14
2.4	Eindringtiefe von Röntgenstrahlung in Materie in Abhängigkeit des Einfallswinkels α . Die maximale Eindringtiefe ist gegeben als $\Lambda_{max} = \lambda / (2\pi\beta)$. [Pau06]	15
2.5	Schematische Darstellung eines Mehrschichtsystems. Die eingezeichneten Pfeile deuten die an der jeweiligen Grenzfläche reflektierten und transmittierten Wellen an. (Bild nach [Tol99])	16
2.6	Vergleich des Verlaufs verschiedener Reflektivitätskurven in Abhängigkeit des Wellenvektroübertrags q_z . Die Grenzfläche ist über das Dispersionsprofil, das über 2.9 mit der Elektronendichte verknüpft ist, dargestellt. Der Einfluss der Rauigkeit bewirkt ein schnelleres Abfallen der Intensität, während das Vorhandensein einer Schicht Intensitätsminima und -maxima erzeugt. .	17
2.7	Schematische Darstellung einer rauen Grenzfläche. Theoretisch betrachtet man den Übergang als Ensemble glatter Grenzflächen mit Wahrscheinlichkeitsdichte $P_j(z)$. [Kie14]	18
3.1	Skizze zur Definition des Kontaktwinkels an einem Wassertropfen auf einer hydrophilen Oberfläche. [Wik151]	22
3.2	Schematische Darstellung eines Octadecyltrichlorosilan Moleküls. Die Kopfgruppe wird aus drei Cl-Atomen (grün), die um ein Si-Atom angeordnet sind, gebildet. Die Schwanzgruppe bildet eine Kohlenwasserstoff-Kette. H-Atome sind weiß dargestellt. [Wik152]	23
3.3	Schematische Darstellung eines Urea Moleküls (Rot: Sauerstoff; Blau: Stickstoff; Schwarz: Kohlenstoff; Grau: Wasserstoff). [Wik153]	28

3.4	Schematische Darstellung eines TMAO Moleküls (Rot: Sauerstoff; Blau: Stickstoff; Schwarz: Kohlenstoff; Grau: Wasserstoff). [Wik154]	29
4.1	Schematische Zeichnung der Probenzelle. [Wir14]	33
4.2	Fotografie der einzelnen Bauteile der Probenzelle inklusive Probenträgerzelle, O-Ringen (links neu, rechts nach Druckbelastung) und Probenwafer.	34
4.3	Die innere Probenzelle. Oben: Schematische Darstellung der einzelnen Bauteile. Unten: Fotografie mit bereits angebrachter Gummimembran, O-Ringen und eingespanntem Wafer.	36
4.4	Lage der Probenträgerzelle innerhalb der Hochdruckzelle. Zu sehen ist die Ansicht in Strahlrichtung bei ausgebauten Stempeln.	38
4.5	Fotografie des Messaufbaus an der Strahllinie I07. Der Röntgenstrahl durchquert die Probenzelle von rechts nach links.	39
4.6	Fotografie der verwendeten Handpumpe zur Erzeugung hydrostatischen Hochdrucks. Über die angeschlossenen Ventile kann die Pumpe entlastet werden bei gleichzeitiger Druckstabilität in der Probenzelle.	39
4.7	Mittels eines Rasterkraftmikroskops untersuchte Oberfläche eines funktionalisierten Probenwafers. Die weißen Flecken stellen Schmutzpartikel dar, die durch Spülen mit organischen Lösungsmitteln entfernt werden konnten.	42
4.8	Zwei an derselben Stelle einer Probenoberfläche aufgenommene Reflektivitätskurven. Blau: Erste Messung, normaler Verlauf, keine Strahlenschäden; Rot: deutlich geänderter Verlauf, Strahlenschäden durch Überbelichtung.	45
5.1	Elektronendichteverlauf an der Grenze zwischen einem mit OTS beschichteten Siliziumwafer und Wasser. Die Siliziumdioxidschicht ist nach dem Steinrück-Modell in blau und nach dem Tidswell-Modell in rot dargestellt	48
5.2	Messungen zur Bestimmung der Dicke der Siliziumdioxidschicht an der Probenwaferoberfläche. Aufgrund der relativ strukturlosen Reflektivitätskurven ergeben sich unterschiedliche Schichtdicken bei der Anpassung der Elektronendichteprofile.	51
5.3	Intensitätsverlauf diffus gestreuter Strahlung bei einer Messung an der Strahllinie I07. Es sind deutliche Intensitätsmaxima bei Vielfachen von $q_z \approx 0,13 \text{ \AA}^{-1}$ zu sehen.	52

Abbildungsverzeichnis

5.4	Detektorbilder des zusätzlich entstandenen Reflexes an der Strahllinie I07. Die Bilder wurden bei verschiedenen, von links nach rechts größer werdenden Einfallswinkeln aufgenommen.	53
5.5	Ergebnisse einer Messung von reinem Wasser an einem mit OTS funktionalisierten Siliziumwafer bei verschiedenen Drücken (Probe 1).	55
5.6	Elektronendichteprofile eines funktionalisierten Wafers an reinem Wasser (Probe 3). Der druckinduzierte Effekt ist reversibel.	56
5.7	Skizze zur Illustration der Definitionen von Weite d und Tiefe $\Delta\rho$ der Verarmungsschicht.	57
5.8	Entwicklung der Verarmungsschicht unter dem Einfluss von hohem hydrostatischem Druck bis 5 kbar. Bei den Werten ohne Fehlerbalken konnte keine Mittelwertberechnung durchgeführt werden.	58
5.9	Ergebnisse einer Messung von reinem Wasser an einem mit OTS funktionalisierten Siliziumwafer bei verschiedenen Drücken (Probe 2). Die Daten wurden mit dem Steinrück-Modell ausgewertet.	59
5.10	Mit dem Steinrück-Modell erhaltene Ergebnisse zur Entwicklung der Verarmungsschicht unter Hochdruckeinfluss. Zum Vergleich ist der mittlere Verlauf der Ergebnisse aus dem Tidswell-Modell ebenfalls eingezeichnet. Werte ohne Fehlerbalken entsprechen Einzelmessungen.	60
5.11	Ergebnisse einer Messung einer 2M TMAO-Lösung an einem mit OTS funktionalisierten Siliziumwafer bei verschiedenen Drücken (Probe 14).	62
5.12	Ergebnisse einer Messung einer 2M Urea-Lösung an einem mit OTS funktionalisierten Siliziumwafer bei verschiedenen Drücken (Probe 19).	63
5.13	Elektronendichteprofile Probe 22, 5M Urea-Lösung. Der zur quantitativen Betrachtung der Grenzschicht herangezogene Bereich ist durch rote Linien gekennzeichnet.	65
5.14	Verhalten der Grenzschicht im Vergleich zu Volumenwasser bei TMAO-Lösungen verschiedener Konzentration.	66
5.15	Verhalten der Grenzschicht im Vergleich zu Volumenwasser bei Urea-Lösungen verschiedener Konzentration.	66
5.16	Verhalten der Grenzschicht im Vergleich zu Volumenwasser bei 2M TMAO- und Urea-Lösungen.	67

6.1 Probe 1, reines Wasser, gemessen an Strahllinie BL9, DELTA, ausgewertet mit dem Tidswell-Modell	71
6.2 Probe 1, reines Wasser, gemessen an Strahllinie BL9, DELTA, ausgewertet mit dem Steinrück-Modell	71
6.3 Probe 2, reines Wasser, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF, ausgewertet mit dem Tidswell-Modell	72
6.4 Probe 2, reines Wasser, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF, ausgewertet mit dem Steinrück-Modell	72
6.5 Probe 3, reines Wasser, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF, ausgewertet mit Tidswell-Modell.	73
6.6 Probe 3, reines Wasser, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF, ausgewertet mit Steinrück-Modell.	74
6.7 Probe 4, reines Wasser, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.	75
6.8 Probe 5, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie BL9, DELTA.	76
6.9 Probe 6, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.	77
6.10 Probe 7, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.	77
6.11 Probe 8, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.	78
6.12 Probe 9, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.	78
6.13 Probe 10, 1M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.	79
6.14 Probe 11, 2M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.	80
6.15 Probe 12, 2M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.	81
6.16 Probe 13, 2M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie I07, Diamond.	82
6.17 Probe 14, 2M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.	83
6.18 Probe 15, 2M TMAO-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.	84
6.19 Probe 16, 1M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.	85
6.20 Probe 17, 2M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.	86
6.21 Probe 18, 2M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.	86
6.22 Probe 19, 2M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.	87
6.23 Probe 20, 2M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.	88
6.24 Probe 21, 3M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie MS, SLS.	89
6.25 Probe 22, 5M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.	90
6.26 Probe 23, 5M Urea-Lösung, gemessen an Strahllinie ID15A, ESRF.	91

Abbildungsverzeichnis

6.27 Technische Zeichnung Hochdruckzelle 1	92
6.28 Technische Zeichnung Hochdruckzelle 2	93
6.29 Technische Zeichnung Proben-Stempel	93
6.30 Technische Zeichnung Proben-Stempel-Schraube	94
6.31 Technische Zeichnung Diamant-Stempel	94
6.32 Technische Zeichnung Diamant-Stempel-Schraube	95
6.33 Technische Zeichnung Probenzelle 1	95
6.34 Technische Zeichnung Probenzelle 2	96
6.35 Technische Zeichnung Probenträger 1	96
6.36 Technische Zeichnung Probenträger 2	97
6.37 Technische Zeichnung Probenträger 2	97
6.38 Technische Zeichnung Probenzellenschraube	98

Danksagung

In erster Linie bedanke ich mich bei Herrn Prof. Dr. Metin Tolan für die Möglichkeit am Lehrstuhl E1a der Fakultät Physik der Technischen Universität Dortmund meine Dissertation anfertigen zu können. Bei Herrn Prof. Dr. Roland Winter bedanke ich mich herzlich für die Anfertigung des Zweitgutachtens. Ein ebenfalls besonderer Dank geht an Herrn Dr. Michael Paulus und Frau Dr. Julia Nase, die mir während meiner Promotion mit Rat und Tat zur Seite standen und immer ein offenes Ohr hatten. Die Unterstützung bei den Messungen und die Diskussionen zum Thema waren mir eine große Hilfe. Hilfreich waren auch die Simulationen zu dem untersuchten Probensystem, die von der Gruppe von Herrn Prof. Dr. Dominik Horinek in Regensburg durchgeführt wurden. Ich bedanke mich herzlich dafür, dass uns diese Simulationen zur Verfügung standen. Weiterhin bedanke ich mich bei allen Mitarbeitern und Kollegen für die geleistete Hilfe und insbesondere bei denen, die mich bei den Messzeiten tatkräftig unterstützten. Im Zuge dessen gilt ein spezieller Dank allen Einrichtungen, die Synchrotronstrahlung zur Verfügung stellten, und dabei ganz besonders den Mitarbeitern an der jeweils genutzten Strahllinie. Für die Hilfe bei der Anfertigung und die Bereitstellung der Proben-Wafer bedanke ich mich beim Präparationslabor der Fakultät, namentlich Frau Gisela Pike und Herr Dirk Schemionek, sowie bei der Gruppe von Frau Prof. Dr. Karin Jacobs an der Universität des Saarlandes. Die Messzeiten sowie die gesamte Arbeit wurden insgesamt erst durch die Bereitstellung finanzieller Mittel ermöglicht, wofür ich mich bei der Deutschen Forschungsgemeinschaft (FOR 1979, EXC 1069), dem Bundesministerium für Bildung und Forschung (05K10 PEC) und der NRW Forschungsschule „Forschung mit Synchrotronstrahlung in den Nano- und Biowissenschaften“ bedanke. Und nicht zuletzt geht ein besonderer Dank an die Mitarbeiter der Mechanischen Werkstätten der Fakultät Physik und Maschinenbau, angeführt von Frau Susanne Kralemann, nicht nur für die Anfertigung sondern vor allem auch für die Hilfe bei der Konstruktion der verwendeten Probenzelle. Abseits der direkten Arbeitsumgebung bedanke ich mich außerdem bei meiner Familie, die sowohl durch finanzielle wie auch mentale Förderung mein gesamtes Studium bis hin zur Promotion überhaupt erst möglich machte, und so den Grundstein für die Entstehung dieser Arbeit legte, herzlichen Dank dafür.

Eidesstattliche Erklärung

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass die vorliegende Dissertation - abgesehen von der Beratung durch meine wissenschaftlichen Lehrer - nach Inhalt und Form meine eigene Arbeit ist. Sie wurde weder ganz noch in Teilen an anderer Stelle im Rahmen eines Prüfungsverfahrens vorgelegt. Frühere Promotionsversuche wurden von mir nicht unternommen.

Dortmund, Juni 2015

(Florian J. Wirkert)