

Druck- und temperaturabhängige Adsorption von Fluiden an hydrophoben Grenzflächen

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Mike Moron

geboren in Bochum

Fakultät Physik

Technische Universität Dortmund

Dortmund, Dezember 2023

Erstgutachter: Prof. Dr. Metin Tolan

Zweitgutachter: Prof. Dr. Sebastian Henke

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen	7
2.1	Adsorption an Grenzflächen	7
2.1.1	Gasadsorption an festen Substraten	8
2.1.2	Phasenübergänge und Adsorption überkritischer Fluide	15
2.2	Röntgenreflektometrie	25
2.2.1	Grundlegende Prinzipien zur Reflexion von Röntgenstrahlung	26
2.2.2	Reflexion an einer ideal glatten Grenzfläche: Die Fresnelreflexivität	29
2.2.3	Mehrschichtsysteme	33
2.2.4	Einfluss der Rauigkeit auf die Reflexion von Röntgenstrahlung	36
2.2.5	Das Effektive Dichtemodell	39
3	Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle für grenzflächensensitive Röntgenstreuungsexperimente	43
3.1	Stand der Technik bei Hochdruck-/Hochtemperatursichtzellen	43
3.2	Die Sichtzelle	46
3.3	Zellenhalterung und Probenhalter	54
3.4	Thermoelement und Schmelzdrucktransmitter zur automatisierten Aufnahme von Temperatur und Druck	57
3.5	Dokumentation der Funktion der Sichtzelle anhand der visuellen Beobachtung des Übergangs von Wasser in den überkritischen Zustand	59

4	Probensysteme und Messeinrichtungen	63
4.1	Probensysteme	63
4.1.1	Octadecyltrichlorsilan – Die Ausbildung einer selbstorganisier- ten Monolage	63
4.1.2	Hydrophobisierung von Siliziumwafern mit Octadecyltrichlorsilan	66
4.1.3	Untersuchte Fluide	67
4.2	Messeinrichtungen	70
4.2.1	BL9 DELTA	70
4.2.2	P08 PETRA III	74
4.2.3	ID31 ESRF-EBS	77
5	Ergebnisse und Diskussion	81
5.1	Datenverarbeitung und Auswertung der Röntgenreflektivitätsdaten .	81
5.2	Charakterisierung der verwendeten Octadecyltrichlorsilan (OTS)-Wafer	86
5.3	Kommissionierung der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle	87
5.4	Temperatur- und Strahlungssensitivität der hydrophobisierten Silizi- umwafer in Abhängigkeit des Umgebungsmediums	88
5.4.1	$E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$	89
5.4.2	$E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$	99
5.4.3	Vergleich von T_d für die Untersuchungen der Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer	102
5.5	Adsorption von Fluiden an hydrophoben Oberflächen unterhalb des kritischen Punkts	103
5.5.1	C_2F_6	104
5.5.2	C_3F_8	109
5.5.3	C_4F_{10}	113
5.6	Adsorptionsverhalten unterhalb des kritischen Punkts	116
5.7	Adsorption von überkritischem C_2F_6 an hydrophoben Oberflächen .	118
5.8	Adsorption unterhalb und oberhalb des kritischen Punkts	121
6	Zusammenfassung und Ausblick	123

A	Ergänzende Informationen zur Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle	I
B	Pythonskript zur Aufzeichnung von Druck und Temperatur bei Verwendung der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle	XI
C	Nicht auf R_F normierte Reflektivitäten	XV
	Literaturverzeichnis	XXIX
	Abbildungsverzeichnis	XXXIX
	Tabellenverzeichnis	XLV
	Akronyme	XLVII
	Symbole	XLIX
	Danksagung	LIII

Kapitel 1

Einleitung und Motivation

Grenzflächen entstehen, wenn zwei unterschiedliche Phasen miteinander in Kontakt gebracht werden. Die Eigenschaften von Materie an Grenzflächen unterscheiden sich fundamental von denen im Volumen. Daher treten eine Vielzahl biologischer, chemischer und physikalischer Phänomene nur an Grenzflächen auf. Ein Beispiel für ein an Grenzflächen auftretendes Phänomen ist die Adsorption, ein Prozess, bei dem Moleküle an der Grenzfläche reversibel oder irreversibel haften können. Dabei wird zwischen zwei Arten der Adsorption unterschieden: Chemischer Adsorption (Chemisorption) und physikalischer Adsorption (Physisorption). Bei der Chemisorption werden kovalente Bindungen zwischen den Molekülen des Stoffs, der sich an der Grenzfläche anlagert (Adsorbent), und den Molekülen des Trägermaterials (Adsorbens) gebildet. Dies führt dazu, dass die Eigenschaften der Grenzfläche dauerhaft verändert werden. Ein konkretes Beispiel hierfür findet sich in der Beschichtung von Mikroelektromechanischen Systemen (MEMS) mit selbstorganisierten Monolagen (SAMs, englisch: *Self-assembled monolayers*). Hier wird das Phänomen der Chemisorption genutzt, um kovalente Bindungen zwischen organischem Material und einer Halbleiteroberfläche zu schaffen. Dadurch können in MEMS Probleme, wie zum Beispiel die Haftreibung zwischen einzelnen Komponenten, eliminiert werden [Srinivasan u. a., 1998]. Da bei den industriellen Anwendungen häufig hohe Temperaturen auftreten, ist die thermische Stabilität der SAMs von großer Bedeutung. Viele der derzeitigen Studien zur Analyse der thermischen Stabilität von SAMs bedienen sich der Rasterkraftmikroskopie (AFM, englisch: *Atomic Force Microscopy*) [Ashurst u. a., 2001; Srinivasan u. a., 1998; Zhuang u. a., 2006] oder der Kontaktwin-

kelmessung [Knieling u. a., 2007; Rissanen u. a., 2010]. Weder die AFM-Messungen noch die Kontaktwinkelmessungen ermöglichen Aussagen über die innere Struktur der Oberfläche auf atomarer Ebene. Eine Möglichkeit, dies zu erreichen, besteht in der Anwendung der Röntgenreflektometrie (XRR, englisch: *X-Ray-Reflectivity*). XRR ist eine Technik, die besonders empfindlich auf Grenzflächen mit ausreichend hohem Elektronendichtekontrast reagiert und es ermöglicht, die lateral gemittelte Struktur eines Systems mit mehreren Grenzflächen auf atomarer Ebene zu analysieren. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Messungen zur thermischen Stabilität unter Vakuum, Luft- und weiterer Gasatmosphären an mit Octadecyltrichlorsilan (OTS) beschichteten Siliziumwafern (OTS-Wafern) erweitern das Verständnis der Stabilität von SAMs.

In Fällen der Physisorption haften Moleküle über schwache Wechselwirkungen, zum Beispiel Van-der-Waals-Wechselwirkungen, an einer Grenzfläche, wodurch die Adsorption in der Regel reversibel ist. Adsorption tritt in der Natur zum Beispiel bei der Photosynthese und im menschlichen Körper bei der Immunantwort, Blutgerinnung oder auch beim Gasaustausch auf. Außerdem kommt Adsorption in industriellen Anwendungen zum Tragen, zum Beispiel bei der heterogenen Katalyse [Yam u. a., 2020] und bei MEMS-Gassensoren [Yuan u. a., 2021]. Die Adsorption eines Stoffes an einem Substrat ist von verschiedenen Faktoren abhängig, darunter den Eigenschaften der Grenzfläche wie die Oberflächenladung des Substrats und den Charakteristika des Adsorbens. Des Weiteren beeinflussen die thermodynamischen Parameter Druck und Temperatur die Adsorptionsprozesse. Derweil existieren eine Vielzahl von Adsorptionsmodellen, unter anderem auch empirische Modelle, mit denen die Belegung einer Oberfläche mit einem Adsorbent in Abhängigkeit von Druck und Temperatur beschrieben werden kann. Die adsorbierte Schicht kann mit den Modellen als dünne, zum Teil flüssige Schicht bestehend aus einer oder bis zu mehreren dutzend molekularen Lagen beschrieben werden. Bei Erreichen des Sättigungsdampfdrucks bildet sich eine makroskopische, flüssige Schicht aus und die Schichtdicke divergiert. In vielen Analysen von adsorbierten Schichten werden volumetrische [Mofarahi und Gholipour, 2014; Karimi u. a., 2021] oder gravimetrische [Thu u. a., 2014; Pini u. a., 2006] Messmethoden angewendet, die ebenfalls keine

Aussagen über die Struktur der Grenzflächen auf atomaren Längenskalen zulassen. Die durchgeführten XRR-Messungen tragen dazu bei, ein besseres Verständnis der Adsorption auf atomarer Ebene zu entwickeln.

Adsorption tritt auch bei hohen Drücken und Temperaturen auf. Liegen Druck und Temperatur einer Substanz oberhalb ihres kritischen Drucks und ihrer kritischen Temperatur (kritischer Punkt), gibt es keine Unterschiede mehr in der Dichte oder der Viskosität zwischen der gasförmigen und flüssigen Phase. Eine solche Substanz wird als überkritisches Fluid (SCF, englisch: *Supercritical Fluid*) bezeichnet. Ein SCF kann wie ein Gas durch Feststoffe hindurch dringen und weist gleichzeitig zu Flüssigkeiten ähnliche Lösungsmitelegenschaften auf. Die Untersuchung der Adsorption von SCFs auf atomarer Ebene mit Hilfe grenzflächensensitiver Messmethoden ist Gegenstand aktueller Forschung. Überkritisches Wasser (sc-H₂O) spielt hierbei eine herausragende Rolle und zeigt bereits in der Industrie eine erhebliche Präsenz, wie zum Beispiel bei der Oxidation von organischen Substanzen [Bermejo und Cocero, 2006], sowie bei der Umwandlung von Biomasse in Wasserstoff und CO₂ [Kruse, 2008]. Allerdings stellt die Untersuchung der Adsorption von SCFs, insbesondere sc-H₂O, auch enorme technische Herausforderungen an die Probenumgebung. Dadurch dass der kritische Punkt vieler Fluide bei sehr hohen Drücken und Temperaturen liegt, wie zum Beispiel bei Wasser ($T_{\text{crit}}(\text{H}_2\text{O}) = 373,95^\circ\text{C}$ $p_{\text{crit}}(\text{H}_2\text{O}) = 220,64\text{ bar}$), ist die Realisierung einer Probenumgebung, die für die grenzflächensensitive Untersuchung solcher Systeme mit Röntgenstrahlung geeignet ist, technisch nicht trivial. Für die Untersuchung überkritischer Systeme mit Röntgenstrahlung benötigt die Probenumgebung für diese Strahlung transparente Sichtfenster. Dies stellt enorme Anforderungen an das Dichtungssystem und erfordert eine angemessene Materialauswahl, da viele SCFs korrosiv sind. In der Literatur wurden bereits Probenumgebungen, die für die grenzflächensensitive Untersuchung von Systemen bei hohen Drücken und Temperaturen geeignet sind, vorgestellt. Eine Auswahl dieser Probenumgebungen wird in Abschnitt 3.1 präsentiert. Dennoch ist bei keiner dieser Probenumgebungen der überkritische Bereich von Wasser zugänglich, da entweder der Temperatur- oder der Druckbereich von sc-H₂O nicht abgedeckt wird. In dieser Arbeit wird eine neue Probenumgebung präsentiert, die in der Lage ist, Drücken von bis zu 1000 bar bei einer Temperatur

von 500 °C standzuhalten und die Verwendung von XRR zulässt. Diese Umgebung eignet sich somit ideal für die Erforschung verschiedener Systeme im überkritischen Zustand, vor allem auch $\text{sc-H}_2\text{O}$, CO_2 oder fluorierte Kohlenwasserstoffe.

Die Adsorption von SCFs unterscheidet sich wesentlich von der Adsorption im unterkritischen Bereich und die zuvor erwähnten Modelle zur Adsorption unterhalb des kritischen Punkts verlieren ihre Gültigkeit. Theoretische Modelle zur Charakterisierung der Adsorption von SCFs sind selten. Die neue Probenumgebung kann somit dazu beitragen ein besseres Verständnis der Adsorption einer Vielzahl von SCFs zu entwickeln und auf dieser Grundlage neue theoretische Modelle zu etablieren.

Für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen der Adsorption in unter- und überkritischen Systemen wurden Siliziumwafer mit Octadecyltrichlorsilan (OTS) beschichtet. Zur Beurteilung der druckinduzierten Veränderung der adsorbierten Schicht an einem OTS-Wafer ist die Beurteilung der Stabilität der OTS-Schicht unerlässlich. Daher wurden zunächst Untersuchungen hinsichtlich der Temperatur- und Strahlungssensitivität unter verschiedenen Gasatmosphären und Photonenergien der verwendeten Röntgenstrahlung durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass bei höheren Photonenergien eine starke Schädigung der OTS-Schicht erst bei höheren Temperaturen auftritt, da weniger Dosis in der OTS-Schicht und der umliegenden Gasphase deponiert wird. Außerdem konnte festgestellt werden, dass eine oberhalb des OTS-Wafers befindliche Gasatmosphäre die Stabilität der OTS-Schicht deutlich herabsetzt. Daher liegt nahe, dass der wesentliche Mechanismus, der zur Schädigung der OTS-Schicht führt, die Bildung freier Radikale in der Gasatmosphäre ist. Mit diesen Ergebnissen lassen sich anschließend bei Messungen zur druckabhängigen Adsorption von Gasen zuverlässige Aussagen über die druckinduzierten Änderungen der adsorbierten Schichten treffen, wobei ebenfalls beurteilt werden kann, ob die OTS-Schicht intakt bleibt. Die Untersuchungen der druckabhängigen Adsorption der Fluide Hexafluorethan (C_2F_6), Octafluorpropan (C_3F_8) und Decafluorbutan (C_4F_{10}) ergaben, dass die adsorbierten Schichten als verdichtete Fluidphasen beschrieben werden können, deren Rauigkeit in Abhängigkeit der Schichtdicke stärker ansteigt, je näher sich das Fluid an seinem kritischen Punkt befindet. Zudem zeigte sich, dass auch oberhalb des kritischen Punkts eine adsorbierte Schicht bestehen bleibt.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert:

- In Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen zur Adsorption von Gasen an festen Substraten diskutiert, wobei verschiedene Adsorptionsmodelle vorgestellt werden. Darauf folgt die Beschreibung von Phasenübergängen, die grundlegend sind für das Verständnis von überkritischen Fluiden und deren Adsorptionsverhalten. Im letzten Abschnitt werden die theoretischen Grundlagen der verwendeten Messmethode beschrieben.
- In Kapitel 3 wird die neue Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle vorgestellt, die grenzflächensensitive Untersuchungen mittels Röntgenstreuungsmethoden an Festkörper/Flüssigkeits-, Festkörper/Gas- und Flüssigkeits/Gas-Grenzflächen bei hohen Drücken und Temperaturen ermöglicht.
- Kapitel 4 liefert einen Überblick über die verwendeten Probensysteme und über die Messplätze, an denen diese untersucht wurden.
- Die Resultate der XRR-Messungen werden in Kapitel 5 präsentiert und interpretiert. Der erste Teil beschäftigt sich dabei mit den Ergebnissen der Untersuchungen bezüglich temperatur- und strahlungsinduzierten Schäden an OTS-Wafern unter verschiedenen Gasatmosphären. Diese Informationen sind Daran anschließend werden die Ergebnisse der XRR-Messungen zur druckabhängigen Adsorption der Fluide unter- und oberhalb des kritischen Punkts vorgestellt.
- Abschließend werden in Kapitel 6 die Ergebnisse der in dieser Arbeit durchgeführten Messungen zusammengefasst und ein Ausblick hinsichtlich weiterführender Messungen gegeben.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen

2.1 Adsorption an Grenzflächen

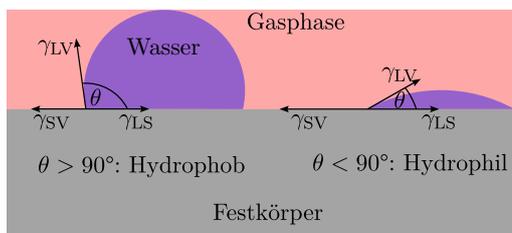


Abbildung 2.1: Benetzung einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche. Der Kontaktwinkel θ zwischen der Oberfläche eines Festkörpers hängt von den Oberflächen- und Grenzflächenenergien ab. Links: Der Wassertropfen benetzt die Oberfläche kaum und $\theta > 90^\circ$. Man spricht von einer hydrophoben Oberfläche. Rechts: Hydrophile Oberfläche mit $\theta < 90^\circ$.

An Grenzflächen treten eine Vielzahl biologischer, physikalischer und chemischer Phänomene auf, die im Volumen einer Phase nicht zu beobachten sind. Im Vergleich zur Grenzfläche wirken im Volumen einer Phase anziehende Kohäsionskräfte und abstoßende Kräfte zwischen den Molekülen in allen Raumrichtungen gleich. Ursache der Kohäsionskräfte sind kovalente oder metallische Bindungen, Van-der-Waals Wechselwirkungen, und Wasserstoffbrückenbindungen.

An der Phasengrenze fehlen Wechselwirkungspartner der selben Phase, wodurch Moleküle an der Grenzfläche eine resultierende Kraft in Richtung des Volumens der Phase erfahren. Durch diese Kraft tritt eine Grenzflächenenergie auf, die als

$$\gamma = \left. \frac{dG}{dA} \right|_{T,p}, \quad (2.1)$$

definiert ist, wobei G die Gibbs-Energie und A die Grenzfläche beschreiben. Die Grenzflächen- bzw. Oberflächenspannung spielt eine entscheidende Rolle bei der Benetzung von Flüssigkeiten auf festen Oberflächen. Der Kontaktwinkel θ (s. Abbildung 2.1), der sich bei Kontakt einer Flüssigkeit und eines Festkörpers ausbildet, lässt sich mit Hilfe der Youngschen Gleichung [Young, 1805]

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{LS}}{\gamma_{LV}} \quad (2.2)$$

berechnen. In Gleichung 2.2 stehen γ_{SV} für die Oberflächenspannung des Festkörpers, γ_{LS} für die Grenzflächenspannung der Festkörper/Flüssigkeits-Grenzfläche und γ_{LV} für die Oberflächenspannung der Flüssigkeit. In Abbildung 2.1 ist die Benetzung von Wasser auf einer Festkörperoberfläche für zwei verschiedene Fälle dargestellt. Links in Abbildung 2.1 ist $\theta > 90^\circ$ und man spricht von einer hydrophoben Oberfläche. Auf der rechten Seite im Bild ist $\theta < 90^\circ$ und man spricht von einer hydrophilen Oberfläche.

Ein interessantes an Grenzflächen auftretendes Phänomen ist die Adsorption. Die Adsorption von Gasen an Feststoffen findet bereits viele technische Anwendungen, zum Beispiel bei der Trennung oder Speicherung von Gasen [Rowell u. a., 2005; Li, J. Kuppler u. a., 2009; Mofarahi und Gholipour, 2014], wobei bei der Trennung von Gasen die selektive Adsorption der Substrate ausgenutzt wird. Im Folgenden Abschnitt soll die Adsorption von Gasen an einer festen Phase genauer betrachtet werden.

2.1.1 Gasadsorption an festen Substraten

Die Gasadsorption beschreibt den Prozess, bei dem sich Gasmoleküle an einer Oberfläche anlagern. Die Oberfläche, an der die Gasmoleküle adsorbieren wird auch Adsorbens genannt. Die bereits an der Oberfläche adsorbierten Moleküle werden als Adsorbat und die Gasmoleküle in der Gasphase als Adsorptiv bezeichnet. Bei der Adsorption wird zwischen Physisorption und Chemisorption unterschieden. Die Physisorption basiert auf schwachen Wechselwirkungen, wie zum Beispiel Van-der-Waals Wechselwirkungen und Wasserstoffbrückenbindungen. Die Physisorption ist

somit ein reversibler Prozess, der unter anderem vom Gasdruck p und der Temperatur T abhängt. Bei der Chemisorption hingegen geht das Adsorbat chemische Bindungen mit den Molekülen der Oberfläche ein, wodurch dieser Prozess irreversibel abläuft. In diesem Abschnitt wird lediglich die Physisorption betrachtet, die im Folgenden als Adsorption bezeichnet wird.

Durch Adsorption können an Oberflächen molekular dünne Filme entstehen. Die Adsorption an einer ideal glatten Oberfläche lässt sich mit Hilfe des Modells nach Langmuir beschreiben [Langmuir, 1916]. Dazu werden folgende Annahmen getroffen:

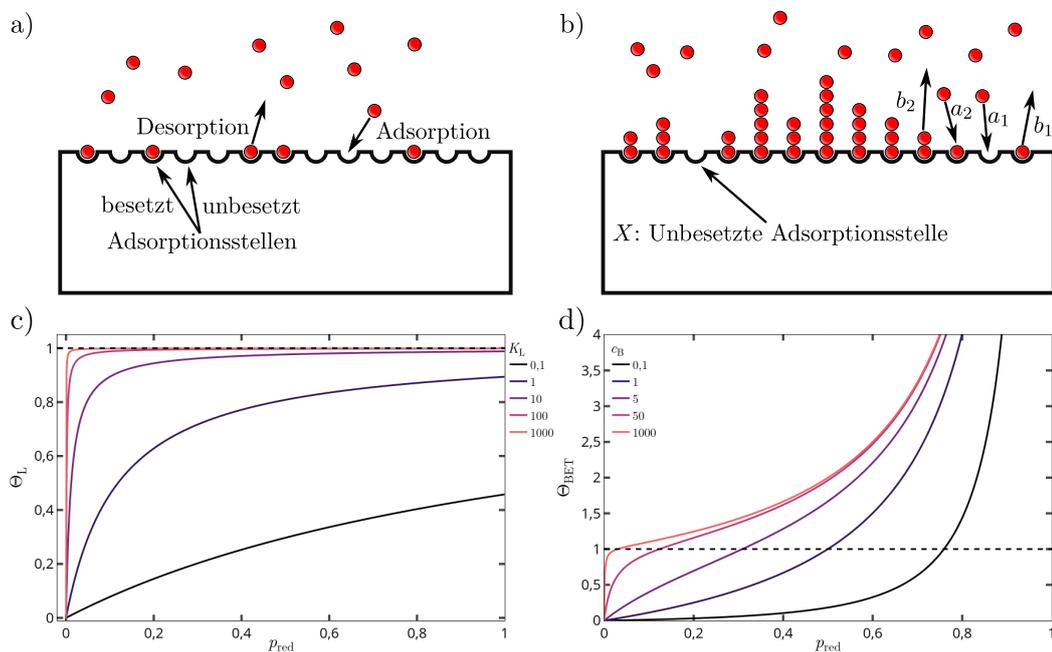


Abbildung 2.2: a) Schematische Darstellung der Adsorption eines Gases (Adsorptiv) auf einem festen Substrat (Adsorbens) nach dem Langmuir-Adsorptionsmodell. Das Adsorbens besitzt homogene Adsorptionsstellen, die unbesetzt oder von einem Molekül (Adsorbat) besetzt sein können. c) Oberflächenbelegung Θ_L nach dem Langmuir-Modell für verschiedene K_L zwischen $0,1 \text{ bar}^{-1}$ und 1000 bar^{-1} in Abhängigkeit des auf den Sättigungsdampfdruck p_{sat} normierten Drucks p_{red} . K_L ist ein Maß für die Wechselwirkungsstärke zwischen Adsorbat und Adsorbens. Für große K_L schließt sich die Monolage bereits bei niedrigeren Drücken. b) Schematische Darstellung des BET-Adsorptionsmodell. Die Adsorptionsstellen sind ebenfalls homogen und können im Vergleich zum Langmuir-Adsorptionsmodell auch mehrfach besetzt werden. d) Oberflächenbelegung Θ_{BET} nach dem BET-Adsorptionsmodell für verschiedene BET-Konstanten c_B zwischen $0,1$ und 1000 . Für große c_B schließt sich die erste Monolage schneller. Θ_{BET} divergiert für $p_{\text{red}} = 1$.

1. Das Substrat ist homogen, ideal glatt und besitzt N_s Adsorptionsstellen, an

die Moleküle adsorbieren können. Die potenzielle Energie der Moleküle in der Gasphase ist 0. Bei der Adsorption eines Moleküls verringert sich dessen potenzielle Energie um den Betrag ϵ_{ads} . Jede Adsorptionsstelle kann nur einmal besetzt werden und die adsorbierten Moleküle sind immobil. Außerdem finden keine chemischen Reaktionen zwischen Adsorbat und Adsorbens statt. Die Anzahl der adsorbierten Moleküle auf einer Oberfläche sei N_{ads} .

2. Die Adsorptionsrate hängt von der Rate der aus der Gasphase auf die Grenzfläche treffenden Moleküle, der Adsorptionswahrscheinlichkeit eines Moleküls und von der Anzahl der besetzten Adsorptionsstellen ab.
3. Die Desorptionsrate, die Rate mit der adsorbierte Moleküle eine Adsorptionsstelle verlassen, ist proportional zu dem Produkt der Desorptionsrate einer vollständig bedeckten Fläche und dem Anteil der besetzten Adsorptionsstellen. Wechselwirkungen zwischen Adsorbatmolekülen werden vernachlässigt.

In Abbildung 2.2 a) ist schematisch eine Oberfläche mit freien und besetzten Adsorptionsstellen dargestellt. Nähert sich ein Adsorptivmolekül einer freien Bindungsstelle an der Oberfläche, kann dieses dort adsorbieren. Ein bereits adsorbiertes Molekül kann wiederum desorbieren. Adsorption und Desorption der Moleküle können über die chemischen Potentiale charakterisiert werden. Im Gleichgewichtszustand, bei konstanter Temperatur und konstantem Volumen (in diesem Fall wird das Volumen durch N_s beschrieben), sind die chemischen Potentiale

$$\mu_g = k_B T \ln \left(\frac{p}{p^0} \right) \quad (2.3)$$

des Adsorptivs, mit dem Standarddruck $p^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar}$ und der Boltzmannkonstanten $k_B = 1,381 \cdot 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, und das chemische Potenzial

$$\mu_{\text{ads}} = \left. \frac{\partial A_H}{\partial N_{\text{ads}}} \right|_{T, N_s} = -k_B T \frac{\partial \ln(Z)}{\partial N_{\text{ads}}} \quad (2.4)$$

des Adsorbats gleich groß. In Gleichung 2.4 stehen A_H für die freie Helmholtz-Energie und Z für die Zustandssumme des Systems mit N_{ads} Adsorbatmolekülen und N_s

Adsorptionsstellen, die sich durch

$$Z = \frac{N_s!}{N_{\text{ads}}!(N_s - N_{\text{ads}})!} \exp\left(-\frac{N_{\text{ads}}\epsilon_{\text{ads}}}{k_B T}\right) \quad (2.5)$$

beschreiben lässt. Gleichsetzen von Gleichung 2.3 und Gleichung 2.4 und die Einführung der Oberflächenbelegung $\Theta_L = N_{\text{ads}}/N_s$ liefert unter Verwendung von Gleichung 2.5 und der Näherung $\ln(x) \approx x \ln(x) - x$ die Langmuir Adsorptionsisotherme:

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) &= \ln\left(\frac{\Theta_L}{1 - \Theta_L}\right) + \frac{\epsilon_{\text{ads}}}{k_B T} \\ \Leftrightarrow \Theta_L &= \frac{p/p^0 \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{ads}}}{k_B T}\right)}{1 + p/p^0 \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{ads}}}{k_B T}\right)} \\ \Leftrightarrow \Theta_L &= \frac{K_L p}{1 + K_L p}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

mit der Konstanten

$$K_L = \frac{1}{p^0} \exp\left(-\frac{\epsilon_{\text{ads}}}{k_B T}\right). \quad (2.7)$$

In Abbildung 2.2 c) sind Adsorptionsisothermen für verschiedene K_L -Konstanten gegen den auf den Sättigungsdampfdruck p_{sat} normierten Druck aufgetragen. K_L ist ein Maß für die Adsorptionsaffinität des Adsorptivs. Mit steigendem K_L ist die Monolage bei niedrigeren Drücken fast geschlossen. Für kleine Drücke, $K_L p \ll 1$ steigt Θ_L zunächst linear an. Mit steigendem Druck, $K_L p \gg 1$, nähert sich Θ_L asymptotisch der Einheit, wodurch die maximale Belegung der Oberfläche auf eine Monolage beschränkt ist.

Es hat sich jedoch herausgestellt, dass bei vielen Systemen Gase in mehreren Lagen adsorbieren. Eine Theorie, die dies berücksichtigt, ist die BET-Theorie [Brunauer u. a., 1938]. Die BET-Theorie basiert auf den selben Prinzipien, wie die Langmuir Adsorptionstheorie, jedoch können die Adsorptionsstellen mit keinem, einem, oder mehr als einem Adsorbatmolekül belegt sein. Die Oberflächenbelegung bei der Adsorption mehrerer Schichten ist schematisch in Abbildung 2.2 b) dargestellt. Es befinden sich Moleküle in der Gasphase und an den Adsorptionsstellen sind, mehrere,

eins, oder kein Molekül gebunden. Der Anteil der Oberfläche, der mit $0, 1, 2, \dots, i, \dots$ Schichten belegt ist, sei $s_0, s_1, s_2, \dots, s_i, \dots$. Im Gleichgewichtszustand sind alle s_i konstant. s_0 kann sich zum Beispiel dadurch ändern, dass ein Molekül aus der ersten Schicht desorbiert, oder ein Molekül auf dem Substrat adsorbiert, sodass sich im Gleichgewicht

$$a_1 p s_0 = b_1 s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{R_g T}\right) \quad (2.8)$$

ergibt. In Gleichung 2.8 stehen E_1 für die Adsorptionenthalpie der ersten Schicht, R_g für die ideale Gaskonstante mit $R_g = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und a_1 und b_1 sind Konstanten. Die Anzahl der Moleküle an einfach besetzten Adsorptionsstellen ändert sich durch folgende Prozesse: Adsorption von Molekülen an unbesetzten Adsorptionsstellen, Desorption von zweifach besetzten Adsorptionsstellen, Adsorption an einfach besetzte Adsorptionsstellen und Desorption von einfach besetzten Adsorptionsstellen. Diese Prozesse sind in Abbildung 2.2 b) mit den Pfeilen und Konstanten a_1, b_2, a_2 und b_1 angedeutet. Im Gleichgewichtszustand gilt somit für die erste Schicht:

$$a_1 p s_0 + b_2 s_2 \exp\left(-\frac{E_2}{R_g T}\right) = a_2 p s_1 + b_1 s_1 \exp\left(-\frac{E_1}{R_g T}\right), \quad (2.9)$$

wodurch sich unter Verwendung von Gleichung 2.8

$$a_2 p s_1 = b_2 s_2 \exp\left(-\frac{E_2}{R_g T}\right) \quad (2.10)$$

ergibt. In den Gleichungen 2.8 und 2.10 beschreiben a_2 und b_2 Konstanten. E_2 bzw. E_i beschreiben die Adsorptionenthalpien der zweiten bzw. i -ten Schicht. Für $E_{i \geq 2}$ wird angenommen, dass die Adsorptionenthalpien der Verflüssigungsenthalpie E_L entsprechen [Brunauer u. a., 1938], wodurch ebenso $b_2/a_2 = \dots = b_i/a_i = \dots = K_B$ gilt. Gleichung 2.10 kann auf die i -te Schicht übertragen werden:

$$a_i p s_{i-1} = b_i s_i \exp\left(-\frac{E_L}{R_g T}\right). \quad (2.11)$$

Das Volumen V_{ads} der adsorbierten Moleküle lässt sich in Abhängigkeit des Volumens V_{m} einer vollständig geschlossenen Monolage ausdrücken:

$$\Theta_{\text{BET}} = \frac{V_{\text{ads}}}{V_{\text{m}}} = \frac{\sum_{i=0}^{\infty} i s_i}{\sum_{i=0}^{\infty} s_i} \quad (2.12)$$

Werden die verschiedenen s_i in Abhängigkeit von s_0 ausgedrückt

$$s_1 = y s_0 \quad \text{mit} \quad y = a_1/b_1 p \exp(E_1/R_g T) \quad (2.13)$$

$$s_2 = q s_1 = q y s_0 \quad \text{mit} \quad q = p/K_B \exp(E_L/R_g T) \quad (2.14)$$

$$s_3 = q s_2 = q^2 y s_0 \quad (2.15)$$

⋮

$$s_i = q^{i-1} y s_0 = c_B q^i s_0, \quad (2.16)$$

können diese in Gleichung 2.12 eingesetzt werden. In Gleichung 2.16 beschreibt c_B die BET-Konstante mit

$$c_B = \frac{y}{q} = \frac{a_1 K_B}{b_1} \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{R_g T}\right). \quad (2.17)$$

Im Nenner von Gleichung 2.12 kann die geometrische Reihe angewendet werden. Der Zähler kann umgeformt werden zu:

$$\sum_{i=1}^{\infty} i x^i = x \frac{d}{dx} \sum_{i=1}^{\infty} x^i = \frac{x}{(1-x)^2}. \quad (2.18)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.18 in Gleichung 2.12, Anwendung der geometrischen Reihe und Verwendung von Gleichung 2.16 ergibt sich die BET-Adsorptionsisotherme:

$$\Theta_{\text{BET}} = \frac{c_B s_0 x}{(1-x)^2 s_0 \left[1 + c_B \frac{x}{1-x}\right]} = \frac{c_B x}{(1-x)(1-x + c_B x)}. \quad (2.19)$$

Die Adsorption bzw. Desorption kann ebenfalls als Phasenänderungsreaktion aufgefasst werden:



bei der Moleküle B_g aus der Gasphase bei der Adsorption in die flüssige Phase B_l übergehen. Phasenübergänge werden in Abschnitt 2.1.2 detailliert betrachtet. Die Reaktionskonstante dieser Reaktion ist invers proportional zum Druck p , sofern die Tatsache vernachlässigt wird, dass die Anzahl der Moleküle in der adsorbierten Phase zunimmt. Diese Reaktion befindet sich im thermodynamischen Gleichgewicht, wenn p dem Sättigungsdampfdruck p_{sat} entspricht. In diesem Fall divergiert V_{ads} und Gleichung 2.19 kann zu

$$\Theta_{\text{BET}} = \frac{c_B p}{(p_{\text{sat}} - p) [1 + (c_B - 1) p/p_{\text{sat}}]} = \frac{c_B p_{\text{red}}}{(1 - p_{\text{red}}) [1 + (c_B - 1) p_{\text{red}}]} \quad (2.21)$$

umgeformt werden, wobei p_{red} für p/p_{sat} steht. In Abbildung 2.2 d) sind BET-Adsorptionsisothermen gegen den auf den Sättigungsdampfdruck normierten Druck für verschiedene BET-Konstanten aufgetragen. Für $p_{\text{red}} \ll 1$ ergibt sich die Langmuir Adsorptionsisotherme:

$$\Theta_{\text{BET}} (p_{\text{red}} \ll 1) \approx \frac{c_B p_{\text{red}}}{1 + c_B p_{\text{red}}}. \quad (2.22)$$

Die Adsorptionsisothermen divergieren bei $p/p_{\text{sat}} = 1$. Eine große BET-Konstante steht für eine starke Wechselwirkung zwischen den Adsorbatmolekülen und dem Adsorbens. Daher schließt sich für große c_B die erste Monolage bereits bei niedrigen Drücken. Bei niedrigem c_B ist die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Adsorbens schwach, sodass der Anstieg von Θ_{BET} durch Annäherung des Drucks an p_{sat} bestimmt wird. Derweil existieren zahlreiche weitere Adsorptionsisothermen, die sich unter anderem aus dem Langmuir- oder BET-Adsorptionsmodell ableiten lassen. Eine davon ist die GAB- (Guggenheim-Anderson-de-Boer-)Isotherme:

$$\Theta_{\text{GAB}} = \frac{c_{\text{GAB}} K_{\text{GAB}} p_{\text{red}}}{(1 - K_{\text{GAB}} p_{\text{red}}) (1 + (c_{\text{GAB}} - 1) K_{\text{GAB}} p_{\text{red}})}, \quad (2.23)$$

die auf der BET-Theorie basiert, jedoch einen zusätzlichen Faktor $K_{\text{GAB}} = \exp(E'/R_{\text{g}}T)$ beinhaltet, der die Abweichung zwischen der Adsorptions- und der Verflüssigungsenthalpie um den Betrag E' berücksichtigt [Anderson, 1946]. Bei $K_{\text{GAB}} = 1$ reduziert sich die GAB-Isotherme zu der BET-Isotherme.

Eine weitere Modifizierung des GAB-Modells wurde von Zou u. a. vorgestellt [Zou u. a., 2016]. Im Vergleich zum GAB-Modell wird ein weiterer Faktor ξ eingeführt, der die Anzahl der pro Molekül besetzten Bindungsstellen beschreibt. Die Adsorptionsisotherme Θ_Z lautet:

$$\Theta_Z = \frac{c_Z K_Z p_{\text{red}}^\xi}{(1 - K_Z p_{\text{red}}^\xi) [1 + (c_Z - 1) K_Z p_{\text{red}}^\xi]} . \quad (2.24)$$

Auf die detaillierte Betrachtung der zahlreichen weiteren Adsorptionsisothermen wird im Rahmen dieser Arbeit verzichtet und stattdessen auf [Azizian und Eris, 2021] und darin enthaltene Referenzen verwiesen.

Die soeben beschriebenen Modelle gelten für Temperaturen und Drücke, die sich unterhalb der kritischen Temperatur und des kritischen Drucks (kritischer Punkt) des Adsorptivs befinden. Oberhalb des kritischen Punkts sind flüssige und gasförmige Phase nicht mehr zu unterscheiden. Daher spricht man von einem überkritischen Fluid (SCF, englisch: *Supercritical Fluid*). Der überkritische Zustand und die Adsorption eines SCF werden im nächsten Abschnitt beschrieben.

2.1.2 Phasenübergänge und Adsorption überkritischer Fluide

Um zu verstehen, was ein SCF ausmacht, ist es zunächst notwendig Phasenübergänge genauer zu betrachten. Die Phasen eines Systems werden zunächst in fest (s), flüssig (l) und gasförmig (g) unterteilt. Durch die Änderung von Druck oder Temperatur sind Übergänge zwischen den Phasen möglich. Um Phasenübergänge beschreiben zu können, wird die Gibbs-Energie

$$G = H - TS , \quad (2.25)$$

mit der Entropie S und der Enthalpie H

$$H = U + pV, \quad (2.26)$$

betrachtet. In Gleichung 2.26 steht U für die innere Energie des Systems und V für das Volumen. Das totale Differenzial der Gibbs-Energie in einem geschlossenen System ergibt sich zu:

$$dG \stackrel{\underbrace{=}}{dU=TdS-pdV} -S dT + V dp, \quad (2.27)$$

woraus sich die Beziehungen

$$\left. \frac{\partial G}{\partial T} \right|_p = -S < 0 \quad (2.28)$$

und

$$\left. \frac{\partial G}{\partial p} \right|_T = V > 0 \quad (2.29)$$

ableiten lassen. Mit steigender Temperatur sinkt nach Gleichung 2.28 die Gibbs-Energie. Die Steigung entspricht der Entropie des Systems. Für die verschiedenen Phasen gilt $S_g > S_l > S_s$, sodass sich der in Abbildung 2.3 a) skizzierte Verlauf ergibt. Dabei wurde vernachlässigt, dass die Entropie ebenfalls von der Temperatur abhängt. Mit

$$\left. \frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right|_p = - \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_p \quad (2.30)$$

ist klar, dass die Graphen in Abbildung 2.3 a) eine Rechtskrümmung aufweisen, die für die Anschauungszwecke nicht berücksichtigt wird. An den Schnittpunkten der Gibbs-Energien für die verschiedenen Phasen sind die Gibbs-Energien gleich, sodass sich die Phasen im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und koexistieren. Somit ergeben sich durch die Schnittpunkte der Gibbs-Energien die Siedetemperatur T_{vap} und die Schmelztemperatur T_{m} . Die Graphen in Abbildung 2.3 a) (schwarze

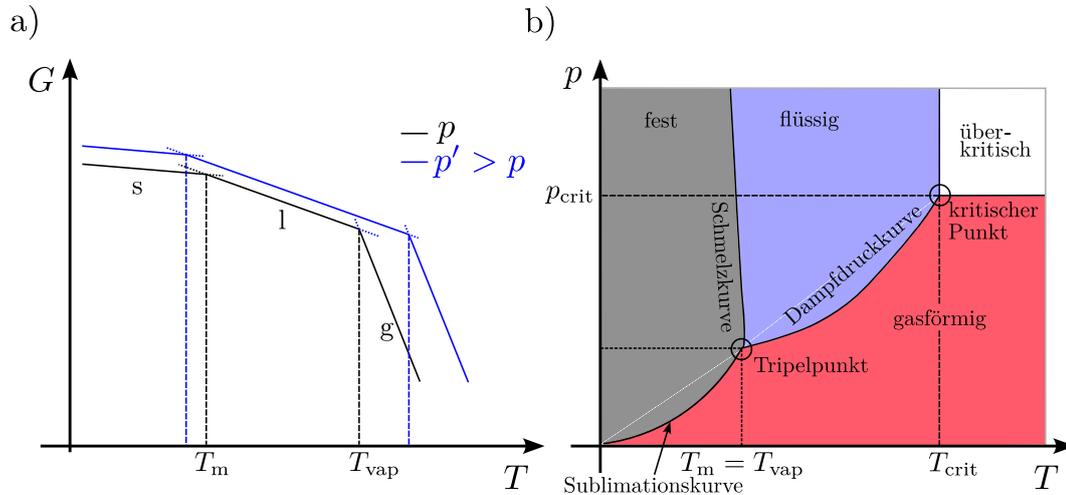


Abbildung 2.3: a) Gibbs-Energien in Abhängigkeit von der Temperatur für zwei verschiedene Drücke p und $p' > p$ für die feste (s), flüssige (l) und gasförmige Phase (g). G sinkt mit steigender Temperatur. Mit steigendem Druck nimmt die Gibbs-Energie zu. Der Schnittpunkt der Gibbs-Energien der festen und flüssigen Phase bestimmen die Schmelztemperatur T_m und der Schnittpunkt der Gibbs-Energien der flüssigen und gasförmigen Phase die Siedetemperatur T_{vap} . b) Beispielhaftes p - T -Phasendiagramm. Die Linien stellen Phasenkoexistenzlinien dar, die sich durch die Berechnung der Sublimationstemperatur, T_m und T_{vap} ergeben. Diese teilen das Phasendiagramm in einphasige Bereiche (grau: fest, blau: flüssig, rot: gasförmig). Oberhalb einer kritischen Temperatur T_{crit} und einem kritischen Druck p_{crit} sind die flüssige und gasförmige Phase ununterscheidbar und man spricht von einem überkritischen Fluid.

Linien) gelten für einen konstanten Druck p . Aus Gleichung 2.29 geht hervor, dass mit steigendem Druck p' die Gibbs-Energie steigt. Da das molare Volumen \bar{V}_g der Gasphase viel größer ist, als das der flüssigen (\bar{V}_l) oder festen Phase (\bar{V}_s), die ungefähr in der gleichen Größenordnung liegen, ändern sich die Gibbs-Energien der Phasen unterschiedlich. Dies ist in Abbildung 2.3 a) durch die blauen Linien angedeutet. Mit steigendem Druck nimmt die Siedetemperatur zu. Die Schmelztemperatur sinkt mit steigendem Druck für Stoffe, für die $\bar{V}_l < \bar{V}_s$ gilt. Mit der druckabhängigen Gibbs-Energie lassen sich Phasengrenzen in einem p - T -Diagramm erstellen, wie es in Abbildung 2.3 b) gezeigt ist. Das Phasendiagramm ist in Bereiche mit einer Phase unterteilt, die durch Koexistenzlinien voneinander getrennt sind. Am Tripelpunkt schneiden sich die Sublimations-, Schmelz-, und Dampfdruckkurve, sodass sich feste, flüssige und gasförmige Phase im Gleichgewicht befinden.

Um eine Flüssigkeit bei konstanter Temperatur und konstantem Druck in Dampf

umzuwandeln wird die Verdampfungsenthalpie ΔH_{vap} , benötigt. Mit steigender Temperatur nimmt ΔH_{vap} ab, da die Moleküle in der flüssigen Phase mehr Energie besitzen und leichter in die Gasphase übergehen können. Ab der sogenannten kritischen Temperatur T_{crit} gilt $\Delta H_{\text{vap}} = 0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Beim Annähern an die kritische Temperatur nimmt der Druck in der Gasphase und dessen Dichte zu. Am kritischen Punkt ist die Dichte der Gasphase genau so groß, wie die Dichte der flüssigen Phase, sodass kein Unterschied mehr zwischen den beiden Phasen existiert. Ab diesem Punkt spricht man von einem überkritischen Fluid (SCF). Da SCFs eine zu Flüssigkeiten

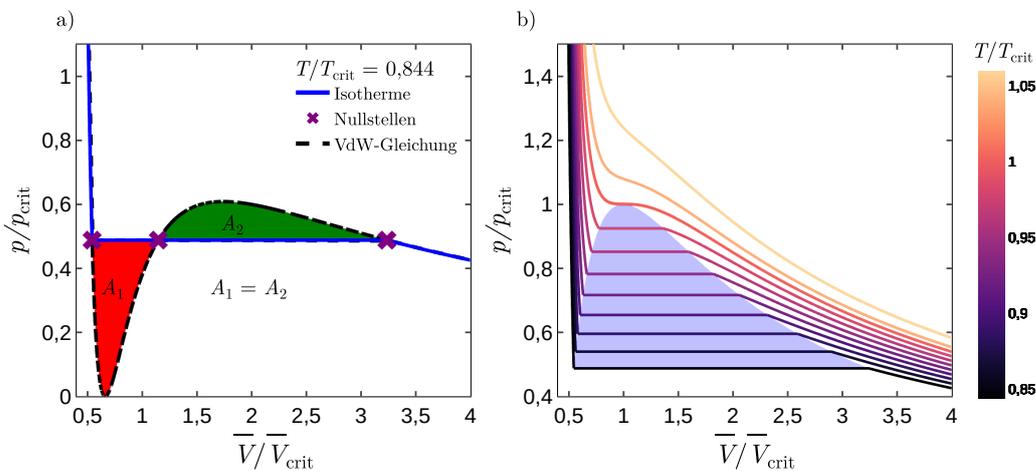


Abbildung 2.4: a) Maxwell-Konstruktion im pV -Diagramm. Die Van-der-Waals-Gleichung (schwarze, gestrichelte Linie) liefert für $T < T_{\text{crit}}$ drei reelle Lösungen (lila Kreuze), die einen unphysikalischen Bereich einschließen, da bei Verringerung des Volumens der Druck innerhalb eines Systems sinken würde. Bei der Maxwell-Konstruktion (A_1 bzw. A_2) wird eine isobare Verbindungslinie gesucht, sodass $A_1 = A_2$ erfüllt ist. Entlang dieser isobaren Verbindungslinie koexistieren die gasförmige und flüssige Phase, sodass bei Verringerung des Volumens der Druck konstant bleibt. b) Isothermen für $0,84 \leq T_{\text{red}} \leq 1,06$. Für $T \geq T_{\text{crit}}$ liefert die Van-der-Waals-Gleichung nur eine Lösung. Die blau gefärbte Fläche kennzeichnet das Phasenkoexistenzgebiet.

ähnliche Dichte aufweisen, sind auch deren Lösungsmitelegenschaften ähnlich. Die Viskosität von SCFs ist mit der von Gasen vergleichbar, sodass SCFs zu Gasen ähnliche Diffusionseigenschaften besitzen. Phasendiagramme lassen sich ebenso in Abhängigkeit des molaren Volumens darstellen. Zur Berechnung des Drucks in Abhängigkeit des molaren Volumens und der Temperatur eines realen Gases kann die

Van-der-Waals-Gleichung verwendet werden:

$$p(\bar{V}, T) = \frac{R_g T}{\bar{V} - b} - \frac{a}{\bar{V}^2}, \quad (2.31)$$

mit dem molaren Volumen \bar{V} des Gases, dem Parameter a zur Berücksichtigung der intermolekularen Wechselwirkungen und dem Parameter b zur Berücksichtigung der molekularen Volumina. Durch die Einführung des reduzierten Drucks $p_{\text{red}} = p/p_{\text{crit}}$, des reduzierten Volumens $\bar{V}_{\text{red}} = \bar{V}/\bar{V}_{\text{crit}}$ und der reduzierten Temperatur $T_{\text{red}} = T/T_{\text{crit}}$ lässt sich Gleichung 2.31 in die Form

$$p_{\text{red}}(\bar{V}_{\text{red}}, T_{\text{red}}) = \frac{8T_{\text{red}}}{3\bar{V}_{\text{red}} - 1} - \frac{3}{\bar{V}_{\text{red}}^2} \quad (2.32)$$

überführen, die den Vergleich verschiedener Fluide ermöglicht. Gleichung 2.31 ist eine in \bar{V} kubische Gleichung

$$\bar{V}_{\text{red}}^3 - \left(\frac{1}{3} + \frac{8T_{\text{red}}}{3p_{\text{red}}}\right)\bar{V}_{\text{red}}^2 + \frac{3}{p_{\text{red}}}\bar{V}_{\text{red}} - \frac{1}{p_{\text{red}}} = 0, \quad (2.33)$$

die für $T_{\text{red}} < 1$ drei reelle Lösungen besitzt. Dies impliziert zunächst, dass für ein Gas bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Druck drei verschiedene Gleichgewichtsvolumina existieren können. In Abbildung 2.4 a) ist der Verlauf von Gleichung 2.31 für Wasser bei einer Temperatur von $T = 283 \text{ °C}$, was 84% der kritischen Temperatur von Wasser ($T_{\text{crit}}(\text{H}_2\text{O}) = 373,95 \text{ °C}$) entspricht, grafisch dargestellt (schwarze, gestrichelte Linie). Im Bereich zwischen dem lokalen Maximum und lokalen Minimum würde nach dem Van-der-Waals-Modell der Druck sinken, wenn das Volumen verringert wird. Um diesen physikalischen Widerspruch zu umgehen, wird eine Maxwell-Konstruktion [Maxwell, 1875] erstellt, die ebenfalls in Abbildung 2.4 a) gezeigt ist (gefärbte Flächen). Dabei wird eine isobare Verbindungslinie entlang der Lösungen von Gleichung 2.33 gesucht, sodass die Flächen A_1 und A_2 gleich groß sind. Der Druck, bei dem sich die isobare Verbindungslinie befindet, entspricht dem Sättigungsdampfdruck p_{sat} . Zwischen den Nullstellen von Gleichung 2.33 (lila Kreuze in Abbildung 2.4 a)) koexistieren flüssige und gasförmige Phase, sodass das Volumen verringert werden kann, ohne dass der Druck ansteigt. In

Abbildung 2.4 b) sind Isothermen zu sehen, die sich aus den Maxwell-Konstruktionen für verschiedene Temperaturen ergeben. Am kritischen Punkt gilt

$$\left. \frac{\partial p_{\text{crit}}}{\partial \bar{V}_{\text{crit}}} \right|_{T=T_{\text{crit}}} = \left. \frac{\partial^2 p_{\text{crit}}}{\partial \bar{V}_{\text{crit}}^2} \right|_{T=T_{\text{crit}}} = 0. \quad (2.34)$$

Mit Gleichung 2.31 und Gleichung 2.34 lassen sich die kritischen Parameter in Abhängigkeit der Parameter a und b ausdrücken:

$$p_{\text{crit}} = \frac{a}{27b^2} \quad (2.35)$$

$$T_{\text{crit}} = \frac{8a}{27bR_g} \quad (2.36)$$

$$\bar{V}_{\text{crit}} = 3b. \quad (2.37)$$

Aufgrund der Tatsache, dass SCFs nicht kondensieren können unterscheidet sich die Adsorption von SCFs maßgeblich von der von unterkritischen Systemen. Ein Modell, mit dem die Adsorption von SCFs an einer ideal glatten, homogenen Oberfläche allgemein beschrieben werden kann, wurde von Rangarajan u. a. vorgestellt [Rangarajan u. a., 1995]. Dieses Modell wird im Folgenden genauer erläutert. Zur Beschreibung der adsorbierten Menge wird die Gibbssche Adsorptionsgleichung verwendet:

$$\Gamma_{\text{ex}} = \int_{z_0}^{\infty} (\rho_{\text{mol}}(z) - \rho_{\text{bulk}}) dz \quad (2.38)$$

In Gleichung 2.38 stehen Γ_{ex} für den adsorbierten Oberflächenüberschuss, ρ_{mol} für die molare Dichte des Fluids im Abstand z von der Oberfläche und ρ_{bulk} für die molare Dichte des Fluids im Volumen. Die Bedeutung von Γ_{ex} wird in Abbildung 2.5 verdeutlicht. Die Oberfläche des Substrats befindet sich bei z_0 . Oberhalb des Substrats befindet sich die adsorbierte Schicht, dessen Elektronendichte mit steigendem Abstand zur Oberfläche abnimmt. Die adsorbierte Schicht endet, sobald die Elektronendichte der adsorbierten Schicht den Wert ρ_{bulk} annimmt. Γ_{ex} entspricht der hellgrauen Fläche A_1 . Die absolute adsorbierte Menge ρ_A ergibt sich durch die Summe der beiden

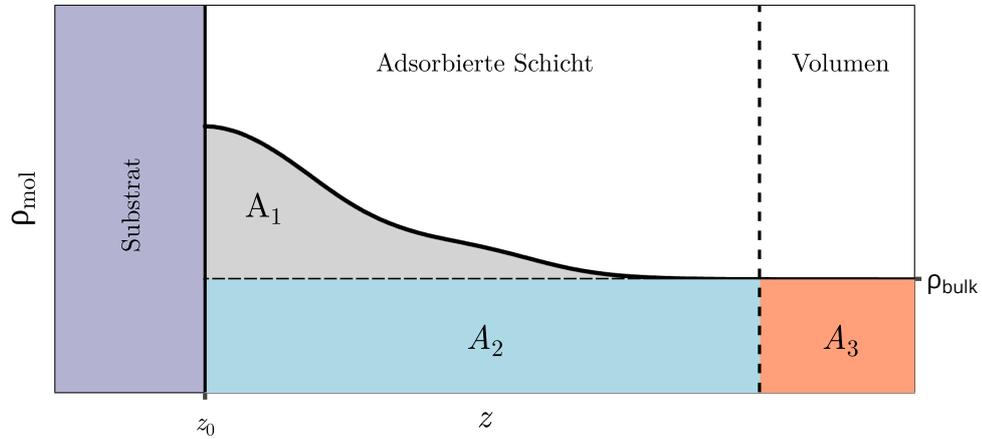


Abbildung 2.5: Zusammenhang zwischen Gibbschem Oberflächenüberschuss Γ_{ex} und der absoluten adsorbierten Menge. Die Fläche A_1 entspricht Γ_{ex} . Die adsorbierte Schicht endet, sobald die Dichte ρ_{mol} den Wert ρ_{bulk} des Volumens annimmt. Die absolute adsorbierte Menge ρ_A ergibt sich aus $A_1 + A_2$.

Flächen A_1 und A_2 . Im Gleichgewicht gilt für die molaren chemischen Potentiale

$$\bar{\mu}_{\text{bulk}} = \bar{\mu}_{\text{ff}}(z) + \bar{\mu}_{\text{fs}}(z) , \quad (2.39)$$

wobei die Indizes „ff“ und „fs“ kennzeichnen, dass es sich um Beiträge aufgrund von Fluid-Fluid- bzw. Fluid-Substrat-Wechselwirkungen handelt. Die Summe dieser Beiträge ergibt das molare chemische Potenzial $\bar{\mu}_{\text{bulk}}$ der Volumenphase. Mit dem Wechselwirkungspotenzial $\Psi(z)$ zwischen Substrat und Fluid in Abhängigkeit des Abstands vom Substrat lässt sich $\bar{\mu}_{\text{fs}}$ über

$$\bar{\mu}_{\text{fs}}(z) = N_A \Psi(z) \quad (2.40)$$

ausdrücken, mit der Avogadro-Konstanten $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$. Für ein nicht-ideales Fluid in der Volumenphase gilt:

$$\bar{\mu}_{\text{bulk}} = \mu^0 + R_g T \ln \left(\frac{F_{\text{bulk}}}{F^0} \right). \quad (2.41)$$

In Gleichung 2.41 stehen F_{bulk} für die Fugazität des Fluids im Volumen, F^0 für eine Referenzfugazität und μ^0 beschreibt das Standard chemische Potenzial. Die Fugazität ist definiert als

$$F = \exp \left(\frac{\bar{\mu}}{R_g T} \right). \quad (2.42)$$

Die Beiträge zum chemischen Potenzial $\bar{\mu}_{\text{ff}}$ aufgrund von Fluid-Fluid-Wechselwirkungen für ein inhomogenes Fluid lassen sich analog durch

$$\bar{\mu}_{\text{ff}}(z) = \mu^0 + R_g \ln \left(\frac{F_{\text{ff}}}{F^0} \right) \quad (2.43)$$

beschreiben. Einsetzen von Gleichung 2.41 in Gleichung 2.39 liefert mit Gleichung 2.40 und Gleichung 2.43 die Beziehung:

$$F_{\text{ff}}(z) = F_{\text{bulk}} \exp \left(-\frac{\Psi(z)}{k_B T} \right). \quad (2.44)$$

Für ein homogenes Fluid setzt sich das chemische Potenzial aus einem repulsiven Anteil $\bar{\mu}_{\text{rep}}$ und einem attraktiven Anteil $\bar{\mu}_{\text{att}}$ zusammen. Bei Verwendung der Van-der-Waals Gleichung ergibt sich für die Fugazität [Winn, 1988]:

$$\begin{aligned} \ln \left(\frac{F_{\text{bulk}}}{p} \right) &= \frac{\rho_{\text{mol}} b}{1 - \rho_{\text{mol}} b} + \ln \left(\frac{R_g T \rho_{\text{mol}}}{p(1 - \rho_{\text{mol}} b)} \right) - \frac{2a\rho_{\text{mol}}}{R_g T} \\ F_{\text{bulk}} &= \frac{\rho_{\text{mol}} R_g T}{1 - \rho_{\text{mol}} b} \exp \left(\frac{\rho_{\text{mol}} b}{1 - \rho_{\text{mol}} b} - \frac{2a\rho_{\text{mol}}}{R_g T} \right), \end{aligned} \quad (2.45)$$

wobei die beiden ersten Terme auf der rechten Seite von Gleichung 2.45 aus $\bar{\mu}_{\text{rep}}$ und der letzte Term aus $\bar{\mu}_{\text{att}}$ resultieren. In Gleichung 2.45 stehen a und b für die

Van-der-Waals Parameter, die sich mit den Gleichungen 2.35 bis 2.37 zu

$$a = \frac{27 R_g^2 T_{\text{crit}}^2}{64 p_{\text{crit}}} \quad (2.46)$$

$$b = \frac{R_g T_{\text{crit}}}{8 p_{\text{crit}}} \quad (2.47)$$

ergeben. Bei Betrachtung eines inhomogenen Fluids, bei dem die Dichte in Abhängigkeit von z variiert (s. Abbildung 2.5), wird das Fluid am Punkt z als homogenes Fluid behandelt, mit einer lokalen Dichte $\rho_{\text{mol}}(z)$. Da alle thermodynamischen Eigenschaften des inhomogenen Fluids an einer Position z aus einer einzigen lokalen Dichte $\rho_{\text{mol}}(z)$ berechnet werden, wird das Modell auch als Lokales Dichtemodell (SLD, englisch: *Simplified Local Density*) bezeichnet. Die Fugazität F_{ff} eines inhomogenen Fluids ergibt sich zu

$$F_{\text{ff}}(z) = \frac{\rho_{\text{mol}}(z) R_g T}{1 - \rho_{\text{mol}}(z) b} \exp \left(\frac{\rho_{\text{mol}}(z) b}{1 - \rho_{\text{mol}}(z) b} - \frac{2a(z) \rho_{\text{mol}}(z)}{R_g T} \right). \quad (2.48)$$

In Gleichung 2.48 hängt auch der Van-der-Waals Parameter a vom Abstand z zum Substrat ab. Für Fluidmoleküle mit dem Durchmesser σ_{ff} ist $a(z)$ durch [Rangarajan u. a., 1995]

$$a(z) = a \begin{cases} \frac{5}{16} + \frac{6}{16} \frac{z}{\sigma_{\text{ff}}} & \text{für } 0,5 \leq \frac{z}{\sigma_{\text{ff}}} \leq 1,5 \\ 1 - \frac{1}{8(z/\sigma_{\text{ff}} - 1/2)^3} & \text{für } 1,5 < \frac{z}{\sigma_{\text{ff}}} < \infty \end{cases}. \quad (2.49)$$

gegeben. Zur Berechnung des Dichteprofiles einer adsorbierten inhomogenen Schicht bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur werden zunächst die Fugazität F_{bulk} und $a(z)$ mit Gleichung 2.44 bzw. Gleichung 2.49 berechnet. Mit einem geeigneten Wechselwirkungspotenzial, wie zum Beispiel dem partiell integrierten Lennard-Jones 10-4 Potenzial [Lee, 1988]

$$\Psi(z) = 4\pi \rho_{\text{atoms}} \epsilon_{\text{fs}} \sigma_{\text{fs}}^2 \left(\frac{\sigma_{\text{fs}}^{10}}{5 (z')^{10}} - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^4 \frac{\sigma_{\text{fs}}^4}{[z' + (i-1)\sigma_{\text{ss}}]^4} \right), \quad (2.50)$$

kann anschließend die Fugazität F_{ff} mit Hilfe von Gleichung 2.44 bestimmt werden. In Gleichung 2.50 stehen ρ_{atoms} für die Dichte der Atome an der Oberfläche und ϵ_{fs} für den Substrat-Fluid-Wechselwirkungsenergieparameter. σ_{ss} beschreibt den Abstand zwischen den molekularen Schichten des Substrats und z' ist definiert als:

$$z' = z + \frac{\sigma_{\text{ss}}}{2}. \quad (2.51)$$

Der Substrat-Fluid-Durchmesser σ_{fs} ist gegeben durch

$$\sigma_{\text{fs}} = \frac{\sigma_{\text{ff}} + \sigma_{\text{ss}}}{2}. \quad (2.52)$$

Die Substrat-Fluid-Wechselwirkung wird in Gleichung 2.50 nach der vierten Schicht vernachlässigt, da diese für weiter entfernte Schichten des Substrats verschwindend gering ist. Gleichung 2.48 wird anschließend iterativ für alle z gelöst, sodass das Ergebnis mit Gleichung 2.44 übereinstimmt. In Abbildung 2.6 a) sind mit dem SLD-Modell berechnete Dichteprofile für die Adsorption von Octafluorpropan (C_3F_8) auf Graphit dargestellt. Für Graphit wird $\rho_{\text{atoms}} = 0,382 \text{ Atome} \cdot \text{\AA}^{-2}$ und $\sigma_{\text{ss}} = 3,35 \text{ \AA}$ verwendet

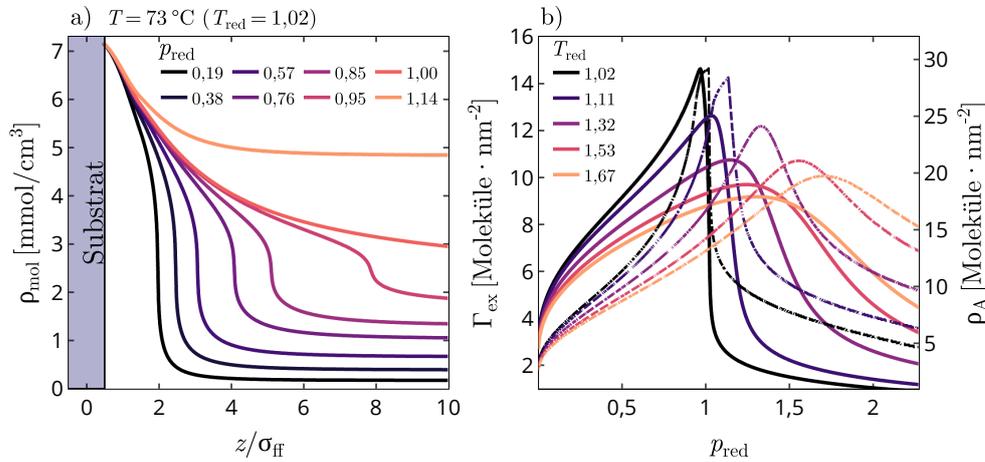


Abbildung 2.6: a) Dichteprofile aus dem SLD-Modell für die Adsorption von C_3F_8 auf Graphit bei $T = 73 \text{ }^\circ\text{C}$ für verschiedene Drücke zwischen 5 bar und 30 bar ($0,19 \leq p_{\text{red}} \leq 1,14$). b) Adsorbierter Oberflächenüberschuss Γ_{ex} für Temperaturen zwischen $73 \text{ }^\circ\text{C}$ und $120 \text{ }^\circ\text{C}$ ($1,02 \leq T_{\text{red}} \leq 1,67$). Die gestrichelten Kurven beschreiben die absolute adsorbierte Menge ρ_A .

[Rangarajan u. a., 1995]. Für ϵ_{fs} wird $500 k_B$ angenommen. Der Durchmesser von C_3F_8 wird mit $\sigma_{ff} = 2R_{gyr}(C_3F_8) = 7,48 \text{ \AA}$ [Yaws und Leh, 2009] genähert, wobei $R_{gyr}(C_3F_8)$ den Gyrationradius von C_3F_8 beschreibt. Die Dichteprofile zeigen eine erhöhte Dichte in der Nähe des Substrats, die für niedrige Drücke bereits bei einem geringen Abstand zum Substrat ($2 \lesssim \frac{\sigma_{ff}}{z} \lesssim 4$) den Wert der Dichte des Fluids im Volumen annimmt. Mit steigendem Druck, unterhalb des kritischen Drucks, erstreckt sich der Abfall der Dichte über einen größeren Abstand zum Substrat. Dies liegt daran, dass mit steigendem Druck die Dicke der adsorbierten Schicht stärker ansteigt, als die Dichte des Fluids im Volumen. Im Gegensatz zur Adsorption unterhalb der kritischen Temperatur, bei der die Schichtdicke bei Erreichen des Sättigungsdampfdrucks divergiert, bleibt bei der Adsorption von SCFs eine adsorbierte Schicht bestehen, dessen Dichte sich mit steigendem Abstand zum Substrat über mehrere Nanometer der Dichte des Fluids im Volumen annähert. In Abbildung 2.6 b) ist der Gibbsche Oberflächenüberschuss Γ_{ex} für fünf verschiedene Temperaturen zwischen 73°C und 120°C ($1,02 < T_{red} < 1,67$) für Drücke bis über $2p_{crit}$ dargestellt. Die gestrichelten Linien stellen die absolute adsorbierte Menge ρ_A dar ($A_1 + A_2$, Abbildung 2.5). Bei der Adsorption unterhalb des kritischen Punkts divergiert ρ_A bei $p_{red} = 1$ (s. Abbildung 2.2 d)). Im Fall von SCFs sinkt Γ_{ex} für $p_{red} > 1$. Oberhalb des kritischen Drucks nimmt die Kompressibilität des Fluids im Volumen zunehmend ab, sodass sich die Dichte ρ_{bulk} der Dichte der adsorbierten Schicht annähert, wodurch Γ_{ex} kleiner wird.

2.2 Röntgenreflektometrie

Die Röntgenstrahlung (englisch: *X-rays*) wurde von Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1895 bei Untersuchungen elektrischer Entladungen in verdünnten Gasen entdeckt [Röntgen, 1895]. Obwohl die Natur der Röntgenstrahlung als elektromagnetische Welle erst im Jahr 1912 anhand von Beugungsexperimenten an einem Kupfersulfatkristall aufgeklärt wurde [Friedrich u. a., 1913], konnte Röntgen kurz nach seiner Entdeckung das große Potenzial der Röntgenstrahlung in der Medizin ausmachen. Bereits 1896 verwendete John Hall-Edwards, britischer Arzt und Pionier in der medi-

zinischen Anwendung von Röntgenstrahlen, eine Röntgenaufnahme zur Leitung eines chirurgischen Eingriffs. In der heutigen Zeit sind Röntgenstrahlen in der Medizin, Industrie und der Wissenschaft nicht mehr wegzudenken. Dabei wird unter anderem auch die Röntgenreflektometrie (XRR) verwendet, um Schichtdicken und Rauigkeiten von Schichten auf atomarer Ebene zu bestimmen. XRR ist eine Technik, bei der ein Röntgenstrahl unter einem Einfallswinkel α_i auf eine Grenzfläche zweier Medien trifft und unter dem Winkel $\alpha_r = \alpha_i$ reflektiert wird. Der Einfallswinkel wird zur Aufnahme einer Reflektivität variiert. Hingegen der in der Optik üblichen Konvention werden bei XRR die Winkel bezüglich der Oberfläche anstatt der Oberflächennormalen definiert, da in der Regel kleine Einfallswinkel $\alpha_i < 10^\circ$ vorliegen. Beim Eindringen der Röntgenstrahlen in eine Probe, die aus mehreren Schichten unterschiedlicher Elektronendichte bestehen, können die an den Grenzflächen der verschiedenen Schichten reflektierten Strahlanteile miteinander interferieren. So entsteht für jede Probe eine charakteristische Reflektivität. Im Folgenden sollen die theoretischen Grundlagen, die zum Verständnis der Reflexion von Röntgenstrahlen an Grenzflächen notwendig sind, erläutert werden. Die Ausführungen in diesem Abschnitt orientieren sich an [Tolan, 1999].

2.2.1 Grundlegende Prinzipien zur Reflexion von Röntgenstrahlung

Ein Röntgenstrahl lässt sich durch seinen elektrischen Feldvektor \vec{E} mit

$$\vec{E}(\vec{r}) = \vec{E}_0 \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2.53)$$

beschreiben. Dabei stehen \vec{E}_0 für die Amplitude und \vec{k} für den Wellenvektor mit dem Betrag $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$, wobei λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung beschreibt. Die Ausbreitung des Röntgenstrahls innerhalb eines Mediums wird mit Hilfe der Helmholtzgleichung

$$\Delta\vec{E}(\vec{r}) + k^2 n^2(\vec{r}) \vec{E}(\vec{r}) = 0 \quad (2.54)$$

beschrieben, wobei $n(\vec{r})$ für den Brechungsindex des Mediums steht. Das Medium kann als eine Anordnung von N Atomen pro Einheitsvolumen betrachtet werden, bei dem die Atome als harmonische Oszillatoren mit den Resonanzfrequenzen ω_j

angenommen werden. Diese können durch eine einfallende elektromagnetische Welle mit der Frequenz ω zu erzwungenen Schwingungen angeregt werden. Das Quadrat des Brechungsindex des Mediums ergibt sich damit zu:

$$n^2(\vec{r}) = 1 + N \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_{j=1}^N \frac{f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - 2i\omega\eta_j}, \quad (2.55)$$

wobei e die Elementarladung ϵ_0 die Dielektrizitätskonstante, f_j die Oszillatorstärken und η_j die Dämpfungsfaktoren des betrachteten Systems beschreiben. Die Oszillatorstärken f_j setzen sich zusammen aus

$$f_j(\vec{q}, \omega) = f_j^0(\vec{q}) + f_j'(\omega) + i f_j''(\omega). \quad (2.56)$$

Der erste Term in Gleichung 2.56 wird auch als Thompson-Term bezeichnet und ist nur vom Wellenvektorübertrag \vec{q} abhängig, der als Differenz des Wellenvektors der reflektierten Welle \vec{k}_r und der einfallenden Welle \vec{k}_i definiert ist:

$$\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i. \quad (2.57)$$

Mit $f_j'(\omega)$ und $f_j''(\omega)$ in Gleichung 2.56 werden Dispersions- und Absorptionskorrekturen berücksichtigt, die von der Strahlungsenergie abhängen. Da bei XRR unter spekulären Bedingungen gemessen wird ($\alpha_i = \alpha_r$), besitzt der Wellenvektorübertrag lediglich eine Komponente q_z senkrecht zur Oberfläche des Mediums, die sich durch

$$q_z = 2k \sin(\alpha_i) = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\alpha_i) \quad (2.58)$$

berechnen lässt. Für Röntgenstrahlung ist die Frequenz ω der Strahlung viel größer als die Resonanzfrequenz ω_j der Atome, sodass sich der Brechungsindex in der Form

$$n = 1 - \delta(\vec{r}) + i\beta(\vec{r}) \quad (2.59)$$

mit dem Dispersionsterm

$$\delta(\vec{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e(\vec{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j^0 + f_j'(E)}{Z} \quad (2.60)$$

und dem Absorptionsterm

$$\beta(\vec{r}) = \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e(\vec{r}) \sum_{j=1}^N \frac{f_j''(E)}{Z} = \frac{\lambda}{4\pi} \kappa(\vec{r}) \quad (2.61)$$

darstellen lässt. In Gleichung 2.60 bzw. Gleichung 2.61 bezeichnen $Z = \sum_j Z_j$ die Gesamtzahl der Elektronen im Streuvolumen, $r_e = e^2/(4\pi\epsilon_0 m e^2) = 2,818 \cdot 10^{-5} \text{ \AA}$ den klassischen Elektronenradius, $\kappa(\vec{r})$ den linearen Absorptionskoeffizienten und $\rho_e(\vec{r})$ die Elektronendichte des Mediums. Unter der Annahme, dass ein homogenes Medium vorliegt und der Röntgenstrahl unter kleinen Einfallswinkel ($|\vec{q}| \rightarrow 0$) auf die Oberfläche des Mediums trifft, kann die q -Abhängigkeit des ersten Terms der Oszillatorstärken f in Gleichung 2.56 vernachlässigt werden, sodass in guter Näherung $f_j^0 = Z$ gilt. Damit vereinfacht sich Gleichung 2.55 zu

$$n(\lambda) = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} r_e \rho_e + i \frac{\lambda}{4\pi} \kappa. \quad (2.62)$$

Im Fall von Röntgenstrahlung mit einer typischen Wellenlänge von 1 \AA liegt die Dispersion δ von biologischer Materie in der Größenordnung 10^{-6} und die Absorption β ist in der Regel ein bis zwei Größenordnungen niedriger. Wie anhand von Gleichung 2.62 zu erkennen ist, gilt für Röntgenstrahlung $\text{Re}(n) < 1$, sodass es unterhalb des kritischen Winkels α_c zur externen Totalreflexion kommt. Der Röntgenstrahl dringt dabei nur wenige Nanometer ins Medium ein. Für den Fall, dass ein Röntgenstrahl aus dem Vakuum ($n_1 = 1$) unter streifendem Einfall auf die Oberfläche trifft, kann mit Hilfe des Snelliusschen Brechungsgesetz $n_1 \cos(\alpha_c) = n_2 \cos(\alpha_t)$ der

kritische Winkel in Abhängigkeit der Dispersion berechnet werden:

$$\underbrace{\cos(\alpha_c)}_{\approx 1 - \frac{\alpha_c^2}{2}} = (1 - \delta) \underbrace{\cos(\alpha_t)}_{=1}$$

$$\Rightarrow \alpha_c \approx \sqrt{2\delta} = \lambda \sqrt{\frac{r_e \rho_e}{\pi}}. \quad (2.63)$$

2.2.2 Reflexion an einer ideal glatten Grenzfläche: Die Fresnelreflektivität

Mit Hilfe der Fresnelreflektivität lässt sich die Reflexion elektromagnetischer Strahlung an einer ideal glatten Grenzfläche beschreiben. Abbildung 2.7 zeigt die Streugeometrie eines XRR Experiments. Trifft ein Röntgenstrahl aus dem Vakuum ($n_1 = 1$)

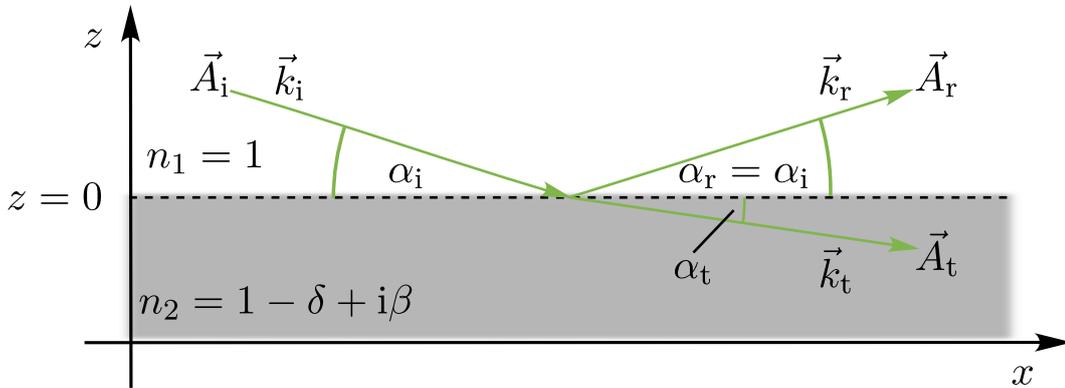


Abbildung 2.7: Reflexion eines Röntgenstrahls an einer ideal glatten Oberfläche. Die einfallende Welle teilt sich an der Grenzfläche in einen reflektierten und einen transmittierten Anteil auf. Die Wellenvektoren \vec{k}_i , \vec{k}_r und \vec{k}_t stehen für die Wellenvektoren des einfallenden, reflektierten und transmittierten Anteils. \vec{A}_i , \vec{A}_r und \vec{A}_t stehen für die zugehörigen Amplituden.

unter dem Winkel α_i auf eine Grenzfläche mit dem Brechungsindex $n_2 = 1 - \delta + i\beta$ zwischen zwei Medien, spaltet sich dieser in einen gebrochenen Anteil, der in das Medium eindringt, und einen unter dem Winkel α_r reflektierten Anteil auf. Die Einfallsebene ist gemäß Abbildung 2.7 die x - z -Ebene und die Grenzfläche liegt in der x - y -Ebene. Die elektrischen Felder \vec{E} der jeweiligen Strahlanteile werden durch

$$\vec{E}_j = \vec{A}_j \cdot \exp(i\vec{k}_j \cdot \vec{r}) \quad \text{mit } j = i, r, t \quad (2.64)$$

beschrieben. Die Indizes i , r und t stehen für die einfallende, reflektierte bzw. transmittierte Welle. Die Wellenvektoren \vec{k}_j ergeben sich durch geometrische Überlegungen anhand von Abbildung 2.7 zu:

$$\vec{k}_i = (k_{i,x}, 0, k_{i,z})^\top = (k \cos \alpha_i, 0, -k \sin \alpha_i)^\top \quad (2.65)$$

$$\vec{k}_r = (k_{r,x}, 0, k_{r,z})^\top = (k \cos \alpha_i, 0, k \sin \alpha_i)^\top \quad (2.66)$$

$$\vec{k}_t = (k_{t,x}, 0, k_{t,z})^\top = (nk \cos \alpha_t, 0, nk \sin \alpha_t)^\top . \quad (2.67)$$

Die elektrischen Felder können in zur Grenzfläche parallele (Tangentialkomponenten \vec{E}_j^t) und senkrechte (Normalkomponenten \vec{E}_j^n) Komponenten unterteilt werden. Beim Übergang der Welle vom Vakuum ins Medium müssen die Tangentialkomponenten der elektrischen Felder E_j^t stetig sein. Daraus folgt unmittelbar:

$$A_i^s + A_r^s = A_t^s, \quad (2.68)$$

wobei der Index s in Gleichung 2.68 für senkrecht zur Einfallsebene verwendet wird. Unter Berücksichtigung der Stetigkeit des magnetischen Feldes beim Übergang vom Vakuum ins Medium ergibt sich die Beziehung:

$$k_{i,z}A_i^s + k_{r,z}A_r^s = k_{t,z}A_t^s. \quad (2.69)$$

Der Fresnelsche Reflexionskoeffizient r_s bzw. Transmissionskoeffizient t_s für eine senkrecht zur Einfallsebene polarisierte (s-polarisiert) Welle werden durch die Amplitudenverhältnisse $r_s = A_r^s/A_i^s$ bzw. $t_s = A_t^s/A_i^s$ berechnet. Da in den bisherigen Betrachtungen die Tangentialkomponenten des elektrischen Feldes berücksichtigt wurden, die lediglich eine Komponente in y -Richtung besitzen, können die Fresnelkoeffizienten für eine s-polarisierte Welle aus Gleichung 2.68 und Gleichung 2.69 gewonnen werden:

$$r_s = \frac{k_{i,z} - k_{t,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (2.70)$$

$$t_s = \frac{2k_{i,z}}{k_{i,z} + k_{t,z}}. \quad (2.71)$$

Durch analoge Überlegungen für eine zur Einfallsebene parallel polarisierten (p-polarisierten) Welle ergeben sich der entsprechende Fresnelsche Reflexionskoeffizient r_p bzw. Transmissionskoeffizient t_p :

$$r_p = \frac{n^2 k_{i,z} - k_{t,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}} \quad (2.72)$$

$$t_p = \frac{2k_{i,z}}{n^2 k_{i,z} + k_{t,z}}. \quad (2.73)$$

Der Vergleich zwischen den Fresnelkoeffizienten für eine s-polarisierte und eine p-polarisierte Welle zeigt, dass sich die Koeffizienten lediglich um den Faktor n^2 unterscheiden. Der Realteil des Brechungsindex ist für Röntgenstrahlung nur geringfügig kleiner als 1. Daher wird für weitere Betrachtungen die Polarisationsrichtung vernachlässigt und es wird von einer s-polarisierten Welle ausgegangen. Die Fresnelreflektivität R_F lässt sich durch das Betragsquadrat von Gleichung 2.70 berechnen

$$R_F = |r|^2 = \frac{(\alpha_i - p_+)^2 + p_-^2}{(\alpha_i + p_+)^2 + p_-^2} \quad (2.74)$$

mit p_{\pm} dem Real- bzw. Imaginärteil des komplexen Transmissionswinkels $\alpha_t = p_+ + ip_-$:

$$p_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} \pm (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right]. \quad (2.75)$$

Für $\alpha_i > 3\alpha_c$ kann die Fresnelreflektivität mit

$$R_F = \left(\frac{\alpha_c}{2\alpha_i} \right)^4 \quad (2.76)$$

genähert werden. Abbildung 2.8 a) zeigt beispielhaft die Fresnelreflektivitäten einer ideal glatten Silizium/Vakuum-Grenzfläche für verschiedene β/δ -Verhältnisse. Der Einfallswinkel ist auf den kritischen Winkel $\alpha_c = 0,22^\circ$ von Silizium bei einer Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ normiert. Bei $\beta/\delta = 0$ wird unterhalb des kritischen Winkels die gesamte einfallende Strahlung reflektiert. Für $\alpha_i > \alpha_c$ fällt R_F schnell ab. Unterhalb des kritischen Winkels lässt sich

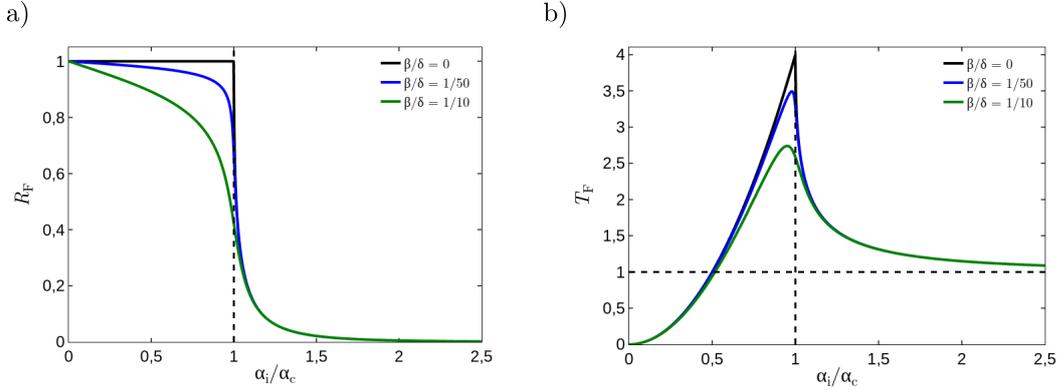


Abbildung 2.8: Einfluss der Absorption auf die Fresnelreflektivität und -transmission. (a) Fresnelreflektivität einer Silizium/Vakuum-Grenzfläche für verschiedene β/δ -Verhältnisse in Abhängigkeit des auf den kritischen Winkel ($\alpha_c = 0,22^\circ$) normierten Einfallswinkel für $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Durch Absorption wird die Fresnelreflektivität bereits unterhalb von α_c abgeschwächt. (b) Fresneltransmission der Silizium/Vakuum-Grenzfläche. Die Transmission hat bei $\alpha_i \approx \alpha_c$ ein Maximum. Für $\alpha_i > \alpha_c$ geht T_F gegen 1.

ein deutlicher Abfall der reflektierten Intensität durch Absorption erkennen.

In Abbildung 2.8 b) ist die Fresneltransmission $T_F = |t|^2$ für die gleichen β/δ -Verhältnisse wie in Abbildung 2.8 a) zu sehen. Bei $\alpha_i \approx \alpha_c$ weist die Transmission ein Maximum auf. Das Maximum verschiebt sich mit zunehmender Absorption zu etwas kleineren Winkeln. Aufgrund von konstruktiver Interferenz zwischen der transmittierten und reflektierten Welle wird die Amplitude \vec{A}_t um einen Faktor zwei verstärkt. Für $\alpha_i > \alpha_c$ läuft T_F gegen 1.

Die Eindringtiefe Λ der transmittierten Welle lässt sich über

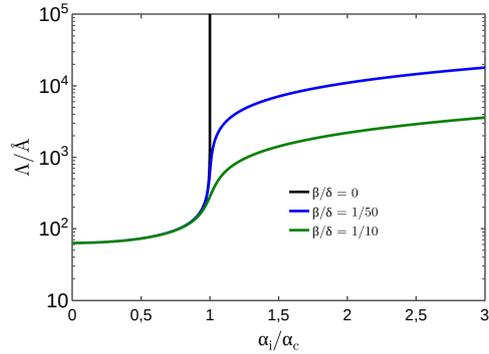


Abbildung 2.9: Eindringtiefe der transmittierten Welle für verschiedene β/δ -Verhältnisse. Ohne Absorption, $\beta/\delta = 0$, ist die Eindringtiefe für $\alpha_i > \alpha_c$ nicht limitiert. Für $\alpha_i \gg \alpha_c$ lässt sich die Eindringtiefe über $\Lambda \approx \alpha_i \lambda / (2\pi\beta)$ nähern.

$$\Lambda = \frac{1}{kp_-} = \frac{\lambda}{\sqrt{2\pi}} \left[\sqrt{(\alpha_i^2 - \alpha_c^2)^2 + 4\beta^2} - (\alpha_i^2 - \alpha_c^2) \right]^{-\frac{1}{2}} \quad (2.77)$$

berechnen. Abbildung 2.9 zeigt die Eindringtiefe für verschiedene β/δ -Verhältnisse. Ohne Absorption ist die Eindringtiefe für $\alpha_i > \alpha_c$ nicht limitiert. Für $\beta > 0$ und $\alpha_i \rightarrow 0$ kann die Eindringtiefe mit $\Lambda_0 = \lambda/(2\pi\alpha_c) = 1/(\sqrt{4\pi r_e \rho_e})$ genähert werden. Für die meisten Materialien liegt Λ_0 im Bereich 50 Å bis 200 Å.

Bisher wurde die Reflexion von Röntgenstrahlung an einer ideal glatten Grenzfläche diskutiert. In der Realität liegen jedoch häufig Schichtsysteme vor, deren Schichten einen Elektronendichtekontrast untereinander aufweisen. Der Fall eines Schichtsystems mit ideal glatten, aneinander angrenzenden Schichten wird im folgenden Abschnitt diskutiert.

2.2.3 Mehrschichtsysteme

Ein Schichtsystem bestehend aus $N + 1$ Schichten der Dicke $d_j = |z_{j-1} - z_j|$ mit ideal glatten Grenzflächen ist beispielhaft in Abbildung 2.10 zu sehen. Der Brechungsindex der einzelnen Schichten sei $n_j = 1 - \delta_j + i\beta_j$. Der Röntgenstrahl kommt aus dem Vakuum und trifft auf das Schichtsystem. Die Amplitude T_1 des Röntgenstrahls ist dabei auf eins normiert. Beim Eindringen in das Schichtsystem wird der Röntgenstrahl an jeder Grenzfläche reflektiert und transmittiert. Die einzelnen Strahlanteile können dabei miteinander interferieren. Eine Methode die gesamte spekulär reflektierte Intensität R eines Mehrschichtsystems zu bestimmen ist der rekursive Parratt-Algorithmus [Parratt, 1954]. Sei X_{j+1} das Verhältnis der Amplituden R_{j+1} und T_{j+1} des an der Grenzfläche bei z_j reflektierten bzw. transmittierten Strahlanteils. Dann lässt sich das Verhältnis X_j für die darüberliegende Schicht mit

$$X_j = \frac{R_j}{T_j} = \exp(-2ik_{z,j}z_j) \frac{r_{j,j+1} + X_{j+1} \exp(2ik_{z,j+1}z_j)}{1 + r_{j,j+1}X_{j+1} \exp(2ik_{z,j+1}z_j)} \quad (2.78)$$

berechnen, mit den Fresnelkoeffizienten

$$r_{j,j+1} = \frac{k_{z,j} - k_{z,j+1}}{k_{z,j} + k_{z,j+1}}. \quad (2.79)$$

Das Substrat, Schicht $N+1$ in Abbildung 2.10, wird aufgrund der limitierten Eindringtiefe der Röntgenstrahlung als halbbunendlich dick angenommen. Demnach werden aus

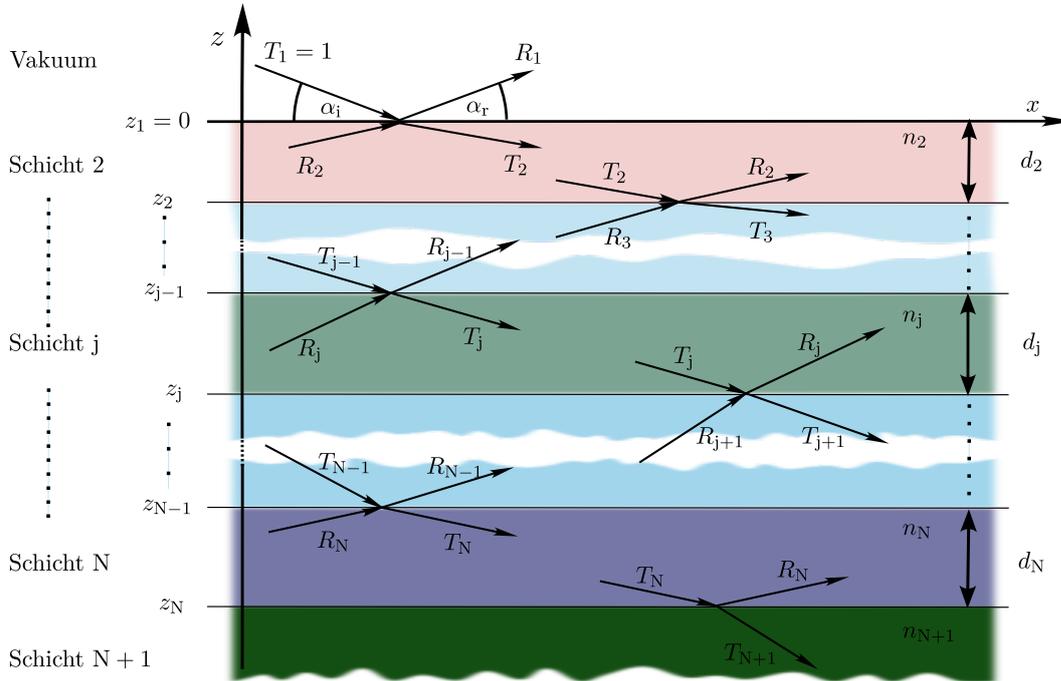


Abbildung 2.10: Reflexion eines Röntgenstrahls an einem Mehrschichtsystem. Einfalls- und Reflexionswinkel sind identisch. Nach [Tolan, 1999].

dem Substrat keine Strahlanteile reflektiert und es gilt $X_{N+1} = R_{N+1} = 0$. Mit diesen Startwerten können, ausgehend vom Substrat, rekursiv die Amplitudenverhältnisse der weiteren Schichten bis zur obersten Grenzschicht bei $z_j = 0$ berechnet werden. Die gesamte spekuläre Reflektivität ergibt sich zu:

$$R = |X_1|^2 = |R_1|^2 . \quad (2.80)$$

Die Amplitudenverhältnisse X_j hängen von den Schichtdicken d_j , den Dispersions- und Absorptionswerten δ_j bzw. β_j der Schichten ab. Diese Parameter können variiert werden, um eine mit Hilfe von Gleichung 2.78 und Gleichung 2.80 berechnete Reflektivität an eine gemessene Reflektivität anzupassen. Im Rahmen dieser Arbeit wird dazu das Programm LSFit verwendet. Die Auswertung der aufgenommenen XRR-Daten wird in Abschnitt 5.1 beschrieben. Abbildung 2.11 zeigt beispielhaft eine berechnete Reflektivität eines 400 \AA dicken Siliziumfilms auf einem Goldsubstrat

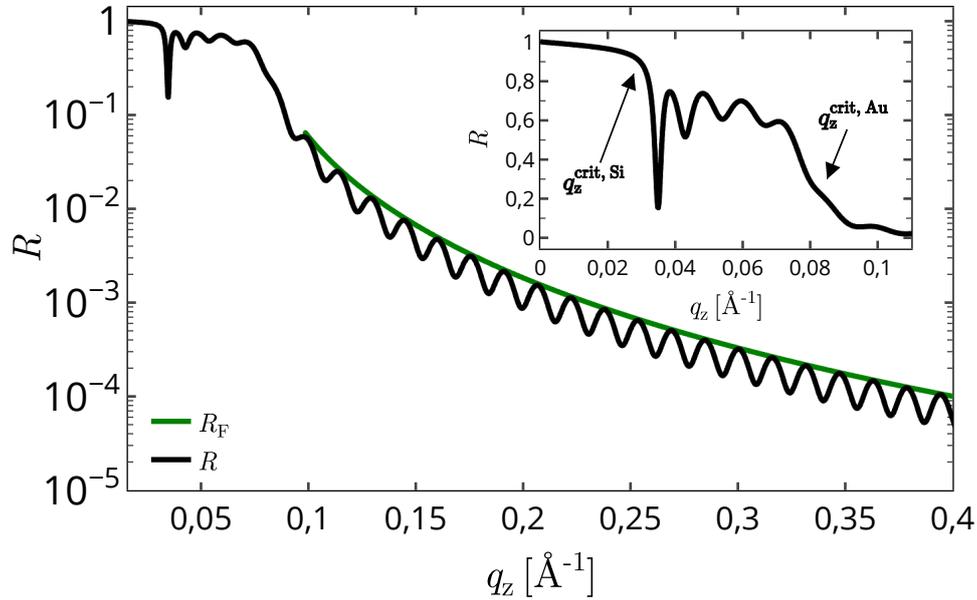


Abbildung 2.11: Reflektivität eines $d = 400 \text{ \AA}$ dicken Siliziumfilms auf einem Goldsubstrat mit ideal glatten Grenzflächen bei einer Wellenlänge von $1,54 \text{ \AA}$. Die grüne Kurve kennzeichnet die Fresnelreflektivität des Goldsubstrats. Die Reflektivität weist aufgrund von Interferenzen Oszillationen auf. Über den Abstand Δq_z der Oszillationen kann auf die Schichtdicke zurückgeschlossen werden. Im Einschub wird der Bereich um die kritischen Winkel vergrößert dargestellt.

und die Fresnelreflektivität des Substrats. Bei der für die Berechnung verwendeten Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ betragen die Dispersion δ_{Si} und Absorption β_{Si} des Siliziumfilms $\delta_{\text{Si}} = 7,58 \cdot 10^{-6}$ bzw. $\beta_{\text{Si}} = 1,73 \cdot 10^{-7}$ [Henke u. a., 1993]. Für das Goldsubstrat ergeben sich $\delta_{\text{Au}} = 4,71 \cdot 10^{-5}$ und $\beta_{\text{Au}} = 4,85 \cdot 10^{-6}$ [Henke u. a., 1993]. Die Fresnelreflektivität liegt dabei stets oberhalb der Reflektivität. Die Reflektivität zeigt Oszillationen, auch bezeichnet als „Kiessig-Oszillationen“, die durch Interferenz des an der Vakuum/Silizium- und an der Silizium/Gold-Grenzfläche reflektierten Strahls auftreten. Die Schichtdicke des Siliziumfilms kann über die Oszillationsperiode Δq_z mit

$$d = \frac{2\pi}{\Delta q_z} \approx \frac{\lambda}{2\Delta\alpha_i} \quad (2.81)$$

abgeschätzt werden. Im Einschub in Abbildung 2.11 ist der Bereich um die beiden kritischen Winkel vergrößert dargestellt. Da bei dem Schichtsystem der Siliziumfilm oberhalb des Goldsubstrats liegt und $\delta_{\text{Si}} < \delta_{\text{Au}}$ für $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ gilt, ist sowohl der kritische Winkel von Silizium, als auch der von Gold sichtbar.

2.2.4 Einfluss der Rauigkeit auf die Reflexion von Röntgenstrahlung

Durch die bisherigen Betrachtungen lassen sich die Reflektivitäten beliebiger Mehrschichtsysteme mit ideal glatten Grenzflächen berechnen. Mehrschichtsysteme weisen in der Realität eine Rauigkeit, nicht nur der Oberfläche, sondern auch zwischen einzelnen Grenzschichten, auf, die die Reflektivität beeinflussen. Der Einfluss der Rauigkeit wird im folgenden genauer betrachtet.

In Abbildung 2.12 sind die Dispersionsprofile eines Mehrschichtsystems mit ideal glatten Grenzflächen (oben) und eines Mehrschichtsystems mit rauen Grenzflächen (unten) zu sehen. Für das Mehrschichtsystem mit glatten Grenzflächen ergibt sich ein stufenförmiges Dispersionsprofil. Für das Mehrschichtsystem mit rauen Grenzflächen ergeben sich stetige Übergänge im Dispersionsprofil, da die Höhe der Schicht in der x - y -Ebene fluktuiert. Bei spekulärer Reflexion besitzt der Wellenvektorübertrag lediglich eine z -Komponente. Der Brechungsindex rauer Schichten wird daher lateral gemittelt:

$$n(z) = \iint n_j(x, y, z) dx dy . \quad (2.82)$$

Für die Bestimmung der Rauigkeit einer Grenzfläche an der Position z_j wird die raue Grenzfläche durch ein Ensemble glatter Grenzflächen an den Positionen $z_j + z(x, y)$ ersetzt, die mit einer Wahrscheinlichkeitsdichte $P_j(z)$ mit dem Mittelwert

$$\mu_j = \int z P_j(z) dz \quad (2.83)$$

und der „root-mean-square“ Rauigkeit σ_s

$$\sigma_s^2 = \int (z - \mu_j)^2 P_j(z) dz \quad (2.84)$$

gewichtet werden. Dieses Vorgehen ist in Abbildung 2.13 verdeutlicht. In dieser

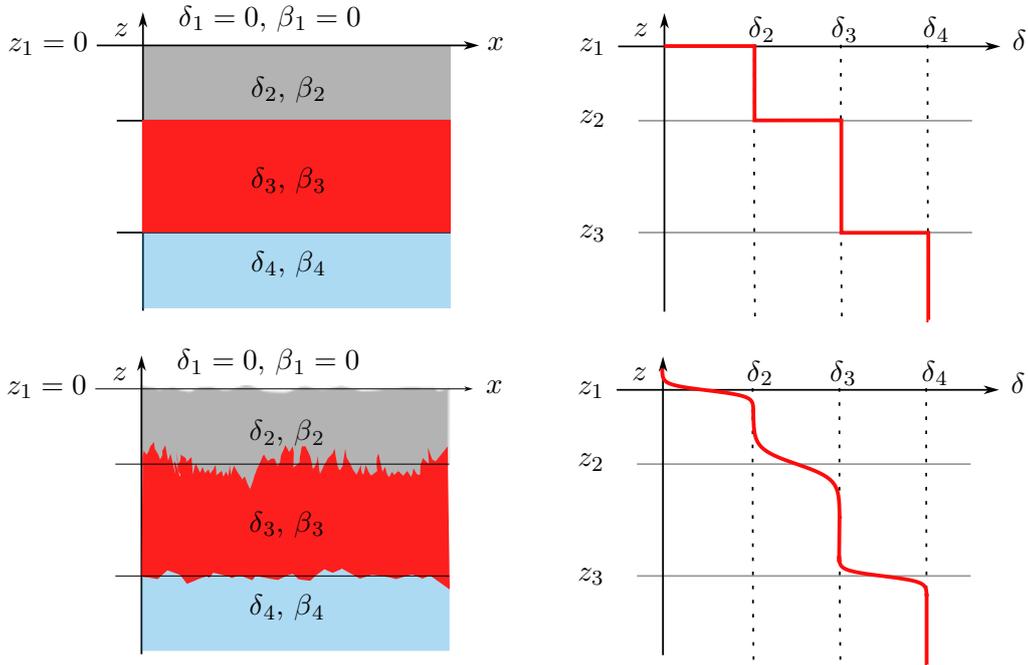


Abbildung 2.12: Dispersionsprofile glatter und rauer Mehrschichtsysteme. Bei einem Mehrschichtsystem mit glatten Grenzflächen (oben) resultiert ein stufenförmiges Dispersionsprofil. Ein Mehrschichtsystem mit rauen Grenzflächen (unten) führt zu einem Dispersionsprofil mit stetigen Übergängen zwischen den Schichten. Nach [Tolan, 1999].

Abbildung ist die mittels AFM aufgelöste Oberfläche eines mit Octadecyltrichlorsilan (OTS) beschichteten Siliziumwafers zu sehen. Aufgrund der Rauigkeit der Oberfläche kommt es zu Fluktuationen der Position der Grenzfläche in der x - y -Ebene um die mittlere z -Koordinate z_j . Für die Berechnung der Reflektivität werden die Fresnelschen Reflexionskoeffizienten aus Gleichung 2.79 modifiziert:

$$\tilde{r}_{j+1,j} = \frac{f_j (k_{z,j+1} + k_{z,j})}{f_j (k_{z,j+1} - k_{z,j})} r_{j,j+1}. \quad (2.85)$$

Für reelle k -Werte entspricht die Funktion

$$f_j = \exp(ik\mu_j) \int \exp(-ikz) P_j(z) dz \quad (2.86)$$

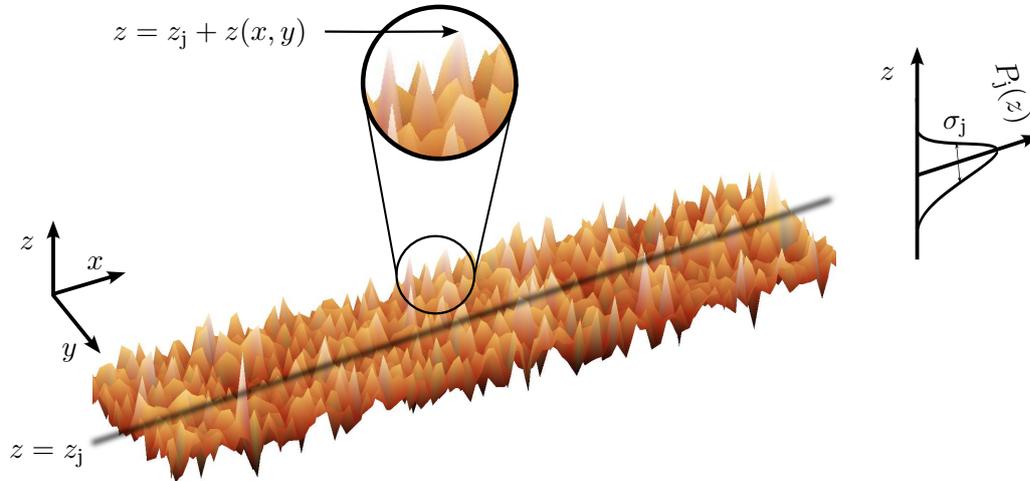


Abbildung 2.13: Raue Grenzfläche mit mittlerer z -Koordinate z_j und Fluktuationen $z(x, y)$ um z_j . Die Grenzfläche wird durch ein Ensemble glatter Grenzflächen mit den Koordinaten $z_j + z(x, y)$ ersetzt, die wiederum mit der Wahrscheinlichkeitsdichte $P_j(z)$ gewichtet werden.

der Fouriertransformierten der Wahrscheinlichkeitsdichte $P_j(z)$. Wird zwischen zwei Schichten j und $j+1$ ein kontinuierlicher Verlauf des Brechungsindex der Form

$$n_j = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \operatorname{erf}\left(\frac{z - z_j}{\sqrt{2}\sigma_j}\right) \quad (2.87)$$

angenommen, mit der Fehlerfunktion

$$\operatorname{erf}(z) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^z \exp(-t^2) dt \quad (2.88)$$

ergibt sich eine gaussförmige Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P_j(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma_j} \exp\left(-\frac{z^2}{2\sigma_j^2}\right). \quad (2.89)$$

Der Fresnelsche Reflexionskoeffizient lautet damit:

$$\tilde{r}_{j,j+1} = r_{j,j+1} \exp\left(-2k_{z,j}k_{z,j+1}\sigma_j^2\right). \quad (2.90)$$

Ein weiteres wichtiges Brechungsindexprofil für weiche Materie ist

$$n_j(z) = \frac{n_j + n_{j+1}}{2} - \frac{n_j - n_{j+1}}{2} \tanh\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{z - z_j}{\sigma_j}\right), \quad (2.91)$$

das zu der Wahrscheinlichkeitsdichte

$$P_j(z) = \frac{\pi}{4\sqrt{3}\sigma_j} \cosh^{-2}\left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \frac{z}{\sigma_j}\right) \quad (2.92)$$

führt und zu dem Fresnelschen Reflexionskoeffizient

$$\tilde{r}_{j,j+1} = \frac{\sinh\left(\sqrt{3}\sigma_j (k_{z,j} - k_{z,j})\right)}{\sinh\left(\sqrt{3}\sigma_j (k_{z,j} + k_{z,j})\right)}. \quad (2.93)$$

Die Abweichungen zwischen den Profilen aus Gleichung 2.87 und Gleichung 2.91 ist immer kleiner als 5 % [Tolan, 1999].

Liegen bei einem Schichtsystem Rauigkeiten in der Größenordnung der Schichtdicken vor, führt die Anwendung des Parratt-Algorithmus mit den modifizierten Fresnelkoeffizienten aus Gleichung 2.90 bzw. Gleichung 2.93 zu unstetigen Dispersionsprofilen. Zur Vermeidung dieser Unstetigkeiten wird bei großen Rauigkeiten das sogenannte Effektive Dichtemodell [Tolan, 1999] verwendet, das im folgenden Abschnitt vorgestellt wird.

2.2.5 Das Effektive Dichtemodell

Bei einem Schichtsystem mit Rauigkeiten in der Größenordnung der Schichtdicken, wie es in Abbildung 2.14 a) skizziert ist, ergeben sich bei der Berechnung der Dispersionsprofile mit Hilfe des Parratt-Algorithmus unter der Annahme unabhängiger Schichten Unstetigkeiten im Dispersionsprofil s. (Abbildung 2.14 b)). Durch die Anwendung des Effektiven Dichtemodells können dennoch Dispersionsprofile von Schichtsystemen, bei denen $\sigma_j \approx d_j$ gilt, auf Basis des Parratt-Algorithmus berechnet werden. Zunächst wird ein stetiges Dispersionsprofil $\delta(z)$ konstruiert. Das Dispersionsprofil wird, wie in Abbildung 2.15 angedeutet, in dünne und glatte Schichten der Dicke ϵ unterteilt, die jeweils eine konstante Dispersion δ aufweisen. Die Schichtdicke der einzelnen

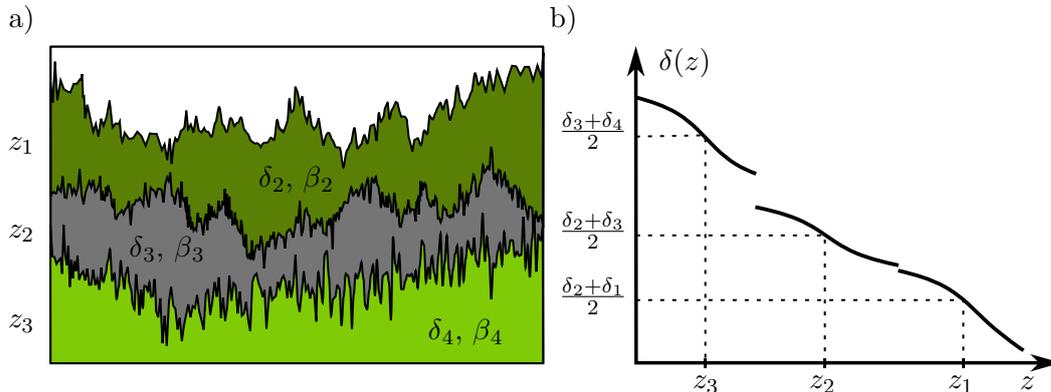


Abbildung 2.14: a) Schichtsystem mit $\sigma_j \approx d_j$. Die Anwendung des Parratt-Algorithmus unter der Annahme unabhängiger Schichten führt zu dem Dispersionsprofil in b). Das Dispersionsprofil weist Unstetigkeiten auf. Nach [Tolan, 1999].

Schichten hängt vom System ab, von dem die Reflektivität berechnet werden soll und liegt für die meisten Materialien für Röntgenstrahlung im Angströmbereich [Tolan, 1999]. Zur Konstruktion eines Dispersionsprofils $\delta(z)$ werden Funktionen

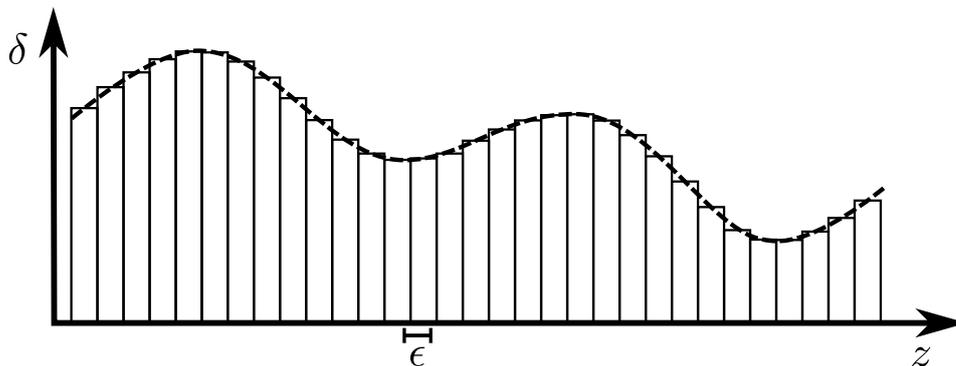


Abbildung 2.15: Unterteilung eines Dispersionsprofils $\delta(z)$ mit großen Rauigkeiten in unabhängige Schichten der Dicke ϵ und konstanten Dispersionen δ_j für die Anwendung des Effektiven Dichtemodells. Die Grenzflächen zwischen den einzelnen Schichten weisen keine Rauigkeit auf.

$Y_j(z)$ mit der Eigenschaft $Y_j(z) \rightarrow \pm 1$ für $z \rightarrow \pm\infty$ definiert, wie zum Beispiel $Y_j(z) = \tanh[z\pi/(2\sqrt{2}\sigma_j)]$ oder $Y_j(z) = \text{erf}[z/(\sqrt{2}\sigma_j)]$. Außerdem beschreibt $W_j(z)$ mit

$$W_j(z) = \begin{cases} \frac{1}{2} [1 + Y_j(z - z_j)] & \text{für } z \leq \zeta_j \\ \frac{1}{2} [1 - Y_j(z - z_j)] & \text{für } z > \zeta_j \end{cases} \quad (2.94)$$

den Anteil des Materials j an der Position z . In Gleichung 2.94 steht ζ_j für die Lage des stetigen Übergangs der Grenzschicht j und kann mit

$$\zeta_j = \frac{\sigma_j z_{j-1} + \sigma_{j-1} z_j}{\sigma_j + \sigma_{j-1}} \quad (2.95)$$

berechnet werden. Für das Substrat ($j = N + 1$, $z_{N+1} = -\infty$, $\sigma_{N+1} = 0$) liefert Gleichung 2.95 $\zeta_{N+1} = -\infty$ und für Vakuum ($j = 1$, $z_0 = \infty$, $\sigma_0 = 0$) $\zeta_1 = \infty$. Das Dispersionsprofil $\delta(z)$ kann unter Verwendung von Gleichung 2.94 über

$$\delta(z) = \left(\sum_{j=1}^{N+1} \delta_j W_j(z) \right) / \left(\sum_{j=1}^{N+1} W_j(z) \right) \quad (2.96)$$

berechnet werden. Die Dicke einer einzelnen Schicht ist durch den Abstand der Wendepunkte der $W_j(z)$ -Funktionen definiert. Die Rauigkeit σ_j beschreibt die Breite des Übergangs einer Grenzschicht zwischen den Materialien j und $j + 1$. Bei einer sehr rauen Grenzschicht kann dieser Übergang breiter sein als die Schichtdicke selbst. Für diesen Fall ist die Dispersion geringer als der nominelle Wert δ_j im Intervall $[z_{j-1}, z_j]$ und wird als effektive Dichte an der Position z bezeichnet. Beispielfolgt soll ein Schichtsystem bestehend aus einem Tantalsubstrat ($\delta_{\text{Ta}} = 39,83 \cdot 10^{-6}$), das von einer Oxidschicht ($\delta_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 20,85 \cdot 10^{-6}$, $\sigma_{\text{Ta}/\text{Ta}_2\text{O}_5} = 6 \text{ \AA}$, $d_{\text{Ta}_2\text{O}_5} = 10 \text{ \AA}$) bedeckt ist, betrachtet werden. Auf der Oxidschicht befindet sich ein Kupfernitridfilm ($\delta_{\text{Cu}_3\text{N}} = 24,73 \cdot 10^{-6}$, $\sigma_{\text{Cu}_3\text{N}/\text{PS}} = 8 \text{ \AA}$, $d_{\text{Cu}_3\text{N}} = 60 \text{ \AA}$), der zum Vakuum ($\delta_{\text{Vak}} = 0$, $\sigma_{\text{Cu}_3\text{N}/\text{Vak}} = 10 \text{ \AA}$) angrenzt. Die Schichtparameter lassen darauf schließen, dass dieses System nicht mehr mit einem System unabhängiger Schichten modelliert werden kann und das Effektive Dichtemodell angewendet werden muss.

In Abbildung 2.16 a) sind die Reflektivität für den Fall unabhängiger Schichten, die mittels Effektivem Dichtemodell berechnete Reflektivität und die Reflektivität des Systems mit ideal glatten Grenzflächen für eine Wellenlänge von $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ zu sehen. Das System mit rauen Grenzschichten zeigt in der Reflektivität schwächer betonte Oszillationen, da diese bei ideal glatten Grenzflächen nicht durch die Rauigkeiten gedämpft werden. Der Unterschied zwischen den Reflektivitäten des Schichtsystems mit unabhängigen Schichten und dem Effektiven Dichtemodell wird

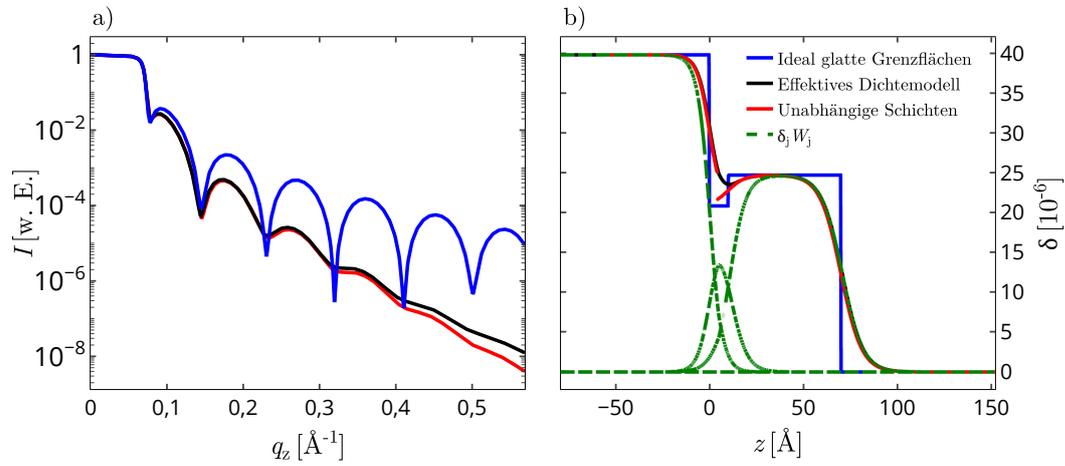


Abbildung 2.16: Vergleich der mit dem Effektiven Dichtemodell und dem Parratt-Algorithmus für unabhängige Schichten berechneten Reflektivitäten und Dispersionsprofilen.

ab $q_z \approx 0,23 \text{\AA}^{-1}$ deutlich. In Abbildung 2.16 b) sind die aus den Reflektivitäten berechneten Elektronendichteprofile zu sehen. Die einzelnen Schichten werden durch die grünen, gestrichelten Linien ($\delta_j W_j$) repräsentiert. Es ist zu erkennen, dass aufgrund der hohen Grenzflächenrauigkeit die effektive Dichte der Ta_2O_5 -Schicht nie ihren nominellen Wert erreicht. Die Berechnung der Dispersionsprofile mit dem Parratt-Algorithmus für unabhängige Schichten führt in diesem Fall zu einem un stetigen Dispersionsprofil.

Kapitel 3

Hochdruck- /Hochtemperatursichtzelle für grenzflächensensitive Röntgenstreuungsexperimente

In diesem Kapitel wird eine neue Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle [Moron u. a., 2023] vorgestellt. Abschnitt 3.1 gibt zunächst eine Übersicht über verfügbare Sichtzellen, die für Untersuchungen mit Röntgen- oder Neutronenstrahlung geeignet sind.

3.1 Stand der Technik bei Hochdruck-/Hochtemperatursichtzellen

In den letzten Jahren wurden in der Literatur mehrere Hochdruckzellen für die Untersuchung von Festkörper/Flüssigkeits-Grenzflächen publiziert, von denen eine Auswahl in diesem Abschnitt vorgestellt wird. Die Hochdrucksichtzellen sind für Experimente mit hauptsächlich Neutronen-, aber auch Röntgenstrahlung geeignet. Neutronen haben gegenüber Röntgenstrahlung den Vorteil, dass ihre Wechselwirkung mit dem Material der Probenzelle sehr gering ist. Zusätzlich kann der Streukontrast variiert werden. Allerdings ist die räumliche Auflösung der vertikalen Struktur der

Grenzfläche mit der Neutronenreflektometrie (NR, englisch: *Neutron Reflectivity*) auf ca. 5 Å bis 10 Å begrenzt, sodass strukturelle Veränderungen, die auf sehr kleinen Längenskalen von 1 Å oder kleiner auftreten, nicht aufgelöst werden können. Daher ist die Verwendung hochenergetischer Röntgenstrahlung mit Photonenergien $E_{\text{Ph}} > 20 \text{ keV}$ für die Untersuchung von Veränderungen im Angström-Bereich erforderlich. Kreuzer u. a. [Kreuzer u. a., 2011] stellten eine Probenumgebung vor, in der mit Hilfe von NR die Streulängendichte und die Struktur von Molekülschichten an Festkörper/Flüssigkeits-Grenzflächen, genauer gesagt an der Grenzfläche zwischen Silizium-, Quarz- oder Saphirsubstraten und nicht korrosiven flüssigen Phasen, bei Drücken bis zu 1000 bar in einem Temperaturbereich zwischen 5 °C und 60 °C gemessen werden können. Ihre Hochdruckzelle ist so konzipiert, dass die Testflüssigkeit von der druckübertragenden Flüssigkeit getrennt ist. Der Druck wird mit einer manuellen Hydraulikpumpe erzeugt. Die Probenumgebung besteht im Wesentlichen aus einem zylindrischen Edelstahlkörper, einem Verschlussstopfen und zwei Fenstereinheiten mit Saphirfenstern, durch die der Neutronenstrahl in das Probenvolumen ein- und wieder austreten kann. Mit diesem Aufbau konnten Kreuzer u. a. die Stabilität von oligolamellaren Lipidbeschichtungen auf Siliziumsubstraten in Abhängigkeit vom hydrostatischem Druck und von der Temperatur charakterisieren. Aufgrund der maximalen Betriebstemperatur von 60 °C sind jedoch viele interessante überkritische Systeme, wie z. B. Wasser (sc-H₂O), nicht zugänglich. Eine weitere Hochdruckzelle, die für NR-Experimente an Festkörper/Flüssigkeits-Grenzflächen konzipiert ist, wurde von Jeworrek u. a. [Jeworrek u. a., 2011] vorgestellt. Der maximale Druck, der mit diesem Aufbau erreicht werden kann, beträgt 2500 bar in einem Temperaturbereich zwischen 5 °C und 75 °C. Um das druckübertragende Medium von der Probenlösung zu trennen und eine Kontamination der Probe zu verhindern, verfügt die Hochdruckzelle über eine innere Probenzelle und einem äußeren Zellenkörper. Die innere Zelle enthält die Probe und wird in den Zellkörper eingesetzt, in dem das druckübertragende Medium einfließt. Zwei Fenstereinheiten ermöglichen den Ein- und Austritt des Neutronenstrahls bis zu einem Einfallswinkel von 7,5°. Wirkert u. a. [Wirkert u. a., 2014] stellten eine Hochdruckzelle für XRR-Experimente an Festkörper/Flüssigkeits-Grenzflächen bei hydrostatischen Drücken von bis zu

5000 bar vor. Die Hochdruckzelle besteht aus einem Stahlkörper und kann eine innere Probenzelle aufnehmen, die mit Polyimidfenstern versiegelt ist. Die druckübertragende Flüssigkeit kann mit einer Handspindelpumpe in das innere Volumen der Zelle gepumpt werden, wobei eine Gummimembran an der inneren Zelle Volumen- und Druckänderungen kompensiert. Der Zellkörper enthält zwei Fenstereinheiten mit 1 mm dicken Diamantscheiben von 6 mm Durchmesser, die einen Einfallswinkel von bis zu $7,7^\circ$ ermöglichen. Der Zellkörper ist von Kanälen für die Wasserkühlung oder -heizung durchzogen, die eine Temperierung der Zelle im Bereich zwischen 1°C und 87°C ermöglichen. Carmichael u. a. [Carmichael u. a., 2012] entwarfen eine Hochdruckzelle für NR, in der Drücke von bis zu 500 bar bei Temperaturen von bis zu 200°C erreicht werden können. Das Zellendesign ermöglicht einen fensterlosen Betrieb, da die 5 mm - 10 mm dicken Wafer zwischen zwei Zylindern und einem O-Ring, der die Probenzelle abdichtet, eingespannt sind. In einer kleinen Vertiefung zwischen dem Wafer und einem der Zylinder kann mit einer druckübertragenden Flüssigkeit Druck aufgebaut werden. Mit diesem Aufbau kann ein breiteres Spektrum an überkritischen Systemen untersucht werden. Carmichael u. a. konnten NR-Spektren aufzeichnen, die das Adsorptionsverhalten von sc-CO_2 an kristallinen und amorphen Si/SiO₂-Substraten zeigen und eine CO₂-Verdichtung an diesen Oxidoberflächen feststellen. Die maximal erreichbare Temperatur von 200°C ist jedoch nicht ausreichend, um $\text{sc-H}_2\text{O}$ -Systeme zu untersuchen. Im Jahr 2015 wurde ein Aufbau für hohe Temperaturen von bis zu 800°C für Kristallwachstumsstudien an vergrabenen Grenzflächen mittels Röntgenbeugung (XRD, englisch: *X-Ray-Diffraction*) und XRR vorgestellt [de Jong u. a., 2015]. Der maximale Betriebsdruck beträgt 50 bar, was die Untersuchung vieler überkritischer Systeme ausschließt. Eine weitere, erst kürzlich publizierte Hochdruck-/Hochtemperaturumgebung wurde von Gleißner u. a. vorgestellt [Gleißner u. a., 2022]. Diese Sichtzelle besteht aus einer Saphirkapillare, die als Druckzelle und als Fenster für hochenergetische Röntgenstrahlung dient. Die Sichtzelle ermöglicht die Untersuchung von Einkristallproben und unterstützten Nanopartikeln mit Hilfe von XRR und XRD. Der Druck lässt sich über ein Leitungssystem, das Durchflussregler und Pumpen beinhaltet, variieren. Die Probe kann über eine Heizpistole von außen aufgeheizt werden. Die Temperaturüberwachung erfolgt über

ein Thermoelement an der Unterseite der Probe. Bei der Publizierung der Sichtzelle wurden bereits XRD-Messungen an einem Cu(110)-Einkristall unter einer 50 bar Argonatmosphäre bei einer Temperatur von 327 °C durchgeführt. Höhere Drücke und Temperaturen seien aufgrund der verwendeten Materialien voraussichtlich realisierbar.

Wie dargelegt wurde, gibt es mehrere Hochdrucksichtzellen, von denen einige sogar speziell für die Untersuchung von SCFs entwickelt wurden. Jede dieser Hochdruck-/Hochtemperatursichtzellen ist jedoch entweder im Druck- oder Temperaturbereich soweit eingeschränkt, dass die Untersuchung einiger interessanter SCF, wie zum Beispiel Wasser, nicht möglich ist. Die neue Sichtzelle, ist für eine maximale Betriebstemperatur von 500 °C bei einem maximalen Betriebsdruck von 1000 bar ausgelegt und ermöglicht somit die Untersuchung weiterer überkritischer Systeme bei hohen Drücken und Temperaturen.

3.2 Die Sichtzelle

In diesem Abschnitt wird der Aufbau und die Funktionsweise der neuen Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle geschildert. Im darauffolgenden Abschnitt 3.3 werden die Halterung der Sichtzelle für die Montage an einer Strahllinie, ein Probenhalter zur Aufnahme fester Substrate und die verwendete thermische Isolierung vorgestellt. In Abschnitt 3.4 wird die Kalibrierung des Thermoelements und die Inbetriebnahme des Schmelzdrucktransmitters zur automatisierten Aufzeichnung der Temperatur und des Drucks beschrieben. Im letzten Abschnitt wird demonstriert, dass das Versetzen von Wasser in den überkritischen Zustand mit Hilfe der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle möglich ist.

Die Sichtzelle wurde in Zusammenarbeit mit den Firmen Dieckers GmbH & Co. KG und der SITEC-Sieber Engineering AG entworfen und von der SITEC-Sieber Engineering AG gefertigt. Die Sichtzelle ist für die Untersuchung von Grenzflächen zwischen festen Substraten und Gasen, Flüssigkeiten oder SCFs konzipiert. Mit Hilfe eines speziell angefertigten Probenhalters können feste Substrate mit den Abmessungen $18 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ (Länge \times Breite \times Höhe), wie zum Beispiel Siliziumwafer, im Pro-

benvolumen platziert werden. Zur Untersuchung von Festkörper/Gas-Grenzflächen werden über 1/4"-Hochdruckanschlüsse Gasflaschen über ein Rohrleitungssystem angeschlossen. Der Druck im Probenvolumen lässt sich mit einem Druckminderer präzise einstellen und kann mit Hilfe von Absperrventilen konstant gehalten werden. Der maximal erreichbare Druck bei Raumtemperatur ist durch den Maximaldruck der Zuleitung limitiert. Um einen höheren Druck zu erreichen, wird das Probenvolumen bzw. die gesamte Sichtzelle unter isochoren Bedingungen aufgeheizt.

Um Festkörper/Flüssigkeits-Grenzflächen untersuchen zu können, wird, ähnlich wie bei dem Aufbau zur Untersuchung von Festkörper/Gas-Grenzflächen, über ein Rohrleitungssystem eine Handspindelpumpe an einen der 1/4"-Hochdruckanschlüsse angeschlossen. Der Druck kann durch Pumpen der Probenflüssigkeit in das Probenvolumen erhöht und mit einem geeigneten Drucksensor gemessen werden. Das Aufheizen des Probenvolumens zur Druckerhöhung ist bei diesem Aufbau ebenfalls möglich.

Ein Fluid innerhalb des Probenvolumens lässt sich über zwei verschiedene Ansätze in den überkritischen Zustand versetzen. Wird eine Flüssigkeit in das Probenvolumen gefüllt, kann, nachdem die Sichtzelle verschlossen wurde, das Probenvolumen aufgeheizt werden. Da das Probenvolumen konstant bleibt, steigt der Druck gemäß der Zustandsgleichung des Fluids an. Bei geeigneter Menge an Flüssigkeit im Probenvolumen kann der kritische Punkt erreicht bzw. überschritten werden. Abbildung 3.1 zeigt als Beispiel das p - T -Phasendiagramm von Wasser für verschiedene Füllmengen des Probenvolumens. Die gezeigten Isochoren basieren auf Daten von Lemmon u. a. [Lemmon u. a., 2023]. Der hellgrüne Bereich in Abbildung 3.1 kennzeichnet die mit der Sichtzelle zugänglichen Drücke und Temperaturen. Der dunkelgrüne Bereich zeigt den überkritischen Bereich von Wasser an, der mit der Sichtzelle zugänglich ist. Der rote Bereich rechts der vertikalen, gestrichelten Linie stellt ebenfalls den überkritischen Bereich von Wasser dar, jedoch außerhalb der mit der Sichtzelle erreichbaren Druck- und Temperaturbereiche. Die Dichte ρ_{Sys} des gesamten Systems bei $p_{\text{atm}} = 1$ bar und Raumtemperatur ($T_R = 25$ °C) ergibt sich aus den Dichten von Wasser und Luft und deren Volumenanteilen $V_{\text{H}_2\text{O}}/V_{\text{max}}$ bzw. $V_{\text{L}}/V_{\text{max}}$ im Probenvolumen:

$$\rho_{\text{Sys}} = \frac{V_{\text{H}_2\text{O}}}{V_{\text{max}}} \rho_{\text{H}_2\text{O}} + \frac{V_{\text{L}}}{V_{\text{max}}} \rho_{\text{L}}, \quad (3.1)$$

wobei V_{\max} das gesamte Probenvolumen bezeichnet. Durch Variation der Füllmenge lässt sich somit die Dichte ρ_{Sys} des Systems im überkritischen Bereich variieren. Bei Füllung des Probenvolumens von 50 % mit Wasser ergibt sich bei Raumtemperatur und Umgebungsdruck eine Dichte von ca. $\rho_{\text{Sys}} = 500 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, wobei die Dichte der Luftphase vernachlässigt wird. Bei dieser Füllmenge ist der überkritische Bereich von

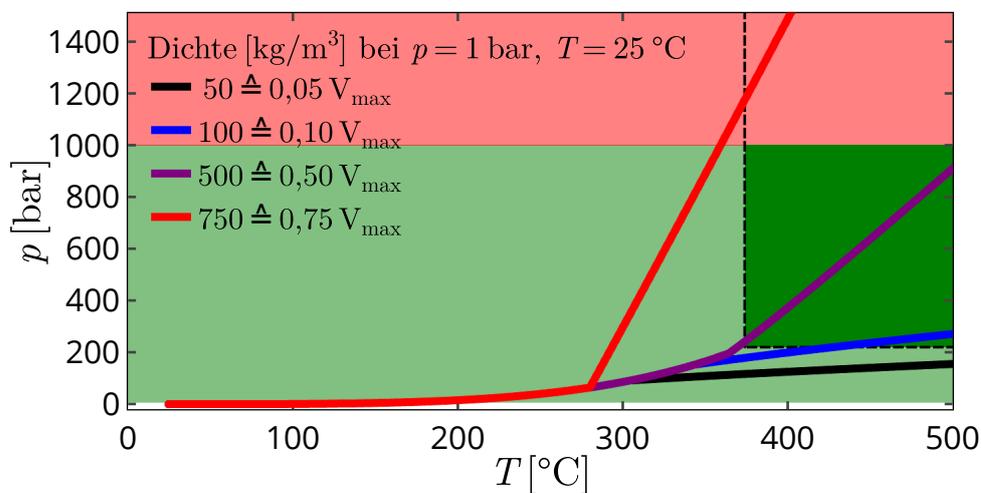


Abbildung 3.1: p - T -Diagramm von Wasser für verschiedene Füllmengen des Probenvolumens der Sichtzelle. Die hellgrünen und dunkelgrünen Bereiche kennzeichnen den Betriebsbereich der Sichtzelle. Rechts der vertikalen und oberhalb der horizontalen, gestrichelten Linie befindet sich das Wasser im überkritischen Zustand. Der dunkelgrüne Bereich kennzeichnet den mit der Sichtzelle zugänglichen überkritischen Bereich und der rote Bereich rechts der vertikalen, gestrichelten Linie stellt den überkritischen Bereich oberhalb des maximalen Betriebsdrucks und der maximalen Betriebstemperatur dar.

Wasser mit der Sichtzelle erreichbar. Bei einer Füllmenge des Probenvolumens von 5 % mit Wasser steigt der Druck sehr langsam an. Der kritische Druck wird erst oberhalb von 500 °C erreicht und liegt somit außerhalb des zugänglichen Temperaturbereichs. Liegt die Füllmenge bei 75 % des maximalen Probenvolumens, wird der maximale Betriebsdruck der Sichtzelle bereits unterhalb der kritischen Temperatur von Wasser überschritten.

Die Sichtzelle ist mit für Röntgenstrahlen mit einer Photonenenergie $E_{\text{ph}} \gtrsim 20 \text{ keV}$ transparenten Eingangs- und Ausgangsfenstern aus Saphir ausgestattet (s. Abbildung 3.2 a), Bauteil G), die die Aufnahme von Reflektivitäten für Winkel bis zu 7° erlaubt. Die Sichtzelle besteht aus einem zylindrischen Stahlkörper, in dem zwei Fenstereinheiten und ein Verschlussstopfen eingeschraubt werden können¹. Über den Verschlussstopfen können Proben im Probenvolumen platziert werden. In Abbildung 3.2 ist der Aufbau der Sichtzelle skizziert. Dabei ist in Abbildung 3.2 a) eine isometrische Ansicht der Sichtzelle zu sehen. Der zylindrische Zellkörper besteht

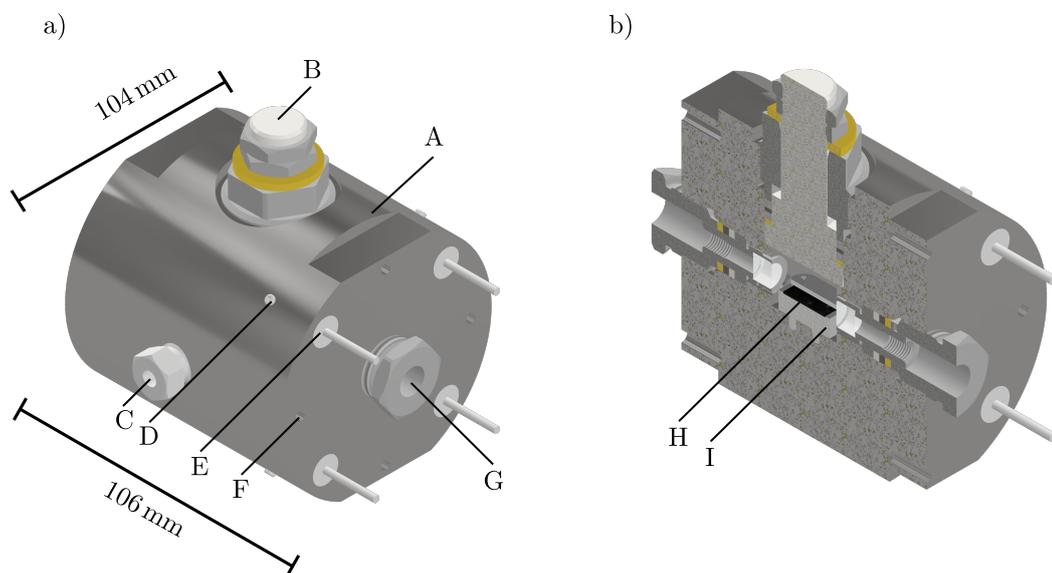


Abbildung 3.2: a) Skizze der isometrischen Ansicht der Sichtzelle. A: Zellkörper aus Incoloy[®] A-286; B: Verschlussstopfen; C: $1/4''$ -Hochdruckanschluss; D: Gewindestift M4×5 mit Kegelkuppe zur Fixierung von E: Heizpatrone; F: M6 x 12/16 Gewinde; G: Fenstereinheit. (b) Schnittansicht der Sichtzelle. Im Probenvolumen unterhalb des Verschlussstopfens befindet sich H: Siliziumwafer, der auf G: Probenhalter platziert ist.

aus Incoloy[®] A-286 [Unterstell, 2023] (A) und hat einen Durchmesser von 104 mm und eine Höhe von 106 mm. Das Probenvolumen fasst ca. 26 mL ohne eingesetzten Probenhalter (I). Incoloy[®] A-286 ist eine Eisen-Nickel-Chrom-Legierung, der Molybdän und Titan zugefügt sind. Incoloy[®] A-286 weist die erforderliche Festigkeit und Oxidationsbeständigkeit bis zu einer Temperatur von ca. 700°C auf. Der Zellkörper

¹Technische Zeichnungen der Sichtzelle und des Verschlussstopfens befinden sich im Anhang in Abbildung A.1 bzw. Abbildung A.2

besitzt, zusätzlich zu den Bohrungen für die Fenstereinheiten, eine Bohrung für einen Verschlussstopfen (B). Eine Detailansicht und ein Foto des Verschlussstopfens befinden sich in Abbildung 3.3. Mit Hilfe der Mutter (N) kann der Verschlussstopfen

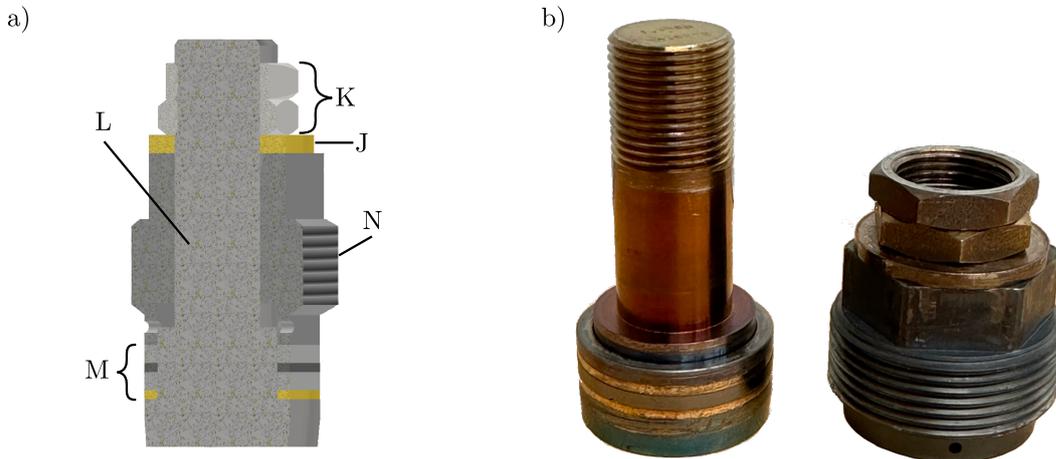


Abbildung 3.3: Verschlussstopfen der Hochdruckzelle. a) Schnittansicht des Verschlussstopfens. Der Verschlussstopfen besteht aus: J: Unterlegscheibe; K: Kontermuttern; L: Stopfen aus Incoloy[®] A-286; M: Dichtungen in Bridgman Anordnung; N: Mutter mit $M40 \times 2$ Gewinde. b) Foto des Verschlussstopfens. Die Mutter, Kontermuttern und die Unterlegscheibe befinden sich neben dem Verschlussstopfen.

aus der Bohrung der Sichtzelle gelöst oder eingeschraubt werden. Das Anzugsmoment der Mutter liegt bei 100 Nm. Zum Lösen des Verschlussstopfens werden die beiden Kontermuttern (K) auf den Stopfen (L) geschraubt. Die erste Konstruktion des Verschlussstopfens verfügte über eine Nut im Stopfen, in der sich ein Sprengring befand, der die gleiche Aufgabe hatte, wie die beiden Kontermuttern. Allerdings löste sich beim Herausdrehen der Mutter der Sprengring aus der Nut und das Entfernen des Verschlussstopfens war somit nicht mehr möglich. Aus diesem Grund wurde der Verschlussstopfen überarbeitet. Der Verschlussstopfen dichtet das Probenvolumen über die Dichtungen (M) ab, die in einer Bridgman Anordnung [Bridgman, 1914] angeordnet sind. Die einzelnen Dichtungen bestehen aus (M, von oben nach unten): Silber, Graphit, Silber und Stahl. Der Druck wirkt von der Unterseite des Stopfens auf die Dichtungen. Dabei werden die weichen Materialien, Silber und Graphit, zusammengedrückt, wodurch sie in die Unebenheiten der umgebenden Dichtfläche

fließen und so für eine Abdichtung sorgen. Durch die Verwendung von Materialien verschiedener Festigkeiten wird eine Spaltextrusion der weichen Materialien verhindert. Der Graphitring befindet sich daher zwischen zwei Silberringen, die sich wiederum zwischen hartem Stahl befinden. Durch diese Anordnung ist auch bei hohen Drücken und Temperaturen Dichtigkeit gewährleistet. Ein weiterer Vorteil dieser Anordnung ist, dass der Dichtungseffekt mit steigendem Druck zunimmt. Nach mehrmaligem Lösen und Einsetzen des Dichtungsstopfens können, zum Beispiel durch Abrieb der Dichtungen, Undichtigkeiten auftreten. Um die Dichtungen auszutauschen wird der Verschlussstopfen aus der Sichtzelle geschraubt und die Kontermuttern entfernt. Nach dem Entfernen der Unterlegscheibe (J) und der Mutter können die Dichtungen vom Stopfen abgezogen und ersetzt werden.

Eine Skizze einer der Fenstereinheiten und ein Foto einer Fenstereinheit befinden sich in Abbildung 3.4 a) bzw. Abbildung 3.4 b). Die Fenstereinheit verfügt, wie auch

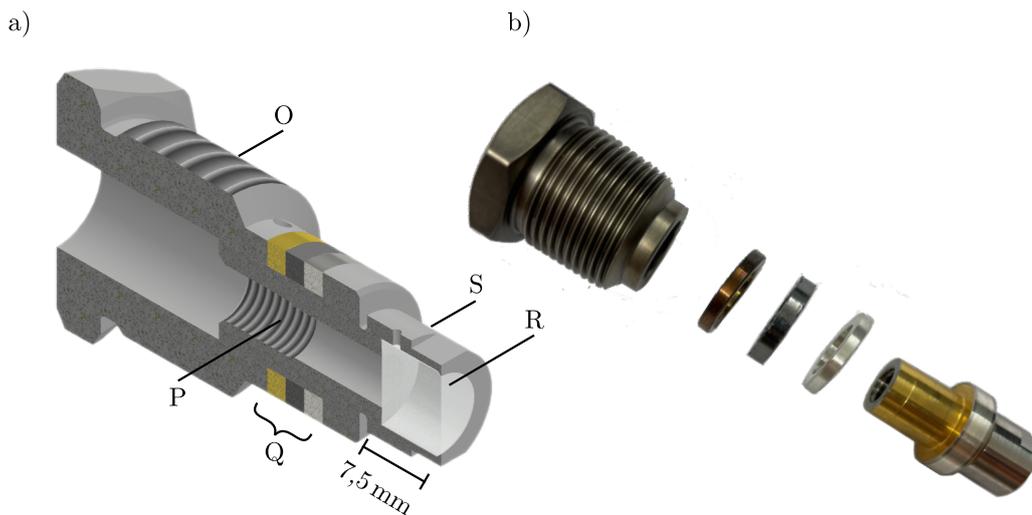


Abbildung 3.4: a) Schnittansicht der Fenstereinheit. Die Fenstereinheit besteht aus: O: Druckschraube; P: Innengewinde; Q: Dichtungen in Bridgman Anordnung; R: Saphirglasfenster; S: Fensterstopfen aus Incoloy[®] A-286 (vergoldet). b) Foto einer Fenstereinheit. Die Druckschraube, Dichtungen und Fensterstopfen liegen nebeneinander.

der Verschlussstopfen, über Dichtungsringe in Bridgman Anordnung. Die Dichtungen bestehen aus (Q, von oben nach unten): Stahl, Graphit und Silber. Die Dichtungen werden von einem vergoldeten Fensterstopfen (S) aus Incoloy[®] A-286 in Position gehalten.

ten. Der Fensterstopfen hält das 7,5 mm dicke Saphirglasfenster, das sich hinter den Dichtungen befindet. Für den sicheren Betrieb der Sichtzelle bei hohen Drücken und Temperaturen ist diese Dicke erforderlich. Jedoch führen die Saphirglasfenster und ggf. das Fluid im Probenvolumen zu einer starken Abschwächung des Röntgenstrahls. Befindet sich zum Beispiel überkritisches Wasser bei $p = 250$ bar und $T = 375$ °C im Probenvolumen, wird die Intensität eines Röntgenstrahls mit $E_{\text{ph}} = 27$ keV um ca. drei Größenordnungen abgeschwächt. Unter den gleichen Bedingungen, bei einer Photonenenergie von 70 keV, wird die Intensität des Röntgenstrahls hingegen um eine Größenordnung abgeschwächt. Mit Hilfe der Druckschraube (O) wird die Fenstereinheit in die entsprechende Bohrung im Zellkörper geschraubt. Der Fensterstopfen besitzt außerdem ein Innengewinde (P). Über das Innengewinde kann mit Hilfe einer Abziehvorrichtung die Fenstereinheit aus dem Zellkörper geschraubt werden, um zum Beispiel die Dichtungen auszutauschen oder den Zellkörper zu reinigen.

Der Zellkörper besitzt außerdem zwei 1/4"-Hochdruckanschlüsse (C), die zum Anschluss von Gasflaschen, Pumpen oder anderem Equipment genutzt werden können. Für den Anschluss von Equipment werden 1/4"-Hochdruckrohre der Firma SITEC-Sieber Engineering AG verwendet, die für einen maximalen Betriebsdruck von 8600 bar bei 20 °C ausgelegt sind.

Zum Aufheizen des Probenvolumens befinden sich vier Durchgangsbohrungen im Zellkörper, in die Heizpatronen (E) eingeführt und mit Gewindestiften (D) gesichert werden. Die Heizpatronen sind mit einer Temperaturkontrolleinheit (Eurotherm 3508) verbunden. Außerdem wird an einem der 1/4"-Hochdruckanschlüsse ein Thermoelement Typ K angeschlossen, das ebenfalls mit der Temperaturkontrolleinheit verbunden ist und die Temperatur direkt im Probenvolumen misst². Durch die Messung der Temperatur im Probenvolumen wird eine Temperaturstabilität von 0,1 °C im Temperaturbereich 20 °C bis 500 °C erreicht.

In Abbildung 3.5 ist ein Foto der Sichtzelle zu sehen. An einem der 1/4"-Hochdruckanschlüsse ist das Thermoelement angeschlossen, das mit der Temperaturkontrolleinheit verbunden ist. Die Temperaturkontrolleinheit besitzt einen Analogausgang (Amphenol, 2-polig), der eine Spannung proportional zur gemessenen

²Technische Zeichnungen der Temperaturkontrolleinheit und des Thermoelements befinden sich im Anhang in Abbildung A.3 bzw. Abbildung A.4.

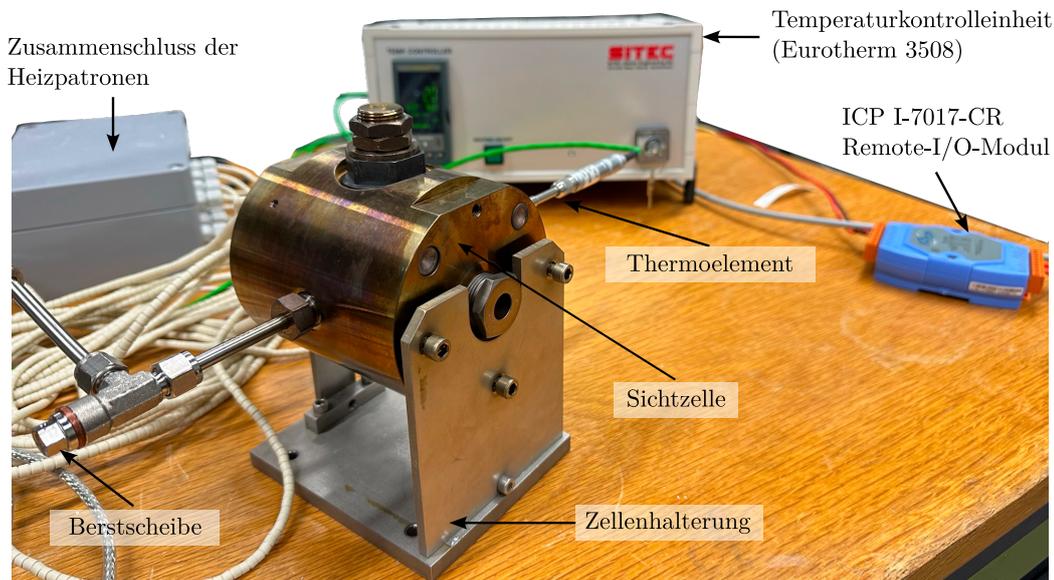


Abbildung 3.5: Foto eines Aufbaus mit der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle.

Temperatur im Probenvolumen ausgibt. Der Analogausgang wird mit einem RS-485 Modul (ICP I-7017-CR) verbunden, das wiederum über einen USB-Anschluss mit einem Computer verbunden wird. Somit lässt sich während eines Experiments die Temperatur durchgehend aufzeichnen. Die Kalibrierung des Ausgangssignals wird in Abschnitt 3.4 beschrieben. An dem zweiten $1/4''$ -Hochdruckanschluss ist über einen $1/4''$ -Hochdrucknippel der Firma SITEC-Sieber Engineering AG ein Swagelok® T-Adapter angeschlossen. In dem T-Adapter ist eine Berstscheibe der Firma Wehberg Safety GmbH eingeschraubt. Die Berstscheibe befindet sich in einer Halteschraube und weist einen Berstdruck zwischen 450 bar und 550 bar bei 400°C auf. Wird der Berstdruck überschritten, wird das im Probenvolumen befindliche Medium über Bohrungen in der Halteschraube in die Umgebung abgegeben. Damit wird die Sichtzelle vor Überdruck geschützt. An dem anderen Ausgang des T-Adapters kann zum Beispiel über eine Rohrleitung eine Gasflasche angeschlossen werden. Stirnseitig an der Sichtzelle sind in Abbildung 3.5 die Enden der Heizpatronen zu erkennen. Die Heizpatronen werden über thermisch isolierte Kabel zusammengeschlossen (graue Box in Abbildung 3.5).

Da die gesamte Sichtzelle aufgeheizt wird und Temperaturen bis zu 500 °C erreicht werden können, ist zum Schutz umliegender Geräte und zur Gewährleistung einer homogenen Temperaturverteilung im Probenvolumen eine thermische Isolierung notwendig. Außerdem wird durch die thermische Isolierung die zum Aufheizen benötigte Heizleistung reduziert. Eine Skizze der thermischen Isolierung befindet sich in Abbildung 3.6 b). Die Isolierung wurde von der Firma TECHNO PHYSIK Engineering GmbH erworben. Sie besteht aus dem Material Multitherm[®] 550, welches ein anorganisches, bindungsmittelfreies Isolationsmaterial und physiologisch unbedenklich ist. Die Dichte beträgt $130 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, wodurch die Handhabung sehr einfach ist. Mit einer Wärmeleitfähigkeit von $0,04 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ liefert Multitherm[®] 550 optimale Wärmeisolationseigenschaften. Die Isolierung weist eine Wandstärke von 30 mm auf. Bei einer Innentemperatur von 500 °C liegt die Außentemperatur der Isolierung bei 62 °C³. Für die Montage der Sichtzelle auf einem Diffraktometer wird eine Halterung verwendet (s. Abbildung 3.6 a)), die zusammen mit dem Probenhalter, der in der Schnittansicht der Sichtzelle in Abbildung 3.2 b) (I) zu sehen ist, im kommenden Abschnitt vorgestellt wird.

3.3 Zellenhalterung und Probenhalter

Der Probenhalter und die Halterung für die Sichtzelle wurden in Zusammenarbeit mit dem Konstruktionsbüro der TU Dortmund entworfen und von der mechanischen Werkstatt der Fakultät Physik der TU Dortmund gefertigt⁴. Der Probenhalter ist für die Aufnahme fester Substrate, wie zum Beispiel Siliziumwafer, mit den Abmessungen $18 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ (Länge \times Breite \times Höhe) konstruiert. Eine Skizze und ein Foto des Probenhalters befinden sich in Abbildung 3.7 a) bzw. Abbildung 3.7 b). Der Probenhalter besteht aus einem vergoldeten Edelstahlblock (D), an dessen Unterseite zwei Pins (E) eingeschweißt sind, mit denen sich der Probenhalter in der Sichtzelle ausrichten lässt. Damit ist die Probe (F) parallel zum Strahlengang orientiert und der Probenhalter kann nicht verrutschen. Entsprechende Bohrungen, in die die Pins

³Die Wärmedurchgangsberechnungen des Herstellers befinden sich im Anhang in Abbildung A.8.

⁴Technische Zeichnungen der Sichtzellenhalterung und des Probenhalters befinden sich im Anhang in Abbildung A.7 bzw. Abbildung A.5

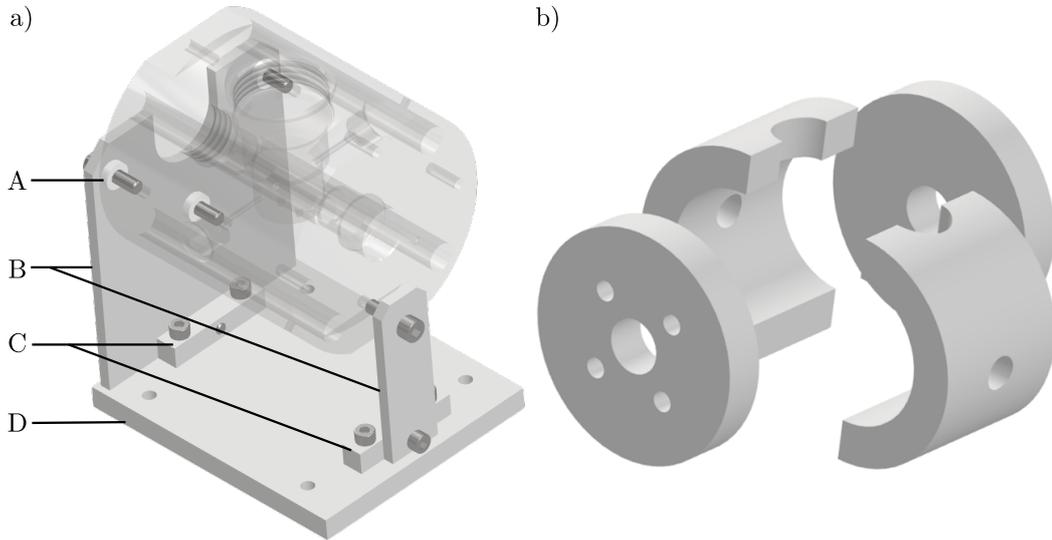


Abbildung 3.6: a) Halterung der Sichtzelle bestehend aus: B: Ständer; C: Blöcke; D: Grundplatte. Die Grundplatte kann je nach Strahllinie, an der die Sichtzelle verwendet wird, variiert werden. Zwischen den Ständern und Sichtzelle befinden sich A: Macor® Unterlegscheiben. b) Thermische Isolierung der Sichtzelle. Die Isolierung ist aus zwei zylindrischen Halbschalen und zwei kreisförmigen Elementen zusammengesetzt.

eingesetzt werden, befinden sich im Boden des Probenvolumens der Sichtzelle (siehe Abbildung 3.2 b)). Um die Probe auf dem Probenhalter zu platzieren und ihr Verrutschen zu verhindern, befindet sich auf der Oberseite des Edelstahlblocks eine 0,7 mm tiefe Vertiefung. Die Vertiefung ist um 0,3 mm flacher als die Höhe der Probe, wodurch die Aufnahme von Reflektivitäten ermöglicht wird. Da sich die Probe auch in einer Flüssigkeit befinden kann, wird diese zusätzlich mit zwei Haltebacken (B) in Position gehalten. Die Haltebacken werden jeweils mit zwei Pins (C) ausgerichtet. An der Unterseite der Haltebacken befindet sich in dem Bereich, wo die Haltebacken die Probenoberfläche berühren, eine 0,5 mm tiefe 90° Fase. Durch die Fase wird der Verspannung der Probe, die ansonsten durch die Gewichtskraft der Haltebacken auftreten würde, entgegengewirkt. Da die Bohrung für den Probenwechsel im Zellkörper einen Durchmesser von ca. 25 mm aufweist, ist die Probenplatzierung nicht von Hand möglich. Daher hat der Probenhalter einen Bajonettverschluss (G). Die Montagestange wird nach der Probenpräparation durch die Öffnung der Haltebacke und durch den Bajonettverschluss des Probenhalters geführt und anschließend um

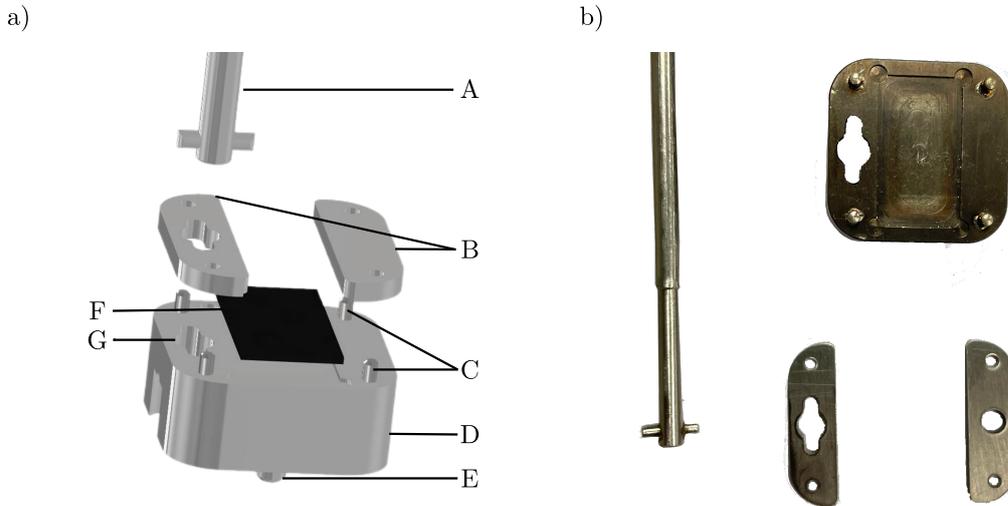


Abbildung 3.7: Aufbau des Probenhalters zur Aufnahme von Wafern. a) Skizze des Probenhalters und des Montagewerkzeugs. Der Probenhalter besteht aus A: Montagestange mit Pin für Bajonettverschluss; B: Haltebacken zur Fixierung von F: Probe; C: Pins zur Fixierung der Haltebacken; D: Edelstahlsockel mit E: Pins zur Ausrichtung des Probenhalters; G: Bajonettverschluss. b) Foto des Probenhalters. Das Montagewerkzeug befindet sich links im Bild. Die Haltebacken liegen neben dem Probenhalter.

90° gedreht. Der eingeschweißte Pin des Montagetools rutscht dadurch beim Anheben des Probenhalters in eine Vertiefung an dessen Unterseite. Der Probenhalter kann somit in das Probenvolumen der Sichtzelle geführt und ausgerichtet werden. Die Montagestange lässt sich durch Drehung um 90° vom Probenhalter lösen und der Verschlussstopfen kann montiert werden.

Zur Montage der Sichtzelle auf einem Diffraktometer wird die in Abbildung 3.6 a) gezeigte Konstruktion verwendet. Mit der Grundplatte (D) wird die Zellenhalterung am Zielort befestigt. Auf die Grundplatte werden zwei Blöcke (C) geschraubt, an denen stirnseitig zwei Ständer (B) befestigt sind. An einem der Ständer wird die Sichtzelle mit drei Schrauben verschraubt. Der kleinere Ständer wird lediglich durch eine Schraube mit der Sichtzelle verbunden. Von dieser Seite aus können im Nachhinein die Heizpatronen in den Zellkörper geführt werden. Zwischen den Ständern und der Sichtzelle befinden sich 3 mm dicke Unterlegscheiben aus Macor[®] (A), die die Hitzeübertragung von der Sichtzelle auf die Zellenhalterung minimieren. Macor[®] ist eine Glaskeramik mit einer sehr geringen Wärmeleitfähigkeit von

3.4 Thermoelement und Schmelzdrucktransmitter zur automatisierten Aufnahme von Temperatur und Druck

$1,5 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ und ist für den dauerhaften Betrieb bei Temperaturen bis zu $800 \text{ }^\circ\text{C}$ geeignet [Corning / Materials Science Technology and Innovation 2023]. Zwischen der Grundplatte und der Unterseite der Sichtzelle ist ein Freiraum von 50 mm , der für die Montage der thermischen Isolierung benötigt wird.

3.4 Thermoelement und Schmelzdrucktransmitter zur automatisierten Aufnahme von Temperatur und Druck

In Abbildung 3.8 ist ein experimenteller Aufbau mit an der Sichtzelle angeschlossenen Thermoelement und Drucktransmitter dargestellt. Das Thermoelement ist

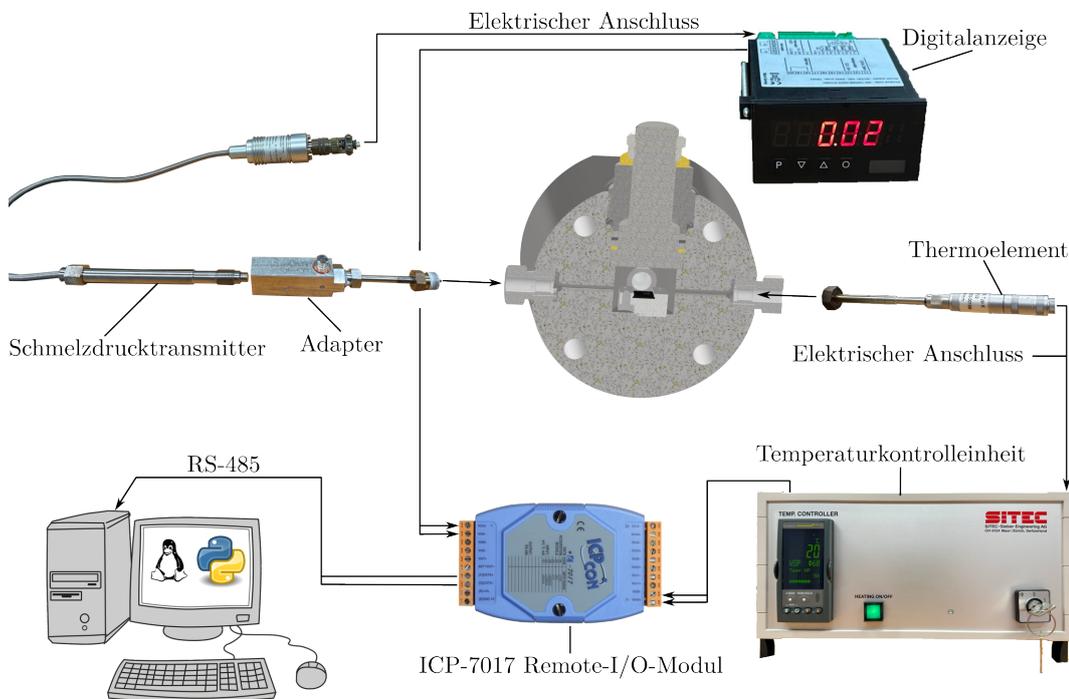


Abbildung 3.8: Experimenteller Aufbau zur Aufheizung zuvor eingefüllter Flüssigkeiten mit an der Sichtzelle angeschlossenen Thermoelement und Schmelzdrucktransmitter. Das Thermoelement und der Schmelzdrucktransmitter sind über die $\frac{1}{4}$ "-Hochdruckanschlüsse mit der Sichtzelle verbunden. Die analogen Signale der Druckanzeige und der Temperaturkontrolleinheit werden über das ICP I-7017-CR Remote-I/O-Modul und das RS-458 Kommunikationsprotokoll an einen Computer übertragen, um dort weiterverarbeitet zu werden.

mit der Temperaturkontrolleinheit verbunden, die über einen Analogausgang eine

zur im Probenvolumen gemessene Temperatur proportionale Spannung ausgibt. Der Spannungswert wird mit Hilfe des RS-485 Moduls an einem Computer weitergegeben. Um die Spannung U mit der Temperatur T im Probenvolumen zu korrelieren, wird die Sichtzelle schrittweise aufgeheizt. Die gemessene Temperatur-Spannungskurve ist in Abbildung 3.9 dargestellt, und zeigt einen linearen Zusammenhang zwischen

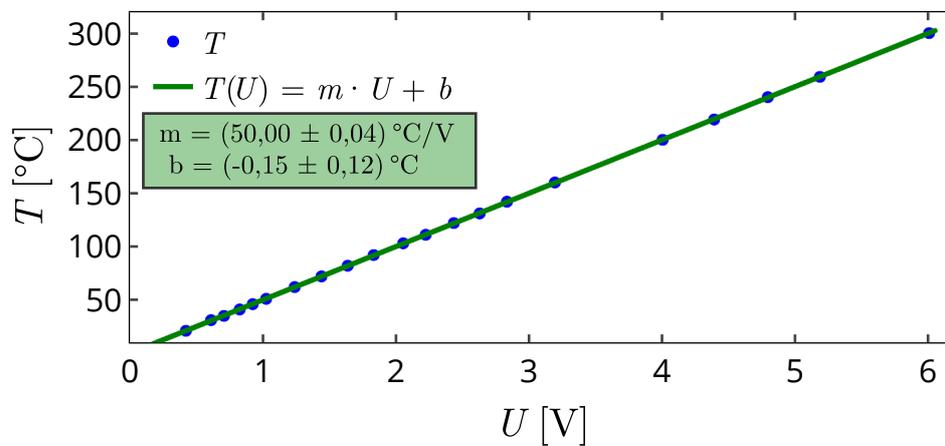


Abbildung 3.9: Kalibrierung des Ausgangssignals der Temperaturkontrolleinheit für die mit dem Thermoelement Typ K gemessenen Temperaturen.

Temperatur und Spannung. Eine lineare Ausgleichsrechnung liefert für die Steigung m und für den y-Achsenabschnitt b die Werte:

$$\begin{aligned} m &= (50,00 \pm 0,04) \text{ }^\circ\text{C/V} \\ b &= (-0,15 \pm 0,12) \text{ }^\circ\text{C}. \end{aligned} \tag{3.2}$$

Zur Aufnahme des vorherrschenden Drucks innerhalb der Probenumgebung wurde ein Schmelzdrucktransmitter der Firma ASENTEC GmbH erworben (s. Abbildung 3.8). Der Schmelzdrucktransmitter ist für die Aufnahme von Drücken im Bereich von 0 bar bis 700 bar in einem Temperaturbereich von 0 °C bis 550 °C geeignet. Über den Adapter, der in Abbildung 3.8 zu sehen ist, wird der Schmelzdrucktransmitter

3.5 Dokumentation der Funktion der Sichtzelle anhand der visuellen Beobachtung des Übergangs von Wasser in den überkritischen Zustand

im experimentellen Aufbau integriert.⁵ Der Schmelzdrucktransmitter ist mit einer Digitalanzeige verbunden, sodass der Druck während eines Experiments abgelesen werden kann. Darüber hinaus liefert die Digitalanzeige eine zum Druck proportionale Ausgangsspannung ($0\text{ V} \hat{=} 0\text{ bar}$, $10\text{ V} \hat{=} 700\text{ bar}$). Die Spannung kann über einen der Anschlüsse an der Digitalanzeige abgegriffen werden.

Die analogen Ausgangssignale der Temperaturkontrolleinheit und der Druckanzeige werden mit Hilfe des ICP I-7017-CR digitalisiert und über das RS-485 Kommunikationsprotokoll an einen Computer übermittelt. Mit einem Pythonskript (s. Anhang B) können Temperatur und Druck durchgehend während eines Experiments aufgezeichnet werden.

3.5 Dokumentation der Funktion der Sichtzelle anhand der visuellen Beobachtung des Übergangs von Wasser in den überkritischen Zustand

Dieser Abschnitt beschreibt den ersten Funktionstest, in dem Druck und Temperatur während des Aufheizens von Wasser permanent aufgezeichnet (s. Abbildung 3.10 k)) werden.

Die Sichtzelle wird zunächst mit 6,5 mL Milli-Q Wasser gefüllt und der Verschlussstopfen anschließend montiert. Während des Aufheizens wird eine Kamera auf eines der Sichtfenster ausgerichtet, sodass Änderungen der Flüssigkeits/Gas-Grenzfläche aufgezeichnet werden können. In Abbildung 3.10 befinden sich Bilder für verschiedene Drücke und Temperaturen. In Abbildung 3.10 a) befindet sich Wasser in der Probenzelle bei Raumtemperatur ($T = 20,4\text{ °C}$) und Umgebungsdruck ($p = 1,0\text{ bar}$). Der Füllstand an Wasser ist so hoch, dass der Meniskus der Wasseroberfläche zu erkennen ist. Anschließend wird die Probenzelle aufgeheizt. In Abbildung 3.10 b) beträgt der Druck $p = 89,2\text{ bar}$ bei einer Temperatur von $305,4\text{ °C}$. Das Wasser dehnt sich durch das Erhitzen aus, sodass sich der Meniskus weiter in Richtung Oberkante des Sichtfensters verschiebt. Der Druck steigt zunächst langsam an, da sich oberhalb der Wasseroberfläche noch mit Wasserdampf gesättigte Luft befindet

⁵Eine technische Zeichnung des Adapters befindet sich in Abbildung A.6.

(s. Abbildung 3.10 k)). In Abbildung 3.10 c) bzw. d) ist die weitere Verschiebung des Meniskus in Richtung der Oberkante des Sichtfensters mit zunehmenden Druck und Temperatur zu sehen. In Abbildung 3.10 e) befindet sich das Wasser knapp unterhalb seines kritischen Punkts ($p_{\text{crit}}(\text{H}_2\text{O}) = 220,60 \text{ bar}$; $T_{\text{crit}}(\text{H}_2\text{O}) = 373,95 \text{ °C}$). Der Meniskus ist aufgrund der starken Ausdehnung des Wassers kaum noch zu erkennen. In Abbildung 3.10 f) befindet sich das Wasser knapp oberhalb seines kritischen Punkts. Es ist eine deutliche Trübung zu erkennen, die daher rührt, dass nahe des kritischen Punktes kleine Änderungen in Druck und Temperatur zu starken Fluktuation der Dichte des Wassers führen. Das führt dazu, dass das Licht in unterschiedliche Richtungen gestreut wird und das Wasser trüb erscheint. In Abbildung 3.10 g) befindet das Wasser deutlich im überkritischen Zustand. Optisch lassen sich keine Veränderungen im Vergleich zu Abbildung 3.10 f) feststellen. Die Bilder in Abbildung 3.10 h) bis j) zeigen den Übergang aus dem überkritischen Zustand in eine flüssige und gasförmige Phase. In Abbildung 3.10 h) liegen Druck und Temperatur sehr nahe am kritischen Punkt. In diesem Bild ist der Wechsel der Wassermoleküle zwischen gasförmiger und flüssiger Phase besonders deutlich zu erkennen. Mit abnehmender Temperatur sinkt der Druck im Probenvolumen und das vom Wasser eingenommene Volumen. Der Meniskus verschiebt sich Richtung Unterkante des Sichtfensters. Zwischen der Aufheizung und Abkühlung wird keine Hysterese in Druck oder Temperatur beobachtet. Die Beobachtungen zeigen, dass es keine Differenz zwischen der gemessenen Temperatur und der Temperatur im Probenvolumen gibt.

3.5 Dokumentation der Funktion der Sichtzelle anhand der visuellen Beobachtung
des Übergangs von Wasser in den überkritischen Zustand

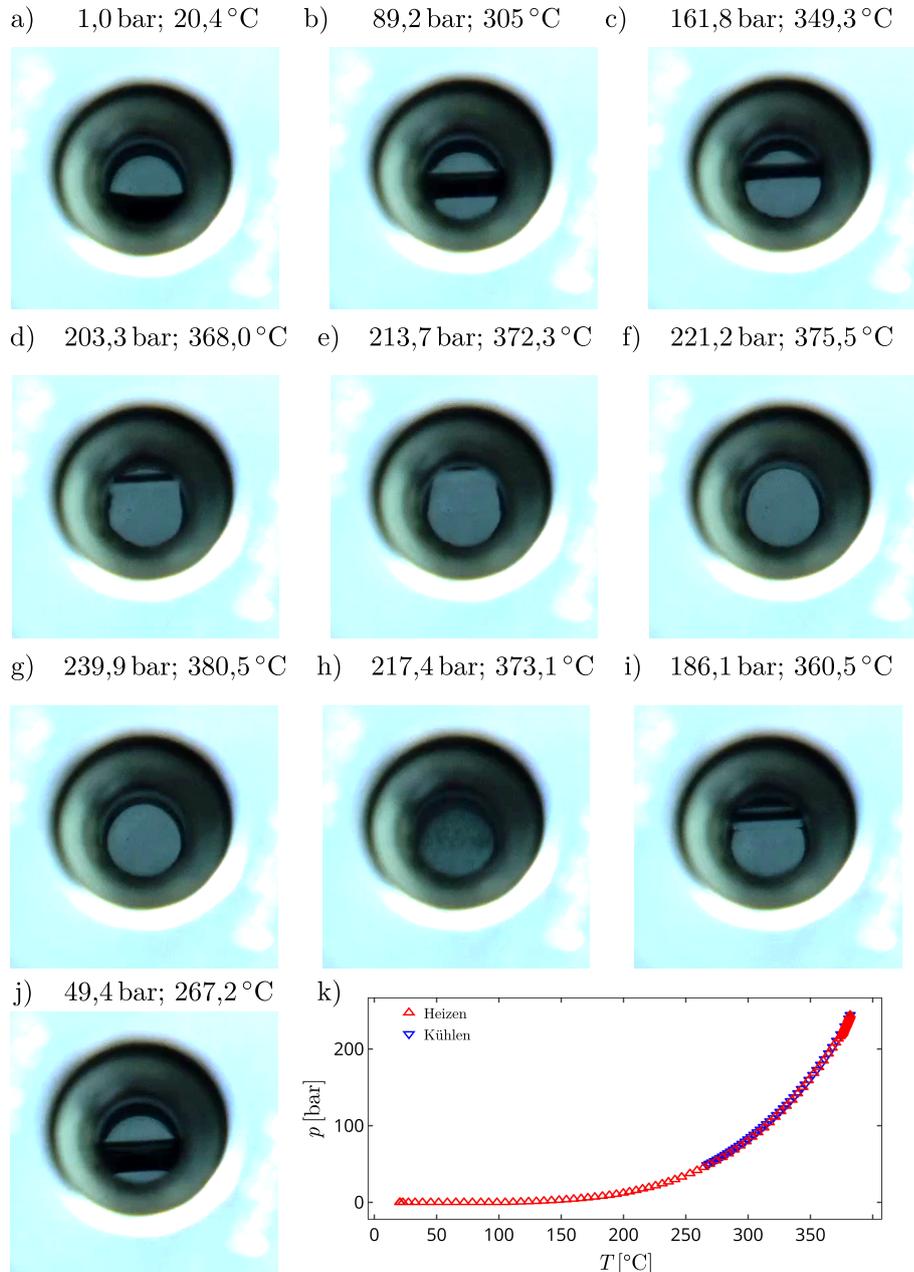


Abbildung 3.10: Übergang von Wasser in den überkritischen Zustand. Die Bilder a) bis e) zeigen die Ausdehnung des Wassers durch Aufheizen im unterkritischen Bereich, wodurch sich der Meniskus der Wasseroberfläche in Richtung Oberkante des Sichtfensters verschiebt. In f) und g) befindet sich das Wasser im überkritischen Zustand. Die Bilder h) bis j) zeigen den Übergang vom überkritischen Zustand zurück in eine flüssige und gasförmige Phase. Der Meniskus ist im unterkritischen Bereich wieder zu erkennen. In k) sind die aufgezeichneten Druck- und Temperaturwerte während des Heizens und Abkühlens grafisch dargestellt.

Kapitel 4

Probensysteme und Messeinrichtungen

In diesem Abschnitt werden die untersuchten Probensysteme, deren Präparationsprozess und daran anschließend die Messeinrichtungen vorgestellt.

4.1 Probensysteme

Die verwendeten Probensysteme bestehen aus einem mit (Octadecyltrichlorsilan) OTS beschichteten Silizium(Si-)Wafer und einer darüberliegenden Gasphase. Bei den Gasen handelt es sich um Kohlenstoffdioxid (CO_2) und den fluorierten Kohlenwasserstoffen Hexafluorethan (C_2F_6), Octafluorpropan (C_3F_8) und Decafluorbutan (C_4F_{10}), deren Adsorptionsverhalten druck- und temperaturabhängig untersucht wurde. Außerdem wurden Untersuchungen zu temperatur- und strahlungsinduzierten Schäden an den OTS-Wafern mit den oben genannten Gasen unter Atmosphärendruck, unter Luftatmosphäre und unter Vakuum durchgeführt.

4.1.1 Octadecyltrichlorsilan – Die Ausbildung einer selbstorganisierten Monolage

OTS ist ein amphiphiles Organosilan, das aus einer hydrophilen Trichlorsilan (R-SiCl_3) Gruppe, im Weiteren auch als Kopfgruppe bezeichnet, und einer aliphatischen Kohlenwasserstoffkette ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}\text{-R}$), auch als Schwanzgruppe bezeichnet, besteht. OTS ist circa 25 Å lang und hat einen maximalen Durchmesser

im Bereich der Kopfgruppe von circa 3 Å. OTS findet häufig Verwendung in der Halbleiterindustrie. Die Leistung von mikroelektro-mechanischen Geräten wird durch Reibungs- und Adhäsionskräfte bestimmt, die aufgrund der sehr kleinen Kontaktflächen gegenüber Trägheits- und Gravitationskräften überwiegen [Bhushan u. a., 1995]. Wegen der geringen Bauteilgröße sind konventionelle Schmiermittel nicht geeignet [Ren u. a., 2002] und SAM-Beschichtungen stellen eine Alternative dar. Durch die Hydrophobizität alkyltrichlorsilanbasierter SAMs wird die durch Wasserkapillarkräfte verursachte Haftreibung minimiert [Srinivasan u. a., 1998]. Ein Kalottenmodell und

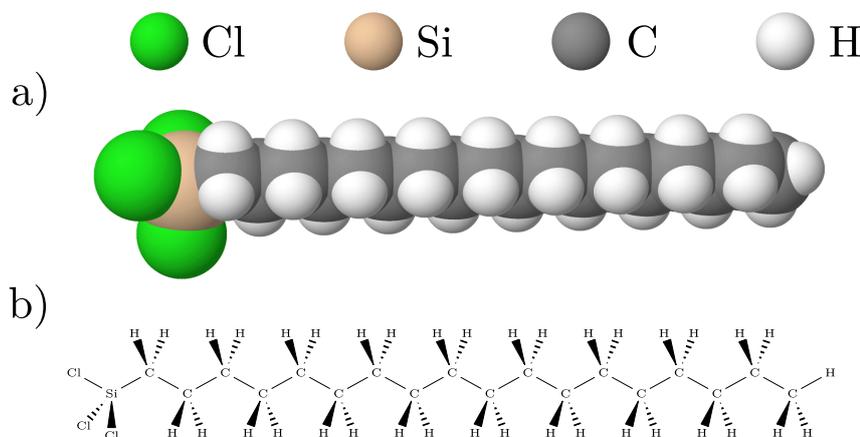


Abbildung 4.1: (a) Kalottenmodell und (b) Strukturformel von OTS. Über die hydrophile Trichlorsilangruppe ($\text{R}-\text{SiCl}_3$) kann OTS über Chemisorption eine SAM ausbilden. Diese SAM ist aufgrund der aliphatischen Kohlenwasserstoffkette ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{17}-\text{R}$) hydrophob. Die Länge eines OTS Moleküls beträgt circa 25 Å.

die Strukturformel sind in Abbildung 4.1(a) bzw. Abbildung 4.1(b) zu sehen. Mit der hydrophilen Kopfgruppe ist OTS in der Lage eine SAM auf SiO_2 -Substraten auszubilden. Der Prozess lässt sich in drei Abschnitte unterteilen, die in Abbildung 4.2 illustriert sind. Voraussetzung für die Bildung einer SAM mit OTS ist zunächst eine hydroxylierte SiO_2 -Oberfläche, bei der die Hydroxylgruppen als Bindungsstellen für die OTS-Moleküle dienen. Die SiO_2 -Schicht ist außerdem von einem Wasserfilm (eine bis mehrere Monolagen) umgeben, der für die Hydrolyse der OTS-Moleküle benötigt wird [Silberzan u. a., 1991; Knieling u. a., 2007]. Die Menge an Wasser ist für die Eigenschaften der resultierenden SAM von großer Bedeutung: Eine zu große Menge an Wasser führt zur vertikalen Polymerisation der OTS-Moleküle untereinander und

somit zur Clusterbildung, sodass keine geordnete Monolage entstehen kann. Eine zu geringe Wassermenge hingegen hat eine nicht vollständig geschlossene Monoschicht zur Folge. Die Hydrolyse­reaktion lautet



bei der Hydroxylgruppen an den Kopfgruppen der OTS-Moleküle (Abbildung 4.2, ①) und Salzsäure entstehen. Im zweiten Schritt gehen die Hydroxylgruppen der OTS-Moleküle Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen der SiO_2 -Schicht ein. Es kann dabei außerdem zu Wasserstoffbrückenbindungen benachbarter

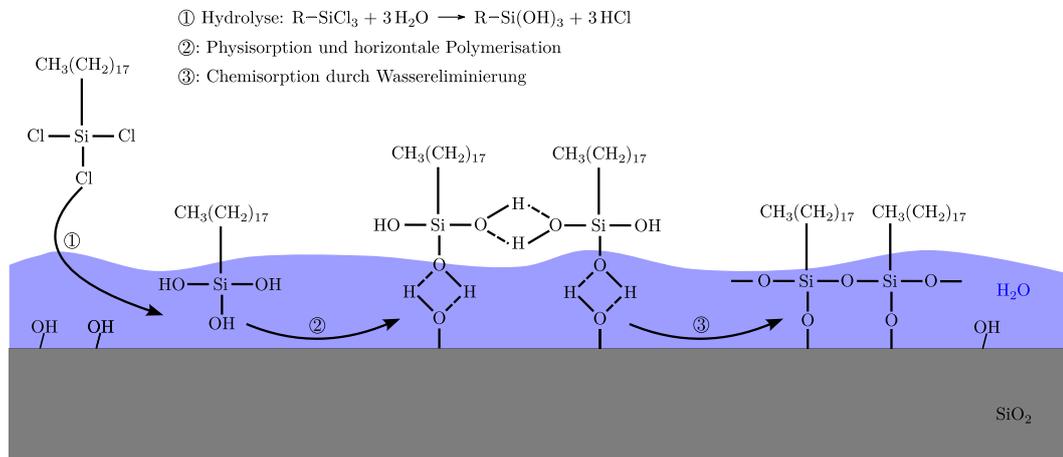


Abbildung 4.2: Silanisierung von OTS auf einem SiO_2 -Substrat. Der Prozess lässt sich in drei Abschnitte unterteilen: Beim Kontakt mit Wasser werden die OTS-Moleküle hydroxyliert. Die hydroxylierten Moleküle gehen Wasserstoffbrückenbindungen mit den Hydroxylgruppen des SiO_2 -Substrats ein. Dabei kann es außerdem zu Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Hydroxylgruppen benachbarter OTS-Moleküle kommen. Der letzte Schritt ist die Chemisorption, bei der durch die Abspaltung von Wassermolekülen kovalente Bindungen entstehen.

OTS-Moleküle kommen. Im letzten Schritt, der Chemisorption, entstehen unter der Abspaltung von Wasser chemische Bindungen zwischen den OTS-Molekülen und dem SiO_2 -Substrat und ggf. zwischen benachbarten OTS-Molekülen (horizontale Polymerisation). SAMs, bei denen horizontale Polymerisation zwischen benachbarten Molekülen auftritt, sind besonders stabil gegen thermische Einflüsse [Zhuang u. a., 2006]. Die horizontale Polymerisation tritt jedoch nur bei SAMs mit trifunktionalen Alkylsilanen und nicht bei di- oder monofunktionalen Silanen mit zum Beispiel Methylgruppen

auf [Fadeev und McCarthy, 2000]. Daher ist OTS gut geeignet für die Herstellung einer stabilen SAM. Allerdings ist die horizontale Polymerisation bei annähernd geschlossenen Monolagen durch sterische Hinderung beschränkt [Stevens, 1999].

4.1.2 Hydrophobisierung von Siliziumwafern mit Octadecyltrichlorsilan

Die Hydrophobisierung von Si-Wafern lässt sich in zwei Hauptarbeitsschritte unterteilen: Der Hydrophilisierung des Si-Wafers und dessen Beschichtung mit OTS. Das hier angewendete Verfahren basiert auf den Ausführungen in [Mezger, Reichert u. a., 2006]. Zunächst müssen die Si-Wafer hydrophilisiert werden, sodass freie OH-Bindungsstellen entstehen, an die die OTS-Moleküle binden können. Die Si-Wafer werden zunächst in einer Kristallisierschale nacheinander für je 15 min in 2-Propanol, Aceton und Chloroform in einem Ultraschallbad gereinigt. Beim Wechseln des Lösungsmittels werden die Wafer mit Argon getrocknet. Nach der Reinigung in Chloroform müssen die Wafer gründlich mit Argon getrocknet werden. In einer weiteren Kristallisierschale wird eine Peroxomonoschwefelsäure vorbereitet: Dazu wird Wasserstoffperoxid (H_2O_2) mit Schwefelsäure (H_2SO_4) im Verhältnis 1:3 gemischt. Die trockenen Si-Wafer werden mit einer Teflonpinzette für 30 min in die Peroxomonoschwefelsäure gelegt. Dabei entstehen die OH-Bindungsstellen der SiO_2 -Schicht, an die die OTS-Moleküle binden. Die Si-Wafer werden anschließend nacheinander in drei verschiedene Wasserbäder mit hochreinem Wasser (Milli-Q Wasser, spezifischer Widerstand $\geq 18,2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$) getaucht, um die Säurerückstände zu entfernen. Beim Hochheben der Si-Wafer aus den Wasserbädern ist es wichtig, dass die Si-Wafer von einem Wassertropfen bedeckt bleiben, um den Kontakt der Waferoberfläche mit Luft unbedingt zu vermeiden, da es ansonsten zu Verunreinigungen kommen kann. Eine vollständige Bedeckung der Si-Wafer deutet außerdem auf eine hohe Anzahl von Hydroxylgruppen hin. Bevor die Si-Wafer mit OTS beschichtet werden können, werden diese zunächst unter einem Argonstrom getrocknet. Die Si-Wafer werden anschließend für 12 h in eine Lösung bestehend aus 67 % Hexan, 33 % Trichlormethan und 1 mM OTS platziert. Die Kristallisierschale, in der sich die Si-Wafer befinden, wird dabei mit einer weiteren, größeren Kristallisierschale abgedeckt, um das Verdunsten des Lösungsmittels zu vermeiden. In dieser Zeit

findet der in Abbildung 4.2 gezeigte Prozess statt. Die Si-Wafer werden nun aus der OTS-Lösung entnommen und in ein Hexanbad gelegt. Abschließend werden die beschichteten Wafer für wenige Sekunden in Toluol und anschließend in Hexan in einem Ultraschallbad gereinigt, um nicht gebundene OTS-Moleküle zu entfernen. Die Qualität der Beschichtung kann mit Hilfe von Wasser überprüft werden, indem die OTS-Wafer in ein Wasserbad gelegt und anschließend mit einer Pinzette parallel zur Oberfläche langsam entnommen werden. Verbleiben Wassertropfen auf der Oberfläche deutet dies auf eine makroskopische Fehlstelle hin. Sind die OTS-Wafer nach dem Herausnehmen aus dem Wasserbad vollständig trocken, spricht dies für eine geschlossene Monolage. Die beschichteten Wafer können mehrere Monate gelagert werden. Vor jeder Messung werden die Wafer in einem Ultraschallbad zunächst 15 min in Chloroform und anschließend 15 min in Milli-Q Wasser im Ultraschallbad gereinigt.

4.1.3 Untersuchte Fluide

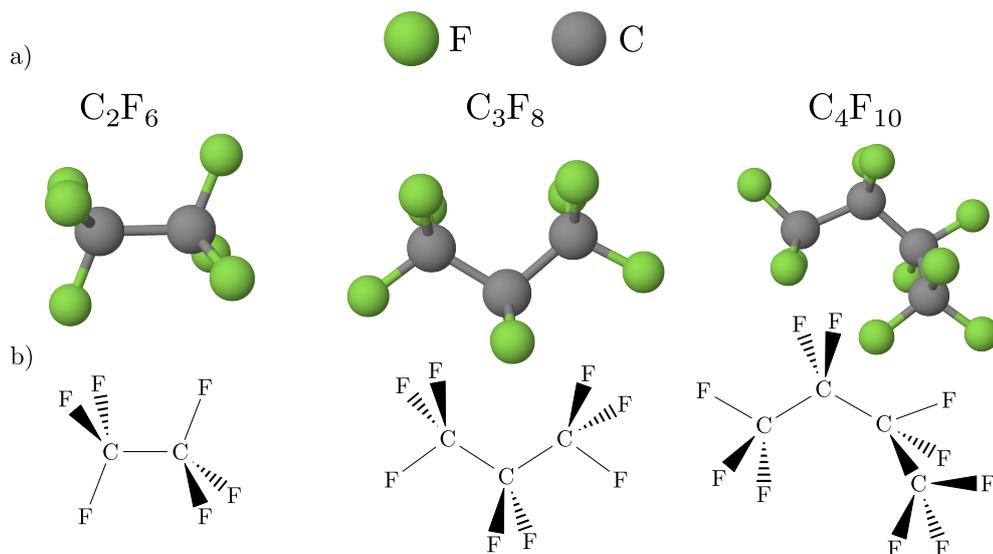


Abbildung 4.3: a) Stäbchenmodelle und b) Keilstrichformeln der fluorierten Kohlenwasserstoffe Hexafluorethan (C_2F_6), Octafluorpropan (C_3F_8) und Decafluorbutan (C_4F_{10}).

In diesem Abschnitt werden die Fluide vorgestellt, deren Adsorptionsverhalten und Einfluss auf die thermische Stabilität der OTS-Schicht im Zusammenhang mit

strahleninduzierten Schäden untersucht wurden. Eine Übersicht der im Folgenden angegebenen Fluideigenschaften befindet sich in Tabelle 4.1.

Fluorkohlenwasserstoffe (FKWs) sind fluorierte Derivate der Kohlenwasserstoffe, bei

Tabelle 4.1: Stoffspezifische Eigenschaften der untersuchten Fluide. Quellen: [1]: [Lemmon u. a., 2023]; [2]: [Yaws, 2014] [3]: [Yaws und Leh, 2009]. Einheiten der Parameter: $[p_{\text{crit}}] = \text{bar}$, $[T_{\text{crit}}] = \text{°C}$, $[\rho_{\text{crit}}] = \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$, $[\Upsilon] = \text{D}$, $[R_{\text{gyr}}] = \text{Å}$, $[m] = \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Fluid	$p_{\text{crit}}^{[1]}$	$T_{\text{crit}}^{[1]}$	$\rho_{\text{crit}}^{[1]}$	$\Upsilon^{[2]}$	$R_{\text{gyr}}^{[3]}$	m
C_2F_6	30,48	19,88	613,30	0,00	3,42	138,01
C_3F_8	26,40	71,87	628,00	0,00	3,74	188,02
C_4F_{10}	23,22	113,18	627,70	0,00	4,37	238,03
CO_2	73,77	30,98	467,60	1	1,04	44,01

denen zwischen teilweise und vollständig halogenierten FKWs unterschieden wird. Zu ihren Eigenschaften zählen unter anderem thermische und chemische Stabilität, niedrige Toxizität und hohe elektrische Isolationseigenschaften, wodurch sie in einer Vielzahl von Anwendungen zum Einsatz kommen. In der Halbleiterindustrie werden durch Plasmaätzen in einem FKW-Plasma Mikrostrukturen auf verschiedene Substrate, wie zum Beispiel ZnO- [Lee u. a., 2006], SiO_2 - [Okano und Horiike, 1982] oder SiON-Substraten [Kim u. a., 2005], geätzt. Außerdem werden FKWs zur Reinigung von Werkzeugen und Produktionsanlagen für plasmaunterstützte chemische Gasphasenabscheidung verwendet, wobei häufig Hexafluorethan (C_2F_6) verwendet wird [Allgood, 2003]. Da FKWs ein hohes Erderwärmungspotenzial (GWP, englisch: *Global warming potential*) aufweisen und diese beim Reinigungsprozess zum Teil in die Atmosphäre gelangen, ist die Suche nach umweltfreundlicheren Gasmischungen Gegenstand der aktuellen Forschung [Wieland u. a., 2016]. In der Medizin werden FKWs zum Beispiel bei Erkrankungen der Netzhaut oder Makula im Rahmen einer Vitrektomie postoperativ als intraokulare Gastamponade eingesetzt [Faude u. a., 2000]. Des Weiteren werden FKWs als Isoliergas in Hochspannungsschaltanlagen [Hunter u. a., 1987] oder auch als Kältemittel zum Beispiel im ATLAS Pixel Detektor am CERN verwendet [Hallewell u. a., 2007]. In Abbildung 4.3 sind die Stäbchenmodelle und Keilstrichformeln der untersuchten FKWs zu sehen. C_2F_6 (CAS-Nummer: 76-16-4) ist das kleinste untersuchte FKW mit einem Gyrationradius von $R_{\text{gyr}}(\text{C}_2\text{F}_6) = 3,42 \text{ Å}$. Es

besteht aus zwei Kohlenstoff- und sechs Fluoratomen. Seine molare Masse beträgt $m(\text{C}_2\text{F}_6) = 138,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der kritische Punkt liegt bei $p_{\text{crit}}(\text{C}_2\text{F}_6) = 30,48 \text{ bar}$ und $T_{\text{crit}}(\text{C}_2\text{F}_6) = 19,88 \text{ }^\circ\text{C}$. Da der Flaschendruck der verwendeten C_2F_6 -Gasflasche bei ca. 33 bar und die kritische Temperatur sehr nahe bei Raumtemperatur liegt, ist es unkompliziert den kritischen Punkt während eines Experiments zu überschreiten. Das verwendete C_2F_6 weist eine Stoffreinheit von 99,8% auf. Das nächstgrößere FKW ist Octafluorpropan (C_3F_8 , CAS-Nummer: 76-19-7). Die molare Masse und der Gyrationradius betragen $m(\text{C}_3\text{F}_8) = 188,02 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ bzw. $R_{\text{gyr}}(\text{C}_3\text{F}_8) = 3,74 \text{ \AA}$. Der kritische Punkt liegt bei $p_{\text{crit}}(\text{C}_3\text{F}_8) = 24,40 \text{ bar}$ und $T_{\text{crit}}(\text{C}_3\text{F}_8) = 71,87 \text{ }^\circ\text{C}$. Trotz der Tatsache, dass der kritische Druck von C_3F_8 kleiner ist, als der von C_2F_6 , gestaltet es sich experimentell schwieriger den kritischen Punkt zu überschreiten. Befindet sich die Gasflasche bei Raumtemperatur, ca. $24 \text{ }^\circ\text{C}$, liegt der Kondensationsdruck bei ca. $p_{\text{cond}}(\text{C}_3\text{F}_8, 24 \text{ }^\circ\text{C}) = 8,44 \text{ bar}$ [Lemmon u. a., 2023]. Kondensation innerhalb der Probenumgebung sollte unbedingt verhindert werden, da ansonsten Verunreinigungen aus den Rohrleitungen in das Probenvolumen gelangen könnten.

Durch Aufheizen unter isochoren Bedingungen lässt sich der Druck in der Probenumgebung erhöhen. Mit Hilfe von Gleichung 2.31 kann näherungsweise die Temperatur berechnet werden, bei der der kritische Druck erreicht wird. Diese liegt für die Startbedingungen von 8 bar und $24 \text{ }^\circ\text{C}$ bei $T = 530 \text{ }^\circ\text{C}$. Bei den durchgeführten Adsorptionsmessungen konnte der kritische Punkt von C_3F_8 aus diesem Grund nicht erreicht werden. Die Stoffreinheit des während der Experimente verwendeten C_3F_8 liegt bei 99,96%. Bei dem mit einem Gyrationradius von $R_{\text{gyr}}(\text{C}_4\text{F}_{10}) = 4,37 \text{ \AA}$ größten untersuchten FKW handelt es sich um

Decafluorbutan (C_4F_{10} , CAS-Nummer: 355-25-9). C_4F_{10} hat eine molare Masse von $m(\text{C}_4\text{F}_{10}) = 238,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$. Der kritische Punkt liegt bei $p_{\text{crit}}(\text{C}_4\text{F}_{10}) = 23,22 \text{ bar}$

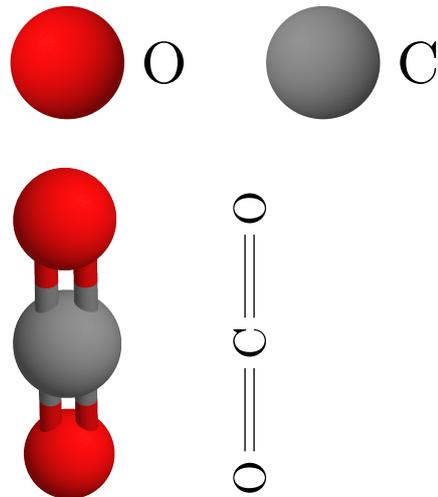


Abbildung 4.4: Stäbchenmodell und Keilstrichformel von CO_2 .

und $T_{\text{crit}}(\text{C}_4\text{F}_{10}) = 113,18^\circ\text{C}$. Für C_4F_{10} konnte während der Experimente, aus dem gleichen Grund wie bei C_3F_8 , der kritische Punkt nicht erreicht werden.

Das letzte untersuchte Fluid, CO_2 , ist mit einem Gyrationradius von $R_{\text{gyr}}(\text{CO}_2) = 1,04 \text{ \AA}$ und einer molaren Masse von $m(\text{CO}_2) = 44,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ das kleinste und leichteste untersuchte Fluid. Ein Stäbchenmodell und die Keilstrichformel befinden sich in Abbildung 4.4. Der kritische Punkt von CO_2 liegt bei $p_{\text{crit}}(\text{CO}_2) = 30,98 \text{ bar}$ und $T_{\text{crit}}(\text{CO}_2) = 73,77^\circ\text{C}$. Aufgrund der geringen Größe ist ein Eindringen der CO_2 Moleküle in die OTS-Schicht im Vergleich zu den anderen Molekülen am wahrscheinlichsten.

4.2 Messeinrichtungen

In diesem Abschnitt werden die Messeinrichtungen vorgestellt, an denen XRR-Experimente durchgeführt wurden.

4.2.1 BL9 DELTA

Die Strahllinie BL9 befindet sich an der Synchrotronstrahlungsquelle DELTA (*Dortmund Electron Accelerator*) in Dortmund. Das Synchrotron wird bei einer Energie von 1,5 GeV betrieben bei einem Elektronenstrom von 130 mA mit einer typischen Lebensdauer von ca. 12 h [Jebramcik u. a., 2014]. Ein schematischer Aufbau der Experiments ist in Abbildung 4.5 zu sehen. Die Synchrotronstrahlung wird von einem supraleitenden Wiggler (A) produziert. Zur Monochromatisierung der Röntgenstrahlung wird ein Si(311)-Doppelkristallmonochromator (B) verwendet. Mit dem Monochromator kann eine Energieauflösung von $\Delta E/E \approx 10^{-4}$ bei einer Photonenenergie zwischen 4 keV und 30 keV erzielt werden [Paulus, Fendt u. a., 2005]. Die Untersuchungen der Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer wurden bei einer Photonenenergie von $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$ und $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$ durchgeführt. Der einfallende Röntgenstrahl wird über zwei Blendensysteme (C, D) kollimiert und final über ein drittes Blendensystem (F) definiert. Für die XRR-Messungen an der BL9 wurde der Strahl an der Probenposition (I) auf eine Breite von $w_{\text{beam}} = 1 \text{ mm}$ und

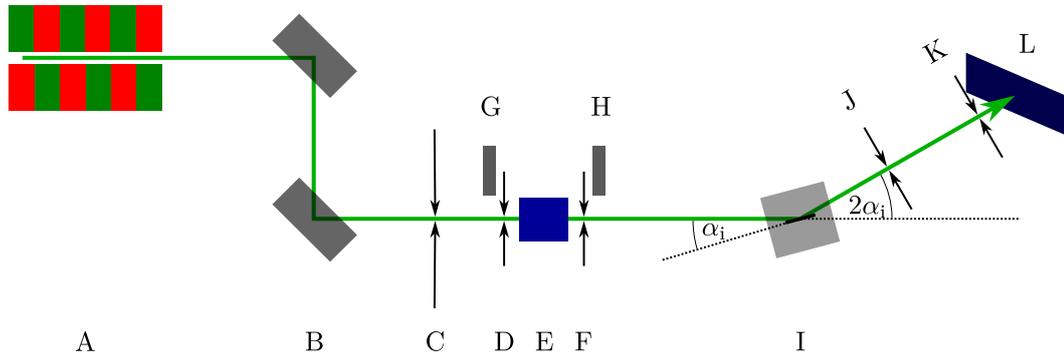


Abbildung 4.5: Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus und der Komponenten an der Strahllinie BL9 bei DELTA basierend auf [Paulus, Lietz u. a., 2008]. A: SAW; B: Doppelkristallmonochromator; C, D, F, J, K: Blendsysteme; E: Absorbersystem und *fast-shutter*; G, H: Fluxdetektoren vor unter hinter E; I: Probenumgebung; L: Detektor (PILATUS 100K). Die Probe I ist um α_i in Strahlrichtung gekippt und der Detektor befindet sich bei $2\alpha_i$, sodass die Reflexionsbedingung erfüllt ist.

eine Höhe zwischen (0,1 – 0,2) mm justiert. Mit einem Autoabsorber-/*fast-shutter*-System (E) mit Ag-Folien vor dem dritten Spaltsystem wird der Photonenfluss begrenzt. Zwei NaI-Detektoren messen die einfallende Intensität vor (G) und hinter (H) dem Autoabsorber-/*fast-shutter*-System. Hinter der Probe, die um den Winkel α_i in Strahlrichtung gekippt ist, befinden sich zwei weitere Detektorblendsysteme, die die diffus gestreute Strahlung unterdrücken (J) und die Winkelauflösung des Detektors bestimmen (K). Die Reflektivitäten werden von einem PILATUS 100K Flächendetektor (L) aufgezeichnet. Ein Foto des experimentellen Aufbaus während der Untersuchung der Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Schichten in Kontakt mit verschiedenen Fluiden ist in Abbildung 4.6 zu sehen. Die Probe befindet sich in einer temperierbaren Probenumgebung der Firma Anton Paar Germany GmbH (Modell DHS 1100, Abbildung 4.6 unten, links). Die Probenzelle hat einen Durchmesser von circa 135 mm und besteht aus einer Aluminiumnitrid-(AlN)-Heizplatte, an die eine Temperaturkontrollereinheit angeschlossen wird. AlN hat eine sehr hohe Wärmeleitfähigkeit von $K = 320 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ [Chung, 2001], ist chemisch sehr resistent und daher optimal als wärmeleitender Probenhalter geeignet. Die Probe kann über zwei Klemmen auf der Heizplatte fixiert werden. Die Temperatur wird innerhalb der Probenzelle direkt unter der Probe mit einem Pt-Pt10Rh Thermoelement gemessen,

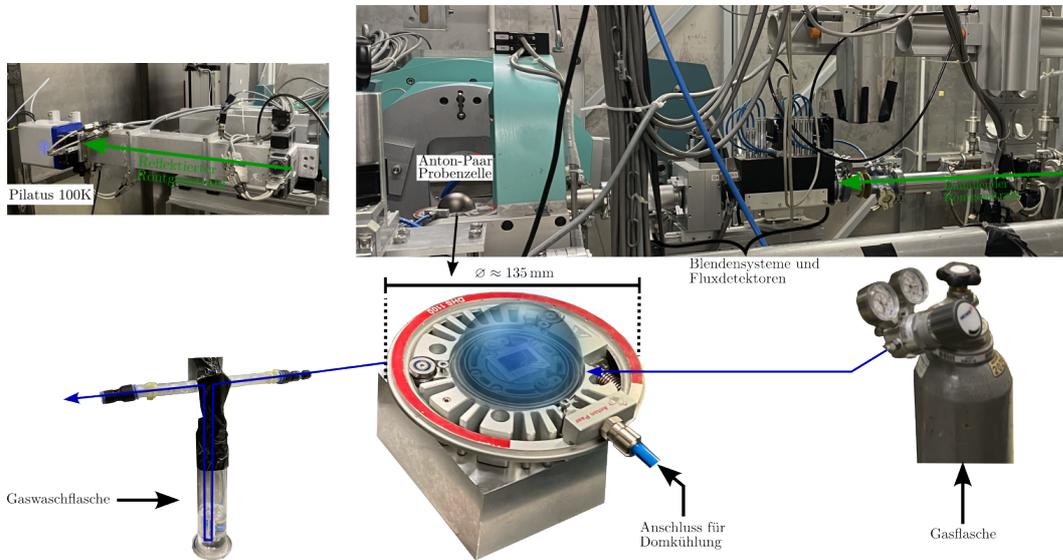


Abbildung 4.6: Experimenteller Aufbau an der Strahllinie BL9 zur Untersuchung der Temperatur- und Strahlungssensitivität von OTS-Wafern. Die grünen Pfeile deuten den Weg des einfallenden bzw. reflektierten Röntgenstrahls an. Der blaue Pfeil kennzeichnet den Gasfluss für die temperaturabhängigen Untersuchungen unter Gasatmosphären. Der OTS-Wafer befindet sich in einer temperierbaren Probenumgebung (Anton Paar Germany GmbH, Modell DHS 1100). Das Gas wird in die Probenzelle geleitet und über eine Gaswaschflasche aus der Probenzelle herausgeführt.

wodurch eine hohe Temperaturstabilität gewährleistet ist. Da die OTS-Wafer mit ca. 1 mm sehr niedrig sind, wurde unter die Wafer ein Silberblech gelegt. Dadurch war die thermische Leitfähigkeit reduziert und die Temperatur an der Waferoberfläche T_{OF} ist geringer, als die eingestellte Temperatur T_{set} . Die maximale Betriebstemperatur liegt bei 1100 °C. Über der Probe befindet sich ein halbkugelförmiger Dom aus Graphit, der mit dem Tisch verschraubt ist. Dieser verhindert eine Verunreinigung der Probe und ermöglicht Messungen unter Vakuum ($p \approx 10^{-1}$ mbar) und verschiedenen Gasatmosphären bis maximal $p = 1,3$ bar. Graphit weist eine sehr hohe Transmission für Röntgenstrahlung auf, weshalb dieses Material gut für den Dom geeignet ist. Für $E_{ph} = 8$ keV liegt die Transmission bei ca. 65% und für $E_{ph} = 27$ keV bei ca. 97% [Henke u. a., 1993]. Der Dom wird von außen mit Druckluft gekühlt. Bei den durchgeführten Experimenten wurde unter Vakuum und verschiedenen Gasatmosphären gemessen. Unter Vakuum konnte durch den dauerhaften Betrieb einer Scrollpumpe ein Druck von $p = 2,1 \cdot 10^{-1}$ mbar erzielt werden. Für die Messungen unter Gasatmo-

sphären wurde Gas über ein Schlauchsystem in die Probenzelle geleitet und über eine Gaswaschflasche wieder herausgeführt. Mit der Gaswaschflasche kann ein konstanter Fluss eingestellt werden. In Abbildung 4.7 ist die mit einem Thermoelement Typ K gemessene Temperatur an der Waferoberfläche T_{OF} gegen die eingestellte Temperatur T_{set} aufgetragen. Es wurden für $25\text{ °C} \leq T_{\text{set}} \leq 325\text{ °C}$ die Temperaturen T_{OF}

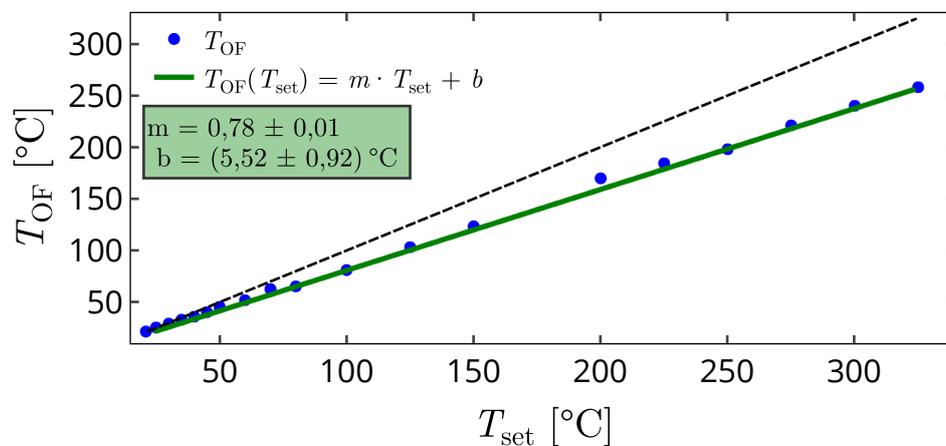


Abbildung 4.7: Temperaturkalibrierung für die Messungen mit der Anton Paar Zelle. Die Punkte zeigen die an der Waferoberfläche gemessenen Temperatur. Die grüne Kurve beschreibt den Verlauf der Ausgleichsgeraden. Die schwarze, gestrichelte Linie entspricht dem Verlauf für $T_{\text{OF}} = T_{\text{set}}$ und verdeutlicht die größer werdende Abweichung zwischen T_{OF} und T_{set} bei steigender Temperatur.

gemessen und eine lineare Ausgleichsrechnung mit $T_{\text{OF}} = m \cdot T_{\text{set}} + b$ durchgeführt. Dabei ergeben sich die Parameter

$$\begin{aligned} m &= (0,71 \pm 0,01) \\ b &= (5,52 \pm 0,92)\text{ °C}. \end{aligned} \tag{4.2}$$

Bereits bei niedrigen Temperaturen $> 50\text{ °C}$ ist eine Temperaturdifferenz zwischen T_{set} und T_{OF} zu erkennen, die mit steigender Temperatur deutlich zunimmt. Die maximale relative Abweichung liegt bei ca. 15%. Bei der Auswertung der Ergebnisse in Abschnitt 5.4 beziehen sich die Temperaturangaben auf die berechneten Temperaturen

an der Waferoberfläche. Eine Übersicht der untersuchten Temperaturbereiche in Abhängigkeit der Fluide und Photonenenergie befindet sich in Tabelle 4.2.

Tabelle 4.2: Untersuchte Temperaturbereiche in Abhängigkeit der Photonenenergie und der Fluide für die Untersuchungen der temperatur- und strahlungsinduzierten Einflüsse auf OTS-Wafer.

E_{ph} [keV]	Gas	T_{set} [°C]
8	Vakuum	25 – 319
	Luft	25 – 170
	C ₂ F ₆	53 – 139
27,00	C ₂ F ₆	26 – 241
	C ₃ F ₈	26 – 221
	C ₄ F ₁₀	26 – 201
	CO ₂	25 – 260

4.2.2 P08 PETRA III

Die Synchrotronstrahlungsquelle PETRA III (**P**ositron-**E**lektron-**T**andem-**R**ing-Anlage III) befindet sich am DESY (**D**eutschen **E**lektronen-**S**ynchrotron) in Hamburg. PETRA III wird bei einer Energie von 6 GeV bei einem Elektronenstrom von 100 mA betrieben [Seeck u. a., 2012]. Ein schematischer Aufbau der Strahllinie P08 ist in Abbildung 4.8 zu sehen. Als Strahlungsquelle für die Strahllinie P08 dient ein Undulator (U29-2), der einen hohen Photonenfluss von $(10^{10} - 10^{12})$ Photonen \cdot s⁻¹ in einem Energiebereich zwischen 3,4 keV und 40 keV liefert [Seeck u. a., 2012]. Die weiße Röntgenstrahlung wird von einem Si(111)-Doppelkristallmonochromator (A) monochromatisiert. Die Photonenenergie kann zwischen 5,4 keV und 29,4 keV eingestellt werden mit einer Energieauflösung $\Delta E/E \approx 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-5}$. Mit einem variablen Satz von Berylliumlinsen (CRL, englisch: *Compound refractive lenses*) [Lengeler u. a., 1999] (C) kann der Strahl kollimiert oder fokussiert werden. Ein weiterer CRL (H) befindet sich kurz vor der Probe (K). Der *large offset monochromator* [Horbach u. a., 2011] (LOM-1250, E) hebt den Strahl um 1,25 m an, um die Strahllinien P08 und P09 voneinander zu trennen. In dem Energiebereich (5,4 – 18,8) keV wird ein Si(311) Kristallpaar verwendet. Im Bereich (8,4 – 29,4) keV kommt ein Si(511) Kristallpaar zum Einsatz [Horbach u. a., 2011]. Über zwei Blendensysteme (I und L)

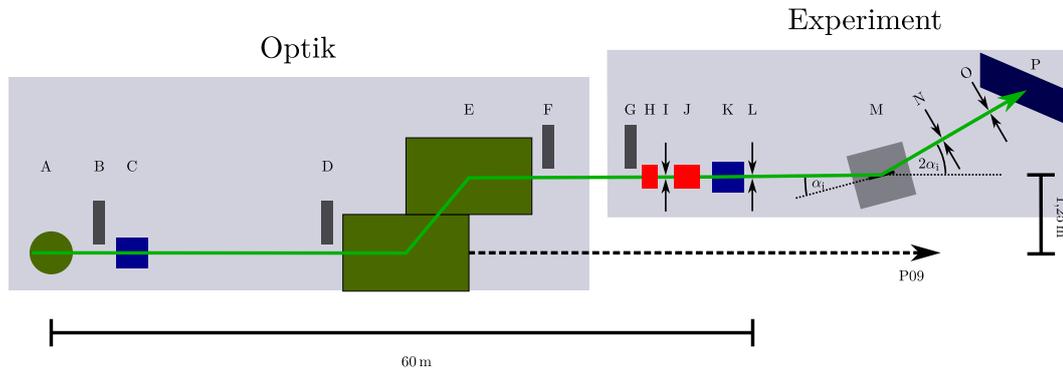


Abbildung 4.8: Schematische Skizze des Aufbaus und der Komponenten der Strahllinie P08 bei DESY. A: Si(111)-Doppelkristallmonochromator; B, D, F, G: Strahlmonitore; C, K: Zusammengesetzte refraktive Linsen aus Beryllium; E: *Large offset monochromator* (LOM-1250) mit einem Si(311) oder Si(511) Kristallpaar; H: *Fast-shutter*; I, L, N, O: Blendensysteme; J: Absorber; M: Probe; P: Detektor.

und einem weiteren CRL (K) wird der Strahl kollimiert und die Strahlgröße vor der Probe eingestellt. Diese kann minimal auf $30 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m}$ (horizontal \times vertikal) und maximal auf $1,5 \text{ mm} \times 1 \text{ mm}$ eingestellt werden. Hinter dem ersten Blendensystem befindet sich ein Absorber (J), mit dem der Röntgenstrahl abgeschwächt werden kann, um den Detektor (P) vor zu hohen Zählraten zu schützen. Der einfallende Röntgenstrahl wird von der Probe (M) reflektiert und vor dem Auftreffen auf den Detektor über zwei Blendensysteme (N und O) begrenzt. Die letzten beiden Blendensysteme unterdrücken die diffus gestreute Strahlung und bestimmen die Winkelauflösung des Detektors. Für die an der P08 durchgeführte Experimente wurde eine Photonenenergie von $E_{\text{ph}} = 25 \text{ keV}$ gewählt bei einer Strahlbreite von $w_{\text{beam}} = 0,16 \text{ mm}$ und Strahlhöhe von $h_{\text{beam}} = 0,08 \text{ mm}$. Zur Aufzeichnung der Reflektivitäten kam ein PILATUS 100K Flächendetektor zum Einsatz. Ein Foto des experimentellen Aufbaus ist in Abbildung 4.9 b) zu sehen. Die Probe befindet sich in einer Hochdruckzelle, die in Abbildung 4.9 a) skizziert ist. Der maximale Betriebsdruck der Probenzelle liegt bei 90 bar. Die Zelle besteht aus einem Stahlkörper (Y) und einem Deckel (R). In dem Stahlkörper sind zwei Fenster eingefräst (V), durch die der Röntgenstrahl passieren kann. In der Probenzelle befindet sich ein Aluminiumteller (U), der die Fenster abdichtet. Durch diese Anordnung befinden sich ca. 2 mm Aluminium im Strahlengang. Bei $E_{\text{ph}} = 25 \text{ keV}$ kommt es zu einer Abschwächung des Röntgenstrahls

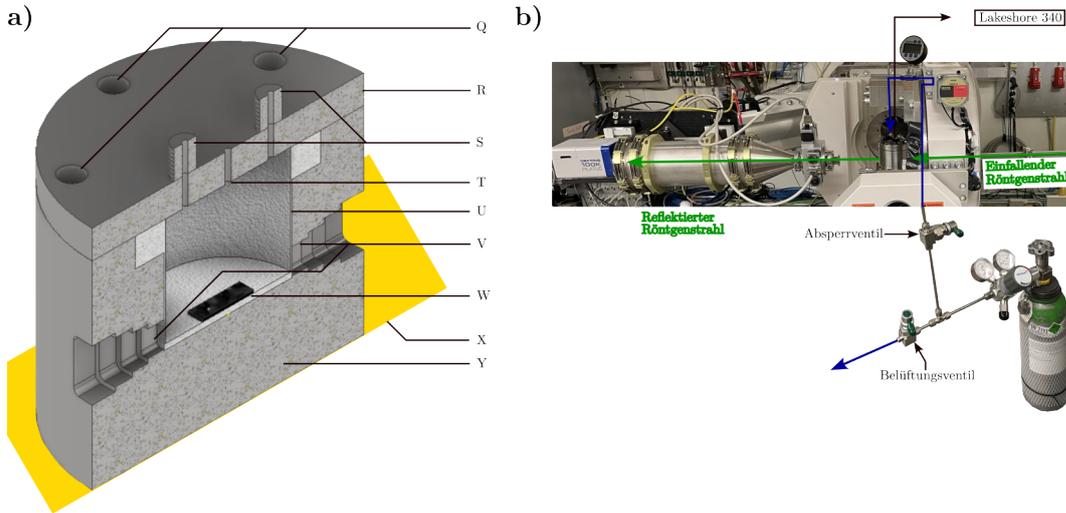


Abbildung 4.9: Experimenteller Aufbau an der Strahllinie P08. a) Schnittansicht der verwendeten Probenumgebung. Q: Bohrungen zur Befestigung von R: Deckel; S: 1/4" Swagelok® Hochdruckanschlüsse; T: Bohrung für PT100 Thermoelement; U: Aluminiumeinsatz; V: Sichtfenster; W: Probe; X: Wärmetauscherplatte; Y: Zellkörper aus Stahl. b) Foto des experimentellen Aufbaus. Der Röntgenstrahl kommt von rechts und wird nach seiner Reflexion von einem PILATUS 100K Flächendetektor aufgezeichnet. Die Temperatur im Probenvolumen wird über ein PT100 Thermoelement gemessen, das mit einer Temperaturkontrolleinheit (Lakeshore 340) verbunden ist. Der Druck wird mittels eines Digitaldrucktransmitters (LEO3, KELLER Druckmesstechnik AG) aufgezeichnet. Zwei Membranventile (Swagelok®) ermöglichen die Belüftung des Probenvolumens und die präzise Einstellung des Drucks in der Probenzelle. Die blauen Pfeile deuten die möglichen Gasflüsse an.

von ca. 60 % [Henke u. a., 1993]. Der OTS-Wafer (W) befindet sich auf dem Boden des Aluminiumeinsatzes. Der Deckel wird über 6 Bolzen, die durch die Bohrungen im Zellkörper und -Deckel (Q) geführt werden, mit Muttern an den Zellkörper geschraubt. In dem Deckel und dem Zellkörper ist jeweils eine kreisförmige Nut eingefräst, in der sich ein Acrylnitril-Butadien-Kautschuk (NBR) Dichtungsring befindet. Durch das Festziehen der Muttern wird der Deckel an den Zellkörper gepresst, sodass der Dichtungsring die Hochdruckzelle abdichtet. Im Deckel befindet sich eine Bohrung (T), in die ein PT100 Thermoelement mittels eines Zweikomponentenklebers eingeklebt wird. Das Thermoelement ist an einer Temperaturkontrolleinheit (Lakeshore 340) angeschlossen, sodass die Temperatur im Probenvolumen während der Experimente dauerhaft überwacht werden kann. Außerdem befinden sich am Deckel zwei 1/4" Swagelok® Hochdruckanschlüsse (S). Über einen der Anschlüsse wird während der Experimente Gas in das Probenvolumen geleitet. Der andere Anschluss kann für

weiteres Zubehör verwendet werden. Da während der Experimente der Platz im Bereich der Hochdruckanschlüsse begrenzt war, wurde der zweite Anschluss mit einer Blindverschraubung abgedichtet. Die Probenzelle befindet sich auf einer Wärmetauscherplatte (X), die von kleinen Kanälen durchzogen ist. Die Wärmetauscherplatte ist an einem Umlaufkühler angeschlossen, sodass die Probenzelle temperiert werden kann.

Die untersuchten Gase, C_2F_6 , C_3F_8 und C_4F_{10} , wurden über ein Swagelok® Rohrleitungssystem aus Edelstahl in die Probenzelle geleitet. Die Swagelok® Edelstahlrohre sind für einen maximalen Betriebsdruck von 420 bar ausgelegt, wodurch eine sichere Durchführung der Experimente gewährleistet werden konnte. Zur Belüftung der Zelle wurde ein Swagelok® Membranventil verwendet. Der Druck wurde mit einem LEO3 Digitaldrucktransmitter der Firma KELLER Druckmesstechnik AG aufgezeichnet. Es wurden zunächst Reflektivitäten unter Luftatmosphäre als Referenz aufgenommen. Anschließend wurde der Gasdruck in der Probenzelle sukzessive erhöht und bei verschiedenen Drücken weitere Reflektivitäten aufgezeichnet. Eine Übersicht der gemessenen Temperatur- und Druckbereiche in Abhängigkeit des verwendeten Gases befindet sich in Tabelle 4.3.

Tabelle 4.3: Druck- und Temperaturbereiche für die an der P08 untersuchten Gase.

Gas	Druckbereich [bar]	Temperatur [°C]
C_2F_6	1,00 – 32,64	24,2
C_2F_6	1,00 – 26,04	15,6
C_3F_8	1,00 – 8,22	23,9
C_4F_{10}	1,00 – 2,42	24,2

4.2.3 ID31 ESRF-EBS

An der Strahllinie ID31 wurden Testmessungen an der OTS-Wafer/Luft-Grenzfläche zur Kommissionierung der in Kapitel 3 vorgestellten Sichtzelle durchgeführt. Die Strahllinie ID31 befindet sich an der ESRF (englisch: *European Synchrotron Radiation Facility*) in Grenoble, Frankreich. Die Messungen wurden nach dem EBS-(englisch: *Extremely Brilliant Source*) Upgrade [Raimondi, 2016] durchgeführt. Die ESRF-EBS wird bei einer Energie von 6 GeV betrieben mit einem Strahlstrom

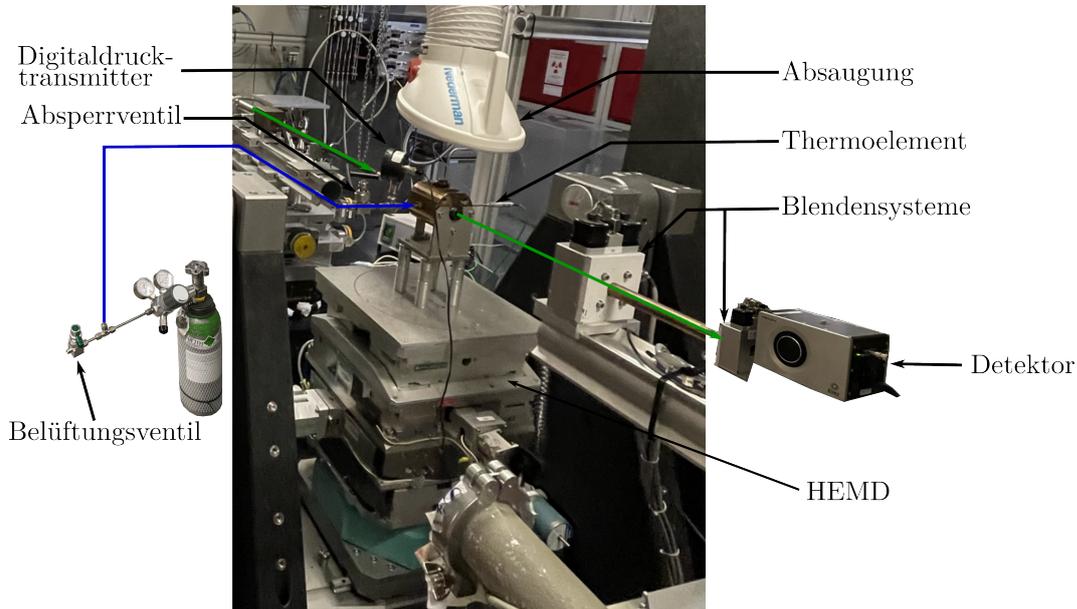


Abbildung 4.10: Experimenteller Aufbau an der Strahllinie ID31. Der einfallende und reflektierte Röntgenstrahl sind in grün dargestellt. Der blaue Pfeil deutet den Weg des Gases aus der Gasflasche in die Probenzelle an.

von 200 mA [EBS Parameters 2023]. Als Strahlungsquelle dient ein Undulator, der eine hohe Intensität in einem Energiebereich zwischen 20 keV und 150 keV liefert. Im Rahmen der Experimente wurde eine Energie von $E_{\text{ph}} = 70 \text{ keV}$ gewählt. Die optischen Elemente befinden sich in zwei verschiedenen Optikhütten: OH1, die die Optiken für weiße Röntgenstrahlung beherbergt und OH2, in der sich Elemente zur Monochromatisierung des Röntgenstrahls und Formung des monochromatischen Strahls befinden. Der Röntgenstrahl durchläuft zunächst in OH1 einen Gas- und einen Feststoffabsorber, ein Blendensystem und ein CRL-System. Der Transfokator besteht aus mehreren CRL, mit denen der Röntgenstrahl fokussiert und kollimiert werden kann. In OH2 passiert der Röntgenstrahl zunächst ein weiteres Blendensystem und wird anschließend mit einem Vielschichtmonochromator monochromatisiert. Hinter dem Monochromator befindet sich ein zweiter CRL, ein Absorber und ein weiteres Blendensystem. Außerdem sind in OH2 Strahllagemonitore, ein Feststoffabsorber und ein *beam-shutter* positioniert. Alle Elemente, die der monochromatisierte Röntgenstrahl durchläuft sind auf einzelnen, motorisierten Granittischen montiert,

um deren unabhängige Verschiebung zu gewährleisten. Von OH2 aus gelangt der Röntgenstrahl in die Experimentierhütte. Ein Foto des experimentellen Aufbaus befindet sich in Abbildung 4.10. Der Röntgenstrahl durchläuft zunächst ein Blendensystem, um die Strahlgröße am Ort der Probe festzulegen. Die Strahlgröße wurde auf $21,1 \mu\text{m} \times 9,4 \mu\text{m}$ (horizontal \times vertikal) eingestellt. Der Röntgenstrahl wird von der Probe reflektiert, passiert zwei Blendensysteme, die die diffus gestreute Strahlung unterdrücken und die Auflösung des Detektors bestimmen, und wird anschließend von einem MAXIPIX Detektor [Ponchut u. a., 2011] detektiert. Zur Durchführung der Experimente wird der OTS-Wafer zunächst im Probenhalter in der Probenzelle platziert. Der Verschlussstopfen wird geschlossen und die Zelle in der Zellenhalterung montiert. Die Zellenhalterung wird anschließend auf den Tisch des HEMD (*High energy micro diffraction*) [de Jong u. a., 2015] geschraubt. An einem der $1/4''$ Hochdruckanschlüsse wird das Thermoelement zur Temperaturüberwachung und -regulierung angeschlossen.

Kapitel 5

Ergebnisse und Diskussion

5.1 Datenverarbeitung und Auswertung der Röntgenreflektivitätsdaten

In diesem Abschnitt wird die Verarbeitung und Auswertung der im Rahmen dieser Arbeit aufgenommenen XRR-Daten anhand eines Beispiels beschrieben. Für das Beispiel wird eine XRR-Messung der Adsorption von C_4F_{10} an einem mit OTS beschichteten Si-Wafer bei einem Druck von $p = 2,4$ bar und einer Temperatur von $T = 24^\circ C$ herangezogen. Die Messung wurde mit einer Photonenenergie von $E_{ph} = 27$ keV und einer Strahlhöhe von $h_{beam} = 200$ μm aufgenommen. In Abbildung 5.1 ist der Prozess der Datenaufnahme illustriert. Bei der Aufnahme aller Daten wurde ein Flächendetektor, PILATUS 100k der Firma Dectris, verwendet. Für jede Messreihe wird ein Bereich auf dem Detektor ausgewählt (ROI, englisch: *Region of interest*), in dem sich der von der Probe reflektierte Strahl befindet und in dem die aufgenommenen Zählraten summiert werden ($\Sigma(q)$). Dieser Bereich ist auf den Detektorbildern in Abbildung 5.1 grün umrandet. Neben dem ROI werden zwei Bereiche mit jeweils der gleichen Höhe und halber Breite definiert (rote Bereiche auf den Detektorbildern in Abbildung 5.1). Die Zählraten aus diesen beiden Bereichen werden ebenfalls aufsummiert ($\Sigma_1(q) + \Sigma_2(q)$) und von der aufsummierten Zählrate innerhalb des ROIs abgezogen. Damit wird der von der Probe und der Probenumgebung diffus gestreute Anteil in der gemessenen Reflektivität eliminiert.

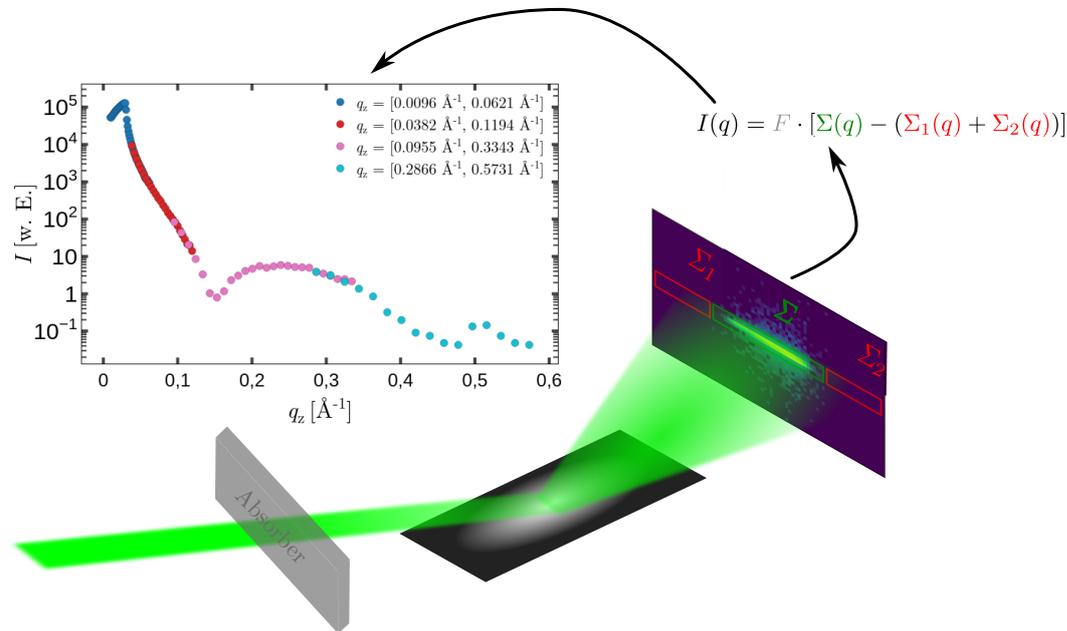


Abbildung 5.1: Beispielhafte Darstellung der Aufnahme der XRR-Daten.

Da zu Beginn der Reflektivitätsmessung bei kleinen Wellenvektorüberträgen q_z die Zählrate sehr hoch ist, liegt die Messzeit Δt pro Messpunkt im Bereich $\propto 1$ s und es müssen Absorber verwendet werden, da die maximale Zählrate des Detektors bei $10^6 \text{ cps} \cdot \text{px}^{-1}$ ($1 \text{ cps} \cdot \text{px}^{-1} \hat{=} 1 \text{ Impuls/Sekunde/Pixel}$) liegt und es bei Überschreitung dieser Zählrate zu Schäden am Detektor kommen kann. Befindet sich ein Absorber im Strahlengang muss der entsprechende Absorberfaktor (F) mit der Zählrate multipliziert werden. Um trotz der mit steigendem q_z schnell sinkenden Zählraten die Fehler der aufgenommenen Daten so gering wie möglich zu halten, werden die Reflektivitäten in unterschiedliche Bereiche unterteilt, wobei die Zählzeit pro Messpunkt und die Anzahl der Absorber im Strahlengang mit steigendem q_z erhöht bzw. verringert werden. Die einzelnen Bereiche haben einen schmalen Überlappbereich, um sicherzustellen, dass die Abschnitte übereinander liegen. Die daraus resultierende Reflektivität ist in Abbildung 5.1 oben links zu sehen. Für $q_z < q_z^{\text{crit,Si}}$ ist zunächst ein Anstieg der reflektierten Intensität zu erkennen. Dies liegt daran, dass für kleine Einfallswinkel nicht der gesamte Strahl auf die Probenoberfläche trifft. Der Winkel,

ab dem der gesamte Strahl auf die Probenoberfläche trifft, wird als Geometriewinkel f bezeichnet und kann mit

$$f = \arcsin\left(\frac{h_{\text{beam}}}{l}\right) \quad (5.1)$$

berechnet werden, wobei l die Länge der Probe in Strahlrichtung beschreibt. Die so erhaltenen Reflektivitäten werden anschließend mit dem Auswertungsprogramm LSFit ausgewertet. LSFit berechnet aus einem Parametersatz bestehend aus experimentellen Parametern, dem Geometriewinkel f und der Photonenenergie E_{ph} , und den Schichtparametern δ , d und σ der einzelnen Schichten des Schichtsystems eine Reflektivität. Dabei wird das Effektive Dichtemodell angewendet, wobei das Schichtsystem in 1000 Schichten unterteilt wird. Zur Berücksichtigung der Grenzflächenrauigkeiten werden tanh-Funktionen verwendet. Für die Anpassung der berechneten Reflektivität an eine Gemessene, wird zunächst eine erste Schätzung der Schichtparameter benötigt. Anschließend können einzelne oder auch mehrere Parameter gleichzeitig für eine Anpassungsrechnung freigegeben werden, sodass die Abstandsquadrate der einzelnen Messpunkte zwischen der berechneten und gemessenen Reflektivität minimiert werden können. Die Startparameter können, dadurch dass der Aufbau des Schichtsystems bekannt ist, gut abgeschätzt werden. An Stelle der Dispersionen werden im Folgenden die Elektronendichten ρ_e verwendet, um die Abhängigkeit von der Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung zu eliminieren. Die jeweiligen Dispersionen lassen sich mit Hilfe von Gleichung 2.62 berechnen. Für eine erste Abschätzung der Parameter des Schichtsystems, wird dieses wie folgt unterteilt:

Substrat: Das Siliziumsubstrat wird als unendlich dick angenommen. Die Elektronendichte entspricht der von Silizium mit $\rho_e(\text{Si}) = 0,70 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. Oberhalb des Siliziumsubstrats befindet sich eine Verarmungsschicht, für die zunächst $d(\text{Si}/\text{SiO}_2) = 1,5 \text{ \AA}$ und $\rho_e(\text{Si}/\text{SiO}_2) = 0,56 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ angenommen wird [Steinrück u. a., 2014]. An die Verarmungsschicht schließt eine SiO_2 -Schicht an, mit den initialen Werten $\rho_e(\text{SiO}_2) = 0,71 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ und $d(\text{SiO}_2) = 6 \text{ \AA}$. Für diese Grenzflächen werden jeweils $\sigma = 1,5 \text{ \AA}$ angesetzt.

OTS: Die OTS-Moleküle sind über ihre Kopfgruppe kovalent über die Sau-

erststoffatome der SiO_2 -Schicht an diese gebunden. Für die Kopfgruppe werden die Parameter $\rho_e(\text{OTS}_h) = 0,48 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$, $d(\text{OTS}_h) = 6 \text{ \AA}$ und $\sigma(\text{OTS}_h/\text{OTS}_t) = 3 \text{ \AA}$ angenommen. Der OTS-Schwanzgruppe werden die Startparameter $\rho_e(\text{OTS}_t) = 0,27 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$, $d(\text{OTS}_h) = 20 \text{ \AA}$ und $\sigma(\text{OTS}_t/\text{Vakuum}) = 3 \text{ \AA}$ zugewiesen.

Adsorptionsschicht: Liegt eine Adsorptionsschicht vor, werden weitere Startparameter bereitgestellt. Bei einem besonders dichtem Referenzmedium, wie es zum Beispiel bei der Untersuchung der Adsorption bei hohen Gasdrücken vorliegt, wird ebenfalls eine Elektronendichte für das Referenzmedium verwendet, die mit Daten von Lemmon u. a. [Lemmon u. a., 2023] berechnet werden kann. Des Weiteren ist eine Veränderung der Elektronendichte im Bereich der Schwanz- oder Kopfgruppe durch ein Eindringen der adsorbierten Moleküle zwischen OTS-Molekülen möglich.

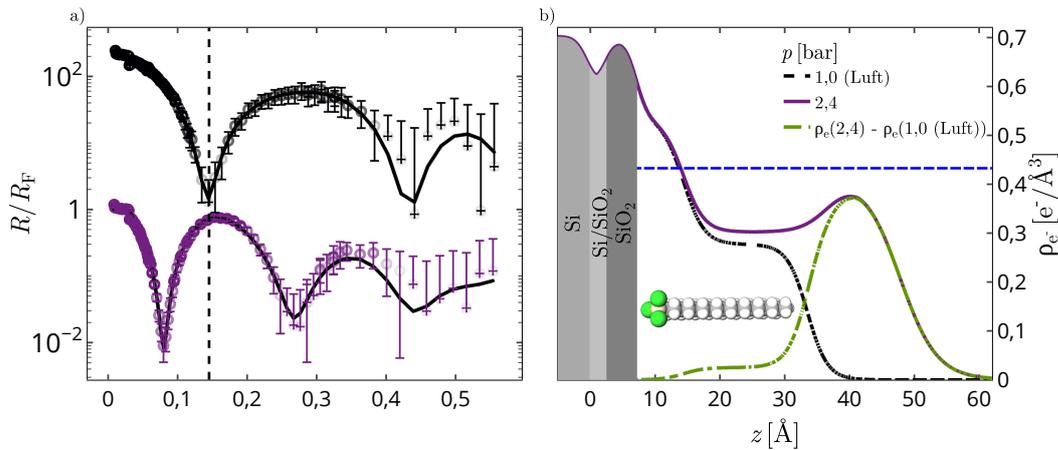


Abbildung 5.2: Beispiel zur Auswertung der XRR-Daten. a) Gemessene (Symbole) und berechnete (schwarze Linien) Reflektivitäten für die Messung des OTS-Wafers an Luft (oben) und unter C_4F_{10} -Atmosphäre bei $p = 2,4$ bar und $T = 24$ °C (unten). b) Berechnete Elektronendichteprofile aus den Reflektivitäten in a). Die grüne Kurve beschreibt das sogenannte Volumenbruchprofil, die Differenz der beiden Messungen.

Die wesentlichen Merkmale zur Darstellung der ausgewerteten Reflektivitäten, Elektronendichteprofile und der sogenannten Volumenbruchprofile werden im Folgenden

anhand der Beispielmessungen aus der Druckserie unter C_4F_{10} -Atmosphäre bei $T = 24^\circ\text{C}$ erläutert, um bei der weiteren Diskussion der Ergebnisse Wiederholungen zu vermeiden.

Abbildung 5.2 a) zeigt die gemessenen Daten (Symbole) und die dazugehörige berechnete Reflektivität (schwarze Linien) einer XRR-Messung des OTS-Wafers an Luft (oben) und einer Messung unter C_4F_{10} -Atmosphäre bei 2,4 bar (unten). Sowohl die berechneten, als auch die gemessenen Reflektivitäten werden auf die Fresnelreflektivität einer ideal glatten Si-Vakuum-Grenzfläche normiert. Die Reflektivitäten sind zur besseren Übersicht vertikal verschoben. Die schwarze, gestrichelte, vertikale Linie gibt die Position des ersten Minimums der Referenzmessung an. Dies ist in der Regel die Messung vor einer Druck- oder Temperaturserie. Eine Verschiebung des ersten Minimums bei höheren Gasdrücken zu kleineren q_z deutet auf eine adsorbierte Schicht hin. Die Opazität der Messpunkte spiegelt den Fehler der Zählrate wider und auch ihre Gewichtung während der Ausgleichsrechnung. Im weiteren Verlauf werden lediglich die Opazitäten der Messpunkte dargestellt und die Fehlerbalken werden zur besseren Übersicht entfernt.

In Abbildung 5.2 b) sind die aus den Reflektivitäten berechneten Elektronendichteprofile zu sehen. Die schwarze, gestrichelte Linie zeigt den gemittelten Elektronendichteverlauf senkrecht zur Probenoberfläche, wobei sich die Probe während der Messung unter Luftatmosphäre befand. Die drei grau gefärbten Flächen deuten die Positionen des Substrats, der Si/SiO₂-Übergangsschicht und der SiO₂-Schicht an. Oberhalb der SiO₂-Schicht befinden sich die OTS-Moleküle mit Kopf- und Schwanzgruppe. Die Lage der OTS-Moleküle ist durch ein Kalottenmodell eines OTS-Moleküls angedeutet. Oberhalb der OTS-Schwanzgruppe befindet sich das Referenzmedium, das für die erste Messung aus Luft bestand. Daher fällt die Elektronendichte oberhalb der OTS-Schwanzgruppe mit einer gewissen Rauigkeit auf 0 \AA ab. Bei der zweiten Messung befindet sich der OTS-Wafer in einer C_4F_{10} -Atmosphäre mit einem Druck von $p = 2,4 \text{ bar}$. Oberhalb der OTS-Schwanzgruppe ist in diesem Fall eine adsorbierte C_4F_{10} -Schicht zu erkennen. Die blaue, horizontale, gestrichelte Linie in Abbildung 5.2 b) kennzeichnet die Elektronendichte $\rho_L(\text{C}_4\text{F}_{10}, 24^\circ\text{C}) = 0,43 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ von flüssigem C_4F_{10} bei einer Temperatur von 24°C und dem Sättigungsdampfdruck

p_{sat} , der in diesem Fall bei $p_{\text{sat}}(\text{C}_4\text{F}_{10}, 24^\circ\text{C}) = 2,59$ bar liegt [Lemmon u. a., 2023]. Das Elektronendichteprofil bei $p = 2,4$ bar zeigt außerdem, dass, im Vergleich zur Messung an Luft, die Elektronendichte im Bereich der OTS-Schwanzgruppe erhöht ist. Dies ist auf ein Eindringen der C_4F_{10} -Moleküle im Bereich der OTS-Schwanzgruppe zurückzuführen. Um die adsorbierte Schicht genauer untersuchen zu können werden sogenannte Volumenbruchprofile berechnet. Dazu wird die Elektronendichte der Referenzmessung von der Elektronendichte der Messung mit Adsorbat abgezogen, sodass lediglich die Elektronendichte der adsorbierten Schicht zu sehen ist. Das Volumenbruchprofil für das hier diskutierte Beispiel ist ebenfalls in Abbildung 5.2 b) zu sehen (grüne Kurve). Als Maß für die Schichtdicken adsorbierter Schichten werden für die Diskussion der Ergebnisse die Halbwertsbreiten der Volumenbruchprofile verwendet. Die Elektronendichte, die durch das Eindringen von C_4F_{10} -Molekülen im Bereich der OTS-Schwanzgruppe verursacht wird, ist deutlich zu erkennen. Die Elektronendichte im Volumenbruchprofil steigt oberhalb der OTS-Schwanzgruppe aufgrund der adsorbierten C_4F_{10} -Schicht an. Oberhalb des Maximums des Elektronendichteprofiles für die Messung bei 2,4 bar sind die Verläufe des Elektronendichteprofiles und des Volumenbruchprofils identisch.

5.2 Charakterisierung der verwendeten OTS-Wafer

Zur Beurteilung der Veränderung der adsorbierten Schichten während einer Temperatur- oder Druckserie, ist es zunächst notwendig die dabei verwendeten Wafer zu charakterisieren. Dazu wird die Fläche A_{OTS} , die von einem OTS-Molekül belegt wird, betrachtet. Zur Berechnung von A_{OTS} werden zwei Elektronendichteprofile für eine Messung an Luft verwendet. Bei einem der Elektronendichteprofile wird das Profil der Schwanzgruppe nach der Auswertung nicht mit ausgegeben und anschließend wird das Profil, ohne die OTS-Schwanzgruppe von dem Profil mit Schwanzgruppe subtrahiert. Dadurch ergibt sich ein Profil, das nur die Elektronendichte der Schwanzgruppe der OTS-Moleküle enthält. Durch Integration entlang der z -Achse über die Elektronendichte der Schwanzgruppe und Division durch die Anzahl der Elektronen der Schwanzgruppe eines OTS-Moleküls

($n_{e^-} = 146$) ergibt sich A_{OTS} . Je größer A_{OTS} ist, desto geringer ist die Belegung mit OTS-Molekülen. Die durchschnittliche Fläche pro Molekül beträgt $(24,3 \pm 1,9) \text{ \AA}^2$ und liegt damit in guter Übereinstimmung mit aus der Literatur bekannten Werten von 23 \AA^2 aus XRR-Experimenten [Mezger, Schöder u. a., 2008] und von 25 \AA^2 [Mezger, Sedlmeier u. a., 2010] aus Molekuldynamik-Simulationen. Mit Hilfe dieser Charakterisierung kann abgeschätzt werden ob bei der Adsorption von Fluiden der Abstand benachbarter Moleküle groß genug ist, sodass Adsorbatmoleküle in die OTS-Schicht eindringen können.

5.3 Kommissionierung der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle

Zur Kommissionierung der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle wurden XRR-Messungen an der OTS-Wafer/Luft-Grenzfläche bei $T = 25,0^\circ\text{C}$ an der Strahllinie ID31 an der ESRF in Grenoble (s. Abbildung 4.10) mit einer Photonenenergie von 70 keV durchgeführt. Die daraus erhaltene Reflektivität befindet sich in Abbildung 5.3 a).¹ Die Reflektivität zeigt einen Intensitätsabfall über 9 Größenordnungen und deckt einen q_z -Bereich bis zu $q_z = 0,768 \text{ \AA}^{-1}$ ab. Die Ausgleichsrechnung gibt den Verlauf der Messdaten über den gesamten q_z -Bereich gut wieder. Die Position des ersten Minimums ist mit $0,143 \text{ \AA}^{-1}$, im Vergleich zu den anderen untersuchten OTS-Wafern, hoch. Daraus lässt sich schließen, dass der Wafer vermutlich Fehlstellen besitzt und die OTS-Schwanzgruppe im Bezug zur Oberflächennormalen geneigt ist. In Abbildung 5.3 b) befindet sich das aus der Reflektivität aus a) berechnete Elektronendichteprofil. Oberhalb des Siliziumsubstrats befindet sich eine $2,8 \text{ \AA}$ dicke Verarmungsschicht. Die OTS-Kopfgruppe ist $5,4 \text{ \AA}$ dick und besitzt eine Elektronendichte von $0,46 \text{ e}^- \cdot \text{ \AA}^{-3}$. Die maximale Länge der OTS-Schwanzgruppe beträgt ca. $23,1 \text{ \AA}$, wodurch sich ein Neigungswinkel zur Oberflächennormalen von ca. 38° ergibt. Dies bestätigt, dass der OTS-Wafer Fehlstellen besitzt. Die Rauigkeit zwischen der OTS-Schwanzgruppe/Luft-Grenzfläche beträgt $3,7 \text{ \AA}$.

Anhand der Messung konnte gezeigt werden, dass es mit der Hochdruck-

¹Die nicht auf R_F normierte Reflektivität befindet sich im Anhang in Abbildung C.1.

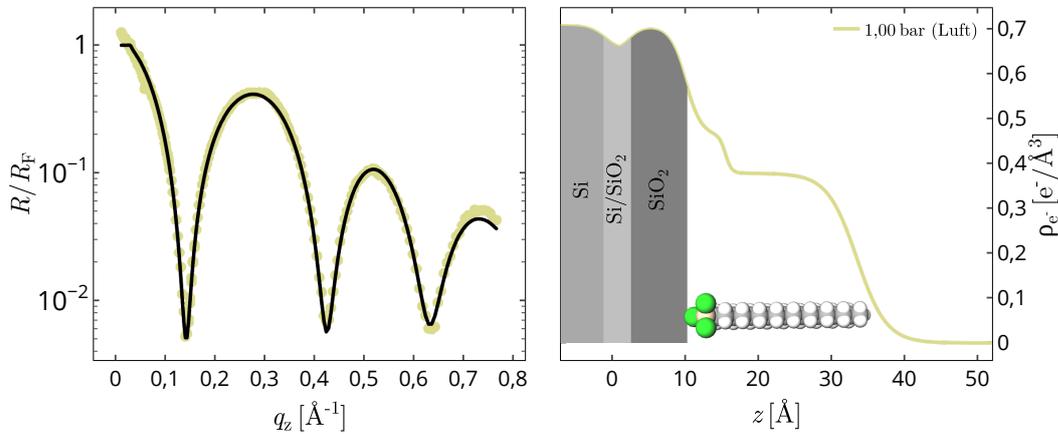


Abbildung 5.3: Kommissionierung der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle an der Strahllinie ID31. a) Reflektivität (Punkte) des OTS-Wafers unter Luftatmosphäre und die dazugehörige Ausgleichskurve (schwarze Linie). b) Berechnetes Elektronendichteprofil von der Reflektivität aus a).

/Hochtemperatursichtzelle möglich ist, Reflektivitäten an der Grenzfläche zwischen einem festen Substrat und einer darüberliegenden Gasphase aufzuzeichnen. Über einen der $1/4''$ Hochdruckanschlüsse kann für weiterführende Experimente Gas in die Sichtzelle geleitet werden, sodass auch die druckabhängige Adsorption verschiedener Gase untersucht werden kann.

5.4 Temperatur- und Strahlungssensitivität der hydrophobisierten Siliziumwafer in Abhängigkeit des Umgebungsmediums

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer unter verschiedenen Gasatmosphären vorgestellt. Es wurden XRR-Messungen bei DELTA an der Strahllinie BL9 bei $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$ unter C_2F_6 -, C_3F_8 -, C_4F_{10} - und CO_2 -Atmosphäre durchgeführt. Des Weiteren wurden XRR-Messungen bei einer Photonenenergie von $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$ unter Luft- und C_2F_6 -Atmosphäre und unter Vakuum getätigt. Die Ergebnisse der

Untersuchungen werden im Folgenden vorgestellt.

5.4.1 $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$

C_2F_6

Der Einfluss von Röntgenstrahlung und Temperatur auf OTS-Wafer unter C_2F_6 -Atmosphäre wurde in einem Temperaturbereich von 26°C bis 241°C untersucht. Die Reflektivitäten befinden sich in Abbildung 5.4 a) bzw. c).² In Abbildung 5.4 c) sind die Referenzmessungen bei Raumtemperatur vor und nach der Temperaturserie unter Luft separat dargestellt. Die schwarze, vertikale, gestrichelte Linie in Abbildung 5.4 a) kennzeichnet die Position des ersten Minimums der Referenzmessung unter Luftatmosphäre. Während der Temperaturserie wurde ein q_z -Bereich von ca. $0,02 \text{ \AA}^{-1} < q_z < 0,80 \text{ \AA}^{-1}$ abgedeckt. Bei der Reflektivität der Referenzmessung unter Luftatmosphäre sind drei Minima zu erkennen. Die Minima verschieben sich zunächst durch das Einbringen einer C_2F_6 -Atmosphäre in die Probenumgebung zu kleineren q_z . Diese Verschiebung beruht auf der Adsorption von C_2F_6 -Molekülen an den OTS-Schwanzgruppen, wodurch es zu einer Zunahme der Gesamtschichtdicke des Systems kommt. Mit zunehmender Temperatur verschiebt sich das erste Minimum bis hin zu $0,241 \text{ \AA}^{-1}$ bei $T = 241^\circ\text{C}$, was vermutlich auf die Zerstörung der OTS-Schicht zurückzuführen ist. Die Ausprägungen der Minima nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Im Einschub in Abbildung 5.4 b) sind die Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten aus Abbildung 5.4 a) gegen die Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Darstellung in zwei Bereiche unterteilt werden kann, in denen es jeweils einen linearen Verlauf der Position in Abhängigkeit der Temperatur gibt. Daher werden die Positionen in die beiden Bereiche $26^\circ\text{C} \leq T \leq 143^\circ\text{C}$ und $162^\circ\text{C} \leq T \leq 241^\circ\text{C}$ unterteilt. Für die beiden Temperaturbereiche wird jeweils eine lineare Regression der Form $g_i(T) = m_i \cdot T + b_i$ mit $i \in \{1, 2\}$ durchgeführt (schwarze Linien in Abbildung 5.4 b)).

²Die nicht auf R_F normierten Reflektivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.3.

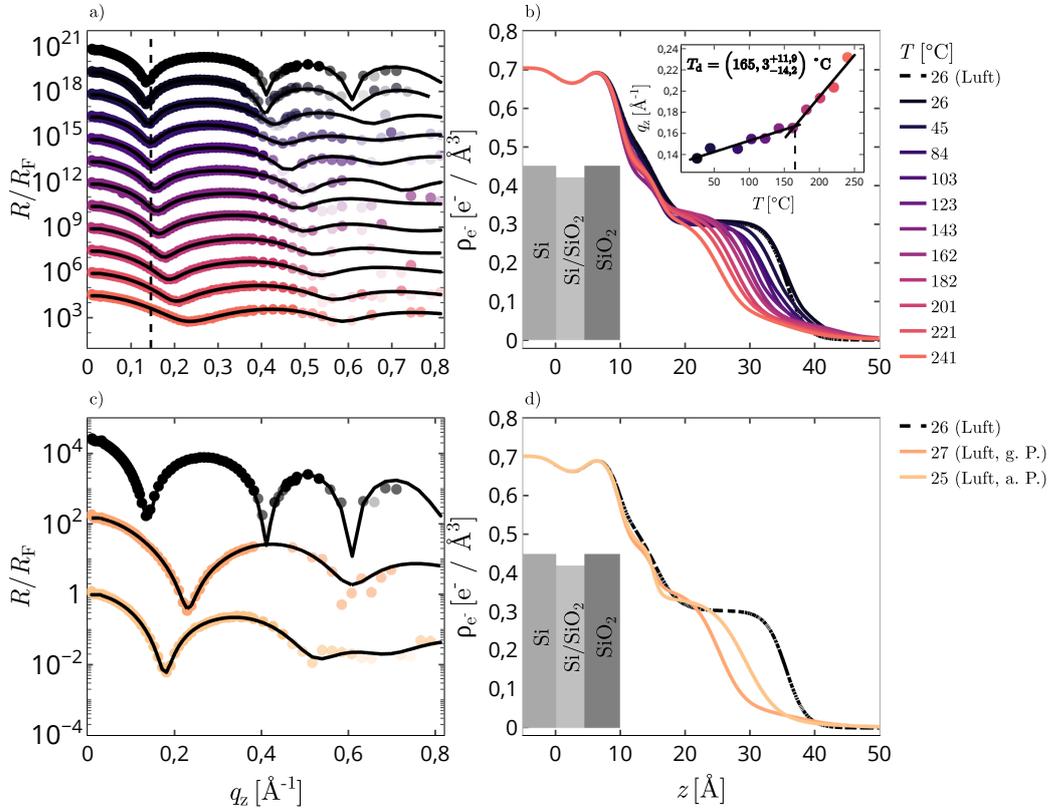


Abbildung 5.4: Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter C_2F_6 -Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 27$ keV. In a) sind die Reflektivitäten bei 26 °C unter Luftatmosphäre und unter C_2F_6 -Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 241 °C zu sehen. In c) sind die Reflektivitäten der Referenzmessungen vor und nach der Temperaturserie gezeigt. In b) bzw. d) sind die aus den Reflektivitäten in a) bzw. c) berechneten Elektronendichteprofile zu sehen. Die Abkürzungen „g. P.“ bzw. „a. P.“ stehen für „gleiche Position“ bzw. „andere Position“. Der Einschub in b) zeigt die Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten aus a) in Abhängigkeit von der Temperatur.

Die Temperatur T_d , bei der sich die beiden Geraden schneiden, liegt bei

$$T_d = \frac{b_2 - b_1}{m_1 - m_2}. \quad (5.2)$$

Diese Temperatur wird als Grenztemperatur betrachtet, ab der es zu einer rapiden Schädigung der OTS-Schicht kommt. Zur Bestimmung der Fehlergrenzen von T_d werden die durch die Ausgleichsrechnung ermittelten Standardabweichungen Δm_i

5.4 Temperatur- und Strahlungssensitivität der hydrophobisierten Siliziumwafer in
Abhängigkeit des Umgebungsmediums

und Δb_i der Parameter m_i und b_i verwendet. Die obere bzw. untere Fehlergrenze $\Delta T_{d,u}$ bzw. $\Delta T_{d,d}$ ergeben sich durch die Schnittpunkte der beiden Geraden bei der höchsten bzw. niedrigsten Temperatur:

$$\begin{aligned}\Delta T_{d,u} &= \frac{b_2 - \Delta b_2 - b_1 + \Delta b_1}{m_1 + \Delta m_1 - m_2 + \Delta m_2} \\ \Delta T_{d,d} &= \frac{b_2 + \Delta b_2 - b_1 - \Delta b_1}{m_1 - \Delta m_1 - m_2 + \Delta m_2}.\end{aligned}\tag{5.3}$$

Für die vorliegenden Daten liegt der Schnittpunkt der beiden Geraden gemäß Gleichung 5.2 und Gleichung 5.3 bei

$$T_d(\text{C}_2\text{F}_6, 27 \text{ keV}) = 165,3_{-14,2}^{+11,9} \text{ }^\circ\text{C}.$$

In Abbildung 5.4 b) befinden sich die aus den Reflektivitäten in Abbildung 5.4 a) berechneten Elektronendichteprofile. Oberhalb der OTS-Schwanzgruppe ist unter C_2F_6 -Atmosphäre eine adsorbierte C_2F_6 -Schicht zu erkennen. Die Schichtdicke der OTS-Schwanzgruppe sinkt von $d_{\text{OTS}_T} = 20,2 \text{ \AA}$ bis auf $d_{\text{OTS}_T} = 9,4 \text{ \AA}$ mit zunehmender Temperatur, was auf die Zerstörung der OTS-Schicht zurückzuführen ist. Durch die Zerstörung der OTS-Schicht wird ein Eindringen von C_2F_6 -Molekülen im Bereich der OTS-Schwanzgruppe ermöglicht, wodurch die Elektronendichte in diesem Bereich von $0,30 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ auf $0,33 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ ansteigt. Für $T \geq 201 \text{ }^\circ\text{C}$ nimmt jedoch die Elektronendichte wieder ab und sinkt bei $T = 241 \text{ }^\circ\text{C}$ auf $0,29 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. Ursachen für das Absinken der Elektronendichte ist eine stärkere Zerstörung der OTS-Schicht bei höheren Temperaturen und darüber hinaus eine Desorption von C_2F_6 -Molekülen aufgrund ihrer hohen thermischen Bewegungsenergie. Die Schichtdicke und Elektronendichte der OTS-Kopfgruppe zeigen geringfügige Schwankungen, in der sich keine Systematik widerspiegelt. Die Schichtdicke der Kopfgruppe liegt zwischen $5,3 \text{ \AA}$ und $5,9 \text{ \AA}$. Die Elektronendichte der OTS-Kopfgruppe liegt zwischen $0,39 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ und $0,42 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. Es liegt nahe, dass es hauptsächlich zu einer Schädigung der Kohlenwasserstoffketten kommt.

Die Reflektivitäten der Referenzmessungen befinden sich in Abbildung 5.4 c). Die obere Reflektivität gehört zu der Messung unter Luftatmosphäre vor der Temperaturserie

(26 (Luft)). Die darunter liegenden Reflektivitäten beschreiben die Messungen nach der Temperaturserie an der gleichen Position des Wafers (27 (Luft, g. P.)) und an einer anderen Position des Wafers (27 (Luft, a. P.)). Die Messungen nach der Temperaturserie zeigen eine starke Verschiebung des ersten Minimums von $\Delta q_z = 0,095 \text{ \AA}^{-1}$ an der gleichen Position des Wafers bzw. $\Delta q_z = 0,047 \text{ \AA}^{-1}$ an der Position, die vorher nicht vom Röntgenstrahl getroffen wurde. Die größere Verschiebung des ersten Minimums an der gleichen Position des Wafers, legt nahe, dass die Zerstörung der OTS-Schicht durch den Einfluss von Röntgenstrahlung deutlich verstärkt wird. In Abbildung 5.4 d) sind die aus den Reflektivitäten in Abbildung 5.4 c) berechneten Elektronendichteprofile dargestellt. Die Elektronendichteprofile zeigen eine deutliche Abnahme der Schichtdicke der OTS-Schwanzgruppe, sowie eine Zunahme derer Rauigkeit nach der Temperaturserie. Auch hier wird deutlich, dass die temperaturinduzierte Schädigung der OTS-Schicht durch den Einfluss von Röntgenstrahlung verstärkt wird, da die Schädigung der Schicht bei Verwendung der gleichen Strahlposition auf dem Wafer (Luft, g. P.) deutlich stärker ausfällt.

C₃F₈

Die Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer unter C₃F₈-Atmosphäre wurde in einem Temperaturbereich von 26 °C bis 221 °C untersucht. In Abbildung 5.5 a) sind die Reflektivitäten für die Temperaturserie unter C₃F₈-Atmosphäre zu sehen.³ Das System zeigt ein zu der vorherigen Temperaturserie ähnliches Verhalten.

Im Einschub in Abbildung 5.5 b) sind die Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten in Abbildung 5.5 a) gegen die Temperatur aufgetragen. Zur Berechnung von T_d werden die Positionen der ersten Minima in die zwei Bereiche $84 \text{ °C} \leq T \leq 103 \text{ °C}$ und $123 \text{ °C} \leq T \leq 221 \text{ °C}$ unterteilt, wobei die Punkte bis $T = 45 \text{ °C}$ nicht berücksichtigt werden. Der in diesem Bereich beobachtete Anstieg könnte auf der Desorption von Wasser oder Verunreinigungen aus der Atmosphäre von der Oberfläche des OTS-Wafers aufgrund der zunehmenden Temperatur beruhen. Für die beiden Temperaturbereiche wird jeweils eine lineare Regressionsrechnung durchgeführt.

³Die nicht auf R_F normierten Reflektivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.6.

5.4 Temperatur- und Strahlungssensitivität der hydrophobisierten Siliziumwafer in
Abhängigkeit des Umgebungsmediums

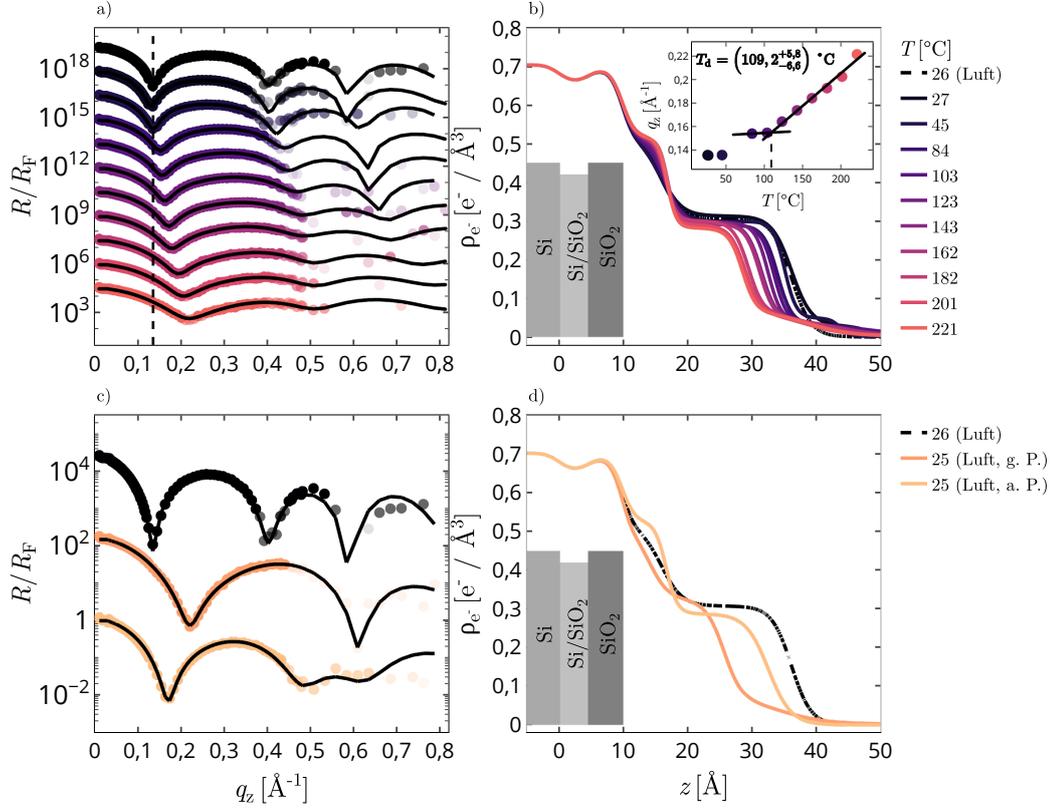


Abbildung 5.5: Reflektivitäten und Elektronendichteprofile für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter C_3F_8 -Atmosphäre bei $E_{ph} = 27$ keV. In a) sind die Reflektivitäten bei $26^\circ C$ unter Luftatmosphäre und unter C_3F_8 -Atmosphäre bis zu einer Temperatur von $221^\circ C$ zu sehen. Der Einschub in b) zeigt die Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten aus a) in Abhängigkeit der Temperatur. Die schwarzen Linien stellen lineare Regressionen dar, deren Schnittpunkt die Temperatur T_d ergibt. In c) sind die Reflektivitäten der Referenzmessungen vor und nach der Temperaturserie gezeigt. In b) bzw. d) sind die aus den Reflektivitäten in a) bzw. c) berechneten Elektronendichteprofile zu sehen. Die Abkürzungen „g. P.“ bzw. „a. P.“ stehen für „gleiche Position“ bzw. „andere Position“.

Für T_d ergibt sich:

$$T_d(C_3F_8, 27 \text{ keV}) = 109,2^{+5,8}_{-6,6} \text{ } ^\circ C.$$

T_d ist deutlich geringer, als bei der Verwendung von C_2F_6 . Die aus den Reflektivitäten in Abbildung 5.5 a) resultierenden Elektronendichteprofile sind in Abbildung 5.5 b)

zu sehen. In den Elektronendichteprofilen ist unter C_3F_8 -Atmosphäre eine adsorbierte C_3F_8 -Schicht oberhalb der OTS-Schwanzgruppe erkennbar. Die Schichtdicke der Schwanzgruppe sinkt von $d_{OTS_T} = 20,1 \text{ \AA}$ mit steigender Temperatur bis auf $d_{OTS_T} = 15,8 \text{ \AA}$ ab. Die Abnahme von d_{OTS_T} ist auf die Zerstörung der OTS-Schicht aufgrund der steigenden Temperatur und Energiedeposition durch Röntgenstrahlung zurückzuführen. Die Schichtdicke d_{OTS_H} der Kopfgruppe der OTS-Moleküle bleibt hingegen über den gesamten Temperaturbereich nahezu konstant und liegt zwischen $6,3 \text{ \AA}$ und $6,8 \text{ \AA}$. Durch die Zerstörung der OTS-Schicht nimmt der Abstand benachbarter OTS-Schwanzgruppen zu, sodass sich C_3F_8 -Moleküle im Bereich der OTS-Schwanz- und Kopfgruppe anlagern können. Diese Vermutung wird dadurch untermauert, dass sich die Elektronendichte im Bereich der Kopfgruppe von $\rho_e(OTS_H) = 0,43 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ auf $\rho_e(OTS_H) = 0,50 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ erhöht.

In Abbildung 5.5 c) sind die Reflektivitäten der Referenzmessungen bei Raumtemperatur vor und nach der Temperaturserie zu sehen. Die Verschiebung des ersten Minimums ist bei der Messung an der gleichen Position des Wafers größer. Dies bestätigt die Annahme, dass die Zerstörung der OTS-Schicht durch den Einfluss von Röntgenstrahlung verstärkt wird. In Abbildung 5.5 d) sind die aus den Reflektivitäten in Abbildung 5.5 c) berechneten Elektronendichteprofile zu sehen. Die Referenzmessung unter Luftatmosphäre an der gleichen Position des Wafers zeigt im Vergleich zur Messung vor der Temperaturserie eine niedrigere Elektronendichte im Bereich der OTS-Kopfgruppe und eine weitere Verringerung der Schichtdicke der OTS-Schwanzgruppe. Bei der Referenzmessung nach der Temperaturserie unter Luftatmosphäre an einer noch nicht bestrahlten Stelle des Wafers (25 (Luft, a. P.)) weist die OTS-Kopfgruppe eine erhöhte Elektronendichte auf, die durch verbleibende C_3F_8 -Moleküle in diesem Bereich verursacht werden könnte. Wie bei der Verwendung von C_2F_6 zeigt sich deutlich der Effekt der deponierten Strahlung in den Elektronendichteprofilen, die einen verstärkten Abbau der OTS-Schicht verursacht.

C_4F_{10}

Im Temperaturbereich von $26 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $201 \text{ }^\circ\text{C}$ wurden die OTS-Wafer auf ihre Empfindlichkeit gegenüber Temperatur und Strahlung unter C_4F_{10} -Atmosphäre untersucht.

5.4 Temperatur- und Strahlungssensitivität der hydrophobisierten Siliziumwafer in
Abhängigkeit des Umgebungsmediums

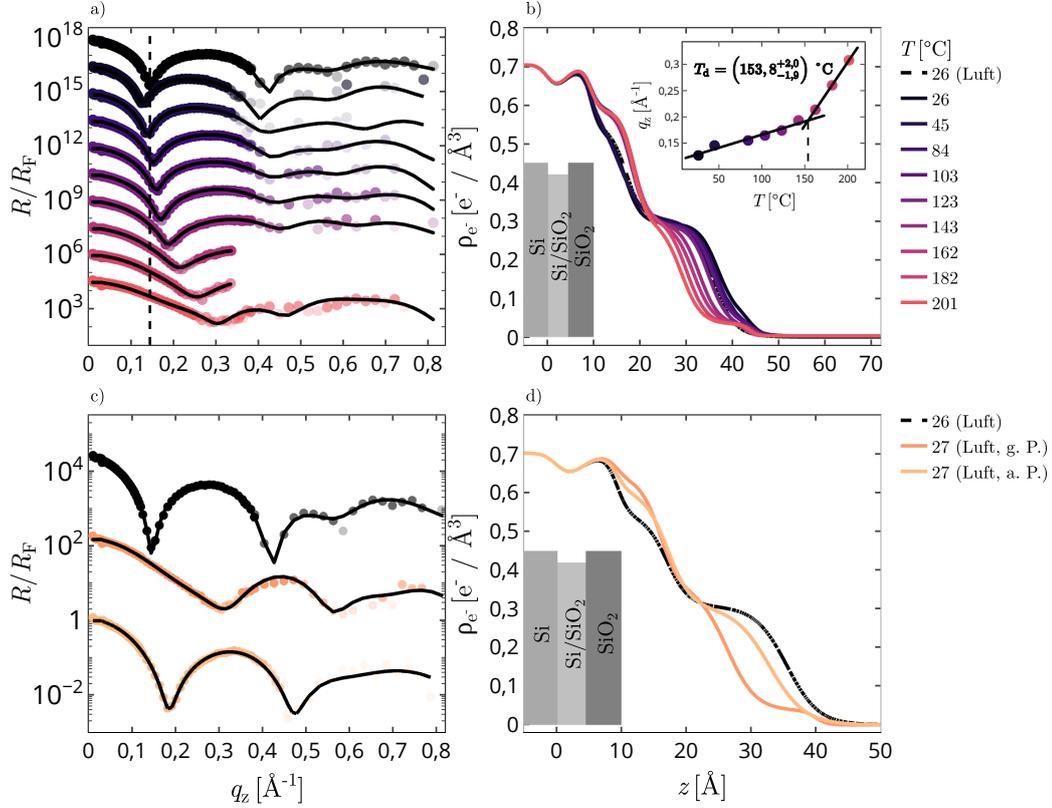


Abbildung 5.6: Reflektivitäten und Elektronendichteprofile für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter C_4F_{10} -Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$. a) Reflektivitäten bei 26°C unter Luftatmosphäre und unter C_4F_{10} -Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 201°C . Der Einschub in b) zeigt die Position der ersten Minima in Abhängigkeit der Temperatur. Die schwarzen Linien repräsentieren lineare Regressionen, deren Schnittpunkt die Temperatur T_d bestimmt. In c) sind die Reflektivitäten der Referenzmessungen vor und nach der Temperaturserie gezeigt. In b) bzw. d) sind die aus den Reflektivitäten in a) bzw. c) berechneten Elektronendichteprofile zu sehen. Die Abkürzungen „g. P.“ bzw. „a. P.“ stehen für „gleiche Position“ bzw. „andere Position“.

In Abbildung 5.6 a) und Abbildung 5.6 c) befinden sich die Reflektivitäten für diese Temperaturserie.⁴ Die ersten beiden Minima verschieben sich zunächst unter C_4F_{10} -Atmosphäre zu kleineren q_z , da die Schichtdicke des Systems durch die Adsorption von C_4F_{10} an den Methylgruppen der OTS-Schwanzgruppen zunimmt. Mit steigender Temperatur verschieben sich alle Minima aufgrund der Abnahme der

⁴Die nicht auf R_F normierten Reflektivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.7.

Gesamtschichtdicke zu größeren q_z .

Im Einschub in Abbildung 5.6 b) sind die Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten aus Abbildung 5.6 a) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Es sind zwei lineare Bereiche zu erkennen, für die jeweils eine lineare Regressionsrechnung durchgeführt wird. Der Schnittpunkt dieser beiden Geraden liefert:

$$T_d(\text{C}_4\text{F}_{10}, 27 \text{ keV}) = 153,8_{-1,9}^{+2,0} \text{ }^\circ\text{C}.$$

In Abbildung 5.6 b) sind die aus den Reflektivitäten berechneten Elektronendichteprofile zu sehen. Die Zunahme der Gesamtschichtdicke nach Versetzen des OTS-Wafers unter C_4F_{10} -Atmosphäre spiegelt sich ebenso in den Elektronendichteprofilen wider und wird durch die Adsorption von C_4F_{10} verursacht. Wie in den vorangegangenen Messreihen lässt sich im Bereich der OTS-Kopfgruppe eine Zunahme der Elektronendichte und Schichtdicke erkennen. Dieser Effekt kann mit der Adsorption von C_4F_{10} -Molekülen im Bereich der OTS-Kopfgruppe und der Zerstörung der OTS-Schicht im Bereich der Kohlenwasserstoffketten begründet werden.

In Abbildung 5.6 c) befinden sich die Reflektivitäten der Referenzmessungen vor und nach der Temperaturserie. Auch hier sind die an den vorhergehenden Systemen beobachteten Systematiken deutlich zu erkennen.

CO₂

Zur Untersuchung der Strahlungs- und Temperatursensitivität der OTS-Wafer unter CO_2 -Atmosphäre wurden XRR-Messungen in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 260 °C durchgeführt. Die Reflektivitäten für die Temperaturserie befinden sich in Abbildung 5.7 a) bzw. Abbildung 5.7 c), wobei sich in Abbildung 5.7 c) die Reflektivitäten der Referenzmessungen vor und nach der Temperaturserie befinden.⁵

⁵Die nicht auf R_F normierten Reflektivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.8.

5.4 Temperatur- und Strahlungssensitivität der hydrophobisierten Siliziumwafer in
Abhängigkeit des Umgebungsmediums

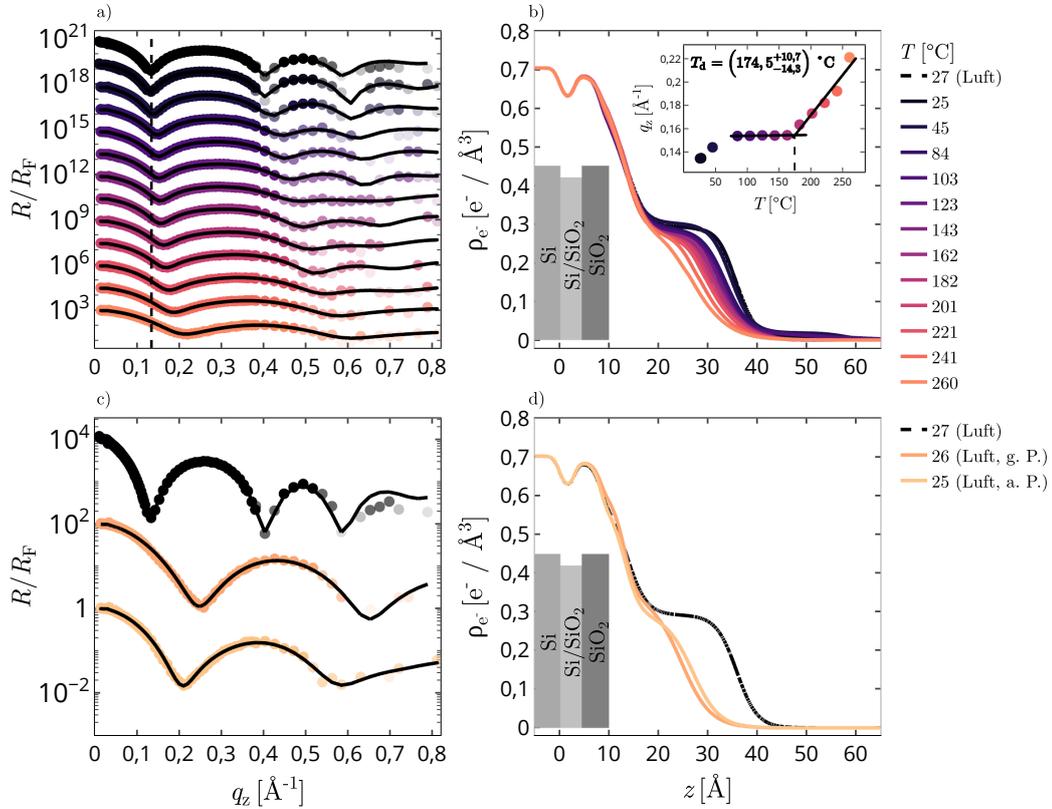


Abbildung 5.7: Reflektivitäten und Elektronendichteprofile für die Untersuchungen der Temperatur- und Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter CO₂-Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 27$ keV. a) Reflektivitäten bei 27 °C unter Luftatmosphäre und unter CO₂-Atmosphäre bis zu einer Temperatur von 260 °C. Der Einschub in b) zeigt die Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten aus a) in Abhängigkeit der Temperatur. Die schwarzen Linien stellen lineare Regressionen dar, deren Schnittpunkt die Temperatur T_d ergibt. In c) sind die Reflektivitäten der Referenzmessungen vor und nach der Temperaturserie gezeigt. In b) bzw. d) sind die aus den Reflektivitäten in a) bzw. c) berechneten Elektronendichteprofile zu sehen. Die Abkürzungen „g. P.“ bzw. „a. P.“ stehen für „gleiche Position“ bzw. „andere Position“.

Die oberste Reflektivität in Abbildung 5.7 a) beschreibt die Referenzmessung unter Luftatmosphäre bei 27 °C. Mit zunehmender Temperatur verschieben sich die Minima zu größeren q_z und die Ausprägungen der Minima werden geringer.

Im Einschub in Abbildung 5.7 b) sind die Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten aus Abbildung 5.7 a) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Der

erste Anstieg in der Position des ersten Minimums wird zur Berechnung von T_d nicht herangezogen, da diese Verschiebung vermutlich einen anderen Ursprung hat, wie zum Beispiel die Desorption von Wasser oder Verunreinigungen aus der Atmosphäre von der OTS-Waferoberfläche, und nicht auf einer temperatur- oder strahlungsinduzierten Schädigung der OTS-Schicht beruht. Die Positionen der ersten Minima werden, wie bei den vorherigen Temperaturserien, in zwei lineare Bereiche unterteilt. Für die beiden Bereiche wird jeweils eine lineare Regression durchgeführt. Damit ergibt sich T_d zu:

$$T_d(\text{CO}_2, 27 \text{ keV}) = 174,5_{-14,3}^{+10,7} \text{ }^\circ\text{C}.$$

In Abbildung 5.7 b) befinden sich die aus den Reflektivitäten in Abbildung 5.7 a) berechneten Elektronendichteprofile. Nach Versetzen des OTS-Wafers unter CO_2 -Atmosphäre lassen sich bei Raumtemperatur anhand der Elektronendichteprofile zunächst keine Veränderungen im Bereich der Kopf- und Schwanzgruppe der OTS-Moleküle erkennen. Oberhalb der OTS-Schwanzgruppe kommt es zur Adsorption einer ca. 19 \AA dicken CO_2 -Schicht, mit einer geringen Elektronendichte von $0,01 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$. Mit steigender Temperatur sinken die Schichtdicke und Elektronendichte der OTS-Schwanzgruppe. Dies deutet auf die Zerstörung der OTS-Schicht hin. Im Bereich der OTS-Kopfgruppe bleiben die Schichtdicke und die Elektronendichte nahezu konstant. Die Reflektivitäten der Referenzmessungen vor und nach der Temperaturserie befinden sich in Abbildung 5.7 c). Bei den Reflektivitäten nach der Temperaturserie ist das erste Minimum zu größeren q_z verschoben, wobei die Verschiebung bei der Messung an der gleichen Position des Wafers stärker ist. Daraus lässt sich schließen, dass durch den Einfluss von Röntgenstrahlung und der damit verbundenen Dosisdeposition die Schädigung der OTS-Schicht verstärkt wird. In Abbildung 5.7 d) befinden sich die aus den Reflektivitäten in Abbildung 5.7 c) berechneten Elektronendichteprofile. Der Unterschied zwischen einer Position, die vorher noch nicht vom Röntgenstrahl getroffen wurde und einer Position, die vorher schon bestrahlt wurde, fällt jedoch nicht so groß aus, wie bei der Verwendung von fluorierten Gasen.

5.4.2 $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$

Für die XRR-Messungen bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$ wird zur Reduzierung der Datenmenge auf die Darstellung der Elektronendichteprofile verzichtet. Es werden lediglich die Reflektivitäten und Positionen der ersten Minima gezeigt, die zur Bestimmung von T_d notwendig sind.

C_2F_6

Die Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer wurde unter C_2F_6 -Atmosphäre mittels XRR in einem Temperaturbereich von $53 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $139 \text{ }^\circ\text{C}$ untersucht. Die Reflektivitäten für die XRR-Messungen befinden sich in Abbildung 5.8 a).⁶

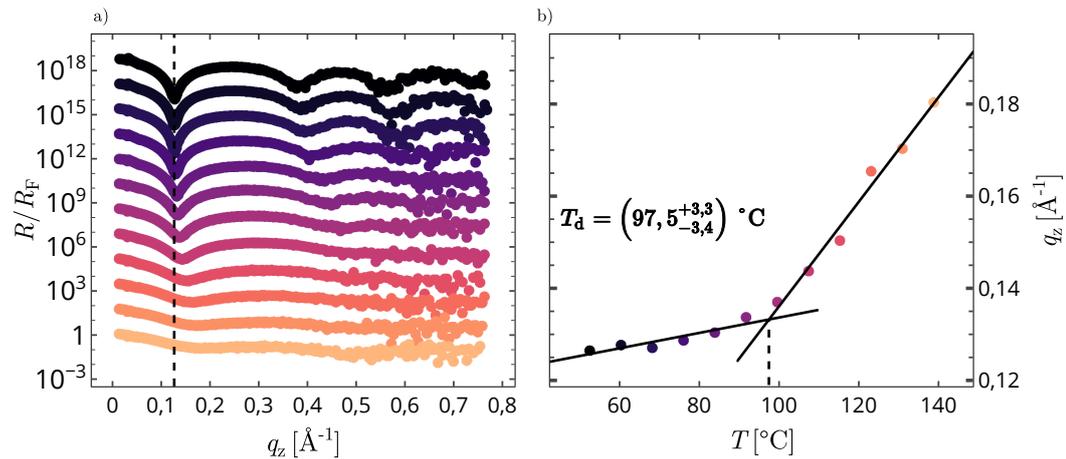


Abbildung 5.8: a) Reflektivitäten für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter C_2F_6 -Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$. b) Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten aus a). Die Positionen der Minima werden in zwei Bereiche unterteilt, für die jeweils eine lineare Regression durchgeführt wird. Der Schnittpunkt beider Geraden liefert die Temperatur T_d .

Bei der Reflektivität unter C_2F_6 - Atmosphäre bei $53 \text{ }^\circ\text{C}$ sind drei Minima zu erkennen, deren Positionen sich mit steigender Temperatur zu größeren q_z verschieben. Des Weiteren nehmen die Ausprägungen der Minima mit steigender Temperatur ab. In Abbildung 5.8 b) sind die Positionen der ersten Minima gegen die Temperatur

⁶Die nicht auf R_F normierten Reflektivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.2.

aufgetragen. Auch hier lassen sich die Positionen in zwei lineare Bereiche unterteilen. Für die beiden Temperaturbereiche wird jeweils eine lineare Regression durchgeführt, wodurch sich

$$T_d(\text{C}_2\text{F}_6, 8 \text{ keV}) = 97,5^{+3,3}_{-3,4} \text{ } ^\circ\text{C}.$$

ergibt. Im Vergleich zu der Temperaturserie unter C_2F_6 -Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$ ist T_d deutlich geringer. Damit zeigt sich eine starke Abhängigkeit der Temperatur T_d von der verwendeten Photonenenergie.

Luft

Die Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer unter Luftatmosphäre wurde in einem Temperaturbereich von $25 \text{ } ^\circ\text{C}$ bis $170 \text{ } ^\circ\text{C}$ untersucht. Die aus den XRR-Messungen erhaltenen Reflektivitäten befinden sich in Abbildung 5.9 a).⁷ Mit

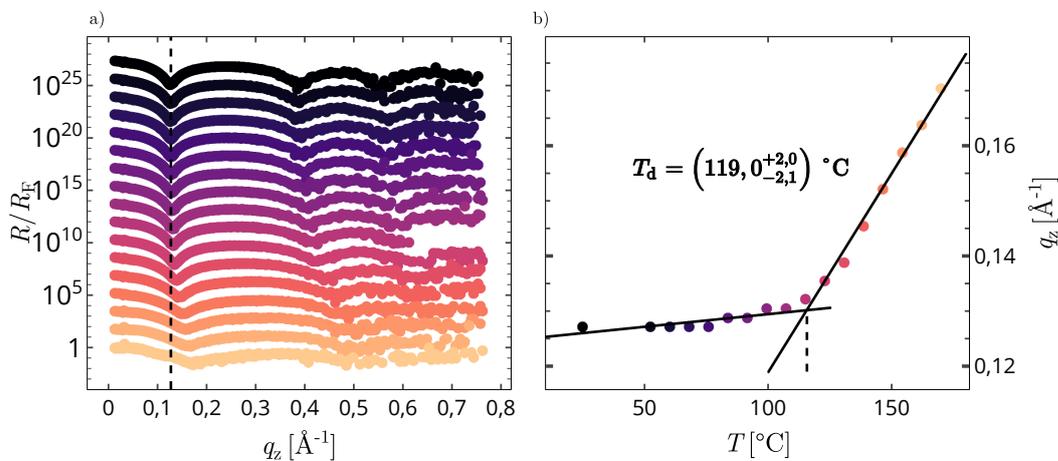


Abbildung 5.9: a) Reflektivitäten für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter Luftatmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$. b) Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten aus a). Die Positionen der Minima werden in zwei Bereiche unterteilt, für die jeweils eine lineare Regression durchgeführt wird. Der Schnittpunkt beider Geraden liefert die Temperatur T_d .

zunehmender Temperatur verschieben sich auch hier die Minima zu größeren q_z

⁷Die nicht auf R_F normierten Reflektivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.4.

5.4 Temperatur- und Strahlungssensitivität der hydrophobisierten Siliziumwafer in Abhängigkeit des Umgebungsmediums

und die Ausprägungen der Minima werden geringer. In Abbildung 5.9 b) sind die Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten aus Abbildung 5.9 a) in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Die Positionen der ersten Minima werden wie zuvor in zwei Bereiche unterteilt, für die jeweils eine lineare Regressionsrechnung durchgeführt wird. Der Schnittpunkt der beiden Geraden liegt bei

$$T_d(\text{Luft}, 8 \text{ keV}) = 119,0_{-2,1}^{+2,0} \text{ °C}.$$

Vakuum

Die Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer wurde unter Vakuum in einem Temperaturbereich von 25 °C bis 319 °C untersucht. Die aus den XRR-Messungen resultierenden Reflektivitäten für diese Temperaturserie befinden sich in Abbildung 5.10 a).⁸ Bei der Referenzmessung bei $T = 25 \text{ °C}$ sind zwei Minima

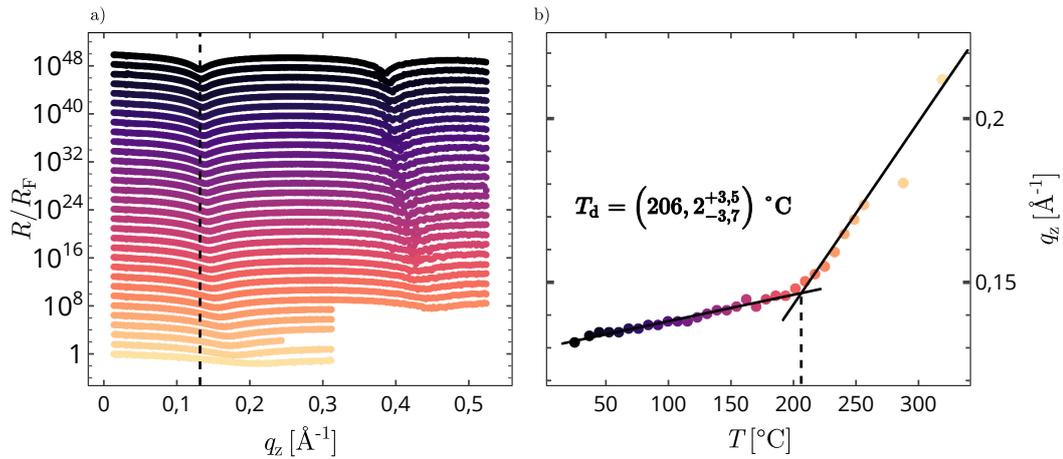


Abbildung 5.10: a) Reflexivitäten für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter Vakuum bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$. b) Positionen der ersten Minima der Reflexivitäten aus a). Die Positionen der Minima werden in zwei Bereiche unterteilt, für die jeweils eine lineare Regression durchgeführt wird. Der Schnittpunkt beider Geraden liefert die Temperatur T_d .

zu erkennen, die sich, wie bei den vorangegangenen Temperaturserien, mit steigender Temperatur zu größeren q_z verschieben. Des Weiteren nehmen die Ausprägungen

⁸Die nicht auf R_F normierten Reflexivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.5.

beider Minima ab. In Abbildung 5.10 b) sind die Positionen der ersten Minima in Abhängigkeit der Temperatur dargestellt. Es sind zwei lineare Bereiche zu erkennen, für die jeweils eine lineare Regression durchgeführt. Der Schnittpunkt der beiden Geraden liegt bei

$$T_d (\text{Vakuum}, 8 \text{ keV}) = 206,2^{+3,5}_{-3,7} \text{ } ^\circ\text{C}.$$

Es zeigt sich demnach, dass durch das Fehlen einer Gasphase über der OTS-Schicht die Schädigungstemperatur T_d deutlich ansteigt.

5.4.3 Vergleich von T_d für die Untersuchungen der Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer

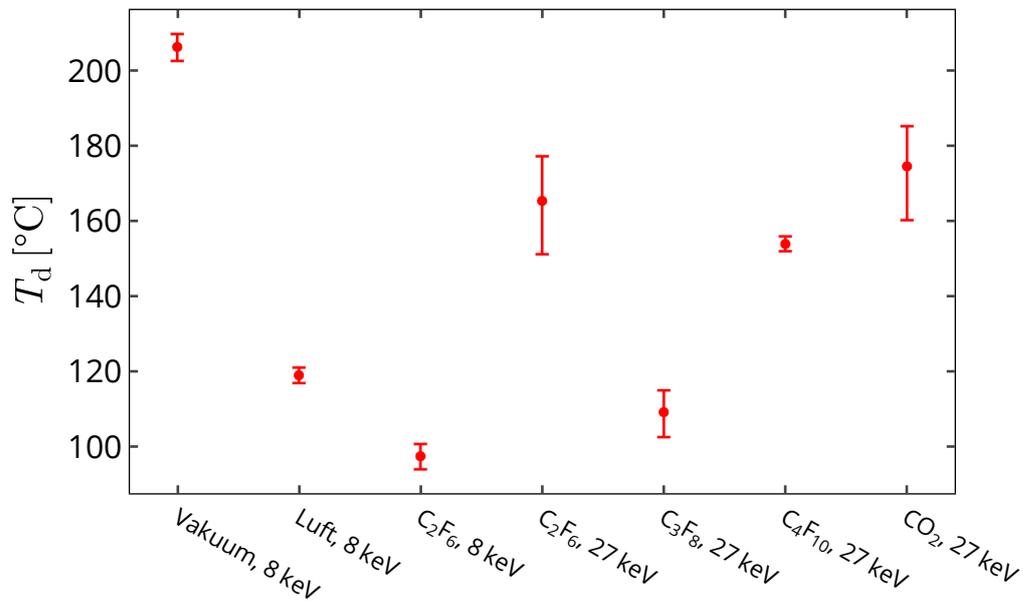


Abbildung 5.11: T_d für die Untersuchungen der Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer unter Vakuum, Luft und verschiedenen Gasatmosphären.

In Abbildung 5.11 befinden sich T_d für die Untersuchungen der Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer unter verschiedenen Gasatmosphären bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$ bzw. $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$. Für die untersuchten Systeme liegt T_d zwischen $97,5^\circ\text{C}$ und $205,1^\circ\text{C}$, wobei T_d bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$ unter Vakuum am größten und unter $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$ unter C_2F_6 -Atmosphäre am kleinsten ist. Mit Ausnahme der Messung mit C_3F_8 liegen die T_d bei $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$ unter Gasatmosphäre über den T_d , die bei der Verwendung von Röntgenstrahlung mit $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$ bestimmt wurden. Die Tatsache, dass T_d für die Messung unter Vakuum am höchsten ist, zeigt, dass eine oberhalb des OTS-Wafers befindliche Gasphase die Stabilität der OTS-Schicht deutlich verringert. Daraus lässt sich schließen, dass die Zerstörung der OTS-Schicht durch die Bildung freier Radikale in der Gasphase stark beschleunigt wird. Hierfür spricht auch die Beobachtung, dass die Veränderungen in der OTS-Schicht hauptsächlich bei den Kohlenwasserstoffketten zu beobachten sind.

Aus den Untersuchungen bezüglich der Strahlungs- und Temperatursensitivität geht hervor, dass XRR-Messungen an der Grenzfläche zwischen sc- H_2O und OTS nicht möglich sind, da der kritische Punkt von Wasser bei $T_{\text{crit}}(\text{H}_2\text{O}) = 373,95^\circ\text{C}$ und $p_{\text{crit}}(\text{H}_2\text{O}) = 220,64 \text{ bar}$ liegt und daher die OTS-Schicht vermutlich beschädigt werden würde. XRR-Messungen an der Grenzfläche zwischen überkritischen Fluiden mit niedrigeren Temperaturen, wie zum Beispiel CO_2 ($T_{\text{crit}}(\text{CO}_2) = 30,98^\circ\text{C}$, $p_{\text{crit}}(\text{CO}_2) = 73,77 \text{ bar}$) oder C_2F_6 ($T_{\text{crit}}(\text{C}_2\text{F}_6) = 19,88^\circ\text{C}$, $p_{\text{crit}}(\text{C}_2\text{F}_6) = 30,48 \text{ bar}$), und OTS sind hingegen realisierbar, ohne dass eine zu starke Schädigung der OTS-Schicht zu erwarten ist.

5.5 Adsorption von Fluiden an hydrophoben Oberflächen unterhalb des kritischen Punkts

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Adsorption der Fluide C_2F_6 , C_3F_8 und C_4F_{10} unterhalb ihrer jeweiligen kritischen Punkte an OTS-Wafern untersucht. In den untersuchten Druck- und Temperaturbereichen konnte durch die Verwendung der verschiedenen Gase der Abstand zum kritischen Punkt im jeweiligen Phasendiagramm variiert werden. Es wurden XRR-Messungen bei PETRA III an der Strahllinie P08

bei einer Photonenenergie $E_{\text{ph}}(\text{P08}) = 25 \text{ keV}$ durchgeführt.

5.5.1 C_2F_6

Die Adsorption von C_2F_6 an einem OTS-Wafer wurde mittels XRR bei einer Temperatur von $T = 15,6^\circ\text{C}$ untersucht. Der kritische Punkt von C_2F_6 liegt bei $T_{\text{crit}}(\text{C}_2\text{F}_6) = 19,88^\circ\text{C}$ und $p_{\text{crit}}(\text{C}_2\text{F}_6) = 30,48 \text{ bar}$. Die bei den Adsorptionsmessungen vorherrschende Temperatur beträgt demnach $0,78 T_{\text{crit}}$ und der maximal vorherrschende C_2F_6 -Druck erreicht bis zu $0,85 p_{\text{crit}}$. Während der Experimente wurde der Druck zwischen 1,00 bar und 26,04 bar variiert. In Abbildung 5.12 a) sind die aus den Messungen erhaltenen Reflektivitäten zu sehen.⁹ Unter Luft- und C_2F_6 -Atmosphäre konnte ein q_z -Bereich bis hin zu $q_z \approx 0,6 \text{ \AA}^{-1}$ abgedeckt werden. Mit steigendem Gasdruck sinkt, aufgrund der diffusen Streuung in der dichten Gasatmosphäre, der abgedeckte q_z -Bereich bis auf $q_z \approx 0,4 \text{ \AA}^{-1}$ ab. Die Verschiebung der Positionen der Minima und die Abnahme derer Ausprägungen deuten auf die Adsorption einer rauer und dicker werdenden C_2F_6 -Schicht hin. Die Reflektivität nach der Druckserie (1,14 (C_2F_6 , n.)) verläuft nahezu identisch zu der Reflektivität bei $p = 1,00 \text{ bar}$. Dies deutet darauf hin, dass die OTS-Schicht durch den Einfluss von C_2F_6 und Röntgenstrahlung nicht beschädigt wurde und die Adsorption reversibel ist.

In Abbildung 5.12 b) befinden sich die aus den Reflektivitäten berechneten Elektronendichteprofile. Unter C_2F_6 -Atmosphäre bildet sich eine adsorbierte C_2F_6 -Schicht oberhalb der OTS-Schwanzgruppe aus. Die adsorbierte Schicht wird mit steigendem Gasdruck dichter und dicker und erreicht bis zu 104 % der flüssigen Dichte von C_2F_6 bei $15,6^\circ\text{C}$. Die Schichtdicke und Elektronendichte der OTS-Schwanzgruppe unter Luftatmosphäre betragen $18,6 \text{ \AA}$ bzw. $0,32 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ und bleiben mit steigendem C_2F_6 -Druck nahezu konstant. Im Bereich der OTS-Kopfgruppe treten während der Druckserie keine Änderungen auf. Es zeigt sich ein erheblicher Anstieg der Elektronendichte des Referenzmediums mit zunehmendem Druck. Das Elektronendichteprofil der Referenzmessung nach der Druckserie (1,14 (C_2F_6 , n.)) weist eine geringfügig höhere Elektronendichte im Bereich der OTS-Schwanzgruppe auf, als bei der Messung

⁹Die nicht auf R_{F} normierten Reflektivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.9.

zu Beginn der Druckserie.

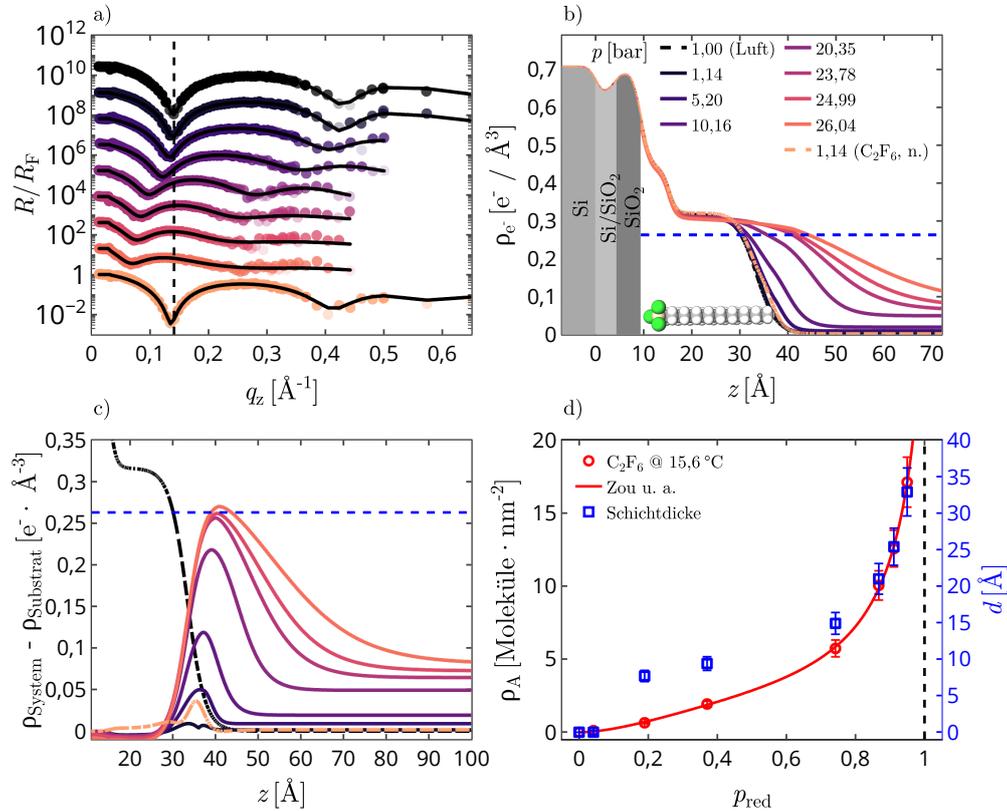


Abbildung 5.12: Druckabhängige Adsorption von C₂F₆ bei $T = 15,6^\circ\text{C}$. a) Reflektivitäten (Punkte) und die dazugehörigen Ausgleichskurven (schwarze Linien). b) Elektronendichteprofile. Die blaue, horizontale, gestrichelte Linie kennzeichnet die Dichte $\rho_L(\text{C}_2\text{F}_6, 15,6^\circ\text{C}) = 0,26 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ von flüssigem C₂F₆ bei $T = 15,6^\circ\text{C}$ und beim Sättigungsdampfdruck von $p_{\text{sat}}(\text{C}_2\text{F}_6, 15,6^\circ\text{C}) = 27,4 \text{ bar}$. c) Volumenbruchprofile der adsorbierten C₂F₆-Schicht. d) Flächendichte und Schichtdicke der adsorbierten C₂F₆-Schicht in Abhängigkeit des auf den Sättigungsdampfdruck normierten Drucks.

Die erhöhte Elektronendichte könnte durch zwischen den OTS-Schwanzgruppen verbliebenen C₂F₆-Molekülen zustande kommen.

Für die genauere Analyse der Änderungen der adsorbierten Schicht werden die Volumenbruchprofile in Abbildung 5.12 c) betrachtet. Die Schichtdicke der adsorbierten Schicht steigt von 2,4 \AA bei $p = 1,14 \text{ bar}$ auf 32,9 \AA bei $p = 26,04 \text{ bar}$ an. Die Rauigkeit der Grenzfläche zwischen der C₂F₆-Schicht und der umgebenden

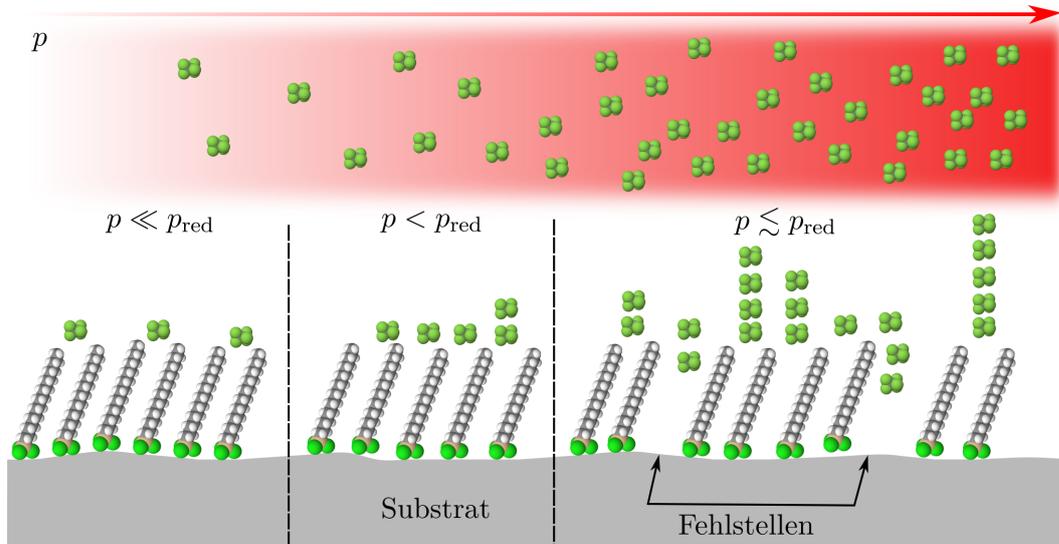


Abbildung 5.13: Schematische Darstellung der Mehrfachbesetzung von Adsorptionsstellen bei der Gasadsorption für verschiedene Druckbereiche.

C_2F_6 -Atmosphäre nimmt erheblich zu. Bei $p = 1,14$ bar beträgt die Rauigkeit dieser Grenzfläche ca. $1,9 \text{ \AA}$. Die Rauigkeit bei $p = 26,04$ bar liegt bei $25,9 \text{ \AA}$. Der starke Anstieg der Rauigkeiten kann mit Hilfe des BET-Modells erklärt werden. Die Adsorption mehrerer Schichten ist in Abbildung 5.13 für verschiedene Druckbereiche schematisch dargestellt. Bei niedrigen Gasdrücken, $p \ll p_{red}$, beginnt die Ausbildung einer Monolage, die geringe Grenzflächenrauigkeiten aufweist. Die Schichtdicke liegt in der Größenordnung von $2R_{gyr}$. Eine Abweichung zu größeren Schichtdicken kann durch das Eindringen von C_2F_6 -Molekülen im Bereich der OTS-Schwanzgruppe auftreten. Mit zunehmendem Gasdruck, $p < p_{red}$, werden Adsorptionsstellen teilweise mehrfach besetzt, wodurch die Dicke der C_2F_6 -Schicht ansteigt und die Rauigkeit der C_2F_6 /Umgebungsmedium-Grenzfläche zunimmt. Liegen Fehlstellen vor (s. Abbildung 5.13), können C_2F_6 -Moleküle zwischen die OTS-Schwanzgruppen eindringen, wodurch sich die Elektronendichte in diesem Bereich erhöht.

In Abbildung 5.14 ist die Rauigkeit der C_2F_6 /Umgebungsmedium-Grenzfläche gegen die Schichtdicke der C_2F_6 -Schicht aufgetragen. Die in der Abbildung gezeigten Fehler werden mittels Variation der Parameter in LSFit ermittelt. Die Schichtdicke und die Rauigkeit werden soweit variiert, bis die berechnete Reflektivität den Verlauf der

Messdaten nicht mehr zuverlässig wiedergibt. Für die vorliegende Messreihe ergibt sich dadurch ein relativer Fehler der Rauigkeit und der Schichtdicke von ca. 10%. Die Rauigkeit zeigt eine lineare Abhängigkeit von der Schichtdicke.

In Abbildung 5.12 d) sind die Flächendichte ρ_A und Schichtdicke der adsorbierten C_2F_6 -Schicht gegen den auf den Sättigungsdampfdruck p_{sat} normierten Druck p_{red} aufgetragen. Es ist davon auszugehen, dass keine Mehrfachbesetzung von Adsorptionsstellen bei $p_{\text{red}} = 0,04$ vorliegt.

Die geringe Elektronendichte der C_2F_6 -Schicht lässt vermuten, dass die Monolage nicht vollständig geschlossen ist. Anschließend nimmt die Schichtdicke bis $p_{\text{red}} = 0,371$ nahezu linear zu. In diesem Druckbereich werden vermutlich weitere freie Adsorptionsstellen besetzt und es kommt parallel zur partiellen Mehrfachbesetzung anderer Adsorptionsstellen. Ab $p_{\text{red}} \geq 0,74$

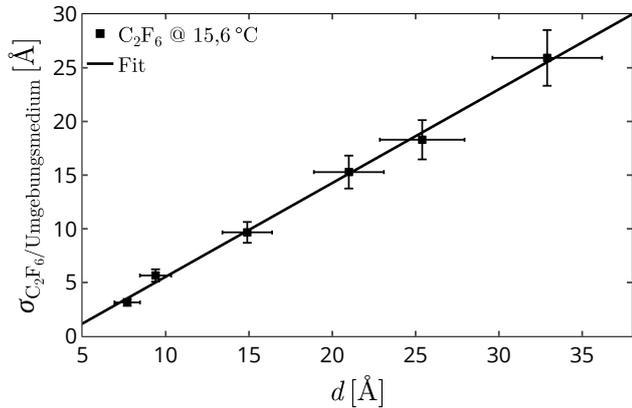


Abbildung 5.14: Rauigkeit der C_2F_6 /Umgebungsmedium-Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke bei $T = 15,6^\circ\text{C}$.

steigt die Schichtdicke exponentiell an. Im Vergleich zur Schichtdicke steigt die Flächendichte ρ_A zunächst nahezu linear an bis auf $1,85 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$ bei $p_{\text{red}} = 0,37$ an. Für $p_{\text{red}} \geq 0,74$ nimmt ρ_A exponentiell zu und beträgt beim maximalen Druck von $p_{\text{red}} = 0,95$ $\rho_A = 17,12 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$. Die Flächendichte wird mit Hilfe des Modells von Zou u. a. [Zou u. a., 2016] modelliert (s. Gleichung 2.24). Das Modell besitzt die vier anpassbaren Parameter $\rho_{A,m}$, c_Z , K_Z und ξ , wobei $\rho_{A,m}$ die Flächendichte einer vollständig geschlossenen Monolage und ξ die Anzahl der pro Molekül belegten Adsorptionsstellen beschreiben. c_Z ist ein Maß für die Wechselwirkungsstärke zwischen Substrat und Adsorbat und mit K_Z wird der Unterschied zwischen der Adsorptions- und Verflüssigungsenthalpie berücksichtigt. Die sich durch eine Ausgleichsrechnung ergebenden Parameter können Tabelle 5.1 entnommen werden. Die Flächendichte einer Monolage ergibt sich zu $\rho_{A,m}(C_2F_6, 15,6^\circ\text{C}) = (3,20 \pm 0,52) \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$.

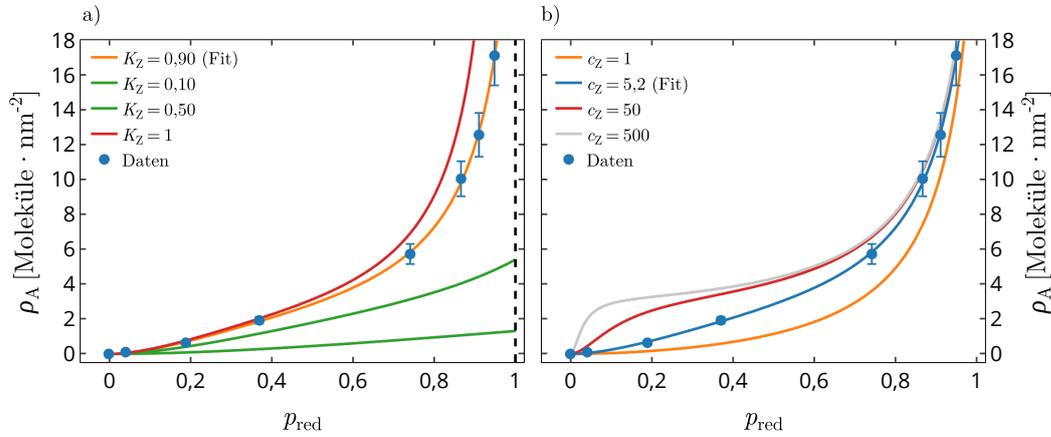


Abbildung 5.15: Einfluss der Parameter c_Z und K_Z nach dem Adsorptionsmodell von Zou u. a. [Zou u. a., 2016].

Bei Verwendung des Gyrationradius von C_2F_6 mit $R_{\text{gyr}}(\text{C}_2\text{F}_6) = 3,42 \text{ \AA}$ und unter Annahme einer hexagonal dichtesten Packung der C_2F_6 -Moleküle an den Methylgruppen der OTS-Schwanzgruppen ergibt sich eine maximale Belegungsichte von $\rho_{A,m,\text{max}} = 3,02 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$. Dieser Wert ist damit im Rahmen der Unsicherheiten in guter Übereinstimmung mit dem aus dem Modell ermittelten Wert. Der Parameter K_Z beträgt $K_Z(\text{C}_2\text{F}_6, 15,6^\circ\text{C}) = 0,898 \pm 0,015$ und zeigt mit $K_Z < 1$, dass die Adsorptionenthalpie ΔH_{ads} für das vorliegende System geringer ist, als die Verflüssigungsenthalpie ΔH_{liq} . Dies hat sich bereits für andere Systeme bestätigt [Beebe u. a., 1947; Timmermann, 1989; Li, Liu u. a., 2010; Chen u. a., 2011]. $K_Z < 1$ bedeutet, dass bei der Adsorption von C_2F_6 mehr Energie frei wird, als bei dem Übergang der C_2F_6 -Moleküle von der Gasphase in die flüssige Phase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck und somit die Wechselwirkung zwischen den adsorbierten Molekülen stärker ist, als zwischen den Molekülen der flüssigen Phase des Fluids. Das führt zu einer hohen Stabilität der adsorbierten Schicht. In der Adsorptionsisotherme spiegelt sich $K_Z < 1$ darin wider, dass sehr nahe am Sättigungsdampfdruck die adsorbierte Menge endliche Werte annimmt. Pierce und Smith [Pierce und Smith, 1948] bestimmten zum Beispiel bei der Adsorption von Ethylchlorid auf Graphit bei einem reduzierten Druck von $p_{\text{red}} = 0,996$ eine adsorbierte

Menge von $11,9 \text{ cm}^3$ pro Gramm Graphit. Der Einfluss der Parameter K_Z und c_Z auf den Verlauf der Adsorptionsisothermen wird in Abbildung 5.15 a) bzw b) verdeutlicht. Für $K_Z = 1$ reduziert sich Gleichung 2.24 zu Gleichung 2.19 und ρ_A zeigt bereits bei $p_{\text{red}} \gtrsim 0,8$ einen sehr starken Anstieg. Der Parameter c_Z beeinflusst den Verlauf der Adsorptionsisotherme hauptsächlich bei $p_{\text{red}} < 0,8$, wobei die Form der Adsorptionsisotherme für $p_{\text{red}} < 0,2$ am stärksten modifiziert wird. In diesem Druckbereich bildet sich die erste Monolage aus, die umso schneller vollständig geschlossen ist, je größer c_Z ist. Mit steigendem c_Z nimmt die adsorbierte Menge bereits bei sehr niedrigen Drücken schnell zu, da die Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Substrat für größere c_Z stärker ist. Der durch die Regression ermittelte Wert für c_Z beträgt für C_2F_6 $c_Z(\text{C}_2\text{F}_6, 15,6^\circ\text{C}) = 5,2 \pm 2,3$. Dieser Wert liegt in der gleichen Größenordnung, wie der von [Zou u. a., 2016] ermittelte Wert mit Daten von [Li, Liu u. a., 2010] für die Adsorption von CO_2 auf Graphit bei 30°C ($c_Z = 5,14$). Für $p_{\text{red}} < 0,2$ liegen wenige Messpunkte vor, sodass der relative Fehler von 44 % im Vergleich zum relativen Fehler von K_Z mit 2 % vergleichsweise groß ausfällt. ξ beträgt für den verwendeten OTS-Wafer $\xi(\text{C}_2\text{F}_6, 15,6^\circ\text{C}) = 1,76 \pm 0,42$ und sagt aus, dass pro adsorbiertem C_2F_6 -Molekül knapp zwei Adsorptionsstellen belegt sind. Dies steht zunächst scheinbar im Widerspruch zu der Belegungsdichte, die im Rahmen der Unsicherheiten bei $\rho_{A,m} \geq 0,89 \rho_{A,m,\text{max}}$ liegt. Allerdings wurde bei der Berechnung von $\rho_{A,m,\text{max}}$ nicht in Betracht gezogen, dass der OTS-Wafer Fehlstellen aufweist wodurch C_2F_6 -Moleküle im Bereich der OTS-Schwanzgruppen eindringen können, wodurch $\rho_{A,m,\text{max}}$ vermutlich geringfügig größer ist.

5.5.2 C_3F_8

Für die Untersuchung der Adsorption von C_3F_8 an OTS-Wafern wurden XRR-Experimente bei einer Temperatur von $T = 23,9^\circ\text{C}$ durchgeführt. Der kritische Punkt von C_3F_8 liegt bei $p_{\text{crit}}(\text{C}_3\text{F}_8) = 26,40 \text{ bar}$ und $T_{\text{crit}}(\text{C}_3\text{F}_8) = 71,87^\circ\text{C}$. Bei den XRR-Messungen wurde ein Druckbereich bis zu $8,22 \text{ bar}$ abgedeckt, was $0,31 p_{\text{crit}}$ entspricht. Die während der Datenaufnahme vorherrschende Temperatur beträgt $0,33 T_{\text{crit}}$. In Abbildung 5.16 a) befinden sich die aus den Messungen erhaltenen

Reflektivitäten.¹⁰ Das System zeigt ein zu C_2F_6 ähnliches Verhalten.

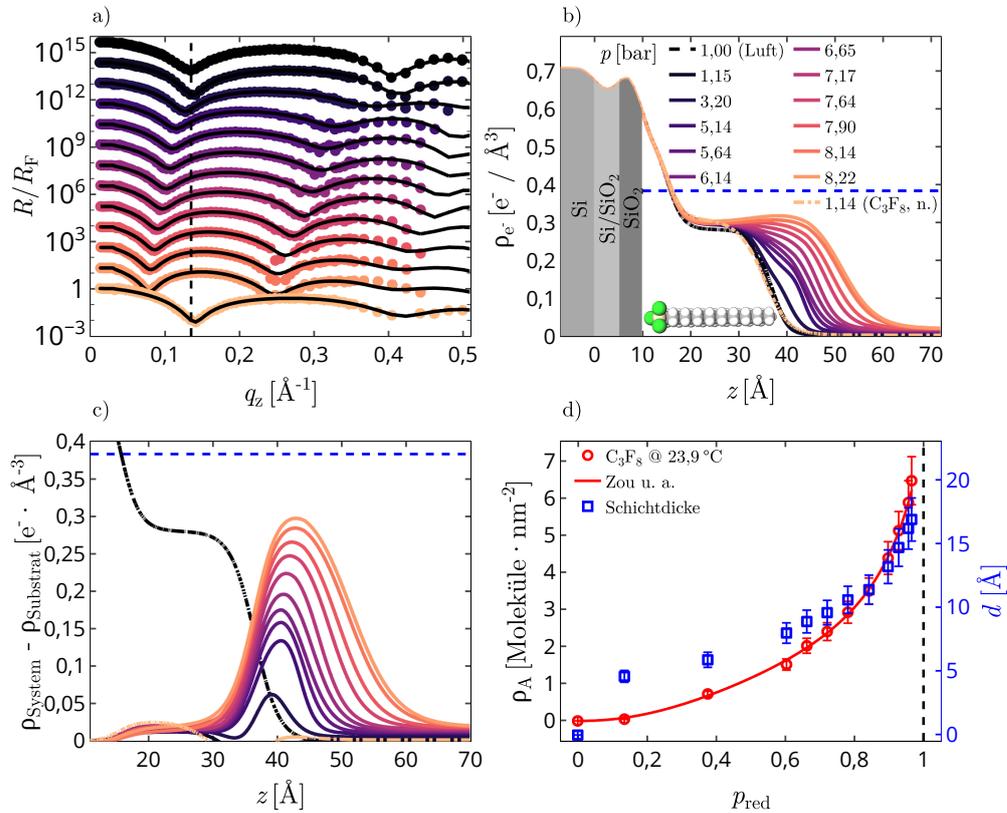


Abbildung 5.16: Druckabhängige Adsorption von C_3F_8 bei $T = 23,9^\circ\text{C}$. a) Reflektivitäten (Punkte) und die dazugehörigen Ausgleichskurven (schwarze Linien). b) Elektronendichteprofile aus den Reflektivitäten in a). Die blaue, horizontale, gestrichelte Linie kennzeichnet die Dichte ρ_L (C_3F_8 , $23,9^\circ\text{C}$) = $0,38 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ von flüssigem C_3F_8 bei $T = 23,9^\circ\text{C}$ und beim Sättigungsdampfdruck von p_{sat} (C_3F_8 , $23,9^\circ\text{C}$) = $8,42 \text{ bar}$. c) Volumenbruchprofile der adsorbierten C_3F_8 -Schicht. d) Flächendichte und Schichtdicke der adsorbierten C_3F_8 -Schicht in Abhängigkeit von p_{red} .

Die Referenzmessung nach der Druckserie zeigt einen zur Messung bei $p = 1,15 \text{ bar}$ ähnlichen Verlauf, sodass davon ausgegangen werden kann, dass die OTS-Schicht unbeschädigt ist. In Abbildung 5.16 b) befinden sich die aus den Reflektivitäten berechneten Elektronendichteprofile für die Druckserie mit C_3F_8 . Es bildet sich eine mit steigendem Druck dichter und dicker werdende adsorbierte C_3F_8 -Schicht oberhalb

¹⁰Die nicht auf R_F normierten Reflektivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.10.

der OTS-Schwanzgruppe aus. Die Elektronendichte der C_3F_8 -Schicht nähert sich der Elektronendichte von flüssigem C_3F_8 , die für $T = 23,9^\circ C$ und beim Sättigungsdampfdruck von $p_{\text{sat}}(C_3F_8, 23,9^\circ C) = 8,42 \text{ bar}$ ca. $\rho_L(C_3F_8, 23,9^\circ C) = 0,38 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ beträgt. Die Elektronendichte der C_3F_8 -Schicht erreicht bei $p = 8,22 \text{ bar}$ ca. $0,78 \rho_L$. Die Elektronendichte im Bereich der OTS-Schwanzgruppe nimmt mit steigendem C_3F_8 -Druck geringfügig zu. Dieser Anstieg wird durch ein teilweises Eindringen von C_3F_8 -Molekülen zwischen die Schwanzgruppen der OTS-Moleküle verursacht. Wie zuvor zeigen sich im Bereich des Substrats und der OTS-Kopfgruppe keine Änderungen im Elektronendichteprofil. Mit zunehmenden Druck ist ein Anstieg der Elektronendichte des Umgebungsmediums zu erkennen, der deutlich geringer ist, als bei C_2F_6 . Das Elektronendichteprofil der Referenzmessung nach der Druckserie (1,14 (C_3F_8 , n.)) verläuft nahezu identisch zu dem Profil bei $p = 1,15 \text{ bar}$ vor der Druckserie. Zur genaueren Betrachtung der C_3F_8 -Schicht werden die Volumenbruchprofile aus Abbildung 5.16 c) herangezogen. In diesen ist die leichte Erhöhung der Elektronendichte im Bereich der OTS-Schwanzgruppe zu erkennen. Die Dicke der C_3F_8 -Schicht steigt bis auf $16,9 \text{ \AA}$ bei $p = 8,22 \text{ bar}$ an und die Elektronendichte der C_3F_8 -Schicht nimmt bis auf $0,27 \text{ e}^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ zu.

Die Rauigkeit der C_3F_8 /Umgebungsmedium-Grenzfläche nimmt mit zunehmendem Druck stark zu. Für den minimalen bzw. maximalen Druck betragen die Rauigkeiten $2,0 \text{ \AA}$ bzw. $11,7 \text{ \AA}$. Die Rauigkeit ist in Abbildung 5.17 gegen die Schichtdicke aufgetragen. Es zeigt sich, wie bei C_2F_6 , ein linearer Zusammenhang. Die Steigung ist mit $m = 0,76 \pm 0,04$

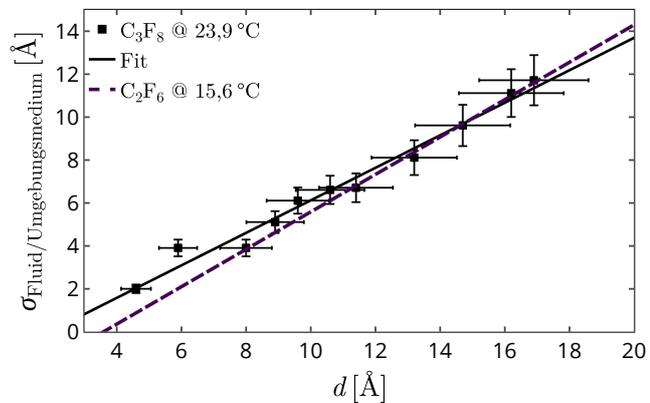


Abbildung 5.17: Rauigkeit der C_3F_8 /Umgebungsmedium-Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke bei $T = 23,9^\circ C$.

deutlich geringer, als bei C_2F_6 ($m = 0,87 \pm 0,03$), was mit dem größeren Abstand zum kritischen Punkt zusammenhängen könnte. In der Nähe der kritischen Temperatur

kann es zu starken Fluktuationen und Änderungen in der molekularen Anordnung in der Schicht kommen, wodurch sich die Bindung zwischen den Molekülen verringern und Oberflächenspannung abnehmen kann. Am kritischen Punkt kann eine adsorbierte Schicht als eine verdichtete Fluidphase dargestellt werden, womit sich eine erhöhte Oberflächenrauigkeit ergibt. Demnach zeigt sich bei der Adsorption von C_3F_8 , wo der Abstand zur kritischen Temperatur geringer ist, als bei C_2F_6 , ein geringerer Anstieg der Rauigkeit.

In Abbildung 5.16 d) befinden sich die Flächendichte und Schichtdicke der adsorbierten C_3F_8 -Schicht in Abhängigkeit von p_{red} . Bei $p_{\text{red}} = 0,12 \hat{=} 1,15$ bar steigt die Schichtdicke auf $4,6 \text{ \AA}$, da zunächst hauptsächlich eine Adsorption von C_3F_8 -Molekülen an den freien Adsorptionsstellen der OTS-Schwanzgruppen stattfindet. Die Schichtdicke ist etwas geringer als der Durchmesser von C_3F_8 mit $d(C_3F_8) = 2R_{\text{gyr}}(C_3F_8) = 7,48 \text{ \AA}$. Dies deutet darauf hin, dass die Monolage bei diesem Druck noch nicht vollständig geschlossen ist. Bis $p_{\text{red}} \lesssim 0,6$ nimmt die Schichtdicke langsam zu, da noch freie Adsorptionsstellen verfügbar sind. Der geringe Anstieg der Schichtdicke kommt vermutlich dadurch zustande, dass teilweise Adsorptionsstellen bereits mehrfach besetzt werden. Bei höheren Drücken sind alle Adsorptionsstellen besetzt, sodass durch die Adsorption weiterer C_3F_8 -Moleküle an bereits besetzten Adsorptionsstellen die Schichtdicke schnell ansteigt. Die Flächendichte ρ_A zeigt zunächst einen langsamen Anstieg im Druckbereich $0,14 \leq p_{\text{red}} \leq 0,38$ bis auf $\rho_A = 0,73 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$. Für höhere Drücke nimmt ρ_A schnell zu und beträgt beim maximal gemessenen Druck von $p_{\text{red}} = 0,97$ $\rho_A = 6,47 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$. Die Flächendichte wird auch hier mit dem Modell nach Zou u. a. modelliert. Die daraus resultierenden Parameter können Tabelle 5.1 entnommen werden. Die Flächendichte einer vollständig geschlossenen Monolage beträgt $\rho_{A,m}(C_3F_8, 23,9^\circ\text{C}) = (2,105 \pm 0,205) \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$ und ist damit geringer, als die von C_2F_6 . Dies liegt daran, dass C_3F_8 größer ist als C_2F_6 und daher weniger Moleküle pro Flächeneinheit adsorbieren können. Die maximale Belegungsichte der Oberfläche mit C_3F_8 -Molekülen beträgt bei dichtester Packung $\rho_{A,m,\text{max}} = 2,53 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^{-2}$. Der mit dem Modell ermittelte Wert ist geringfügig kleiner, als die maximale Belegungsichte. Mögliche Ursachen dafür sind die Abweichung von C_3F_8 von der

Tabelle 5.1: Fitparameter für die Ausgleichsrechnungen der Schichtdicken der adsorbierten Schichten nach dem Modell von Zou u. a. [Zou u. a., 2016]

	C ₂ F ₆ , 15,6 °C	C ₃ F ₈ , 23,9 °C	C ₄ F ₁₀ , 24,2 °C
$\rho_{A,m}$ $\left[\frac{\text{Moleküle}}{\text{nm}^2} \right]$	$3,20 \pm 0,52$	$2,10 \pm 0,21$	$1,556 \pm 0,098$
c_Z	$5,20 \pm 2,31$	$4,26 \pm 1,73$	$31,27 \pm 13,13$
K_Z	$0,90 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,03$	$0,81 \pm 0,02$
ξ	$1,76 \pm 0,42$	$2,18 \pm 0,43$	$3,53 \pm 0,54$

Kugelform, wodurch, je nach Orientierung der adsorbierten C₃F₈-Moleküle, die Packungsdichte geringer sein kann und Heterogenitäten des OTS-Wafers. Für c_Z ergibt sich $c_Z(\text{C}_3\text{F}_8, 23,9^\circ\text{C}) = 4,26 \pm 1,73$. Damit liegt die Wechselwirkungsstärke zwischen C₃F₈ und der OTS-Schicht im selben Bereich, wie bei C₂F₆. Auch hier ist der relative Fehler von c_Z mit 41 % groß, da für $p_{\text{red}} < 0,4$ nur wenige Messungen durchgeführt wurden. Der Parameter K_Z beträgt $K_Z(\text{C}_3\text{F}_8, 23,9^\circ\text{C}) = 0,75 \pm 0,03$ und zeigt, dass auch bei diesem System die Adsorptionenthalpie geringer ist, als die Verflüssigungsenthalpie und eine stabile, adsorbierte Schicht vorliegt. Für ξ ergibt sich durch die Ausgleichsrechnung der Wert $\xi(\text{C}_3\text{F}_8, 23,9^\circ\text{C}) = 2,18 \pm 0,43$, sodass von C₃F₈ etwas mehr als zwei Adsorptionsstellen pro Molekül belegt werden.

5.5.3 C₄F₁₀

Zur Untersuchung der Adsorption von C₄F₁₀ wurden XRR-Messungen bei einer Temperatur von $T = 24,2^\circ\text{C}$ durchgeführt. Dabei konnte ein Druckbereich bis zu $p = 2,42$ bar abgedeckt werden. Der kritische Punkt von C₄F₁₀ liegt bei $T_{\text{crit}}(\text{C}_4\text{F}_{10}) = 113,18^\circ\text{C}$ und $p_{\text{crit}}(\text{C}_4\text{F}_{10}) = 23,22$ bar. Die Temperatur während der Adsorptionsmessungen liegt bei etwa $0,21 T_{\text{crit}}$, und der maximale C₄F₁₀-Druck erreicht bis zu $0,10 p_{\text{crit}}$. In Abbildung 5.18 a) sind die aus den XRR-Messung gewonnenen Reflektivitäten dargestellt.¹¹ Das System zeigt ein zu C₂F₆ und C₃F₈ ähnliches Verhalten. Die Referenzmessung nach der Druckserie bei 1,00 bar (1,00 (C₄F₁₀, n.)) verläuft nahezu identisch zu der Messung bei 1,00 bar vor der Druckserie, sodass von einer unbeschädigten OTS-Schicht ausgegangen werden kann.

Die berechneten Elektronendichten befinden sich in Abbildung 5.18 b).

¹¹Die nicht auf R_F normierten Reflektivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.11.

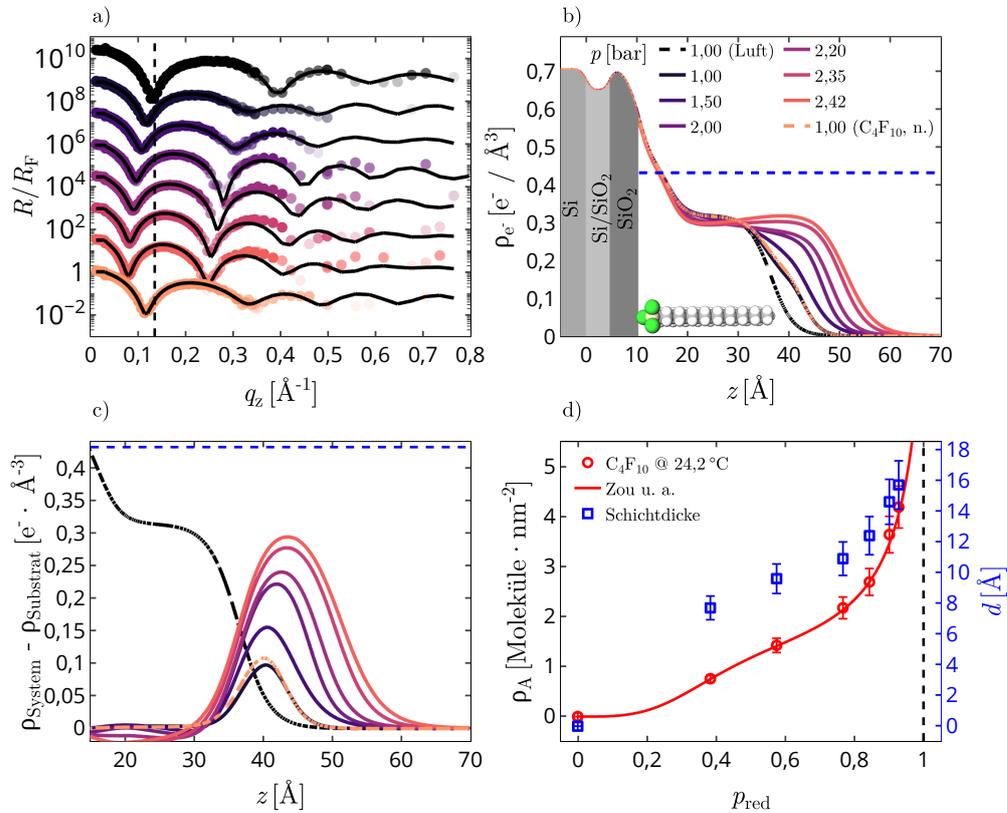


Abbildung 5.18: Druckabhängige Adsorption von C_4F_{10} bei $T = 24,2^\circ C$. a) Reflektivitäten (Punkte) und die dazugehörigen Ausgleichskurven (schwarze Linien). b) Elektronendichteprofile. Die blaue, horizontale, gestrichelte Linie kennzeichnet die Dichte ρ_L (C_4F_{10} , $24,2^\circ C$) = $0,43 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ von flüssigem C_4F_{10} bei $T = 24,2^\circ C$ und beim Sättigungsdampfdruck von p_{sat} (C_4F_{10} , $24,2^\circ C$) = 2,60 bar. c) Volumenbruchprofile der adsorbierten C_4F_{10} -Schicht. d) Flächendichte und Schichtdicke der adsorbierten C_4F_{10} -Schicht in Abhängigkeit von p_{red} .

Die Elektronendichte der C_4F_{10} -Schicht beim maximal gemessenen Druck erreicht bis zu 68 % der Dichte von flüssigem C_4F_{10} und ist damit im Vergleich zu den vorherigen Systemen deutlich weiter von der flüssigen Fluidichte entfernt. Auch bei diesem System zeigen sich keine Änderungen der OTS-Kopfgruppe während der Druckserie. Im Bereich der OTS-Schwanzgruppe treten geringfügige Schwankungen in der Elektronendichte auf. Der Anstieg der Dichte des Umgebungsmediums mit steigendem Druck ist verschwindend gering.

Die Volumenbruchprofile in Abbildung 5.18 c) zeigen die isolierte Elektronendichte der adsorbierten Schicht. Die Dicke der C_4F_{10} -Schicht bei $p = 1,00$ bar beträgt $7,7 \text{ \AA}$. Damit ist die Schichtdicke etwa 1 \AA geringer als $2R_{\text{gyr}}$ eines C_4F_{10} -Moleküls von $2R_{\text{gyr}}(C_4F_{10}) = 8,74 \text{ \AA}$. Der reduzierte Druck bei dieser Messung beträgt $p_{\text{red}} = 0,38$, sodass von einer vollständig geschlossenen Monolage ausgegangen werden kann. Daher kommt als Ursache für die geringere Schichtdicke die Abweichung von C_4F_{10} von einer Kugelform in Frage, wodurch, je nach Ausrichtung der C_4F_{10} -Moleküle, auch kleinere Schichtdicken möglich sind. Die Schichtdicke steigt bis auf $14,6 \text{ \AA}$ an, was ungefähr der Dicke von zwei Monolagen entspricht. Die Rauigkeit der Grenzfläche zwischen der C_4F_{10} -Schicht und dem Umgebungsmedium ist in Abbildung 5.19 in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt. Wie bei den anderen Systemen zeigt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Rauigkeit und Schichtdicke. Die Steigung der aus der linearen Regression erhaltenen Geraden beträgt $m = 0,53 \pm 0,09$ und ist damit im Vergleich zu C_2F_6 und C_3F_8 am geringsten.

Dies bestätigt die Annahme, dass der Anstieg der Rauigkeit in Abhängigkeit der Schichtdicke mit der Entfernung vom kritischen Punkt zusammenhängt. In Abbildung 5.18 d) sind die Flächendichte und Schichtdicke in Abhängigkeit des reduzierten Drucks gegeneinander aufgetragen. Im Bereich $0,38 \leq p_{\text{red}} \leq 0,77$ steigt die Schichtdicke linear an, was auf

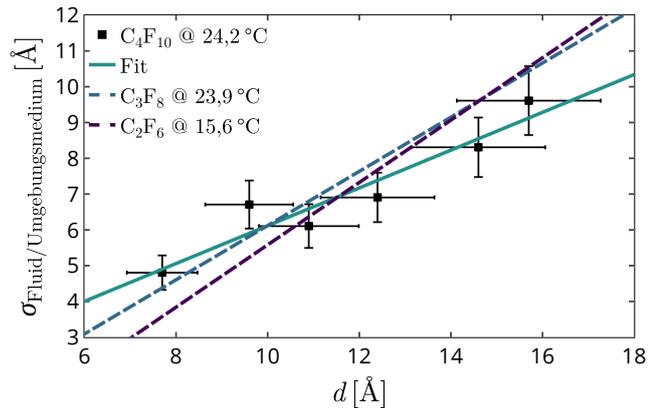


Abbildung 5.19: Rauigkeit der C_4F_{10} /Umgebungsmedium-Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke bei $T = 24,2 \text{ °C}$.

die Mehrfachbesetzung von Adsorptionsstellen zurückzuführen ist. Für $p_{\text{red}} < 0,4$ liegen keine Daten vor, sodass nicht genauer abgeschätzt werden kann, bei welchem Druck eine vollständig geschlossene Monolage vorliegt. Ab $p_{\text{red}} > 0,77$ deutet sich ein exponentieller Anstieg der Schichtdicke an. Die Flächendichte weist eine zur Schichtdicke ähnliche Druckabhängigkeit auf. Für $0,38 \leq p_{\text{red}} \leq 0,77$

ist ebenfalls ein nahezu linearer Bereich erkennbar und bei höheren Drücken steigt ρ_A exponentiell an. Wie zuvor wird ρ_A mit dem Modell nach Zou u. a. [Zou u. a., 2016] modelliert. Die sich daraus ergebenden Parameter befinden sich in Tabelle 5.1. Die Flächendichte einer vollständig geschlossenen Monolage ergibt sich zu $\rho_{A,m} = (1,56 \pm 0,10)$ Moleküle $\cdot \text{nm}^{-2}$. Die Flächendichte einer Monolage C_4F_{10} ist geringer als die von C_3F_8 und C_2F_6 , da das C_4F_{10} -Molekül am Größten ist. Die Abschätzung der maximalen Belegungsdichte des OTS-Wafers mit C_4F_{10} bei dichtester Packung liefert $\rho_{A,m,\text{max}} = 1,85$ Moleküle $\cdot \text{nm}^{-2}$. Damit ist der mit dem Modell ermittelte Wert etwas geringer, als die maximale Belegung. Diese Abweichung lässt sich vermutlich auf Heterogenitäten des OTS-Wafers und der Orientierung der adsorbierten, nicht kugelförmigen C_4F_{10} -Moleküle zurückführen. Für c_Z ergibt sich mit dem verwendeten Modell $c_Z(\text{C}_4\text{F}_{10}, 24,2^\circ\text{C}) = 31,27 \pm 13,13$. Da die erste Adsorptionsmessung mit C_4F_{10} erst bei $p_{\text{red}} = 0,38$ durchgeführt wurde, ist auch hier der Fehler sehr groß. Der Parameter K_Z beträgt $K_Z(\text{C}_4\text{F}_{10}, 24,2^\circ\text{C}) = 0,81 \pm 0,02$ und spiegelt wie bei den anderen Systemen die Abweichung der Adsorptionenthalpie von der Verflüssigungsenthalpie wider. Für ξ ergibt sich $K_Z(\text{C}_4\text{F}_{10}, 24,2^\circ\text{C}) = 3,53 \pm 0,54$. Es werden demnach etwas mehr als drei Adsorptionsstellen von einem C_4F_{10} -Molekül belegt.

5.6 Adsorptionsverhalten unterhalb des kritischen Punkts

Die Untersuchungen der Adsorption unterhalb des kritischen Punkts haben gezeigt, dass der Anstieg der Rauigkeit der adsorbierten Schichten mit zunehmendem Druck vom Abstand zum jeweiligen kritischen Punkt des Fluids abhängt. Je näher die Temperatur an der kritischen Temperatur liegt, desto stärker nimmt die Rauigkeit der adsorbierten Schicht mit zunehmendem Druck zu. Ein Vergleich mit Adsorptionsmessungen an Grenzflächen höherer Oberflächenenergie, wie zum Beispiel der Adsorption von C_4H_{10} auf Glycerin [Paulus, 2006] oder Perfluorhexan (C_6F_{14}) auf Silizium [Doerr u. a., 1999], zeigt zudem, dass die Zunahme der Rauigkeit der adsorbierten Schicht von der Oberflächenenergie des Substrats abhängt. Bei hohen Oberflächenenergien lassen sich die adsorbierten Schichten als flüssige Filme beschrei-

ben, deren Rauigkeit durch thermisch induzierte Kapillarwellen [Braslau u. a., 1988] zustande kommt. Bei einer linearen Näherung zwischen Rauigkeit und Schichtdicke ergibt sich für das C_4H_{10} /Glyzerin-System ($T_r = 0,12$) [Paulus, 2006] eine Steigung der Ausgleichsgeraden von $m = 0,30 \pm 0,03$. Für das C_6F_{14} /Si-System ($T_r = 0,15$) [Doerr u. a., 1999] ergibt sich unter gleicher Annahme eine Steigung der Ausgleichsgeraden $m = 0,029 \pm 0,003$. Diese Steigungen sind deutlich geringer, als die bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Systemen (s. Abbildung 5.19). Dies ist ein Indiz dafür, dass die an den OTS-Filmen adsorbierten Schichten nahe am kritischen Punkt nicht als flüssige Filme beschrieben werden können, sondern als verdichtete Fluidphase.

Die Flächendichten der adsorbierten Schichten konnten für die Systeme unterhalb des kritischen Punkts mit dem Modell von Zou u. a. modelliert werden [Zou u. a., 2016]. Die Flächendichte $\rho_{A,m}$ einer geschlossenen Monolage zeigte eine Abnahme mit zunehmender Molekülgröße. Dies hängt damit zusammen, dass bei größeren Molekülen weniger Moleküle für eine geschlossene Monolage notwendig sind. Der Parameter ξ , der angibt, wie viele Adsorptionsstellen pro adsorbiertem Molekül belegt werden, zeigte eine Zunahme mit steigender Molekülgröße und ist damit konsistent mit dem Verlauf von $\rho_{A,m}$. Für alle Systeme zeigte sich, dass die Adsorptionseenthalpie geringer ist, als die Verflüssigungsenthalpie. Das bedeutet, dass bei der Adsorption der Fluide mehr Energie frei wird, als bei der Verflüssigung bei der gleichen Temperatur und beim gleichen Druck und eine stabile adsorbierte Schicht vorliegt. In den Adsorptionsisothermen äußerte sich $|\Delta H_{ads}| > |\Delta H_{liq}|$ dadurch, dass sehr nahe am Sättigungsdampfdruck die Flächendichten im Bereich weniger Moleküle pro Quadratnanometer liegen. Es ist zu betonen, dass dennoch für $p > p_{sat}$ die Schichtdicken der adsorbierten Schichten divergieren. Zur Evaluierung des Parameters c_Z , der ein Maß für die Wechselwirkungsstärke zwischen Substrat und Adsorbat darstellt, liegen für alle Systeme im Bereich $p_{red} < 0,2$ zu wenige Messdaten vor. Es zeigte sich dennoch, dass die Werte für c_Z in der gleichen Größenordnung liegen, wie bei der Adsorption von CO_2 auf Graphit mit $c_Z = 5,14$ [Li, Liu u. a., 2010].

5.7 Adsorption von überkritischem C_2F_6 an hydrophoben Oberflächen

In diesem Abschnitt werden die Ergebnisse der XRR-Messungen bei $E_{\text{ph}} = 25 \text{ keV}$ und $T = 24,2^\circ\text{C}$ zur Adsorption von überkritischem C_2F_6 in einem Druckbereich zwischen 1,00 bar und 32,64 bar vorgestellt. Der kritische Punkt von C_2F_6 liegt bei einer Temperatur von $19,88^\circ\text{C}$ und einem Druck von 30,48 bar.

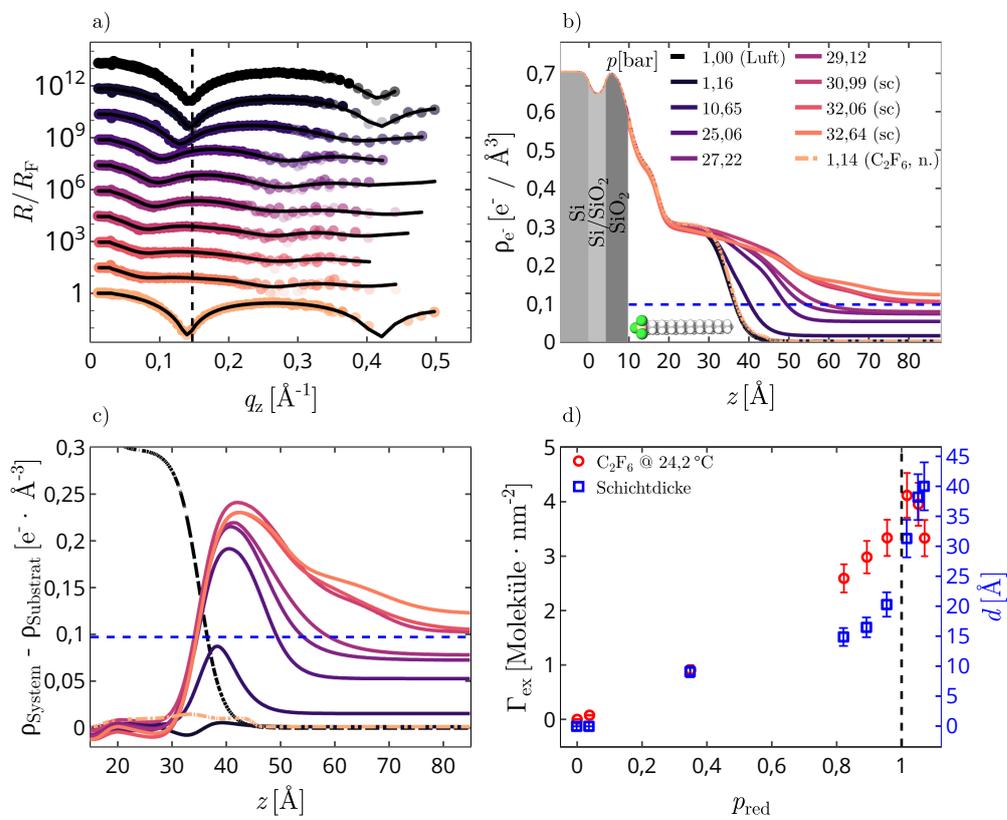


Abbildung 5.20: Druckabhängige Adsorption von überkritischem C_2F_6 bei $T = 24,2^\circ\text{C}$. a) Reflektivitäten (Punkte) und die dazugehörigen Ausgleichskurven (schwarze Linien). b) Elektronendichteprofile. Die blaue, gestrichelte Linie kennzeichnet die Elektronendichte $\rho_{\text{crit}}(C_2F_6, 24,2^\circ\text{C}) = 0,097 e^- \cdot \text{\AA}^{-3}$ von überkritischem C_2F_6 bei $T = 24,2^\circ\text{C}$ und beim kritischen Druck von $p = 30,48 \text{ bar}$. c) Volumenbruchprofile der adsorbierten C_2F_6 -Schicht. d) Adsorbierter Oberflächenüberschuss Γ_{ex} und Schichtdicke der C_2F_6 -Schicht in Abhängigkeit des auf den kritischen Drucks p_{crit} reduzierten Drucks p_{red} .

Die Temperatur während der XRR-Messungen liegt demnach oberhalb von T_{crit} ($T = 1,22 T_{\text{crit}}$). Der kritische Druck wurde bei drei XRR-Messungen überschritten und beträgt maximal $1,07 p_{\text{crit}}$. In Abbildung 5.20 a) befinden sich die aus den XRR-Messungen erhaltenen Reflektivitäten.¹² Die Verschiebung der Minima deutet auf eine Zunahme der Gesamtschichtdicke des Systems hin, die durch die Adsorption einer C_2F_6 -Schicht verursacht wird. Die Ausprägungen der Minima nehmen mit steigendem Druck deutlich ab. Anhand der Referenzmessung nach der Druckserie (1,14 (C_2F_6 , n.)) lässt sich erkennen, dass die OTS-Schicht nicht beschädigt wurde. In Abbildung 5.20 b) befinden sich die aus den Reflektivitäten berechneten Elektronendichteprofile. Während und nach der Druckserie zeigen sich keine Änderungen im Elektronendichteprofil im Bereich der OTS-Kopfgruppe. Bei $p = 1,16$ bar lässt sich im Elektronendichteprofil, im Vergleich zur Referenzmessung unter Luftatmosphäre, keine Veränderung feststellen. Das Elektronendichteprofil bei $p = 10,65$ bar zeigt eine adsorbierte C_2F_6 -Schicht oberhalb der OTS-Schwanzgruppe. Die C_2F_6 -Schicht wird mit steigendem Druck dicker und dichter. Die Elektronendichte von überkritischem C_2F_6 bei $T = 24,2$ °C und $p = 30,48$ bar beträgt $\rho_{\text{crit}}(C_2F_6, 24,2$ °C, $30,48$ bar) = $0,097 e^- \cdot \text{Å}^{-3}$. Damit erreicht die Elektronendichte der adsorbierten C_2F_6 -Schicht beim maximalen Druck ca. 237 % der Elektronendichte am kritischen Punkt. Auch beim Überschreiten des kritischen Punkts bleibt eine Schicht mit extrem hoher Rauigkeit erhalten. Das Elektronendichteprofil der Referenzmessung nach der Druckserie zeigt eine geringe Erhöhung der Elektronendichte im Bereich der OTS-Schwanzgruppe im Vergleich zu dem Profil bei $p = 1,16$ bar. Oberhalb der OTS-Schwanzgruppe verbleibt eine $9,8$ Å dicke C_2F_6 -Schicht. Die Volumenbruchprofile für die Druckserie mit überkritischem C_2F_6 befinden sich in Abbildung 5.20 c) und werden für die genauere Analyse der adsorbierten C_2F_6 -Schicht betrachtet. Oberhalb der OTS-Schwanzgruppe ist in den Volumenbruchprofilen die adsorbierte C_2F_6 -Schicht zu sehen. Für $p \geq 27,22$ bar ist für die Anpassung der Reflektivität an die Messwerte eine zweite, weniger dichte C_2F_6 -Schicht notwendig, die sich oberhalb der ersten Schicht befindet und die extreme Rauigkeit der adsorbierten Schicht wiedergibt. Bei $p = 10,65$ bar beträgt die Dicke der adsorbierten C_2F_6 -Schicht $9,1$ Å und ist

¹²Die nicht auf R_F normierten Reflektivitäten befinden sich im Anhang in Abbildung C.12.

damit ca. $2,6 \text{ \AA}$ dicker, als $2R_{\text{gyr}}$ eines C_2F_6 -Moleküls. Daher kann davon ausgegangen werden, dass bei diesem Druck bereits eine vollständig geschlossene Monolage vorliegt. Beim maximalen Druck von $p = 32,64 \text{ bar}$ liegt die Schichtdicke der C_2F_6 -Schicht bei $40,0 \text{ \AA}$. Die Volumenbruchprofile zeigen einen kontinuierlichen Abfall der Elektronendichte bis hin zur Dichte des Umgebungsmediums über mehrere Nanometer.

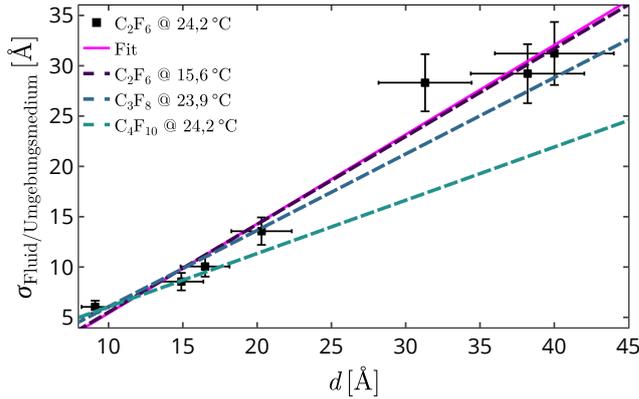


Abbildung 5.21: Rauigkeit der C_2F_6 /Umgebungsmedium-Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke bei $T = 24,2 \text{ °C}$.

In Abbildung 5.21 ist die Rauigkeit der adsorbierten C_2F_6 -Schicht in Abhängigkeit der Schichtdicke dargestellt. Die Rauigkeit zeigt einen sehr starken Anstieg von $6,1 \text{ \AA}$ bis auf $31,2 \text{ \AA}$. Damit ist der Anstieg der Rauigkeit im Vergleich zu den Systemen unterhalb des kritischen Punkts am größten. Die Steigung der Ausgleichsgeraden beträgt $m = 0,89 \pm 0,07$.

In Abbildung 5.20 d) sind die Schichtdicke und der Oberflächenüberschuss Γ_{ex} gegen den reduzierten Druck aufgetragen. Im Vergleich zu den unterkritischen Systemen zeigt sich auch für $p_{\text{red}} > 1$ eine adsorbierte Schicht. Die Schichtdicke zeigt einen zu den unterkritischen Systemen ähnlichen Verlauf. Zunächst bildet sich zwischen $0 < p_{\text{red}} < 0,4$ eine Monolage aus. Anschließend steigt die Schichtdicke langsam an, wobei sich ein linearer Verlauf andeutet. Für $p_{\text{red}} > 0,8$ steigt die Schichtdicke exponentiell an. Im Gegensatz zu den unterkritischen Systemen, divergieren die Schichtdicke und Flächendichte nicht bei $p_{\text{red}} = 1$. Γ_{ex} zeigt einen für Adsorption oberhalb der kritischen Temperatur typischen Verlauf. Bis zum kritischen Punkt nimmt Γ_{ex} zu und bildet in der Nähe des kritischen Punkts ein Maximum aus. Für $p_{\text{red}} < 1$ steigt mit zunehmendem Druck die Dicke der adsorbierten Schicht schneller an, als die Dichte des Umgebungsmediums, sodass Γ_{ex} zunimmt. Für das vorliegende System steigt Γ_{ex} bis auf $4,12 \text{ Moleküle} \cdot \text{nm}^2$ an. Oberhalb des kritischen Drucks kommt es zur Abnahme von Γ_{ex} , da sich die Dichte Umgebungsmediums der Dichte

der adsorbierten Schicht annähert. Dieser Verlauf von Γ_{ex} entspricht qualitativ dem Verlauf, der mit dem SLD-Modell prognostiziert wird (s. Abbildung 2.6 b)). Es war jedoch nicht möglich mit Hilfe der Volumenbruchprofile Γ_{ex} mit dem SLD-Modell zu berechnen. Eine Ursache dafür ist, dass die C_2F_6 -Moleküle bei der Adsorption zwischen die OTS-Moleküle eindringen, wodurch die Adsorption nicht an einem flachen Substrat stattfindet und das SLD-Modell nicht angewendet werden kann.

5.8 Adsorption unterhalb und oberhalb des kritischen Punkts

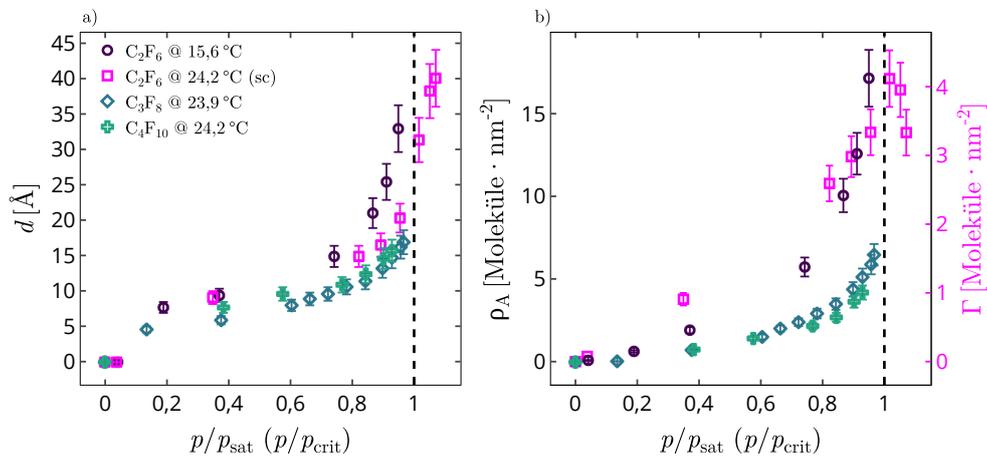


Abbildung 5.22: a) Schichtdicken der adsorbierten Schichten. Die Schichtdicken zeigen für alle Systeme die Ausbildung einer Monolage und einen Bereich mit nahezu linearem Anstieg der Schichtdicke zwischen $0,2 \lesssim p_{\text{red}} \lesssim 0,8$. Für $p_{\text{red}} > 0,8$ nimmt die Schichtdicke rapide zu. b) Anzahl der adsorbierten Moleküle pro nm^2 . ρ_A zeigt einen nahezu exponentiellen Verlauf, wobei ρ_A bei Erreichen von p_{sat} für die unterkritischen Systeme divergiert. Im überkritischen Bereich bleibt bei Überschreiten des kritischen Drucks eine adsorbierte Schicht bestehen.

Aus den durchgeführten XRR-Messungen wurden Adsorptionsisothermen für die Fluide C_2F_6 , C_3F_8 und C_4F_{10} für Temperaturen unterhalb der jeweiligen kritischen Temperatur und für C_2F_6 ebenso oberhalb der kritischen Temperatur bestimmt. Bei den unterkritischen Systemen divergieren ρ_A und d bei Erreichen von p_{sat} , da sich das Umgebungsmedium verflüssigt und sich eine makroskopisch dicke, flüssige Schicht auf dem Substrat ausbildet. Bei der Adsorption von SCFs bleibt bei

Überschreiten des kritischen Drucks eine mehrere Nanometer dicke Schicht bestehen, da oberhalb des kritischen Punkts keine Kondensation auftreten kann. Der Oberflächenüberschuss Γ_{ex} nimmt oberhalb des kritischen Drucks ab, da sich die Dichte des Umgebungsmediums an die Dichte der adsorbierten Schicht annähert. Der Verlauf von Γ_{ex} stimmt qualitativ mit dem aus dem SLD-Modell erhaltenen Verlauf überein. Es konnten keine qualitativen Analysen mit dem SLD-Modell durchgeführt werden, da die C_2F_6 -Moleküle zwischen die OTS-Schwanzgruppen eindringen. Das SLD-Modell beschreibt jedoch die Adsorption an einem flachen Substrat, was bei dem $\text{sc-C}_2\text{F}_6$ -System nicht gegeben ist. Für ρ_A zeigt sich für die unterkritischen Systeme, dass die maximal erreichbare Moleküldichte mit zunehmender Größe der Fluide abnimmt. Die Abhängigkeit des Anstiegs der Rauigkeit der adsorbierten Schicht vom Abstand zum kritischen Punkt bestätigte sich auch bei dem überkritischen System (s. Abbildung 5.21). Der Anstieg der Rauigkeit ist bei diesem System am stärksten.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die druckabhängige Adsorption von Fluiden in Abhängigkeit des Abstands vom jeweiligen kritischen Punkt im p - T -Phasendiagramm des Fluids an hydrophoben Oberflächen untersucht. Die grenzflächensensitive Analyse der Adsorption von SCFs stellt häufig eine technische Herausforderung dar, da die kritischen Punkte vieler Fluide, wie zum Beispiel Wasser ($p_{\text{crit}} = 220,64 \text{ bar}$, $T_{\text{crit}} = 373,95 \text{ °C}$) oder Ethanol ($T_{\text{crit}} = 241 \text{ °C}$, $p_{\text{crit}} = 63 \text{ bar}$), bei sehr hohen Drücken und Temperaturen liegen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Probenumgebung entwickelt, die Drücken von bis zu 1000 bar bei Temperaturen von 500 °C standhält und somit die Untersuchung einer Vielzahl überkritischer Systeme ermöglicht. Ein Thermoelement Typ K befindet sich direkt im Probenvolumen der Sichtzelle, wodurch eine hohe Temperaturstabilität von 0,1 °C gewährleistet wird. Der Druck im Probenvolumen wird mit Hilfe eines Schmelzdrucktransmitters überwacht. In einem ersten Funktionstest wurde anhand der visuellen Beobachtung des Übergangs von Wasser in den überkritischen Zustand demonstriert, dass mit der Sichtzelle die Untersuchung an Grenzflächen zwischen festen Substraten und SCFs möglich ist. Weiterhin wurden bei einer Messzeit an der Strahllinie ID 31 an der ESRF (Grenoble, Frankreich) erste XRR-Messungen an der Octadecyltrichlorsilan (OTS)/Luft-Grenzfläche aufgenommen. Die Sichtzelle ist für den Verbleib an der Strahllinie ID 31 bestimmt und steht dort einer Vielzahl von Forschungsgruppen für weitere Experimente, zum Beispiel mit überkritischem Wasser, zur Verfügung. Für die Untersuchung der Adsorption von Fluiden diente ein mit OTS beschichteter Siliziumwafer als hydrophobes Substrat. Um den Abstand zum kritischen Punkt

zu variieren, wurden die Fluide C_2F_6 ($p_{\text{crit}} = 30,48 \text{ bar}$, $T_{\text{crit}} = 19,88 \text{ °C}$), C_3F_8 ($p_{\text{crit}} = 26,40 \text{ bar}$, $T_{\text{crit}} = 71,87 \text{ °C}$) und C_4F_{10} ($p_{\text{crit}} = 23,22 \text{ bar}$, $T_{\text{crit}} = 113,18 \text{ °C}$) verwendet.

Zur Beurteilung von adsorbierten Schichten ist es zunächst notwendig, die Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer zu charakterisieren. Daher wurden XRR-Messungen bei einer Photonenenergie von $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$ unter Vakuum, Luft- und C_2F_6 -Atmosphäre und bei $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$ unter C_2F_6 , C_3F_8 und CO_2 -Atmosphäre durchgeführt. Es wurde eine Grenztemperatur T_d definiert, ab der es zu einer rapiden Schädigung der Schicht kommt. Es zeigte sich, dass die Stabilität der Schicht sowohl von der Photonenenergie der verwendeten Röntgenstrahlung, als auch von der umgebenden Gasphase abhängt. Bei $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$ zeigten sich tendenziell höhere T_d , als bei 8 keV . Dies hängt damit zusammen, dass es bei einer höheren Photonenenergie zu einer geringeren Dosisdeposition in der Gasphase und der OTS-Schicht kommt. Die größte Stabilität zeigte die Messung unter Vakuum, bei der $T_d = 206,2^{+3,5}_{-3,7} \text{ °C}$ beträgt. Dies erlaubte den Rückschluss, dass der hauptsächliche Mechanismus, der zur Schädigung der OTS-Schicht führt, die Bildung freier Radikale in der Gasphase ist. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen lassen ebenfalls den Schluss zu, dass XRR-Messungen an der Grenzfläche zwischen OTS und sc- H_2O nicht möglich sind, da die OTS-Schicht im Bereich des kritischen Punkts im Phasendiagramm von Wasser nicht stabil ist. Ein potenziell geeignetes Substrat für die Analyse der Adsorption von sc- H_2O an hydrophoben Oberflächen ist 1H, 1H, 2H, 2H-Perfluorododecyltrichlorsilan (FDTS). FDTS zeigte in mehreren Studien bis zu einer Temperatur 450 °C einen konstanten Wasserkontaktwinkel [Knieling u. a., 2007; Zhuang u. a., 2006; Zhuang u. a., 2007; Srinivasan u. a., 1998]. XRR-Messungen an der Grenzfläche zwischen FDTS und sc- H_2O könnten daher zu einem besseren Verständnis der bei der Adsorption von SCFs ablaufenden Prozesse auf atomarer Ebene beitragen.

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Adsorptionsmessungen liegen in Temperaturbereichen, bei denen die OTS-Schicht stabil ist. Die Stabilität der OTS-Schicht bestätigte sich in den Elektronendichteprofilen der Referenzmessungen nach den Druckserien bei allen untersuchten Systemen. Die adsorbierten Schichten der Systeme

im unterkritischen Bereich zeigten einen schnelleren Anstieg der Rauigkeit bei Annäherung an den kritischen Punkt des Fluids, als das untersuchte, überkritische System. Im Vergleich zu Systemen aus der Literatur [Paulus, 2006; Doerr u. a., 1999], bei denen Substrate hoher Oberflächenenergie verwendet wurden, waren die in dieser Arbeit gemessenen Rauigkeiten wesentlich größer. Daher wurden die adsorbierten Schichten nicht als flüssige Phasen behandelt, sondern als verdichtete Fluidphasen. Dadurch sind die Zunahmen der Rauigkeiten deutlich stärker, als in den Beispielen aus der Literatur. Im unterkritischen Bereich wurden die Flächendichten der Adsorbatschichten mit dem Modell von Zou u. a. modelliert [Zou u. a., 2016]. Die sich aus den Ausgleichsrechnungen ergebenden Parameter K_Z , ξ und $\rho_{A,m}$ (s. Gleichung 2.24) zeigen ein konsistentes Verhalten. Für alle Systeme lag $\rho_{A,m}$ im Bereich der maximalen Flächendichte bei dichtester Packung. Es traten im Rahmen der Unsicherheiten hauptsächlich Abweichungen zu kleineren Werten auf, die mit Heterogenitäten des OTS-Wafers, Abweichungen der Moleküle des Fluids von der Kugelform oder einer geringeren Packungsdichte in der ersten Monolage erklärt werden können. Der Parameter ξ zeigte eine Zunahme mit steigender Molekülgröße, was bedeutet, dass von größeren Molekülen mehrere Adsorptionsstellen pro Molekül belegt werden. Für alle unterkritischen Systeme ist die Adsorptionenthalpie geringer, als die Verflüssigungsenthalpie, was bedeutet, dass die Wechselwirkung zwischen den Fluidmolekülen der adsorbierten Schichten stärker ist, als bei dem entsprechenden flüssigen Fluid bei gleicher Temperatur und gleichem Druck und stabile, adsorbierte Schichten vorliegen. Dies zeigte sich in dem Modell durch $K_Z < 1$ und führt zu einer Flächendichte von maximal 17 Molekülen pro Quadratnanometer sehr nahe am Sättigungsdampfdruck ($0,93 < p_{\text{red}} < 0,97$). Der Parameter c_Z , der ein Maß für die Substrat-Fluid-Wechselwirkungsstärke darstellt, weist für alle Systeme eine große Unsicherheit auf, da für $p_{\text{red}} < 0,2$ nur wenige Messdaten vorliegen. Daher konnte dieser Parameter zur weiteren Analyse nicht verwendet werden. Es zeigte sich dennoch, dass c_Z in der gleichen Größenordnung liegt, wie bei der Adsorption von CO_2 auf Graphit [Li, Liu u. a., 2010].

Als überkritisches System wurde die Adsorption von C_2F_6 bei einer Temperatur von $24,2^\circ\text{C}$ untersucht. Der Oberflächenüberschuss Γ_{ex} zeigte einen für überkritische

Adsorption typischen Verlauf. Bis hin zum kritischen Punkt nimmt Γ_{ex} zu, da die Dicke der adsorbierten Schicht mit zunehmendem Druck stärker ansteigt, als die Dichte des Umgebungsmediums. Im überkritischen Bereich ist dies nicht mehr der Fall und Γ_{ex} sinkt. Im Gegensatz zu der Adsorption unterhalb des kritischen Punkts, divergieren die Schichtdicke und Flächendichte nicht bei $p_{\text{red}} = p/p_{\text{crit}} = 1$, da das Umgebungsmedium sich nicht verflüssigen und sich somit keine makroskopisch dicke, flüssige Schicht auf dem OTS-Wafer ausbilden kann. Qualitativ stimmt der Verlauf von Γ_{ex} mit dem mit dem SLD-Modell prognostizierten Verlauf überein. Es konnten jedoch keine Simulationen mit dem SLD-Modell durchgeführt werden, da bei der Adsorption von sc-C₂F₆ die Moleküle im Bereich der OTS-Schwanzgruppen eindringen und das Modell lediglich die Adsorption von Fluiden an einem flachen, homogenen Substrat beschreibt.

Anhang A

Ergänzende Informationen zur Hochdruck- /Hochtemperatursichtzelle

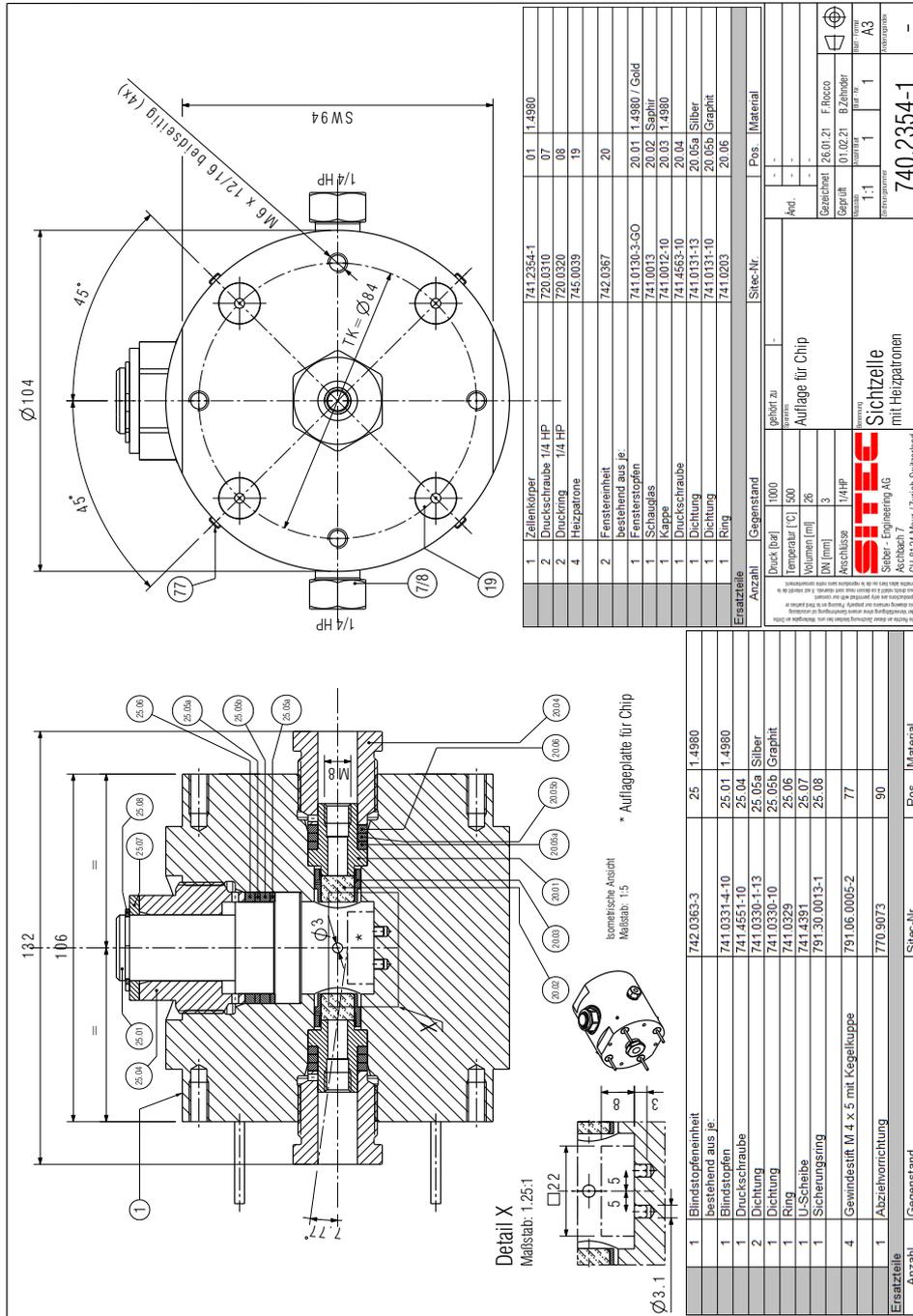


Abbildung A.1: Technische Zeichnung der Hochdruck-/Hochtemperatur Sichtzelle.

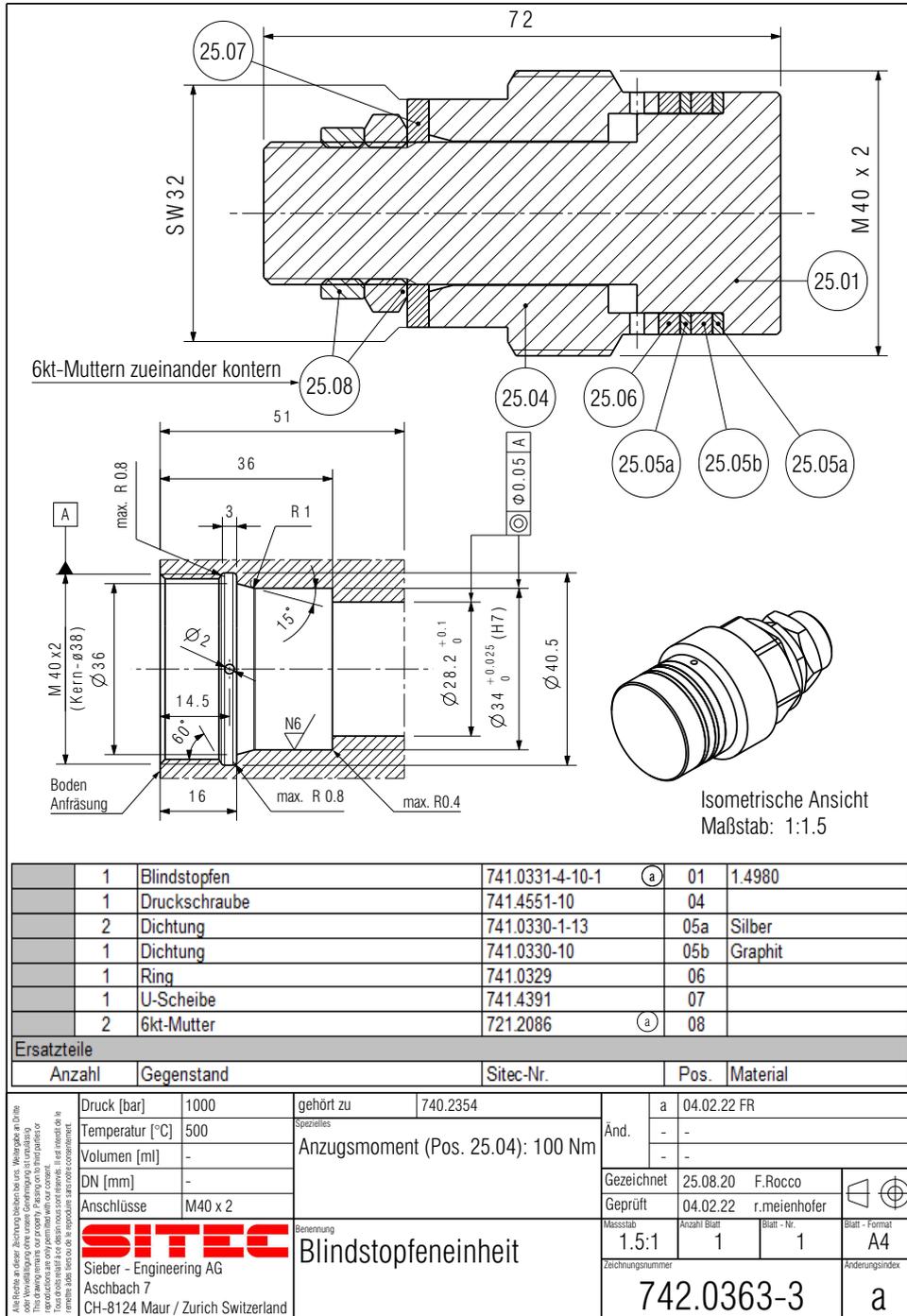


Abbildung A.2: Technische Zeichnung des Verschlussstopfens der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle.

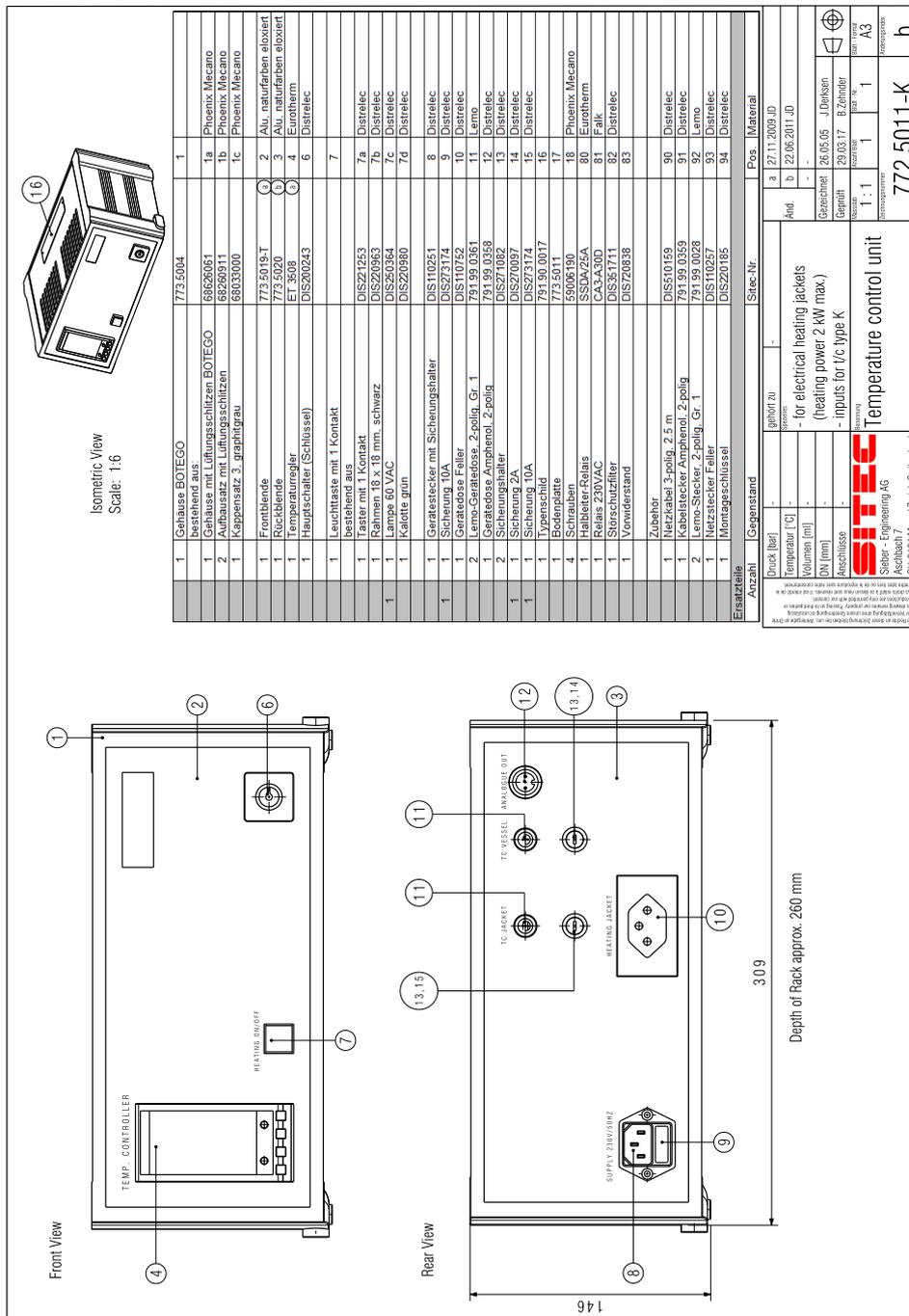


Abbildung A.3: Technische Zeichnung der Temperaturkontrolleinheit Eurotherm 3508 für die Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle.

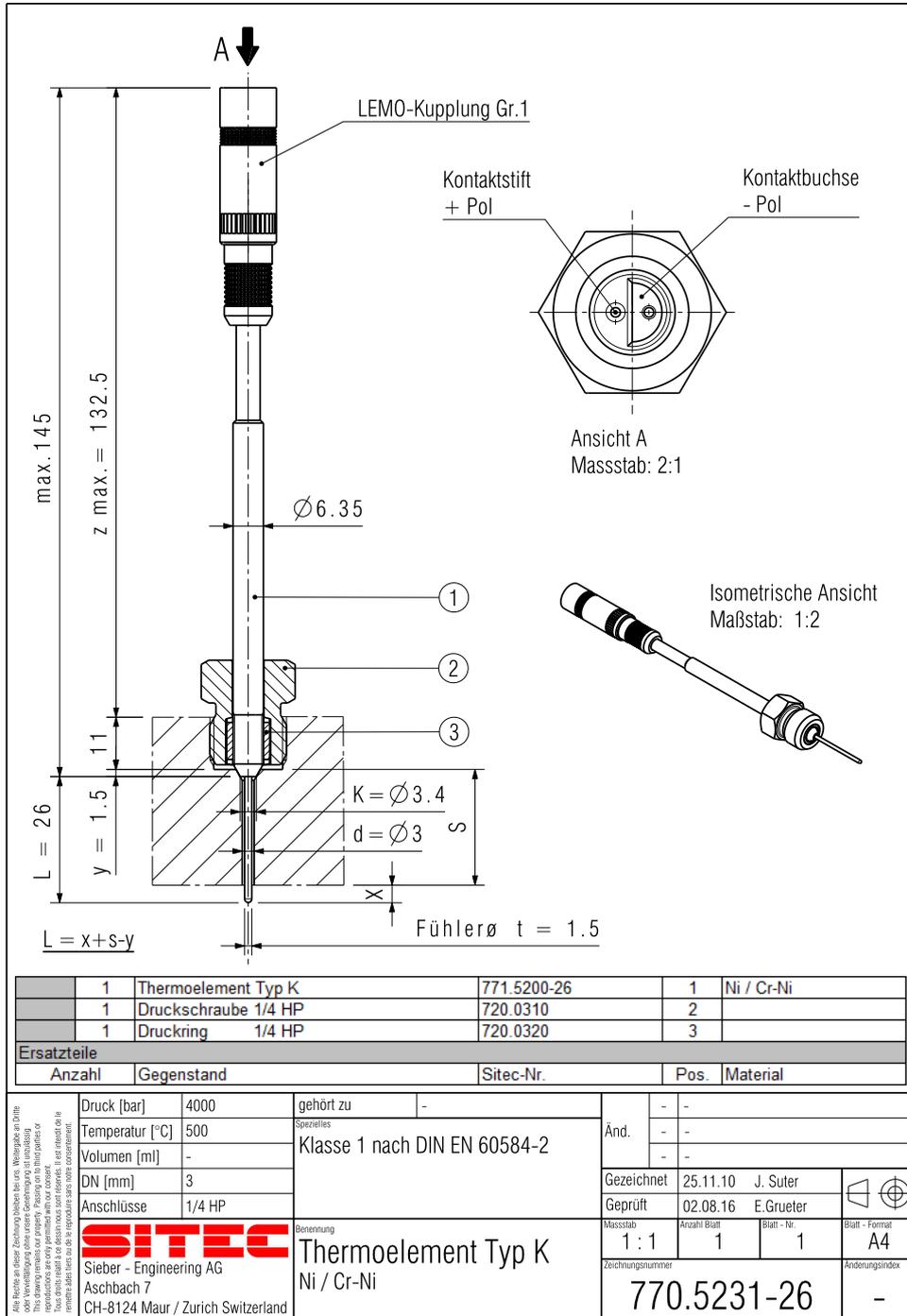


Abbildung A.4: Technische Zeichnung des Thermoelements für die Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle.

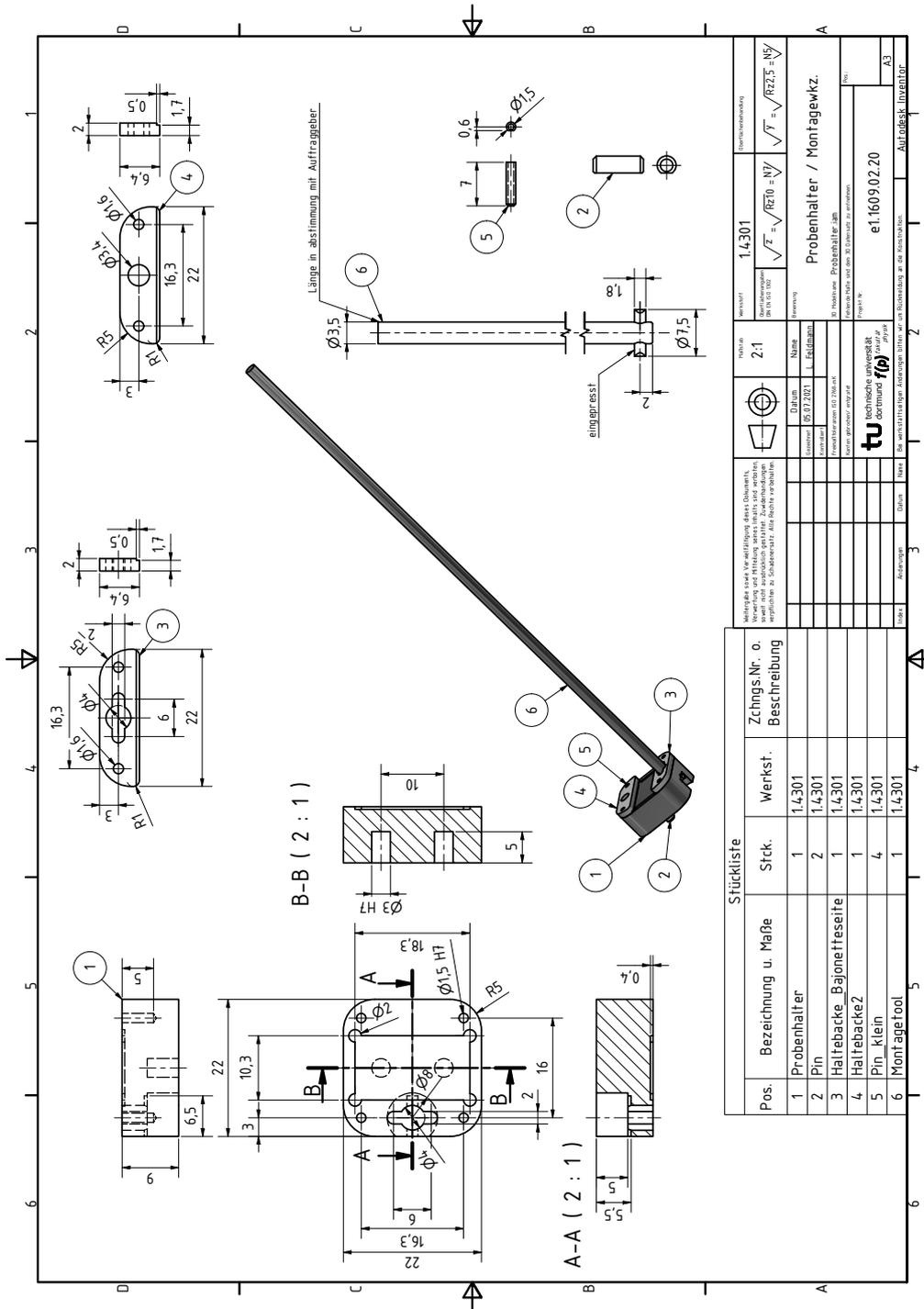
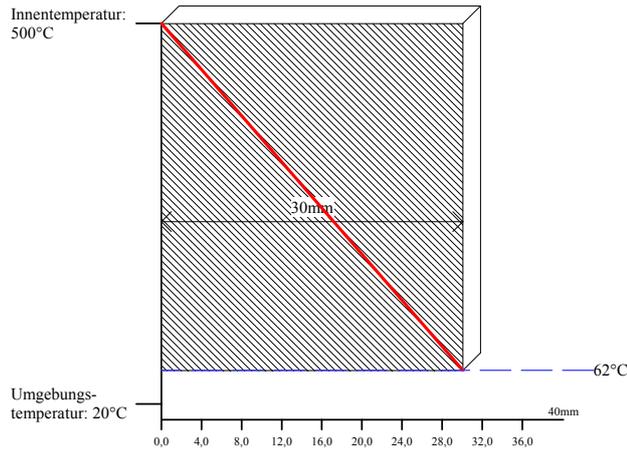


Abbildung A.5: Probenhalter für die Hochdruck-/Hochtemperaturesichtzelle zur Aufnahme fester Substrate mit den Abmessungen $18 \times 10 \times 1 \text{ mm}^3$ (Länge \times Breite \times Höhe).

Wärmedurchgangsberechnung



Datum	: 28.07.2021
Wandstärke	: 30mm
Innentemperatur	: 500°C
Außenwandtemperatur	: 62°C
Umgebungstemperatur	: 20°C
Alpha aussen	: 12,30 W/m ² K
Wärmeverlust	: 518,56 W/m ²

Angaben und Daten zu den Schichtmaterialien

Material: Multitherm 550 (1)
Schichtdicke: 30mm mittleres Lambda: 0,036W/mK mittlere Temperatur: 281°C
Schicht - Temperatur: 62°C

Diese Angaben beruhen auf theoretischen Berechnungen, und dienen nur zu Vergleichszwecken

Abbildung A.8: Wärmedurchgangsberechnung der Firma TECHNO PHYSIK Engineering GmbH für eine 30 mm starke Multitherm[®] 550 Isolierung.

Anhang B

Pythonskript zur Aufzeichnung von Druck und Temperatur bei Verwendung der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle

```
1
2 import serial
3 import time
4 import os
5 import argparse
6
7 # Important: Add user to group dialout in order to access /
  dev/ttyUSB0!! Type: "sudo usermod -a -G dialout $USER" in
  terminal.
8 # Logout required!
9
10 def _temp(v):
11     m, b = 49.99991636019922, -0.1450371167625235
12     return m * v + b
13
14 def _pressure(v, offset = 0):
15     m = (700-offset) / (10)
16     b = offset
17     return m * v + b
18
19 def main(savepath = None, samplename = None, sleeptime = 1,
  verbose = True, pressure_offset = 0, file_ext = '.csv'):
```

```
20     '''
21     Record temperature and pressure during experiment.
22     -----
23     Parameters:
24     savepath: Path, where the data file (date, voltage_temp,
25              temp, voltage_press, press) should be saved. If not
26              given, the current working directory is used.
27     samplename: Name of the data file. No fileending needed.
28     sleeptime: float, time in seconds to wait for next record
29               . Default is 1
30     verbose: If true, the recorded data is printed in the
31             terminal.
32     pressure_offset: float, offset of pressure, e. g. ambient
33                    = 0 bar (offset = 0) or ambient = 1 bar (offset = 1))
34     -----
35     Returns:
36     file with data: date, voltage_temperature, temperature,
37                    voltage_pressure, pressure.
38     '''
39
40     parser = argparse.ArgumentParser(formatter_class=argparse
41                                     .ArgumentDefaultsHelpFormatter)
42     parser.add_argument("-p", "--path", default=None, type=
43                         str, help="Savepath")
44     parser.add_argument("-n", "--name", default=None, type=
45                         str, help="Filename")
46     parser.add_argument("-e", "--extension", default = '.csv
47                         ', type = str, help="Fileextension defining the type
48                         of outputfile.")
49     parser.add_argument("-t", "--time", default = 1.0, help="
50                         Time in seconds to wait for next record")
51     parser.add_argument("-v", "--verbose", default = True,
52                         action = "store_true", help="Print recorded data in
53                         terminal")
54     parser.add_argument("-o", "--offset", default = 0, help="
55                         float, offset of pressure, e. g. ambient = 0 bar (
56                         offset = 0) or ambient = 1 bar (offset = 1))"
57
58     args = vars(parser.parse_args())
59
60     savepath = args['path']
61     samplename = args['name']
62     file_ext = args['extension']
63     sleeptime = float(args['time'])
64
65     verbose = args['verbose']
```

```
50     pressure_offset = float(args['offset'])
51
52
53     now = time.strftime("%Y%m%d%H%M%S",time.localtime())
54     if not savepath:
55         savepath = os.getcwd()
56         print(f'{savepath} is used as savepath')
57     if not os.path.isdir(savepath):
58         os.mkdir(savepath)
59         print(f'Created {savepath}.')
60     # Create filename
61     if samplename == None:
62         filename = os.path.join(savepath, now + file_ext)
63     else:
64         filename = os.path.join(savepath, samplename +
65                                 file_ext)
66
67     # Read data
68     counter = 0
69     ser=serial.Serial('/dev/ttyUSB0', 9600, timeout=1)
70     while True:
71         now = time.strftime("%Y%m%d%H%M%S",time.localtime())
72         nowToPrint = time.strftime("%H:%M:%S", time.localtime
73         ())
74         # read out channel #0 (temperature measurement)
75         ser.write(b'#010\r')
76         data=b''
77         while not (b'\r' in data):
78             data += ser.read(1)
79         voltage_temperature_float = float(data.decode().strip
80         ('>+'))
81         tempFloat = _temp(voltage_temperature_float)
82
83         # read out channel #1 (pressure measurement)
84         ser.write(b'#011\r')
85         data = b''
86         while not (b'\r' in data):
87             data += ser.read(1)
88         voltage_pressure_float = float(data.decode().strip
89         ('>+'))
90         pressFloat = _pressure(voltage_pressure_float, offset
91                               =pressure_offset)
92
93         if counter == 0:
94             if not os.path.isfile(filename):
95                 with open(filename, 'a+') as f:
```

```
91         f.write('time [YYYYMMDDHHMMSS], ' + '
                voltage_temp [V], ' + 'temperature [°C
                ], ' + 'voltage_pressure [V], ' + '
                pressure [bar]' + '\n')
92         counter += 1
93     if counter == 1:
94         with open(filename, 'a+') as f:
95             f.write(f'{now}, {voltage_temperature_float
                       :5.3f}, {tempFloat:6.3f}, {
                       voltage_pressure_float:5.3f}, {pressFloat
                       :6.3f}\n')
96         counter = 0
97     if counter == 0 and os.path.isfile(filename):
98         with open(filename, 'a+') as f:
99             f.write(f'{now}, {voltage_temperature_float
                       :5.3f}, {tempFloat:6.3f}, {
                       voltage_pressure_float:5.3f}, {pressFloat
                       :6.3f}\n')
100     if verbose:
101         print(f'time: {nowToPrint}, voltage(t): {
                voltage_temperature_float:.3f} V, temperature:
                {tempFloat:6.3f} °C, voltage(p): {
                voltage_pressure_float:.3f} V, pressure: {
                pressFloat:6.3f} bar' )
102     time.sleep(sleeptime)
103
104 if __name__ == "__main__":
105     main()
```

Anhang C

Nicht auf R_F normierte Reflektivitäten

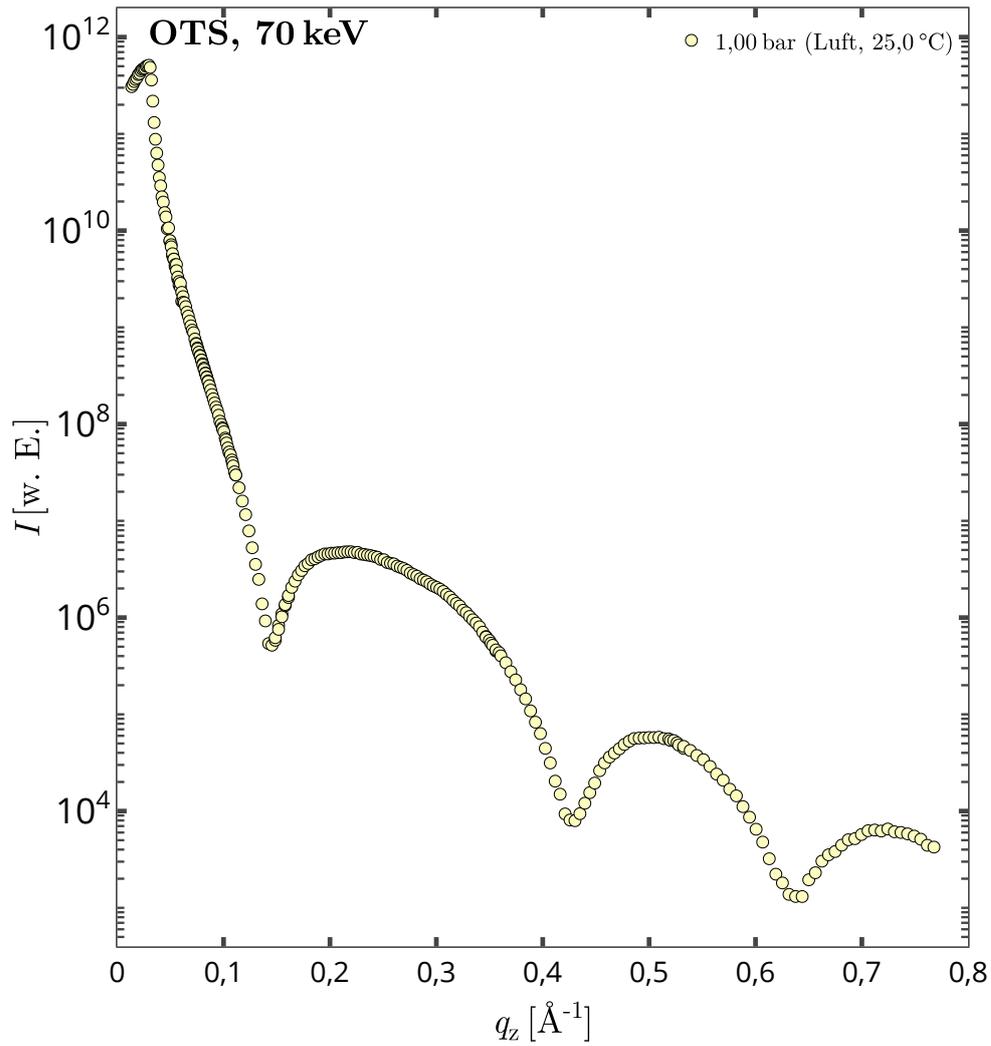


Abbildung C.1: Reflektivität eines OTS-Wafers unter Luftatmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 70$ keV zur Kommissionierung der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle.

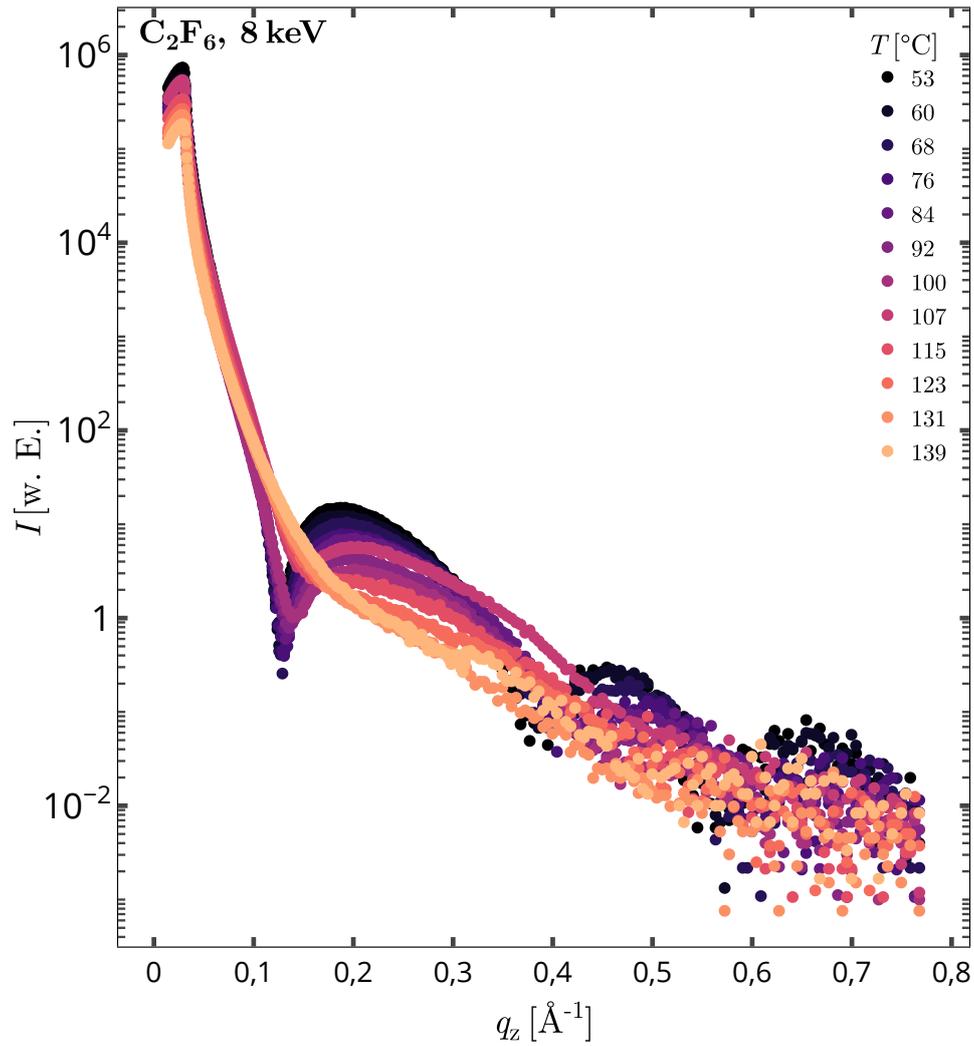


Abbildung C.2: Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter C₂F₆-Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$

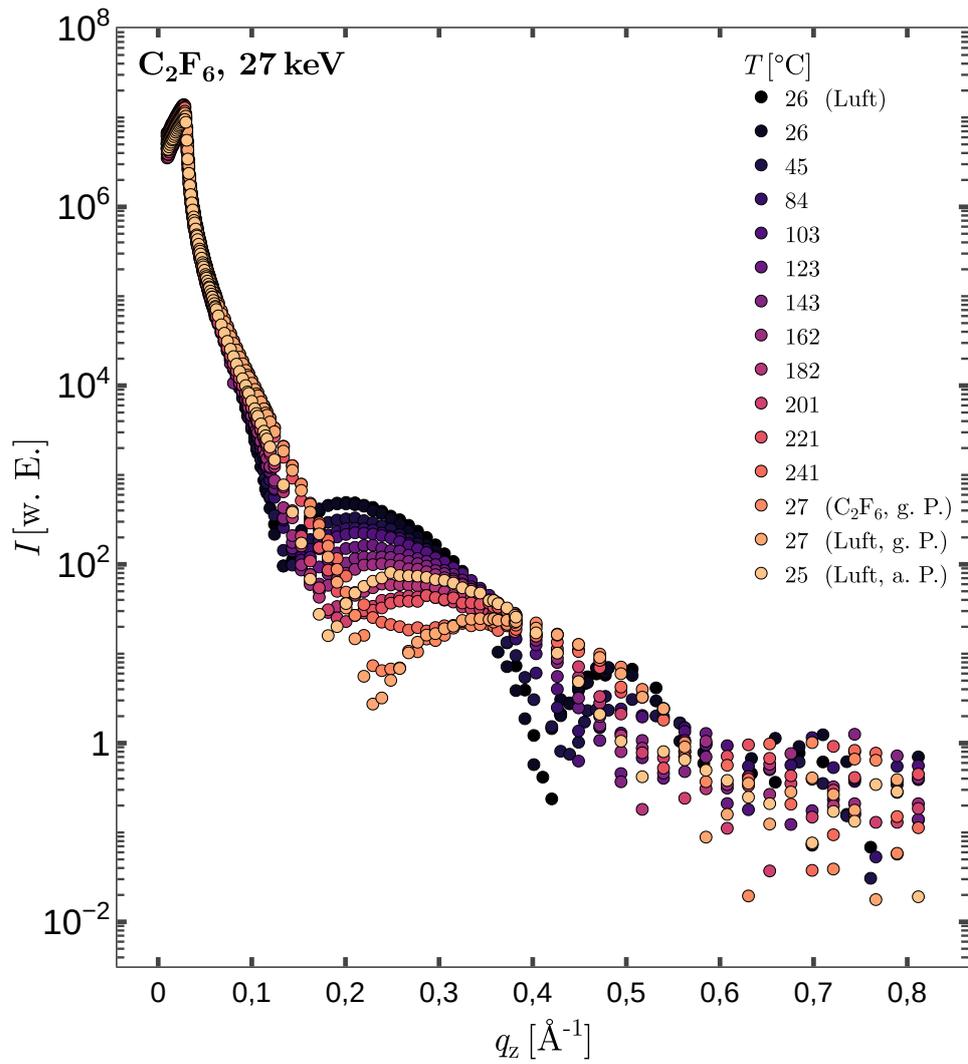


Abbildung C.3: Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter C_2F_6 -Atmosphäre bei $E_{ph} = 27 \text{ keV}$

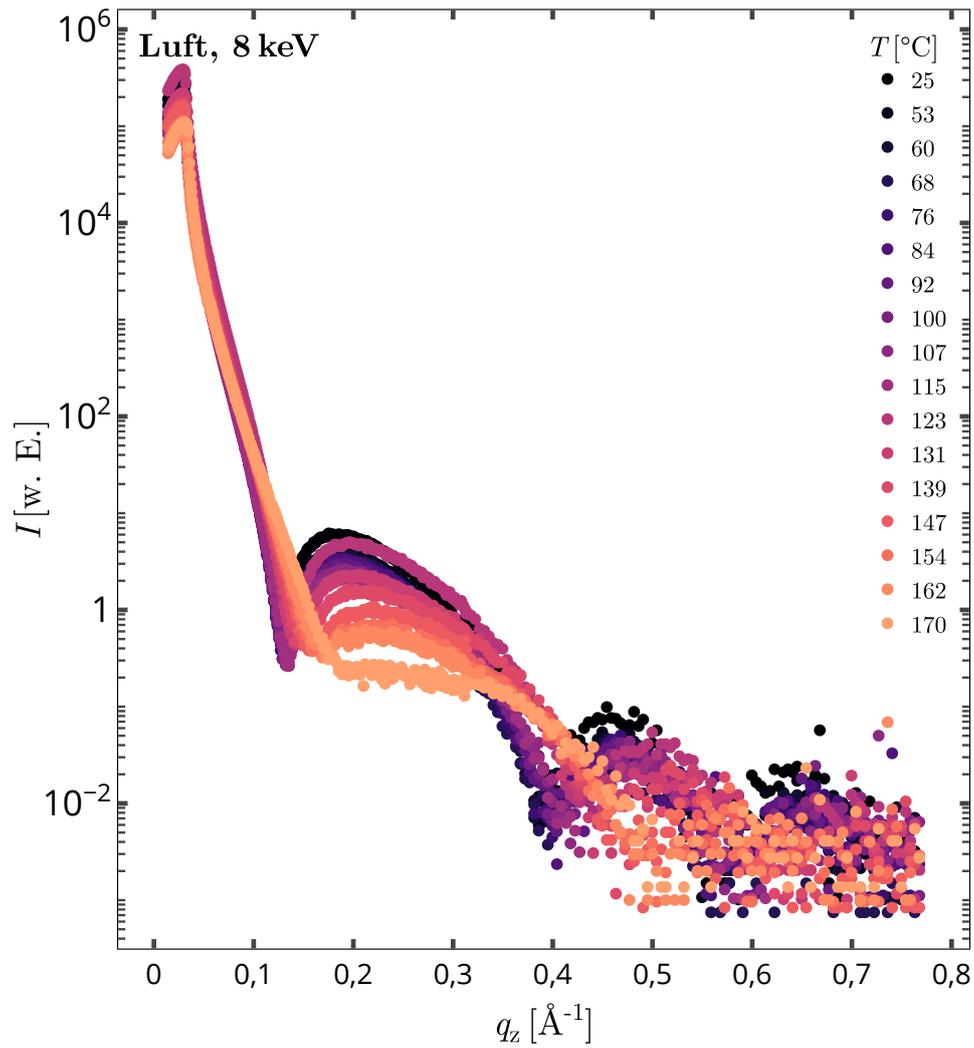


Abbildung C.4: Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter Luftatmosphäre bei $E_{ph} = 8$ keV

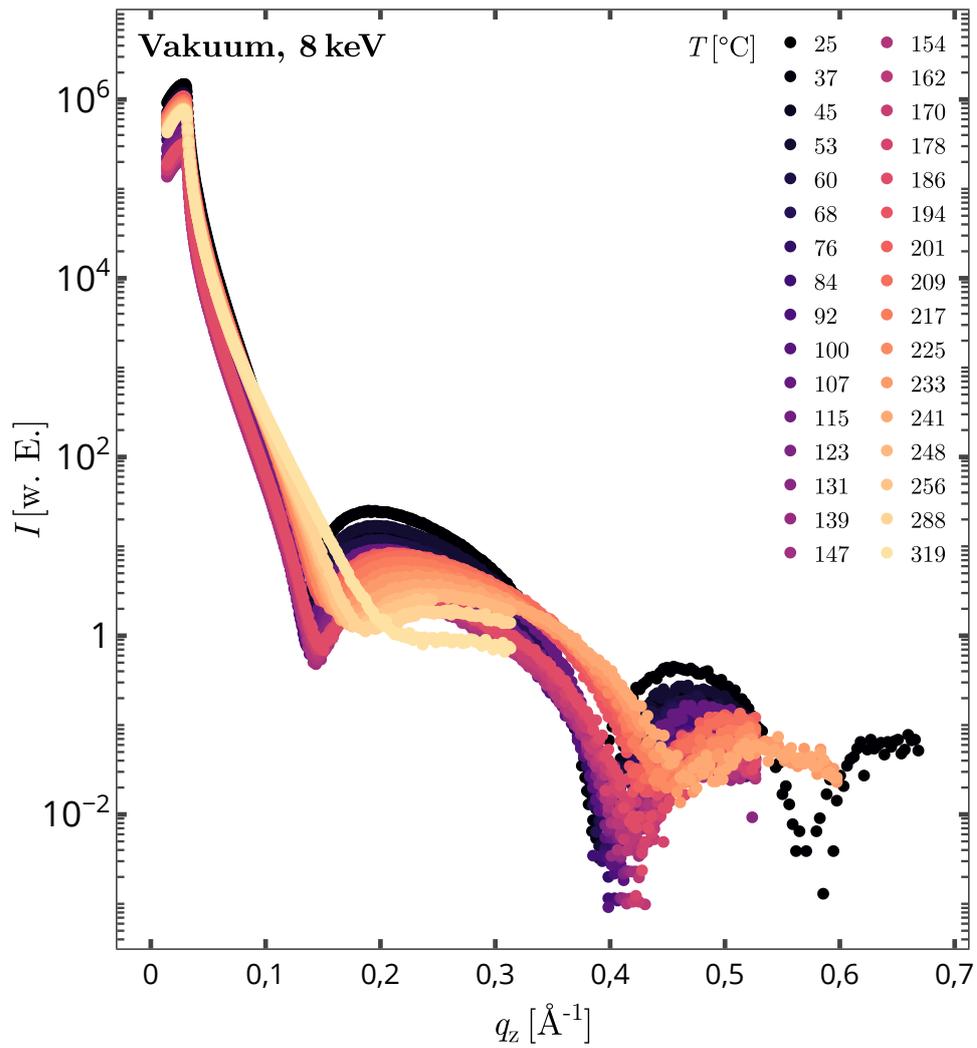


Abbildung C.5: Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungsensitivitätsmessungen unter Vakuum bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$

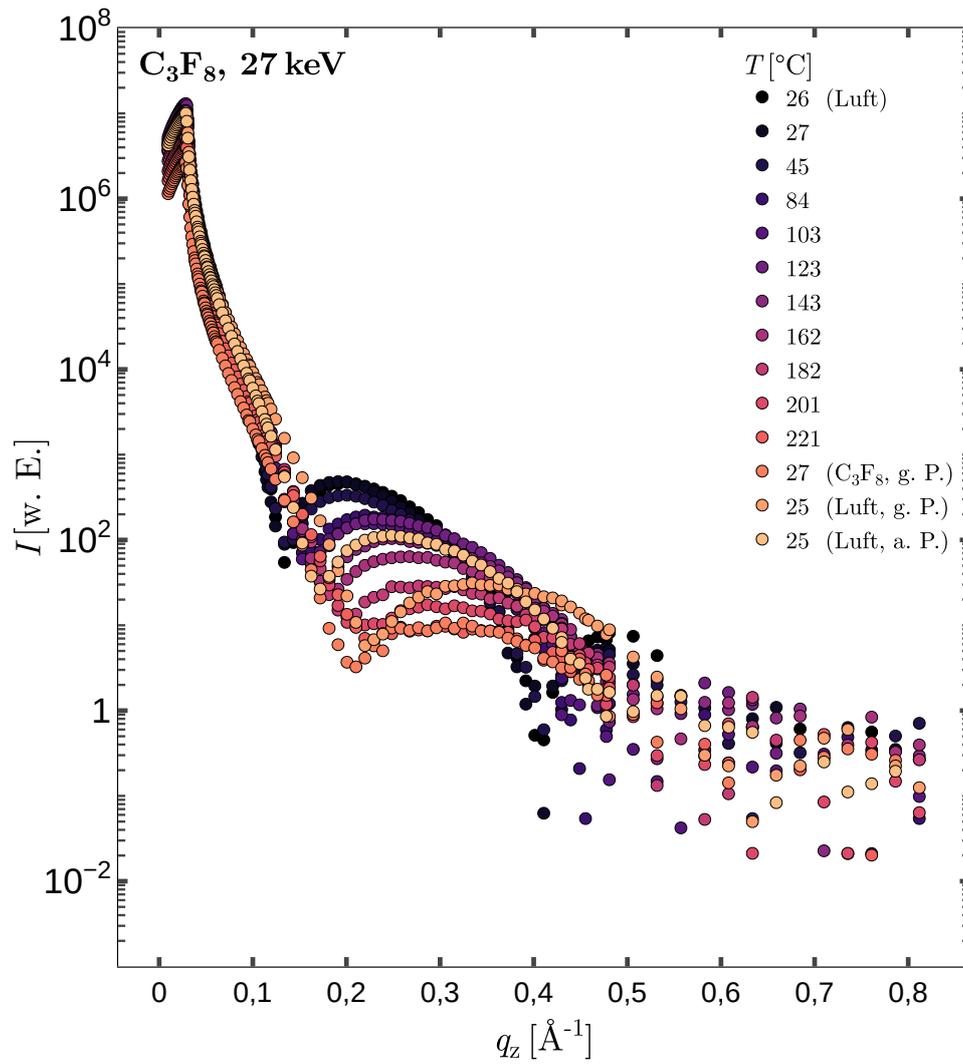


Abbildung C.6: Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter C_3F_8 -Atmosphäre bei $E_{ph} = 27$ keV

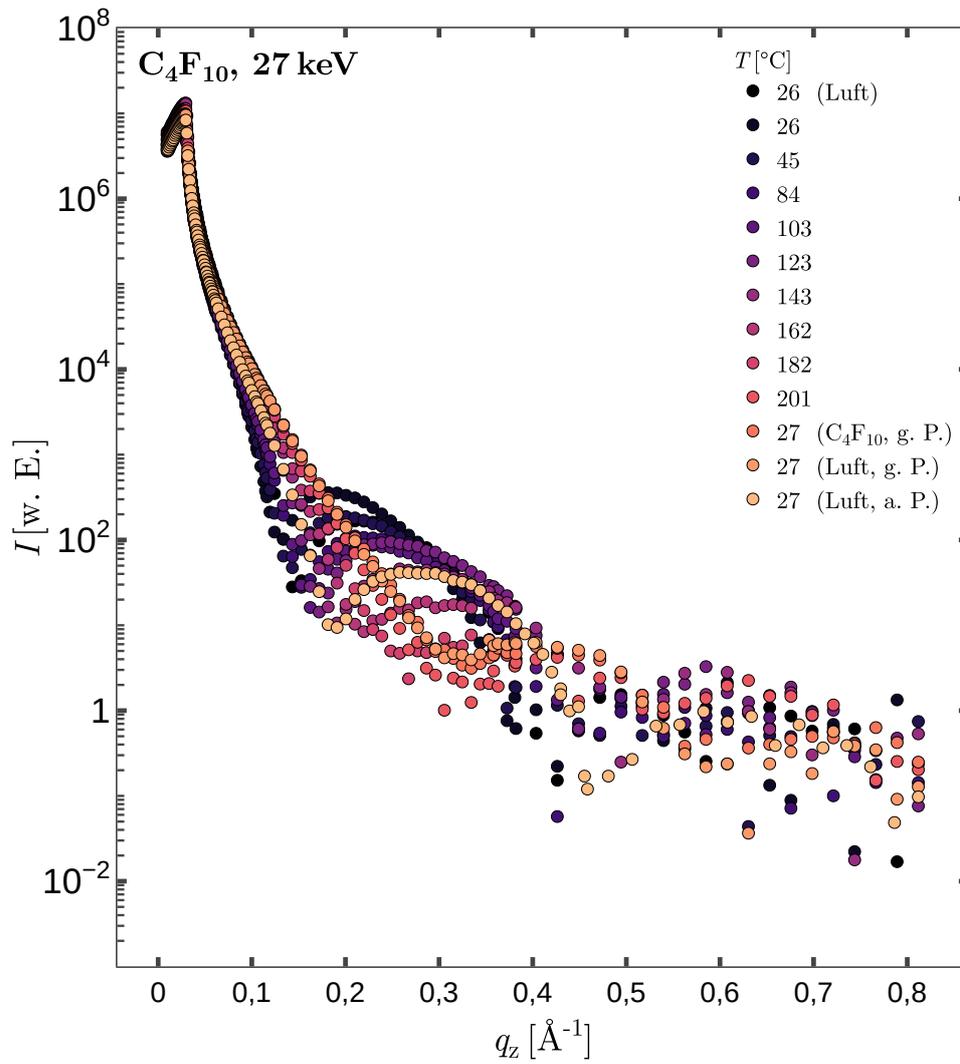


Abbildung C.7: Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter C_4F_{10} -Atmosphäre bei $E_{ph} = 27 \text{ keV}$

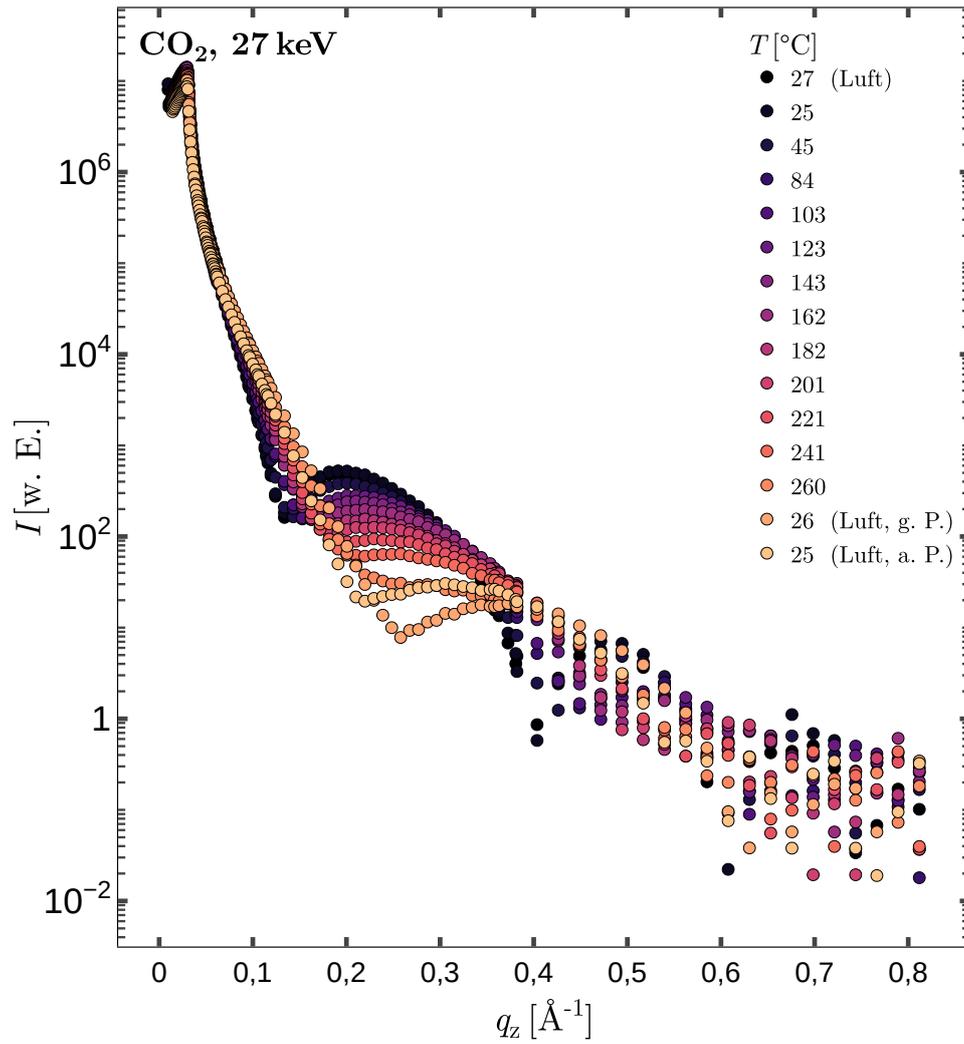


Abbildung C.8: Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter CO₂-Atmosphäre bei $E_{ph} = 27$ keV

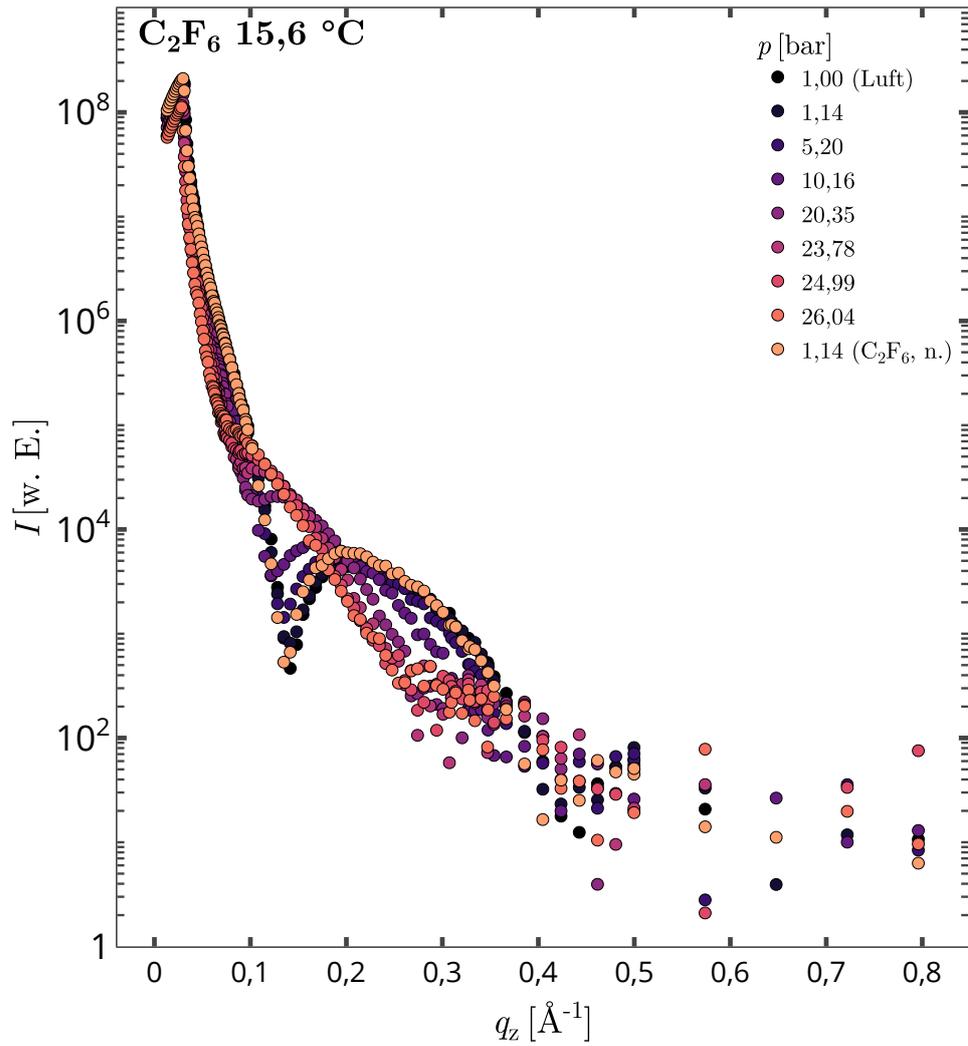


Abbildung C.9: Reflektivitäten der Adsorptionsmessungen unter C_2F_6 -Atmosphäre bei 15,6 °C und $E_{\text{ph}} = 25$ keV.

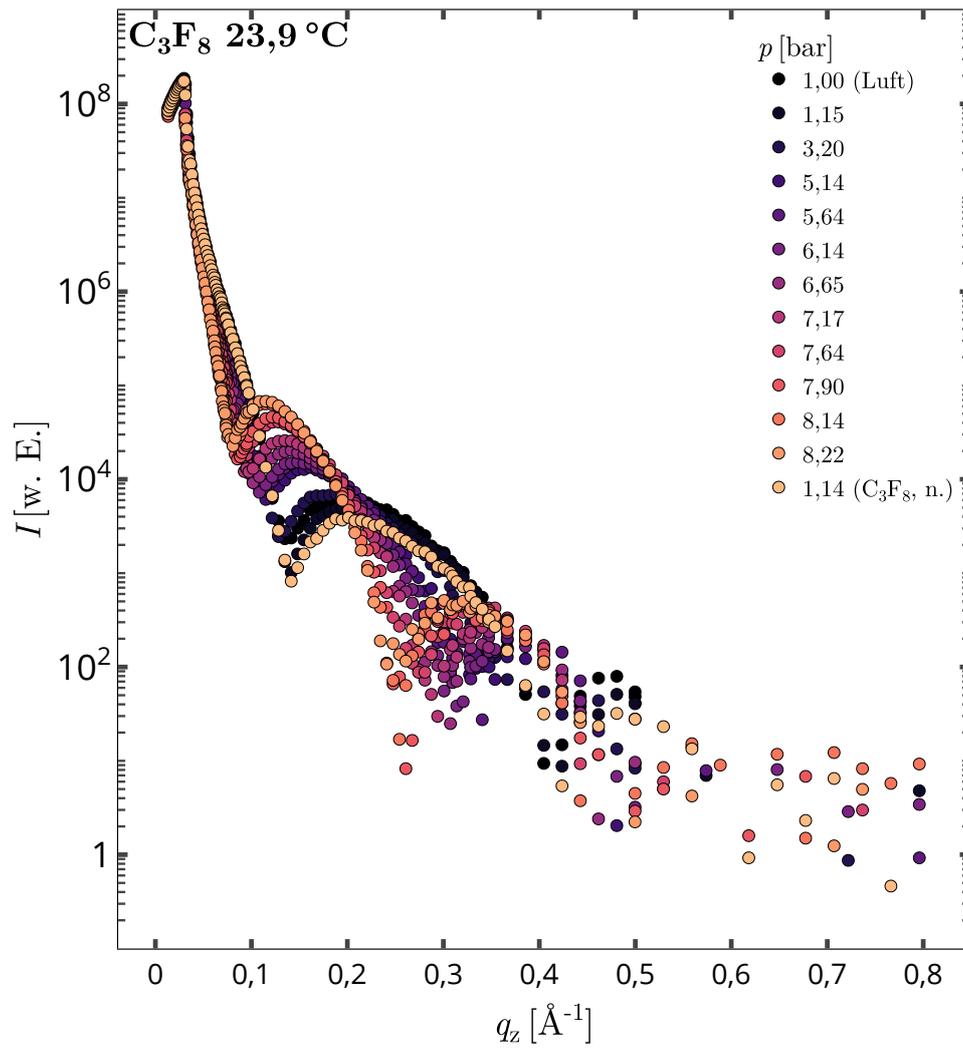


Abbildung C.10: Reflektivitäten der Adsorptionsmessungen unter C_3F_8 -Atmosphäre bei 23,9 °C und $E_{ph} = 25$ keV.

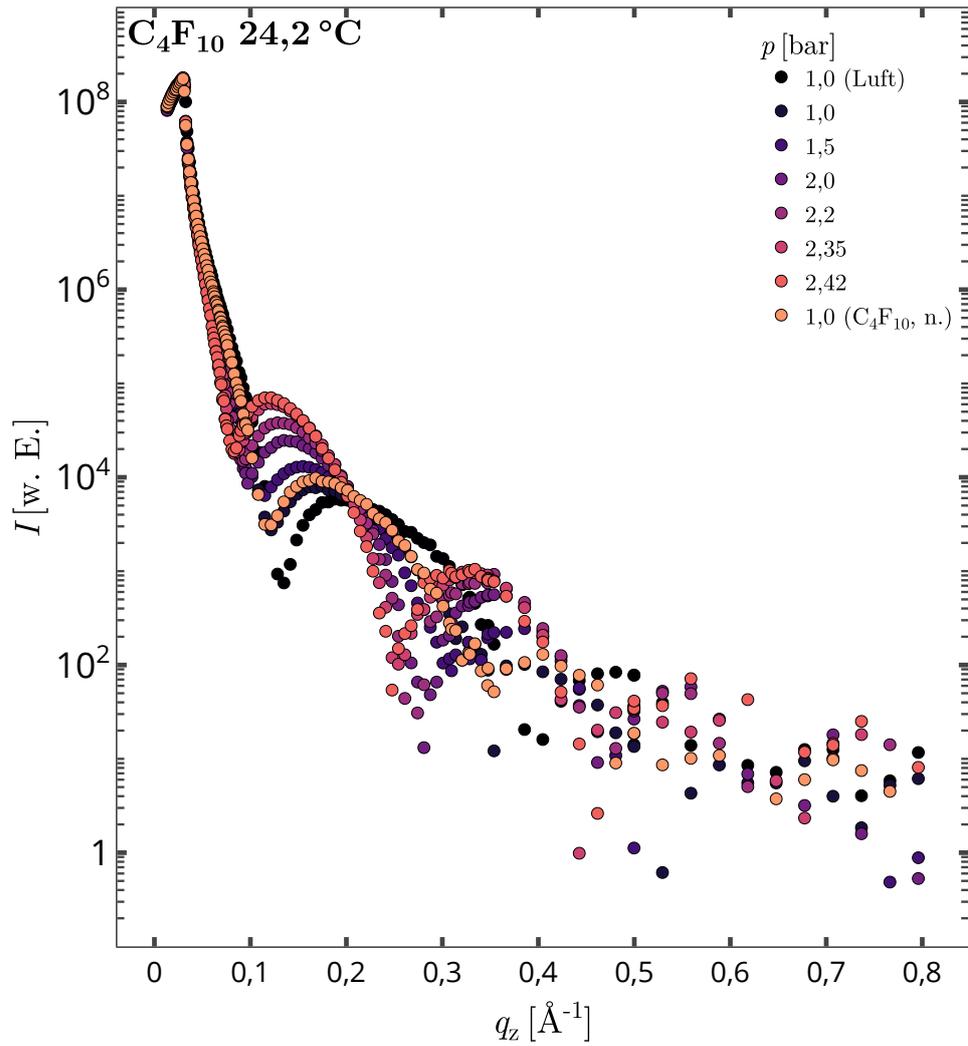


Abbildung C.11: Reflektivitäten der Adsorptionsmessungen unter C_4F_{10} -Atmosphäre bei 24,2 °C und $E_{ph} = 25$ keV.

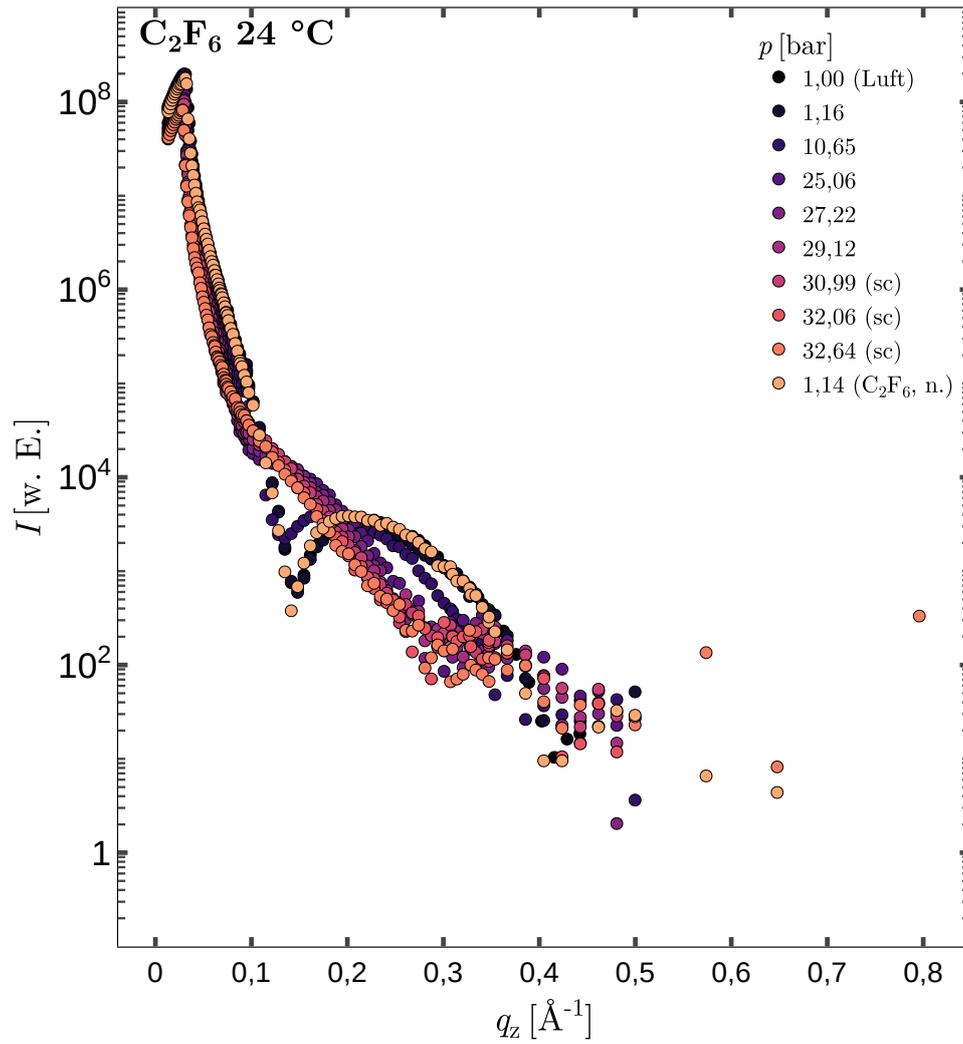


Abbildung C.12: Reflektivitäten der Adsorptionsmessungen von überkritischem C₂F₆ bei 24,2 °C und $E_{\text{ph}} = 25$ keV.

Literaturverzeichnis

- [Allgood 2003]: Allgood, Charles C. (2003). “Fluorinated gases for semiconductor manufacture: process advances in chemical vapor deposition chamber cleaning”. In: *Journal of Fluorine Chemistry*. Fluorine in Microlithography and Microchip Manufacture 122.1, S. 105–112.
- [Anderson 1946]: Anderson, Robert B. (1946). “Modifications of the Brunauer, Emmett and Teller Equation¹”. In: *Journal of the American Chemical Society* 68.4, S. 686–691.
- [Ashurst u. a. 2001]: Ashurst, W.R., C. Yau, C. Carraro, R. Maboudian und M.T. Dugger (2001). “Dichlorodimethylsilane as an anti-stiction monolayer for MEMS: a comparison to the octadecyltrichlorosilane self-assembled monolayer”. In: *Journal of Microelectromechanical Systems* 10.1, S. 41–49.
- [Azizian und Eris 2021]: Azizian, Saied und Setareh Eris (2021). “Chapter 6 - Adsorption isotherms and kinetics”. In: *Interface Science and Technology*. Hrsg. von Mehrorang Ghaedi. Bd. 33. Adsorption: Fundamental Processes and Applications. Elsevier, S. 445–509.
- [Beebe u. a. 1947]: Beebe, R. A., J. Biscoe, W. R. Smith und C. B. Wendell (1947). “Heats of Adsorption on Carbon Black. I”. In: *Journal of the American Chemical Society* 69.1, S. 95–101.
- [Bermejo und Cocero 2006]: Bermejo, M. D. und M. J. Cocero (2006). “Supercritical water oxidation: A technical review”. In: *AIChE Journal* 52.11, S. 3933–3951.
- [Bhushan u. a. 1995]: Bhushan, Bharat, Ashok V. Kulkarni, Vilas N. Koinkar, Mathieu Boehm, Ludovic Odoni, Claude Martelet und Michel Belin (1995). “Microtribological Characterization of Self-Assembled and Langmuir-Blodgett Monolayers by Atomic and Friction Force Microscopy”. In: *Langmuir* 11.8, S. 3189–3198.

- [Braslau u. a. 1988]: Braslau, A., P. S. Pershan, G. Swislow, B. M. Ocko und J. Als-Nielsen (1988). “Capillary waves on the surface of simple liquids measured by x-ray reflectivity”. In: *Physical Review A* 38.5, S. 2457–2470.
- [Bridgman 1914]: Bridgman, P. W. (1914). “The Technique of High Pressure Experimenting”. In: *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences* 49.11, S. 627–643.
- [Brunauer u. a. 1938]: Brunauer, Stephen, P. H. Emmett und Edward Teller (1938). “Adsorption of Gases in Multimolecular Layers”. In: *Journal of the American Chemical Society* 60.2, S. 309–319.
- [Carmichael u. a. 2012]: Carmichael, Justin R., Gernot Rother, James F. Browning, John F. Ankner, Jose L. Banuelos, Lawrence M. Anovitz, David J. Wesolowski und David R. Cole (2012). “High-pressure cell for neutron reflectometry of supercritical and subcritical fluids at solid interfaces”. In: *Review of Scientific Instruments* 83.4, S. 045108.
- [Chen u. a. 2011]: Chen, Jiahui, Leslie S. Loo und Kean Wang (2011). “An Ideal Absorbed Solution Theory (IAST) Study of Adsorption Equilibria of Binary Mixtures of Methane and Ethane on a Templated Carbon”. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 56.4, S. 1209–1212.
- [Chung 2001]: Chung, Deborah D. L. (2001). *Applied Materials Science: Applications of Engineering Materials in Structural, Electronics, Thermal, and Other Industries*. 1. Aufl. Boca Raton: CRC Press.
- [Corning / Materials Science Technology and Innovation 2023]: Corning / Materials Science Technology and Innovation (2023). URL: <https://www.corning.com/worldwide/en.html>, besucht am: 01.03.2023.
- [De Jong u. a. 2015]: De Jong, A. E. F., V. Vonk, V. Honkimäki, B. Gorges, H. Vitoux und E. Vlieg (2015). “A sample chamber for in situ high-energy X-ray studies of crystal growth at deeply buried interfaces in harsh environments”. In: *Journal of Crystal Growth* 420, S. 84–89.
- [Doerr u. a. 1999]: Doerr, A. K., M. Tolan, W. Prange, J.-P. Schlomka, T. Seydel, W. Press, D. Smilgies und B. Struth (1999). “Observation of Capillary Waves on

- Liquid Thin Films from Mesoscopic to Atomic Length Scales”. In: *Physical Review Letters* 83.17, S. 3470–3473.
- [EBS Parameters 2023]: *EBS Parameters* (2023). URL: <https://www.esrf.fr/home/UsersAndScience/Accelerators/ebs---extremely-brilliant-source/ebs-parameters.html>, besucht am: 22.02.2023.
- [Fadeev und McCarthy 2000]: Fadeev, Alexander Y. und Thomas J. McCarthy (2000). “Self-Assembly Is Not the Only Reaction Possible between Alkyltrichlorosilanes and Surfaces: Monomolecular and Oligomeric Covalently Attached Layers of Dichloro- and Trichloroalkylsilanes on Silicon”. In: *Langmuir* 16.18, S. 7268–7274.
- [Faude u. a. 2000]: Faude, F., S. Wolf und P. Wiedemann (2000). “Flüssige Perfluorkarbonate in der Glaskörper- und Netzhautchirurgie”. In: *Der Ophthalmologe* 97.9, S. 652–661.
- [Friedrich u. a. 1913]: Friedrich, W., P. Knipping und M. Laue (1913). “Interferenzerscheinungen bei Röntgenstrahlen”. In: *Annalen der Physik* 346.10, S. 971–988.
- [Gleißner u. a. 2022]: Gleißner, R., E. E. Beck, Simon Chung, G. D. L. Semione, N. Mukharamova, G. Gizer, C. Pistidda, D. Renner, H. Noei, V. Vonk und A. Stierle (2022). “Operando reaction cell for high energy surface sensitive x-ray diffraction and reflectometry”. In: *Review of Scientific Instruments* 93.7, S. 073902.
- [Hallewell u. a. 2007]: Hallewell, G., D. Hoffmann und Václav Vacek (2007). “A Versatile Evaporative Cooling System Designed for Use in an Elementary Particle Detector”. In: *International Journal of Thermophysics* 28.5, S. 1730–1740.
- [Henke u. a. 1993]: Henke, B.L., E.M. Gullikson und J.C. Davis (1993). “X-ray interactions: photoabsorption, scattering, transmission, and reflection at E=50–30000 eV, Z=1–92”. In: 54.2, S. 181–342.
- [Horbach u. a. 2011]: Horbach, J., M. Degenhardt, U. Hahn, J. Heuer, H. B. Peters, H. Schulte-Schrepping, A. Donat und H. Lüdecke (2011). “Large monochromator systems at PETRA III”. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*. National Synchrotron Radiation Instrumentation conference in 2010 649.1, S. 136–138.

- [Hunter u. a. 1987]: Hunter, S. R., J. G. Carter und L. G. Christophorou (1987). “Electron attachment and ionization processes in CF_4 , C_2F_6 , C_3F_8 , and $n\text{-C}_4\text{F}_{10}$ ”. In: *The Journal of Chemical Physics* 86.2, S. 693–703.
- [Jebramcik u. a. 2014]: Jebramcik, Marc, Holger Huck, Shaukat Khan und Robert Molo (2014). “Study of the Beam Lifetime at the Synchrotron Light Source DELTA”. In: *Proceedings of the 5th Int. Particle Accelerator Conf. IPAC2014*, 3 pages, 0.388 MB.
- [Jeworrek u. a. 2011]: Jeworrek, Christoph, Roland Steitz, Claus Czeslik und Roland Winter (2011). “High pressure cell for neutron reflectivity measurements up to 2500 bar”. In: *Review of Scientific Instruments* 82.2, S. 025106.
- [Karimi u. a. 2021]: Karimi, Mohsen, Alírio E. Rodrigues und José A. C. Silva (2021). “Designing a simple volumetric apparatus for measuring gas adsorption equilibria and kinetics of sorption. Application and validation for CO_2 , CH_4 and N_2 adsorption in binder-free beads of 4A zeolite”. In: *Chemical Engineering Journal* 425, S. 130538.
- [Kim u. a. 2005]: Kim, Byungwhan, Jeong Kim, Soo Hong Lee und Jaeyoung Park and Byung Teak Lee (2005). “Plasma Etching of Silicon Oxynitride in a Low-Pressure C_2F_6 Plasma”. In: *Journal of the Korean Physical Society* 47.4, S. 712.
- [Knieling u. a. 2007]: Knieling, T., W. Lang und W. Benecke (2007). “Gas phase hydrophobisation of MEMS silicon structures with self-assembling monolayers for avoiding in-use sticking”. In: *Sensors and Actuators B: Chemical. Functional Materials for Micro and Nanosystems* 126.1, S. 13–17.
- [Kreuzer u. a. 2011]: Kreuzer, Martin, Thomas Kaltofen, Roland Steitz, Beat H. Zehnder und Reiner Dahint (2011). “Pressure cell for investigations of solid–liquid interfaces by neutron reflectivity”. In: *Review of Scientific Instruments* 82.2, S. 023902.
- [Kruse 2008]: Kruse, Andrea (2008). “Supercritical water gasification”. In: *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* 2.5, S. 415–437.
- [Langmuir 1916]: Langmuir, Irving (1916). “THE CONSTITUTION AND FUNDAMENTAL PROPERTIES OF SOLIDS AND LIQUIDS. PART I. SOLIDS.” In: *Journal of the American Chemical Society* 38.11, S. 2221–2295.

- [Lee u. a. 2006]: Lee, Gun-Kyo, Jong-Ha Moon und Byung-Teak Lee (2006). “Inductively coupled plasma reactive ion etching of ZnO using C₂F₆ and NF₃-based gas mixtures”. In: *Semiconductor Science and Technology* 21.7, S. 971.
- [Lee 1988]: Lee, Lloyd L. (1988). *Molecular Thermodynamics of Nonideal Fluids*. Butterworth-Heinemann.
- [Lemmon u. a. 2023]: Lemmon, Eric W., Ian H. Bell, Marcia L. Huber und Marc O. McLinden (2023). “Thermophysical Properties of Fluid Systems”. In: *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database*. Hrsg. von P. J. Linstrom und W. G. Mallard. 69. Aufl. Gaithersburg MD.
- [Lengeler u. a. 1999]: Lengeler, Bruno, Christian Schroer, Johannes Tümmler, Boris Benner, Matthias Richwin, Anatoly Snigirev, Irina Snigireva und Michael Drakopoulos (1999). “Imaging by parabolic refractive lenses in the hard X-ray range”. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 6.6, S. 1153–1167.
- [Li, J. Kuppler u. a. 2009]: Li, Jian-Rong, Ryan J. Kuppler und Hong-Cai Zhou (2009). “Selective gas adsorption and separation in metal–organic frameworks”. In: *Chemical Society Reviews* 38.5, S. 1477–1504.
- [Li, Liu u. a. 2010]: Li, Ming, Juan Liu und Ting-liang Wang (2010). “Adsorption Equilibria of Carbon Dioxide and Ethane on Graphitized Carbon Black”. In: *Journal of Chemical & Engineering Data* 55.10, S. 4301–4305.
- [Maxwell 1875]: Maxwell, James C. (1875). “On the Dynamical Evidence of the Molecular Constitution of Bodies *”. In: *Nature* 11.279, S. 357–359.
- [Mezger, Reichert u. a. 2006]: Mezger, Markus, Harald Reichert, Sebastian Schöder, John Okasinski, Heiko Schröder, Helmut Dosch, Dennis Palms, John Ralston und Veijo Honkimäki (2006). “High-Resolution in situ X-Ray Study of the Hydrophobic Gap at the Water: Octadecyl-Trichlorosilane Interface”. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 103.49, S. 18401–18404.
- [Mezger, Schöder u. a. 2008]: Mezger, Markus, Sebastian Schöder, Harald Reichert, Heiko Schröder, John Okasinski, Veijo Honkimäki, John Ralston, Jörg Bilgram, Roland Roth und Helmut Dosch (2008). “Water and ice in contact with octadecyl-

- trichlorosilane functionalized surfaces: A high resolution x-ray reflectivity study”. In: *The Journal of Chemical Physics* 128.24, S. 244705.
- [Mezger, Sedlmeier u. a. 2010]: Mezger, Markus, Felix Sedlmeier, Dominik Horinek, Harald Reichert, Diego Pontoni und Helmut Dosch (2010). “On the Origin of the Hydrophobic Water Gap: An X-ray Reflectivity and MD Simulation Study”. In: *Journal of the American Chemical Society* 132.19, S. 6735–6741.
- [Mofarahi und Gholipour 2014]: Mofarahi, Masoud und Fatemeh Gholipour (2014). “Gas adsorption separation of CO₂/CH₄ system using zeolite 5A”. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 200, S. 1–10.
- [Moron u. a. 2023]: Moron, Mike, Susanne Dogan-Surmeier, Marc Moron, Nicola Thiering, Michael Paulus, Christian Sternemann, Metin Tolan, Bridget Murphy, Veijo Honkimäki und Julia Nase (2023). “A high-pressure/high-temperature cell for interface-sensitive X-ray scattering experiments of supercritical fluids”. In: *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. Elsevier.
- [Okano und Horiike 1982]: Okano, Haruo und Yasuhiro Horiike (1982). “Reactive Ion Beam Etching of SiO₂ and Poly-Si Employing C₂F₆, SiF₄ and BF₃ Gases”. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 21.5R, S. 696.
- [Parratt 1954]: Parratt, L. G. (1954). “Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays”. In: *Physical Review* 95.2, S. 359–369.
- [Paulus 2006]: Paulus, Michael (2006). “Röntgenstreuung an Flüssigkeits-Gas-Grenzflächen”. Diss. Dortmund: Universität Dortmund.
- [Paulus, Fendt u. a. 2005]: Paulus, Michael, Robert Fendt, Christian Sternemann, Christian Gutt, Heinz Hövel, Martin Volmer, Metin Tolan und Klaus Wille (2005). “An internet-based synchrotron experiment for students measuring the X-ray magnetic circular dichroism of a PtFe alloy”. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 12.2, S. 246–250.
- [Paulus, Lietz u. a. 2008]: Paulus, Michael, Daniela Lietz, Christian Sternemann, Kaveh Shokuie, Florian Evers, Metin Tolan, Claus Czeslik und Roland Winter (2008). “An access to buried interfaces: the X-ray reflectivity set-up of BL9 at DELTA”. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 15.6, S. 600–605.

- [Pierce und Smith 1948]: Pierce, Conway und R. Nelson Smith (1948). “Heats of Adsorption. I”. In: *The Journal of Physical and Colloid Chemistry* 52.7, S. 1111–1115.
- [Pini u. a. 2006]: Pini, Ronny, Stefan Ottiger, Arvind Rajendran, Giuseppe Storti und Marco Mazzotti (2006). “Reliable measurement of near-critical adsorption by gravimetric method”. In: *Adsorption* 12.5, S. 393–403.
- [Ponchut u. a. 2011]: Ponchut, C., J. M. Rigal, J. Clément, E. Papillon, A. Homs und S. Petitdemange (2011). “MAXIPIX, a fast readout photon-counting X-ray area detector for synchrotron applications”. In: *Journal of Instrumentation* 6.01.
- [Raimondi 2016]: Raimondi, Pantaleo (2016). “ESRF-EBS: The Extremely Brilliant Source Project”. In: *Synchrotron Radiation News* 29.6, S. 8–15.
- [Rangarajan u. a. 1995]: Rangarajan, B., C.T. Lira und R. Subramanian (1995). “Simplified local density model for adsorption over large pressure ranges”. In: *AIChE Journal* 41.4, S. 838–845.
- [Ren u. a. 2002]: Ren, Sili, Shengrong Yang, Yapu Zhao, Jinfang Zhou, Tao Xu und Weimin Liu (2002). “Friction and Wear Studies of Octadecyltrichlorosilane SAM on Silicon”. In: *Tribology Letters* 13.4, S. 233–239.
- [Rissanen u. a. 2010]: Rissanen, Anna, Kirsi Tappura, Mari Laamanen, Riikka Purunen, Elina Färm, Mikko Ritala und Markku Leskelä (2010). “Vapor-phase self-assembled monolayers for improved MEMS reliability”. In: *2010 IEEE SENSORS*, S. 767–770.
- [Röntgen 1895]: Röntgen, W. K. (1895). *Über eine neue Art von Strahlen: vorläufige Mitteilung.*
- [Rowell u. a. 2005]: Rowell, Jesse L. C., Elinor C. Spencer, Juergen Eckert, Judith A. K. Howard und Omar M. Yaghi (2005). “Gas Adsorption Sites in a Large-Pore Metal-Organic Framework”. In: *Science* 309.5739, S. 1350–1354.
- [Seeck u. a. 2012]: Seeck, O. H., C. Deiter, K. Pflaum, F. Bertam, A. Beerlink, H. Franz, J. Horbach, H. Schulte-Schrepping, B. M. Murphy, M. Greve und O. Magnussen (2012). “The high-resolution diffraction beamline P08 at PETRA III”. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 19.1, S. 30–38.

- [Silberzan u. a. 1991]: Silberzan, P., L. Leger, D. Ausserre und J. J. Benattar (1991). “Silanation of silica surfaces. A new method of constructing pure or mixed monolayers”. In: *Langmuir* 7.8, S. 1647–1651.
- [Srinivasan u. a. 1998]: Srinivasan, U., M.R. Houston, R.T. Howe und R. Maboudian (1998). “Alkyltrichlorosilane-based self-assembled monolayer films for stiction reduction in silicon micromachines”. In: *Journal of Microelectromechanical Systems* 7.2, S. 252–260.
- [Steinrück u. a. 2014]: Steinrück, Hans-Georg, Andreas Schiener, Torben Schindler, Johannes Will, Andreas Magerl, Oleg Konovalov, Giovanni Li Destri, Oliver H. Seeck, Markus Mezger, Julia Haddad, Moshe Deutsch, Antonio Checco und Benjamin M. Ocko (2014). “Nanoscale Structure of Si/SiO₂/Organics Interfaces”. In: *ACS Nano* 8.12, S. 12676–12681.
- [Stevens 1999]: Stevens, Mark J. (1999). “Thoughts on the Structure of Alkylsilane Monolayers”. In: *Langmuir* 15.8, S. 2773–2778.
- [Thu u. a. 2014]: Thu, Kyaw, Young-Deuk Kim, Azhar Bin Ismil, Bidyut Baran Saha und Kim Choon Ng (2014). “Adsorption characteristics of methane on Maxsorb III by gravimetric method”. In: *Applied Thermal Engineering*. Special Issue: International Symposium on Innovative Materials for Processes in Energy Systems 2013 (IMPRES2013) 72.2, S. 200–205.
- [Timmermann 1989]: Timmermann, Ernesto O. (1989). “A B. E. T.-like three sorption stage isotherm”. In: *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases* 85.7, S. 1631–1645.
- [Tolan 1999]: Tolan, Metin (1999). *X-ray scattering from soft-matter thin films : materials science and basic research*. Berlin: Springer.
- [Unterstell 2023]: Unterstell, Andreas (2023). *1.4980 (Alloy A-286), S66286 / Datasheet / METALCOR*. URL: <https://www.metalcor.de/en/hitzebestandige-edelstahle/>, besucht am: 06.01.2022.
- [Wieland u. a. 2016]: Wieland, Robert, Michael Pittroff, Jamila Boudaden, Stephan Altmannshofer und Christoph Kutter (2016). “Environmental-Friendly Fluorine Mixture for CVD Cleaning Processes to Replace C₂F₆, CF₄ and NF₃”. In: *ECS Transactions* 72.19, S. 23.

- [Winn 1988]: Winn, John S. (1988). “The fugacity of a van der Waals gas”. In: *Journal of Chemical Education* 65.9, S. 772.
- [Wirkert u. a. 2014]: Wirkert, F. J., M. Paulus, J. Nase, J. Möller, S. Kujawski, C. Sternemann und M. Tolan (2014). “X-ray reflectivity measurements of liquid/solid interfaces under high hydrostatic pressure conditions”. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 21.1, S. 76–81.
- [Yam u. a. 2020]: Yam, Kah Meng, Na Guo, Zhuoling Jiang, Shulong Li und Chun Zhang (2020). “Graphene-Based Heterogeneous Catalysis: Role of Graphene”. In: *Catalysts* 10.1, S. 53.
- [Yaws 2014]: Yaws, Carl L. (2014). “Chapter 17 - Dipole Moment – Organic Compounds”. In: *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons (Second Edition)*. Hrsg. von Carl L. Yaws. Oxford: Gulf Publishing Company, S. 704–714.
- [Yaws und Leh 2009]: Yaws, Carl L. und Aisha S. Y. Leh (2009). “Chapter 17 - Radius of gyration—Organic compounds”. In: *Thermophysical Properties of Chemicals and Hydrocarbons*. Hrsg. von Carl L. Yaws. Norwich, NY: William Andrew Publishing, S. 661–668.
- [Young 1805]: Young, Thomas (1805). “III. An essay on the cohesion of fluids”. In: *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95, S. 65–87.
- [Yuan u. a. 2021]: Yuan, Zhenyu, Fan Yang, Fanli Meng, Kaiyuan Zuo und Jin Li (2021). “Research of Low-Power MEMS-Based Micro Hotplates Gas Sensor: A Review”. In: *IEEE Sensors Journal* 21.17, S. 18368–18380.
- [Zhuang u. a. 2007]: Zhuang, Yan Xin, Ole Hansen, Thomas Knieling, Christian Wang, Pirmin Rombach, Walter Lang, Wolfgang Benecke, Markus Kehlenbeck und Jörn Koblitz (2007). “Vapor-Phase Self-Assembled Monolayers for Anti-Stiction Applications in MEMS”. In: *Journal of Microelectromechanical Systems* 16.6, S. 1451–1460.
- [Zhuang u. a. 2006]: Zhuang, Yan Xin, Ole Hansen, Thomas Knieling, Christian Wang, Pirmin Rombach, Walter Lang, Wolfgang Benecke, Markus Kehlenbeck und Jörn Koblitz (2006). “Thermal stability of vapor phase deposited self-assembled monolayers for MEMS anti-stiction”. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 16.11, S. 2259–2264.

[Zou u. a. 2016]: Zou, Longhui, Linghui Gong, Peng Xu, Guochao Feng und Huiming Liu (2016). “Modified GAB model for correlating multilayer adsorption equilibrium data”. In: *Separation and Purification Technology* 161, S. 38–43.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Benetzung einer Flüssigkeit auf einer Festkörperoberfläche	7
Abbildung 2.2	Langmuir- und BET-Adsorptionsmodell	9
Abbildung 2.3	Temperaturabhängige Gibbs-Energie und beispielhaftes Phasendiagramm	17
Abbildung 2.4	Maxwell-Konstruktion und Phasenkoexistenzgebiet im pV -Diagramm	18
Abbildung 2.5	Zusammenhang zwischen Gibbsem Oberflächenüberschuss Γ_{ex} und der absoluten adsorbierten Menge.	21
Abbildung 2.6	Dichteprofile aus dem SLD-Modell, adsorbierter Oberflächenüberschuss und absolute adsorbierte Menge für die Adsorption von C_3F_8 auf Graphit	24
Abbildung 2.7	Reflexion eines Röntgenstrahls an einer ideal glatten Oberfläche	29
Abbildung 2.8	Fresnelreflektivität und -transmission einer Silizium/Vakuum-Grenzfläche für verschiedene β/δ -Verhältnisse	32
Abbildung 2.9	Eindringtiefe der transmittierten Welle.	32
Abbildung 2.10	Reflexion eines Röntgenstrahls an einem Mehrschichtsystem	34
Abbildung 2.11	Reflektivität eines Siliziumfilms auf einem Goldsubstrat mit ideal glatten Grenzflächen	35
Abbildung 2.12	Dispersionsprofile glatter und rauher Mehrschichtsysteme.	37
Abbildung 2.13	Raue Grenzfläche mit mittlerer z -Koordinate z_j und Fluktuationen $z(x, y)$ um z_j	38
Abbildung 2.14	Schichtsystem mit $\sigma_j \approx d_j$ und das daraus resultierende un- stetige Dispersionsprofil unabhängiger Schichten. mit großen Rauigkeiten	40

Abbildung 2.15	Unterteilung eines Dispersionsprofils $\delta(z)$ mit großen Rauigkeiten in unabhängige, dünne Schichten für die Anwendung des Effektiven Dichtemodells.	40
Abbildung 2.16	Vergleich der mit dem Effektiven Dichtemodell und dem Parratt-Algorithmus für unabhängige Schichten berechneten Reflektivitäten und Dispersionsprofilen	42
Abbildung 3.1	p - T -Diagramm von Wasser für verschiedene Füllmengen des Probenvolumens der Sichtzelle	48
Abbildung 3.2	Isometrische (Schnitt-)Ansicht der Sichtzelle	49
Abbildung 3.3	Verschlussstopfen der Hochdruckzelle	50
Abbildung 3.4	Fenstereinheit der Sichtzelle	51
Abbildung 3.5	Foto eines Aufbaus mit der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle	53
Abbildung 3.6	Halterung und thermische Isolierung der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle	55
Abbildung 3.7	Aufbau des Probenhalters zur Aufnahme von Wafern	56
Abbildung 3.8	Experimenteller Aufbau mit an der Sichtzelle angeschlossenem Thermoelement und Drucktransmitter.	57
Abbildung 3.9	Kalibrierung des Ausgangssignals der Temperaturkontrolleinheit	58
Abbildung 3.10	Übergang von Wasser in den überkritischen Zustand	61
Abbildung 4.1	Kalottenmodell und Strukturformel von Octadecyltrichlorsilan	64
Abbildung 4.2	Silanisierung von Octadecyltrichlorsilan auf einem Siliziumdioxidsubstrat	65
Abbildung 4.3	Stäbchenmodelle und Keilstrichformeln der untersuchten fluorierten Kohlenwasserstoffe	67
Abbildung 4.4	Stäbchenmodell und Keilstrichformel von CO_2	69
Abbildung 4.5	Schematische Skizze des experimentellen Aufbaus und der Komponenten an der Strahllinie BL9 bei DELTA	71

Abbildung 4.6	Experimenteller Aufbau an der Strahllinie BL9 zur Untersuchung der Temperatur- und Strahlungssensitivität von OTS-Wafern	72
Abbildung 4.7	Temperaturkalibrierung für die Messungen mit der Anton Paar Zelle.	73
Abbildung 4.8	Schematische Skizze des Aufbaus und der Komponenten der Strahllinie P08 bei DESY	75
Abbildung 4.9	Experimenteller Aufbau an der Strahllinie P08	76
Abbildung 4.10	Experimenteller Aufbau an der Strahllinie ID31	78
Abbildung 5.1	Beispielhafte Darstellung der Aufnahme der XRR-Daten . .	82
Abbildung 5.2	Beispiel zur Auswertung der XRR-Daten	84
Abbildung 5.3	Kommissionierung der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle an der Strahllinie ID31	88
Abbildung 5.4	Reflektivitäten und Elektronendichteprofile für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter C_2F_6 -Atmosphäre bei $E_{ph} = 27$ keV	90
Abbildung 5.5	Reflektivitäten und Elektronendichteprofile für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter C_3F_8 -Atmosphäre bei $E_{ph} = 27$ keV	93
Abbildung 5.6	Reflektivitäten und Elektronendichteprofile für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter C_4F_{10} -Atmosphäre bei $E_{ph} = 27$ keV	95
Abbildung 5.7	Reflektivitäten und Elektronendichteprofile für die Untersuchungen der Temperatur- und Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter CO_2 -Atmosphäre bei $E_{ph} = 27$ keV . . .	97
Abbildung 5.8	Reflektivitäten und Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter C_2F_6 -Atmosphäre bei $E_{ph} = 8$ keV .	99
Abbildung 5.9	Reflektivitäten und Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter Luftatmosphäre bei $E_{ph} = 8$ keV . .	100

Abbildung 5.10	Reflektivitäten und Positionen der ersten Minima der Reflektivitäten für die Untersuchungen der Strahlungssensitivität von OTS-Wafern unter Vakuum bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$	101
Abbildung 5.11	T_{d} für die Untersuchungen der Temperatur- und Strahlungssensitivität der OTS-Wafer unter Vakuum, Luft und verschiedenen Gasatmosphären	102
Abbildung 5.12	Adsorption von C_2F_6	105
Abbildung 5.13	Schematische Darstellung der Mehrfachbesetzung von Adsorptionsstellen bei der Gasadsorption.	106
Abbildung 5.14	Rauigkeit der C_2F_6 /Umgebungsmedium-Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke bei $T = 15,6^\circ\text{C}$	107
Abbildung 5.15	Einfluss der Parameter c_Z und K_Z nach dem Adsorptionsmodell von Zou u a.	108
Abbildung 5.16	Adsorption von C_3F_8	110
Abbildung 5.17	Rauigkeit der C_3F_8 /Umgebungsmedium-Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke bei $T = 23,9^\circ\text{C}$	111
Abbildung 5.18	Adsorption von C_4F_{10}	114
Abbildung 5.19	Rauigkeit der C_4F_{10} /Umgebungsmedium-Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke bei $T = 24,2^\circ\text{C}$	115
Abbildung 5.20	Adsorption von überkritischem C_2F_6	118
Abbildung 5.21	Rauigkeit der C_2F_6 /Umgebungsmedium-Grenzfläche in Abhängigkeit der Schichtdicke bei $T = 24,2^\circ\text{C}$	120
Abbildung 5.22	Vergleich der adsorbierten Schichten für die Systeme unterhalb und oberhalb des kritischen Punkts	121
Abbildung A.1	Technische Zeichnung der Hochdruck-/Hochtemperatur Sichtzelle.	II
Abbildung A.2	Technische Zeichnung des Verschlussstopfens der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle.	III
Abbildung A.3	Technische Zeichnung der Temperaturkontrolleinheit Eurotherm 3508 für die Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle.	IV

Abbildung A.4	Technische Zeichnung des Thermoelements für die Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle.	V
Abbildung A.5	Probenhalter für die Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle zur Aufnahme fester Substrate	VI
Abbildung A.6	Technische Zeichnung des Adapters zur Integretation des Schmelzdrucktransmitters in den Druckaufbau	VII
Abbildung A.7	Halterung und thermische Isolierung für die Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle	VIII
Abbildung A.8	Wärmedurchgangsberechnung der Firma TECHNO PHYSIK Engineering GmbH für 30 mm Multitherm [®] 550	IX
Abbildung C.1	Reflektivität eines OTS-Wafers unter Luftatmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 70 \text{ keV}$ zur Kommissionierung der Hochdruck-/Hochtemperatursichtzelle.	XVI
Abbildung C.2	Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter C_2F_6 -Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$	XVII
Abbildung C.3	Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter C_2F_6 -Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$	XVIII
Abbildung C.4	Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter Luftatmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$	XIX
Abbildung C.5	Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter Vakuum bei $E_{\text{ph}} = 8 \text{ keV}$	XX
Abbildung C.6	Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter C_3F_8 -Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$	XXI
Abbildung C.7	Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter C_4F_{10} -Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$	XXII
Abbildung C.8	Reflektivitäten der Temperatur- und Strahlungssensitivitätsmessungen unter CO_2 -Atmosphäre bei $E_{\text{ph}} = 27 \text{ keV}$	XXIII
Abbildung C.9	Reflektivitäten der Adsorptionsmessungen unter C_2F_6 -Atmosphäre bei $15,6^\circ\text{C}$ und $E_{\text{ph}} = 25 \text{ keV}$	XXIV
Abbildung C.10	Reflektivitäten der Adsorptionsmessungen unter C_3F_8 -Atmosphäre bei $23,9^\circ\text{C}$ und $E_{\text{ph}} = 25 \text{ keV}$	XXV

Abbildung C.11 Reflektivitäten der Adsorptionsmessungen unter C_4F_{10} - Atmosphäre bei $24,2^\circ C$ und $E_{ph} = 25 \text{ keV}$	XXVI
Abbildung C.12 Reflektivitäten der Adsorptionsmessungen von überkritischem C_2F_6 bei $24,2^\circ C$ und $E_{ph} = 25 \text{ keV}$	XXVII

Tabellenverzeichnis

Tabelle 4.1	Stoffspezifische Eigenschaften der untersuchten Fluide	68
Tabelle 4.2	Untersuchte Temperaturbereiche in Abhängigkeit der Photonen- energie und der Fluide für die Untersuchungen der temperatur- und strahlungsinduzierten Einflüsse auf OTS-Wafer	74
Tabelle 4.3	Druck- und Temperaturbereiche für die an der P08 untersuchten Gase	77
Tabelle 5.1	Fitparameter für die Ausgleichsrechnungen der Schichtdicken der adsorbierten Schichten nach dem Modell von Zou u. a. [Zou u. a., 2016]	113

Akronyme

AFM Rasterkraftmikroskopie, englisch: *Atomic Force Microscopy*

CRL Variabler Satz hintereinandergereihter, konkaver Linsen (englisch: *Compound refractive lenses*)

FKW Fluorkohlenwasserstoff

NR Neutronenreflektometrie, englisch: *Neutron Reflectivity*

OTS Octadecyltrichlorosilan

ROI Detektorbereich von Interesse, englisch: *Region of interest*

SAM Selbstorganisierte Monolage, englisch: *Self-assembled monolayer*

SAW Asymmetrischer supraleitender Wiggler, englisch: *Superconducting asymmetric wiggler*

SCF Überkritisches Fluid, englisch: *Supercritical Fluid*

SLD Lokales Dichtemodell (englisch: *Simplified Local Density*) zur Beschreibung der Adsorption von Fluiden an festen Substraten.

XRD Röntgendiffraktion, englisch: *X-Ray Diffraction*

XRR Röntgenreflektometrie, englisch: *X-Ray Reflectivity*

Symbole

$W_j(z)$ Anteil des Materials j an der Position z

ζ_j Position, an der das obere und untere Profil einer Grenzfläche j kontinuierlich miteinander verbunden sind

A_H Freie Helmholtzenergie

A_{OTS} Fläche, die von einem OTS-Molekül belegt wird

E_{ph} Photonenenergie

F Fugazität

G Gibbs-Energie

H Enthalpie

K Wärmeleitfähigkeit

N_A Avogadro-Konstante, $N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$P_j(z)$ Wahrscheinlichkeitsdichte

R_F Fresnelreflektivität

R_g Ideale Gaskonstante

R_{gyr} Gyrationradius

R Spekulär reflektierte Intensität

S Entropie

Symbole

T_F Fresneltransmission

T_{crit} Kritische Temperatur

T_d Temperatur, ab der es zu einer rapiden Schädigung der OTS-Wafer kommt

Z Gesamtzahl der Elektronen

Z Zustandssumme

ΔH_{vap} Verdampfungsenthalpie

Λ Eindringtiefe von Röntgenstrahlung beim Übergang zwischen zwei Medien

Θ Anteil der belegten Adsorptionsstellen eines Substrats

Υ Dipolmoment

α_c Kritischer Winkel der externen Totalreflexion

α_i Einfallswinkel

α_r Reflexionswinkel

α_t Transmissionswinkel

β Absorption

δ Dispersion

ϵ_0 Dielektrizitätskonstante

ϵ Schichtdicke einer Schicht des im Rahmen des Effektiven Dichtemodells unterteilten Dispersionsprofils

η Dämpfungsfaktor

γ Grenzflächenspannung

κ Linearer Absorptionskoeffizient

λ Wellenlänge

μ Chemisches Potenzial

ω Kreisfrequenz

ρ_{mol} Molare Dichte

ρ_{A} Flächendichte adsorbierter Moleküle

ρ_{crit} Kritische Dichte eines Fluids am kritischen Punkt

ρ_{e} Elektronendichte

σ Rauigkeit zwischen zwei aneinander angrenzenden Schichten

θ Kontaktwinkel

\tilde{r} Modifizierter fresnelscher Reflexionskoeffizient für raue Schichten

\vec{E} Elektrischer Feldvektor

\vec{k} Wellenvektor

\vec{q} Wellenvektoruebertrag

c Lichtgeschwindigkeit im Vakuum

d Schichtdicke

e Elementarladung

f Oszillatorstärke

f Geometriewinkel: Einfallswinkel, ab dem die gesamte Probenoberfläche von einem Röntgenstrahl getroffen wird.

h_{beam} Vertikale Abmessung eines Röntgenstrahls

k_{B} Boltzmannkonstante, $k_{\text{B}} = 1,38 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

m Masse

n Brechungsindex

p^0 Standarddruck, $p^0 = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Pa} = 1,013 \text{ bar}$

p_{cond} Kondensationsdruck

p_{crit} Kritischer Druck

p_{red} Auf den Sättigungsdampfdruck normierter Druck

p_{sat} Sättigungsdampfdruck

q_z Wellenvektorübertrag senkrecht zur Probenoberfläche

r_e klassischer Elektronenradius

r_p Fresnelscher Reflexionskoeffizient für eine p-polarisierte Welle

r_s Fresnelscher Reflexionskoeffizient für eine s-polarisierte Welle

t_p Fresnelscher Transmissionskoeffizient für eine p-polarisierte Welle

t_s Fresnelscher Transmissionskoeffizient für eine s-polarisierte Welle

Danksagung

Ohne die Hilfe und Unterstützung vieler Personen wäre die Realisierung dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Zunächst möchte ich bei Prof. Dr. Metin Tolan für die Gelegenheit bedanken diese Arbeit in der Arbeitsgruppe E1 anfertigen zu können und bei Prof. Dr. Sebastian Henke für die Übernahme des Zweitgutachtens. Ich möchte mich außerdem herzlich bei Dr. Julia Nase und Dr. Veijo Honkimaki dafür bedanken, dass sie das Projekt initiiert haben und mir das Vertrauen entgegengebracht haben, dieses zu übernehmen. Ein großer Dank gilt auch Dr. Julia Nase und Dr. Michael Paulus für die intensive Betreuung, zahlreichen, hilfreichen Diskussionen, und für das Korrekturlesen dieser Arbeit. Weiterer Dank gilt allen Lehrstuhlmitgliedern von E1, die für die großartige Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl verantwortlich sind. Insbesondere möchte ich mich bei Dr. Susanne Dogan, Dr. Göran Surmeier, Christian Albers, Nicola Thiering, Gordon Scholz, Alexander Kononov und selbstverständlich bei meinem Bruder und ehemaligen Bürokollegen Dr. Marc Moron bedanken. Danke Marc für den anhaltenden „Konkurrenzkampf“ während des gesamten Studiums, der mit Sicherheit dazu beigetragen hat, das Studium und die Promotion zu beenden. Im speziellen möchte ich mich noch bei Alexander Kononov dafür bedanken, dass er mich davon überzeugt hat, Python und Linux anstelle von MATLAB und Windows zu verwenden und mir immer bei Problemen zur Seite stand. Für die Unterstützung bei den Messzeiten bedanke ich mich bei allen Beteiligten. Außerdem möchte ich mich bei Susanne Kralemann und ihrem gesamten Team für die Anfertigung zahlreicher Bauteile, die häufig sehr zeitnah benötigt wurden, bedanken. Ebenso möchte ich mich bei Lutz Feldmann für die Erstellung technischer Zeichnungen bedanken, mit denen auch Frau Kralemann etwas anfangen konnte. Beim BMBF (05K19PEA) bedanke ich mich für die finanzielle Unterstützung. Für die Unterstützung (finanziell und emotional) möchte ich mich bei meinen Eltern bedanken. Außerdem bedanke ich

mich bei meinen Großeltern und Geschwistern, die mir immer mit ermutigenden Worten zur Seite standen. Zuletzt bedanke ich mich bei meiner Verlobten Nina George, die mich während des Studiums bedingungslos unterstützt hat. Ihre Geduld und ermutigenden Wort waren für mich ein Ansporn diese Arbeit fertigzustellen.