
Stabilität adsorbiert Polymerschichten an Grenzflächen

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Doktorgrades Dr. rer. nat.

vorgelegt von:
Stefan GERTH
aus Nürnberg

Als Dissertation genehmigt
von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der mündlichen Prüfung: 5. Dezember 2012

Vorsitzender der
Promotionskommission: Prof. Dr. Johannes Barth

Erstberichterstatter: Prof. Dr. Andreas Magerl

Zweitberichterstatter: Prof. Dr. Stefan Egelhaaf

Inhaltsverzeichnis

1. Motivation	5
2. Theoretische Grundlagen	9
2.1. Streutheorie	11
2.1.1. Impulsübertrag	12
2.1.2. Atomformfaktor	12
2.1.3. Wirkungsquerschnitt für Streuung	14
2.1.4. Kohärenz	17
2.2. Kleinwinkelstreuung	20
2.2.1. Kugel	21
2.2.2. Zylinder	22
2.2.3. Polydispersität	24
2.3. Reflektometrie	24
2.3.1. Brechungsindex und Totalreflexion	26
2.3.2. Reflektivität an einer Schicht	27
2.3.3. Reflektivität an mehreren Schichten	28
2.3.4. Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Streulängendichte . .	31
2.4. Oberflächeneigenschaften	32
2.4.1. Scherung	32
2.4.2. Oberflächenenergie	34
3. Probensystem	37
3.1. Oberflächen	37
3.1.1. Reinigungsmethoden	37
3.1.2. Beschichtung mit OTS	38
3.2. Ternäre Polyether	41
3.2.1. Mizellenbildung	43
3.2.2. Streulängendichten	46

4. Experimentelle Methoden	49
4.1. Probenomenklatur	49
4.2. Scherzelle	50
4.3. Time of Flight Reflektometrie - am ANSTO	50
4.3.1. Reduktion	53
4.3.2. Off-spekuläre Streuung	54
4.4. Kleinwinkelstreuung	55
4.4.1. Instrumente	55
4.4.2. Datenreduktion	57
5. Adsorption von P123 in D₂O	59
5.1. Phasenverhalten konzentrierter P123 Lösungen	59
5.2. Einfluss des Lösungsmittels	60
5.3. Mizellenform im Volumen	62
5.4. Stabilität adsorbiert Schichten von P123	68
5.4.1. 1 wt% P123 in D ₂ O	70
5.4.2. 3 wt% P123 in D ₂ O	75
5.4.3. 5 wt% P123 in D ₂ O	80
5.4.4. 10 wt% P123 in D ₂ O	84
5.4.5. 5 wt% P123 in D ₂ O auf OTS	89
5.5. Interpretation der Temperaturabhängigkeit	91
5.5.1. Auswirkung von Scherung	91
5.5.2. Relaxation nach Scherung	93
6. Zusammenfassung	99
Abbildungsverzeichnis	105
Literaturverzeichnis	111
A. Auswertung der Reflektometriekurven	123
A.1. Analytischer Fit	123
A.1.1. Programmcode für IGOR-PRO	125
A.2. Integration des Bragg-Reflexes	126
A.2.1. Programmcode für IGOR-PRO	126
B. Event Based Data evaluation	129

1. Motivation

Aufgrund der stetig fortschreitenden Micro- und Nanotechnologie gewinnen Oberflächeneffekte im Vergleich zu den Volumeneigenschaften immer mehr an Bedeutung [5, 45, 97, 116, 119]. Diese Arbeit befasst sich mit der Adsorption mizellarer Systeme an der fest-flüssig Grenzfläche. Dabei sind verschiedene Aspekte von Bedeutung. Ein wichtiger Gesichtspunkt ist die Beschaffenheit der Oberfläche und die daraus resultierende freie Oberflächenenergie [17]. Das zentrale Thema dieser Arbeit sind jedoch die mizellaren Systeme. Der Begriff mizellare Systeme bezeichnet eine Agglomeration ternärer oder binärer Polyether. Auf die Verwendung von binären Polyethern wird im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter eingegangen. Da in der Realität die fest-flüssig Grenzfläche nur selten statisch vorkommt – das heisst ohne Beeinflussung durch externe Kräfte – wird zudem die Auswirkung von Scherung gezielt betrachtet.

Oberflächenbeschichtung

Es gibt zahlreiche Möglichkeiten Grenzflächeneffekte kontrolliert zu untersuchen. Eine Variante befasst sich mit der gezielten Änderung der Oberflächenenergie, zum Beispiel anhand deren Beschichtung durch verschiedene Silane. Über solche selbstorganisierten Monolagen [12, 13, 16, 73, 84, 101] (SAMs) existieren viele Befunde zum Fließverhalten von einfachen [18, 53, 88] und komplexen Flüssigkeiten [11, 29, 30, 42, 63, 110, 113]. Durch die kontrollierte Änderung der freien Oberflächenenergie sind solche SAMs wichtig für die Herstellung von MEMS (engl. *micro-electro-mechanical systems*) [31, 52, 56]. Des Weiteren konnte eine verdünnte Wasserschicht (english *depletion*) oberhalb eines SAMs festgestellt werden [26, 57, 61, 62, 72, 77, 78, 103]. Da durch eine gezielte Änderung der Oberflächenenergie ein hydrophobes Substrat erhalten wird, sind solche SAMs ein gutes Modellsystem für die Untersuchung der fest-flüssig Grenzfläche. In der vorliegenden Arbeit soll die Beschaffenheit der Grenzfläche aber nur angerissen werden.

Ternäre Polyether

Ein Kopolymer bestehend aus zwei oder mehr verschiedenen Polyethern findet in vielen täglichen Gebrauchsgegenständen Verwendung. Aufgrund der Oberflächenaktivität (engl.

surfactant, surface active agent) werden sie vor allem in Waschmitteln und Schmiermitteln eingesetzt [8, 89]. Besonders sogenannte ternäre Polyether, oder auch Drei-Block-Kopolymere, sind seit Jahren im Zentrum wissenschaftlicher Untersuchungen [1–3, 41, 50, 67, 75, 105, 106, 114, 115, 120]. Es hat sich gezeigt, dass solche Systeme zur Selbstorganisation neigen und verschiedene Flüssigkristallphasen bilden [37, 65, 68, 104–106, 111–113].

Aufgrund der verschiedenen Hydrophilizität der einzelnen Blöcke zeigen ternäre Polyether gute Löslichkeitseigenschaft sowohl in hydrophiler, als auch hydrophober Umgebung. Diese Eigenschaft macht sie unter anderem auch für die Medizin interessant, um die meist wasserunlöslichen Medikamente in wässriger Umgebung zu stabilisieren [69, 117]. Es hat sich gezeigt, dass die Hydrophilizität ternärer Polyether durch Temperaturänderung beeinflusst wird [1, 3, 41, 67, 104–106]. Demnach ist deren Wechselwirkung mit verschiedenen Oberflächen/Objekten direkt durch die Temperatur kontrollierbar. Auf diese Weise findet sich eine weitere Möglichkeit Untersuchungen an der fest-flüssig Grenzfläche durchzuführen.

Scherung

Bei einem Test der Feuerwehr aus dem Jahre 1976 wurde die Auswirkung der Beimengung von $3 \cdot 10^{-3} \text{ wt\%}$ des unären Polyethers PEO auf die Reichweite des Löschwassers untersucht [9]. Schon diese geringe Konzentration ändert das Fliessverhalten drastisch, wodurch sich die Reichweite stark erhöht.

Dies ist nur eins von vielen Beispielen wie sich eine Änderung der Flüssigkeitseigenschaften eines gescharten Systems auf makroskopische Größen, wie den Volumenfluss, auswirken. Besonderes Interesse liegt in der Interpretation dieses Effektes. Wie genau sorgt die geringe Zugabe von PEO für solch eine Änderung? Da viel Energie durch Reibung an der Grenzfläche verloren wird, befasst sich die folgende Dissertation mit einer mikroskopischen Betrachtung der Oberfläche und möglichen Adsorbaten.

Im Speziellen wird das ternäre Polyether P123 verwendet, dessen Volumeneigenschaften unter anderem durch Rheologiemessungen bekannt sind. Dieses System bildet verschiedene Flüssigkristallphasen [37, 65, 68, 104, 111–113], wobei in niedrigen Konzentrationen eine Kristallisation nicht festzustellen ist [65, 67, 104–106]. Des Weiteren zeigt sich ein stark hysterisches Verhalten, während dem Aufheizen und Abkühlen in der Flüssigkristallphase [104, 113]. Zusätzlich existieren Befunde über die Auswirkung von Scherung an konzentrierten Lösungen [113]. Je nach gewählter Temperatur – und somit Kristallphase – unterscheidet sich die Antwort des Systems auf die externen Scherkräfte.

All dies sind größtenteils Volumeneigenschaften. Diese Dissertation untersucht die Auswirkung einer Grenzfläche auf verdünnte Lösungen von P123. Die Verdünnung ist so stark

gewählt, dass die oben genannte Volumenkristallisation nicht auftritt und somit sichergestellt werden kann, dass alle Effekte oberflächendominiert sind. Im Mittelpunkt des Interesses steht die Auswirkung einer externen Kraft auf die Oberflächenadsorbate und deren Relaxation nach Scherung. Dazu wird eine Messmethodik verwendet, die sehr oberflächensensitiv ist, es ermöglicht die Adsorption auf Größenskalen einiger nm zu beobachten und die Möglichkeit bietet zeitaufgelöst die Relaxation zu untersuchen.

2. Theoretische Grundlagen

Zwischen masselosen und massiven Teilchen gibt es einen grundlegenden Unterschied für die Definition der Energie bzw. Wellenlänge. Nach LOUIS DE BROGLIE kann jedoch auch einem mit Masse behafteten Teilchen, das sich mit einem Impuls p , bewegt eine Wellenlänge

$$\lambda = \frac{2\pi\hbar}{p} = \frac{2\pi}{|\mathbf{k}|} \quad (2.1)$$

zugeordnet werden [14].

Für masselose Teilchen, wie Röntgenstrahlung oder auch Licht, wurde dagegen von PLANCK folgender Zusammenhang gezeigt [76]:

$$E = \hbar\omega. \quad (2.2)$$

Die Energie E eines sich bewegenden masselosen „Teilchens“ ist proportional zu dessen Kreisfrequenz ω mit der Proportionalitätskonstante \hbar . PLANCK entdeckte, dass die Wirkung (das Produkt aus Energie und Zeit) nicht kontinuierlich ist, sondern nur ganzzahlige Vielfache von \hbar annehmen kann¹ [76]. Das reduzierte PLANCKSCHE Wirkungsquantum $\hbar = \frac{h}{2\pi}$ errechnet sich aus dem PLANCKSCHEN Wirkungsquantum h .

Tab. 2.1.: Fundamentale Eigenschaften von Neutronen und Photonen[25, 99].

	Neutron	Photon
Ruhemasse	$1,674\,928(1) \cdot 10^{-27}$ kg	0
Ladung	0	0
Spin	$\hbar/2$	\hbar

Die Gleichung 2.1 veranschaulicht den so genannten Welle-Teilchen Dualismus [21]. Einem mit Masse behaftetem Teilchen kann eine Wellenlänge zugeordnet werden, während einem masselosen Photon² eine kinetische Energie zugeordnet wird.

Neutronen- und Röntgenstreuung bieten gegenüber vielen direkten Methoden die Möglichkeit, Proben mit geringer Wechselwirkung zu untersuchen. Die wichtigsten Eigenchaften von Neutronen und Photonen sind in Tabelle 2.1 zusammengefasst.

¹ $h = 4,135\,667\,516(91) \cdot 10^{-15}$ eV s

² Die Ausbreitung von Licht wird im Allgemeinen als Welle beschrieben.

Einen Vorteil von Neutronenstreuung – besonders im Bereich der weichen Materie – bietet die isotopenabhängige Streulänge. Die Streulänge ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung zwischen einfallender Welle bzw. dem einfallendem Teilchen und der Probe. Wie aus Abb. 2.1 ersichtlich, existiert ein großer Unterschied zwischen Wasserstoff H und Deuterium ${}^2\text{H} \equiv \text{D}$. Somit ist das gezielte Einstellen einer gewünschten Streulänge, durch partielle Deuterierung (Austausch von Wasserstoff durch Deuterium), für fast alle organischen Verbindungen möglich.

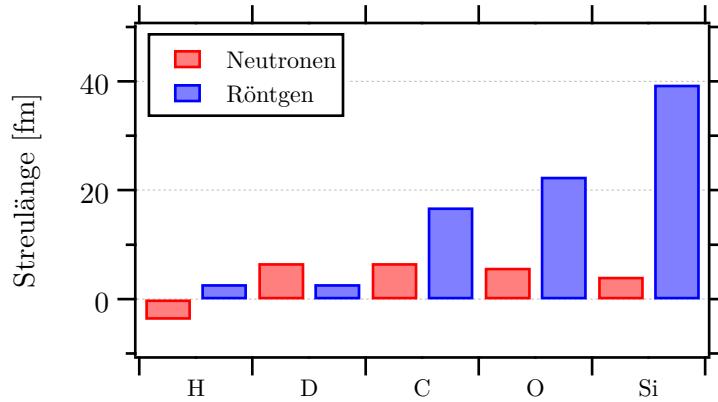


Abb. 2.1.: Röntgen- und kohärente Neutronenstreuängen für verschiedene Elemente und Isotope. Während die Streulänge für Neutronen von der individuellen Kernkonfiguration abhängig ist [28, 91, 95], steigt diese im Falle von Röntgenstrahlung linear mit der Ordnungszahl.

Röntgenstrahlung ist – mit Ausnahme von Synchrotronquellen – einfach verfügbar und bietet eine perfekte Möglichkeit Stoffe zu charakterisieren. Auch hier kann oft durch Zugabe von Glycerin oder Salz die Streulängendichte in gewissen Grenzen verändert werden. Jedoch muss genau untersucht werden, wie die Zugabe dieser Stoffe sich auf die zu untersuchende Probe auswirkt. Eine andere Möglichkeit der Streulängenvariation ist die sogenannte anomale Streuung. Nahe der Absorptionskante eines Elements treten Resonanzeffekte auf, wodurch dessen Streulängendichte stark verändert werden kann.

In diesem Kapitel werden die Wechselwirkungen von Neutronen- und Röntgenstrahlen mit Materie beschrieben, sowie einige Grundlagen der Hydrodynamik und der Oberflächenchemie. Zur Vereinheitlichung wird in dieser Arbeit nicht weiter zwischen Welle und Teilchen unterschieden, außer es ist für das Verständnis zwingend erforderlich.

2.1. Streutheorie

Bei allen im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Streuexperimenten wird von elastischer Streuung ausgegangen:

$$\Delta E = 0 \Leftrightarrow \Delta w = 0. \quad (2.3)$$

Das heißt, dass bei der Wechselwirkung des Neutrons mit dem Kern bzw. des Photons mit den Elektronen des Atoms der Energieübertrag vernachlässigt wird. Da das Interesse nicht die Dynamik³, sondern die strukturelle Anordnung ist, ist die Einschränkung auf elastische Streuung gerechtfertigt.

In einem Streuexperiment wird die einfallende Welle mit Wellenvektor $\mathbf{k}_i = 2\pi/\lambda$ an der Probe gestreut und die gemessene Intensität als Funktion der Richtungsänderung $\mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$ betrachtet (vgl. Abb. 2.2).

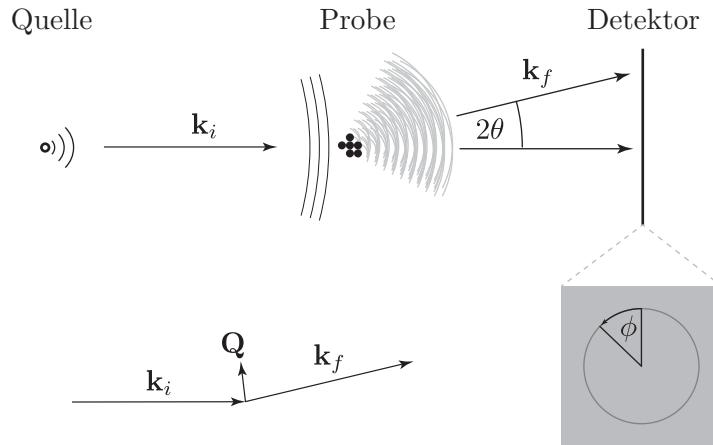


Abb. 2.2.: Schematische Darstellung eines Streuexperimentes.

Für den Winkel zwischen \mathbf{k}_i und \mathbf{k}_f wird aus traditionellen Gründen 2θ verwendet. Der Winkel für eine Streuung aus der Streuebene (siehe Abb. 2.2) wird im Weiteren als ϕ bezeichnet. Der gestreute Wellenvektor lässt sich in Kugelkoordinaten schreiben als

$$\mathbf{k}_f = \frac{2\pi}{\lambda}(\sin(2\theta) \cos(\phi), \sin(2\theta) \sin(\phi), \cos(2\theta)). \quad (2.4)$$

Da von rein elastischer Streuung ausgegangen wird, ist $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda}$.

³ Im Zusammenhang mit Streuexperimenten bedeutet Dynamik die Selbst- oder die Paar-Korrelation auszuwerten mit dem Ziel, Information über Rotation oder Diffusion der Moleküle in der Probe zu erlangen. Die Zeitskala auf der dies typischerweise untersucht wird, ist zwischen wenigen ps bis hin zu μ s [33, 80–82].

2.1.1. Impulsübertrag

Bei einem Streuvorgang wird der Impulsübertrag \mathbf{Q} durch die vektorielle Differenz von einfallendem Wellenvektor \mathbf{k}_i und aus ausfallendem \mathbf{k}_f definiert⁴ (vgl. Abb. 2.2) [93].

$$\begin{aligned}\mathbf{Q} &= \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i \\ \mathbf{Q} &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) (\cos(\theta) \cos(\phi), \cos(\theta) \sin(\phi), \sin(\theta)) \\ |\mathbf{Q}| &= \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta)\end{aligned}\tag{2.5}$$

Der Vorteil, die Richtungsänderung bei Streuung über den Impulsübertrag Q auszudrücken, liegt in der Normierung auf die Wellenlänge λ und der Berücksichtigung von $\sin(\theta)$. Somit sind Streuexperimente mit verschiedenen Wellenlängen direkt vergleichbar.

2.1.2. Atomformfaktor

Eine einfallende ebene Welle

$$\Psi_i = \Psi_0 e^{i\mathbf{k}_i \mathbf{r}}\tag{2.6}$$

wird an einem festen Streuer zu einer Kugelwelle

$$\Psi_f = \Psi_0 \frac{a(Q)}{r} e^{i\mathbf{k}_f \mathbf{r}}\tag{2.7}$$

gestreut⁵. Hierbei beschreibt die Funktion $a(Q)$ die sogenannte Streulänge [6, 93].

Im Falle der Neutronenstreuung kann der Streuprozess als punktförmig angenommen werden, da Neutronen durch starke Kernkräfte nur mit dem Atomkern wechselwirken [95]. Somit ist die Streulänge winkelunabhängig:

$$a^n(Q) = -b.\tag{2.8}$$

Die sogenannte Neutronen-Streulänge b ist für die jeweiligen Elemente und Isotope tabelliert (die für diese Arbeit wichtigsten sind in Tab. 2.2 dargestellt) [25]. Das Vorzeichen in Gleichung 2.8 ist Konvention. Jedoch kann b selbst verschiedene Vorzeichen besitzen (vgl.

⁴ Das reduzierte PLANCKSCHE Wirkungsquantum \hbar wird aus Gründen der Übersichtlichkeit vernachlässigt.

⁵ Im Falle von Röntgenstrahlung ist das Elektron, an dem gestreut wird, nicht ortsfest. Es wird vielmehr eine oszillierende Bewegung angeregt, wodurch das gestreute Wellenfeld ein Dipolfeld ist. Für kleine Ablenkungswinkel (wie sie in dieser Arbeit ausschließlich verwendet werden) ist dieser Effekt jedoch vernachlässigbar. Bei großen Ablenkungswinkeln wird dagegen eine Polarisationskorrektur durchgeführt [6].

Tab. 2.2), je nachdem ob das für die Kernkonfiguration resultierende Potenzial anziehend oder abstoßend ist.

Für die Wechselwirkung von Röntgenstrahlen mit Elektronen ist die Ausdehnung der Elektronenwolke eines Atomes in der Größenordnung der Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Somit kann bei der Röntgenstreuung nicht mehr von einem punktförmigen Streuprozess ausgegangen werden. Aus diesem Grund ist die Streulänge a nicht mehr isotrop und wird mit Hilfe des sog. Atomformfaktors $f(Q)$ beschrieben (vgl. Abb. 2.3)

$$a^x(Q) = f(Q)r_0. \quad (2.9)$$

Dieser zeigt auf wie viele Elektronen eines Atoms kohärent interferieren und ist die Fourier-Transformation der Elektronenverteilung eines Atoms [109]. Hierbei ist r_0 der klassische Elektronenradius⁶ und von der Bedeutung vergleichbar mit der Streulänge aus Gleichung 2.8. Für Vorwärtssreuung – oder Streuung bei kleinen Winkeln – und einer Energie weit entfernt von jeder Absorptionskante, ist der Atomformfaktor $f(Q) = Z$, da sich die Streuung an allen Z Elektronen des Atoms konstruktiv überlagert.

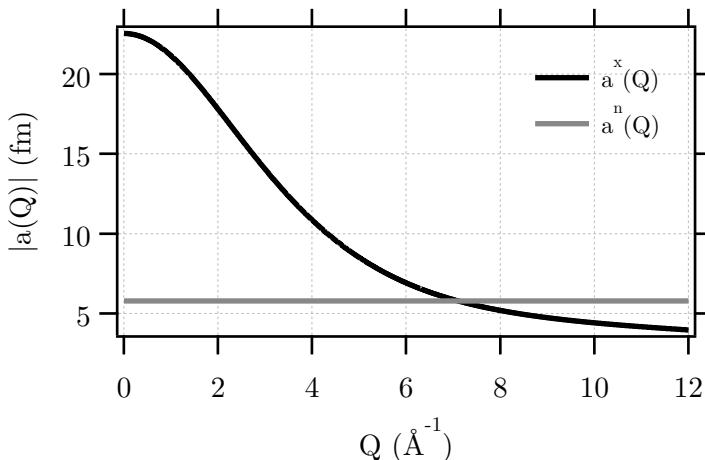


Abb. 2.3.: Vergleich der Streulänge $a^n(Q)$ für Neutronen- und $a^x(Q)$ für Röntgenstrahlung im Fall von Sauerstoff. Der Verlauf der Streulänge ist bei Röntgenstrahlung durch den Atomformfaktor gegeben. Für $Q \ll 1\text{\AA}^{-1}$ kann die Streulänge als konstant Zr_0 angenommen werden.

Da die Elektronen in einem Atom auf diskreten Energieniveaus liegen, ist die Streuung an diesen zusätzlich von der Energie des einfallenden Photons abhängig. Die am stärksten gebundenen Elektronen befinden sich in der K-Schale und haben typischerweise Bindungsenergien von einigen keV. Wenn die Energie des einfallenden Photons geringer ist als die

⁶ $r_0 = 2,817\,940\,326\,7(27) \cdot 10^{-5} \text{\AA}$ [6, 93, 99]

Bindungsenergie, reagiert das Elektron auf eine elektromagnetische Anregung gedämpft, da es gebunden ist. Dies wird durch Korrekturterme im Atomformfaktor

$$f(Q) = f_0(Q) + f'(\lambda) + i f''(\lambda) \quad (2.10)$$

beschrieben [6]. Ist die Energie viel kleiner als die Bindungsenergie, dann ist die sogenannte Dispersionskorrektur $f'(\lambda)$ nahezu konstant und geht für sehr große Energien gegen null. Die anomale Absorption ist durch $f''(\lambda)$ berücksichtigt. Bei Energien nahe der Bindungsenergie zeigt sich ein resonantes Verhalten [6].

Tab. 2.2.: Streulängen und Massen der für diese Arbeit wichtigsten Atome. Es sind jeweils für $Q = 0$ die Werte für die Röntgenstreuulänge [99] a^x und die kohärente Neutronenstreuulänge [25] a^n angegeben.

		H	D	C	O	Si
a^n	(fm)	3,74	-6,67	-6,65	-5,81	-4,15
a^x	(fm)	2,82	2,82	16,91	22,54	39,45
m	(u)	1,01	2,02	12,01	16,00	28,09

2.1.3. Wirkungsquerschnitt für Streuung

Die gemessene Intensität wird generell durch einen sogenannten differenziellen Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ ausgedrückt [93]. Dieser ist definiert durch die Anzahl $N(2\theta, \phi)$ in einem Winkelement $\Delta\Omega$ um 2θ und ϕ detektierten Streueignisse normiert auf die Primärintensität pro Flächeneinheit Φ (siehe Abbildung 2.4):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N(2\theta, \phi)}{\Phi \cdot \Delta\Omega} \quad (2.11)$$

Aus den vorherigen Überlegungen (vgl. Abschnitt 2.1.2) ist die in Richtung 2θ und ϕ gestreute Intensität im Abstand r durch

$$|\Psi_f|^2 = \Psi_f \Psi_f^* = \frac{\Phi}{r^2} |a(Q)|^2 \quad (2.12)$$

bestimmt. Die detektierte Rate $N(2\theta, \phi)$ lässt sich durch das Produkt aus Detektorfläche A und Intensität der gestreuten Wellenfunktion $|\Psi_f|^2$ ausdrücken. Durch Einsetzen von Gleichung 2.12 in 2.11 und anschliessender Integration über den Raumwinkel ϕ folgt:

$$\sigma = 2\pi \int_0^{2\pi} |a(Q)|^2 \sin(2\theta) d2\theta \quad (2.13)$$

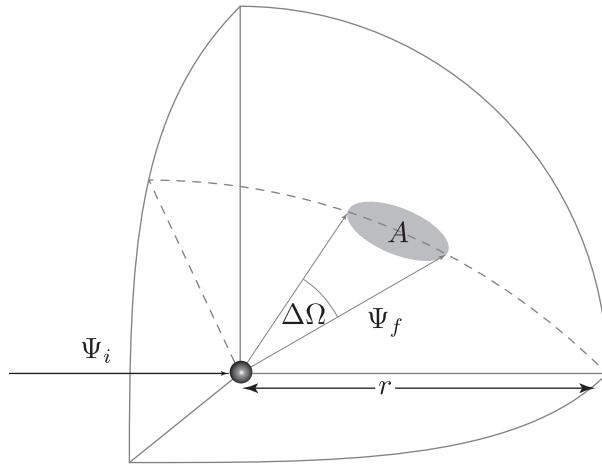


Abb. 2.4.: Darstellung des differenziellen Wirkungsquerschnitts. Die einfallende ebene Wellenfunktion Ψ_i wird in ein Winkelsegment $\Delta\Omega$ gestreut und auf einer Detektorfläche A im Abstand r detektiert.

Hierbei wurde verwendet, dass der Raumwinkel $\Delta\Omega = A/r^2$ ist. Für Neutronen ist dieser Ausdruck generell analytisch auswertbar, da $|a(Q)| = b$ eine Konstante ist.

$$\sigma^n = 4\pi |b|^2 \quad (2.14)$$

Es sollte zudem angemerkt werden, dass bei der Neutronenstreuulänge b generell zwischen kohärenter und inkohärenter Streulänge unterschieden wird [25, 95]. Da im Zuge dieser Arbeit immer von rein elastischer kohärenter Streuung ausgegangen wird, wird auf diese Unterscheidung verzichtet.

Im Falle von Röntgenstrahlung muss der Term 2.13 je nach Atomformfaktor berechnet werden. Dieser kann aber als konstant angenommen werden, da die hier vorgestellten Experimente ausschließlich bei kleinen Winkeln stattfinden:

$$\sigma^x = 4\pi |Zr_0|^2. \quad (2.15)$$

Die Darstellung eines Wirkungsquerschnittes σ^x für Kleinwinkel Röntgenstreuung ist eher unüblich und soll hier nur die Analogie zwischen Neutronen- und Röntgenstreuung verdeutlichen.

In den meisten Fällen wird nicht nur an einem Atom gestreut, sondern an einem Verbund von vielen Atomen. Die resultierende gestreute Welle

$$\Psi_f = \Psi_0 e^{i\mathbf{k}_f \cdot \mathbf{r}} \sum_{j=1}^N a_j(Q) \frac{1}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_j|} e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} \quad (2.16)$$

ist die Superposition, der an den Atomen j gestreuten Wellen. Da der Abstand $|\mathbf{R}_j|$ zwischen dem frei gewähltem Ursprung und den Streuzentren innerhalb der Probe viel kleiner als der Abstand r zwischen Probe und Detektor ist, kann die Intensität der gestreuten Welle wie folgt angegeben werden:

$$|\Psi_f|^2 = \frac{\Phi}{r^2} \left| \sum_{j=1}^N a_j(Q) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} \right|^2. \quad (2.17)$$

Wird nun die diskrete Verteilung $a_j(Q)$ durch eine kontinuierliche Verteilung $\rho^s(\mathbf{R}, Q)$ ersetzt

$$\sum_{j=1}^N a_j(Q) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}_j} = \iiint \rho^s(\mathbf{R}, Q) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{R}, \quad (2.18)$$

kann Gleichung 2.17 durch

$$|\Psi_f|^2 = \frac{\Phi}{r^2} \left| \iiint \rho^s(\mathbf{R}, Q) e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{R}} d\mathbf{R} \right|^2 \quad (2.19)$$

ausgedrückt werden. Die Verteilung $\rho^s(\mathbf{R}, Q)$ ist die sogenannte Streulängendichte, also die Streulänge pro Volumen. Dies ist zweckmäßig, da für die Auswertung von Streuintensitäten auch die Dichte eines Materials wichtig für die Wahrscheinlichkeit eines Streuprozesses ist [6, 20, 93]. Im Falle von Neutronenstreuung und für Röntgenstreuung bei kleinen Impulsüberträgen kann die Q -Abhängigkeit vernachlässigt werden. Somit kann für eine homogene⁷ Anordnung von verschiedenen Atomen die jeweilige Streulängendichte berechnet werden:

$$\begin{aligned} \rho_n^s &= \frac{\rho}{\sum_j n_j m_j} \sum_j n_j b_j \\ \rho_e^s &= \frac{\rho}{\sum_j n_j m_j} \sum_j n_j Z_j r_0. \end{aligned} \quad (2.20)$$

Hierbei ist ρ die makroskopische Dichte, n_j die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindung, m_j die jeweiligen atomaren Massen, Z_j die Anzahl der Elektronen des Ele-

⁷ Homogen in Bezug auf das kleinste untersuchbare Volumenelement bei gegebenem Impulsübertrag \mathbf{Q}_{max} .

ments, b_j die Neutronenstreuulängen und r_0 der klassische Elektronenradius. Die typische Größenordnung für die Streulängendichte ist 10^{-6} Å^{-2} .

Wenn nun der differenzielle Wirkungsquerschnitt $d\sigma/d\Omega$ für die Streuung an mehreren Atomen definiert werden soll, lässt sich die Rate

$$N(\theta, \phi) = |\Psi_f|^2 A = |\Psi_0|^2 \Delta\Omega \left| \iiint \rho^s(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{R} \right|^2 \quad (2.21)$$

durch die Intensität der gestreuten Welle Ψ_f auf einer Detektorfläche A (siehe Abbildung 2.4), durch Einsetzen von Gleichung 2.19, ausdrücken. Somit folgt für den differenziellen Wirkungsquerschnitt:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left| \iiint_V \rho^s(\mathbf{R}) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{R} \right|^2. \quad (2.22)$$

Bei genauerer Betrachtung folgt also, dass die gestreute Intensität proportional zum Beitragsquadrat der Fourier-Transformierten der Streulängendichte ist.

2.1.4. Kohärenz

Eine ebene Welle ist eine Idealisierung zur einfachen mathematischen Behandlung der Streutheorie. Wenn in den folgenden Kapiteln von Kohärenz oder Kohärenzvolumen gesprochen wird, ist damit gemeint auf welcher Längenskala eine nicht ideale Welle als ideal angenommen werden kann. Die Unterscheidung muss stattfinden, da niemals perfekt monochromatische Wellen erzeugt werden können⁸ und auch die Ausbreitungsrichtung kann niemals vollständig bekannt sein. Generell wird zwischen zwei verschiedenen Arten der Kohärenz unterschieden. Zum einen gibt es die sogenannte longitudinale Kohärenz (korreliert mit der Wellenlängenunschärfe $\Delta\lambda$) und zum anderen die transversale Kohärenz (korreliert mit der Quellgröße).

Longitudinale Kohärenz

Zwei Wellen mit unterschiedlicher Wellenlänge λ bewegen sich in exakt die gleiche Richtung und es wird die Länge L_z gesucht, nach welcher beide gegenphasig schwingen (siehe Abbildung 2.5). Daraus folgt, dass nach der Länge $2L_z$ beide wieder in Phase schwingen, wobei jedoch die Welle mit der reduzierten Wellenlänge $\lambda - \Delta\lambda/2$ einen Wellenzug weiter gelaufen ist als die Welle mit der Wellenlänge λ . Die Wellenlängendifferenz $\Delta\lambda$ ist in

⁸ Selbst Laser haben Kohärenzlängen im Bereich von km.

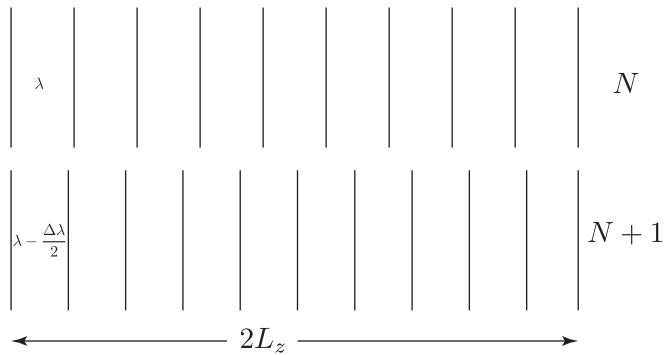


Abb. 2.5.: Schematische Darstellung zur Beschreibung der transversalen Kohärenzlänge.

diesem Fall die Halbwertsbreite einer Verteilung mit dem Maximum bei λ .

$$\begin{aligned} N\lambda &= (N + 1) \left(\lambda - \frac{\Delta\lambda}{2} \right) \\ N\lambda &= 2L_z \end{aligned} \tag{2.23}$$

Durch Umformen von Gleichung 2.23 folgt dass $N \approx \frac{2\lambda}{\Delta\lambda}$. Somit kann die longitudinale Kohärenzlänge

$$L_z = \frac{\lambda^2}{\Delta\lambda} \tag{2.24}$$

unter Verwendung der zweiten Bedingung aus Gleichung 2.23 berechnet werden. Diese Kohärenzlänge wird auch als zeitliche Kohärenzlänge bezeichnet [6].

Transversale Kohärenz

Die transversale Kohärenzlänge $L_{x,y}$ – oder auch die räumliche Kohärenz – ist die Länge, auf welcher zwei Wellen mit gleicher Wellenlänge aus einer Quelle mit dem Durchmesser $D_{x,y}$ im Abstand R ihre Phasenbeziehung verlieren (siehe Abbildung 2.6).

Aufgrund der Winkelbeziehung für die Divergenz und der Definition der transversalen Kohärenzlänge folgt:

$$\begin{aligned} \tan(\Delta\theta_{x,y}/2) &= \frac{\lambda}{2L_{x,y}} \\ \tan(\Delta\theta_{x,y}/2) &= \frac{D_{x,y}}{2R}. \end{aligned} \tag{2.25}$$

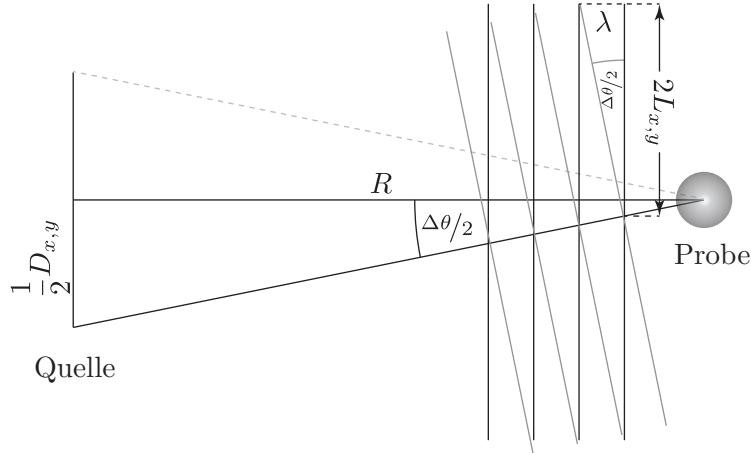


Abb. 2.6.: Schematische Darstellung zur Beschreibung der transversalen Kohärenzlänge.

Daraus ergibt sich für die transversale Kohärenzlänge [6]:

$$L_{x,y} = \frac{\lambda R}{D_{x,y}}. \quad (2.26)$$

Der Begriff räumliche Kohärenz ist dem Fakt geschuldet, dass diese Länge die Ausdehnung der Phasenfront beschreibt bis die maximale Phasenverschiebung $\pm\pi/2$ beträgt. Wenn zusätzlich der Strahl unter dem Winkel θ auf die Probe fällt, muss die projizierte transversale Kohärenzlänge $L'_{x,y} = \cos(\theta)L_{x,y}$ verwendet werden.

Kohärenzvolumen

Für die Definition eines Kohärenzvolumens

$$V^{\text{coh}} = L_x L_y L_z = \frac{\lambda^4 R^2}{S \cdot \Delta \lambda} \quad (2.27)$$

wird der Bereich im Probenvolumen berechnet, aus welchem kohärent gestreut werden kann. Hierbei ist S die Fläche der Quellgröße – im Falle unserer Herleitung ist $S = D_x \cdot D_y$. Innerhalb dieses Volumens können alle Wellenfelder zumindest partiell interferieren, außerhalb dagegen nicht. Für eine Spaltfläche von 1 mm^2 , einen Abstand von 1 m , eine Wellenlänge von 4 \AA und eine Wellenlängenauflösung von $\Delta\lambda/\lambda = 0,10$ errechnet sich das Kohärenzvolumen zu $64 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}^3$. Dieses Beispiel sind typische Werte für einen Reaktor. An einem Synchrotron kann dagegen ohne Problem eine Spaltfläche von $100 \mu\text{m}^2$, ein Abstand von 20 m , eine Wellenlänge von $0,50 \text{ \AA}$ und durch einen Monochromator eine

Wellenlängenauflösung von $\Delta\lambda/\lambda = 10^{-5}$ erreicht werden. Somit errechnet sich hier das Kohärenzvolumen zu $5 \cdot 10^4 \mu\text{m}^3$.

2.2. Kleinwinkelstreuung

Analog zu dem Atom-Formfaktor (vgl. Abschnitt 2.1.2) lässt sich die Streuung an Agglomeraten von mehreren Atomen als Teilchen-Formfaktor beschreiben. Die Streugeometrie ist in Abbildung 2.7 schematisch dargestellt. Hierbei wird ein einfallender Strahl mit Wellenvektor \mathbf{k}_i an einem Teilchen mit der Streulängendichteverteilung $\rho^s(r)$ gestreut. Der innere Aufbau dieses Teilchens ist in typischen Kleinwinkelmessungen nicht auflösbar, da die typischen atomaren Bindungsabstände erst bei viel größerem Impulsübertrag Q messbar sind.

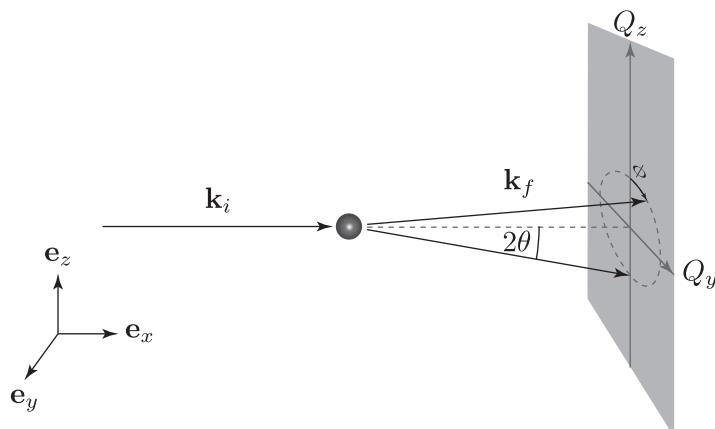


Abb. 2.7.: Schematische Darstellung der Streugeometrie für Kleinwinkelstreuung (SAS).

Aus der Gleichung 2.22 für den differenziellen Wirkungsquerschnitt ist sofort ersichtlich, dass das gemessene Signal die Fouriertransformierte der Streulängendichteverteilung ist. Das heißt, dass bei einem Teilchen mit Durchmesser D bei einem Impulsübertrag von $Q \propto 2\pi/D$ ein deutlicher Intensitätsabfall zu erwarten ist [36, 93].

Da der messbare Q -Bereich durch Variablen wie Wellenlänge, Detektorgröße und Abstand definiert ist, lässt sich ein Größenbereich für zu untersuchende Teilchen definieren. Dieser ist zwischen 10^{-9} m und 10^{-7} m und entspricht einem Impulsübertrag Q zwischen $0,63 \text{ \AA}^{-1}$ und $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ [36, 93]. Daher sollte die Technik eigentlich nicht Kleinwinkelstreuung (SAS engl. für *Small-Angle-Scattering*) sondern Klein-Impulsübertrag-Streuung heißen. Erst bei größeren Impulsüberträgen werden atomare Strukturen innerhalb des Teil-

chens sichtbar, wobei dann – solange die Streugeometrie die selbe ist – von WAS (engl. *Wide-Angle-Scattering*) gesprochen wird.

Meistens wird bei SAS von einer so stark verdünnten Lösung ausgegangen, dass sich innerhalb des Kohärenzvolumens nur noch ein Teilchen befindet. Alle anderen Teilchen überlagern sich somit inkohärent. Wenn nun alle Teilchen bis auf die Position und die räumliche Orientierung exakt gleich sind, lässt sich die Streulängendichte als

$$\rho^s(\mathbf{R}) = \rho_0^s + \sum_{j=0}^N \Delta\hat{\rho}_p^s(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j, \vartheta_j) \quad (2.28)$$

beschreiben. Der sogenannte Kontrast

$$\Delta\hat{\rho}_p^s(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j, \vartheta_j) = \begin{cases} \rho_p^s(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j, \vartheta_j) - \rho_0^s & \mathbf{R} - \mathbf{R}_j \text{ innerhalb des Teilchens} \\ 0 & \mathbf{R} - \mathbf{R}_j \text{ innerhalb des Lösungsmittels} \end{cases} \quad (2.29)$$

beschreibt die Verteilung der Streulänge innerhalb eines Teilchens $\rho_p^s(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j, \vartheta_j)$ abzüglich der Streulänge des Lösungsmittels ρ_0^s . Für einfache unkorrelierte Teilchen mit konstanter Größe kann der differenzielle Wirkungsquerschnitt aus Gleichung 2.22 wie folgt vereinfacht werden:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N}{V} \left\langle \left| \iiint_{V_j} \Delta\hat{\rho}_p^s(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j, \vartheta_j) e^{-i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{R}} d\mathbf{R} \right|^2 \right\rangle_{\vartheta}. \quad (2.30)$$

Hierbei beschreibt V das gesamte ausgeleuchtete Volumen, V_j das Volumen in dem sich ein Teilchen mit der Orientierung ϑ_j befindet und N die Anzahl der Streuer. Durch diesen mathematischen Zusammenhang lassen sich nun für verschiedene geometrische Formen der Streulängendichte die jeweiligen Teilchenformfaktoren berechnen.

2.2.1. Kugel

Bei einem kugelförmigen Teilchen mit dem Radius R_0 weist die Streulängendichteverteilung ρ^s eine sphärische Symmetrie auf, ist somit nur noch von $|\mathbf{R} - \mathbf{R}_j|$ abhängig und die geometrische Mittelung über ϑ ist obsolet. Für eine homogene Kugel mit Streulängendichte ρ_p^s reduziert sich der in Gleichung 2.29 eingeführte Kontrast zu

$$\Delta\hat{\rho}_p^s(\mathbf{R} - \mathbf{R}_j, \vartheta_j) = (\rho_p^s - \rho_0^s) \Theta(R_0 - R). \quad (2.31)$$

Der entsprechende Teilchenformfaktor

$$I_{\text{sphere}}^{\text{SAS}}(Q) = \frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N}{V} 16\pi^2 (\Delta\hat{\rho}_p^s)^2 \left(\frac{\sin(QR_0) - QR_0 \cos(QR_0)}{Q^3} \right)^2 \quad (2.32)$$

ist analytisch auswertbar. Wird nun das Streuvolumen der Kugel mit $V_p = 4/3R_0^3\pi$ angenommen folgt

$$I_{\text{sphere}}^{\text{SAS}}(Q) = 9V_p^2 \frac{N}{V} (\Delta\rho_p^s)^2 \left(\frac{\sin(QR_0) - QR_0 \cos(QR_0)}{Q^3 R_0^3} \right)^2. \quad (2.33)$$

Es ist deutlich sichtbar, dass die Intensität vom Kontrast zwischen Lösungsmittel und streuendem Teilchen $\Delta\rho_p^s$, sowie dem Volumen V_p und der Anzahl der Teilchen N abhängig ist. Für komplexere Formen ist es teilweise nur numerisch möglich das Integral und die geometrische Mittelung in Gleichung 2.30 zu lösen.

2.2.2. Zylinder

Im Vergleich zu einer Kugel hat ein Zylinder der Länge L mit Radius R_0 eine geringere Symmetrie. Aus diesem Grund muss im Folgenden zusätzlich zu der Streulängendichtheverteilung die räumliche Ausrichtung berücksichtigt werden. In Zylinderkoordinaten (ϱ, φ, z) lässt sich die Streulängendichtheverteilung wie folgt ausdrücken:

$$\hat{\rho}_p^s(\mathbf{r}) = \begin{cases} \rho_p^s - \rho_0^s & -L/2 < z < L/2 \quad \text{und} \quad \varrho < R_0 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.34)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit kann der Zylinder so orientiert werden, dass der Einheitsvektor \mathbf{e}_z mit dem des äußeren Bezugssystems übereinstimmt (siehe Abbildung 2.8).

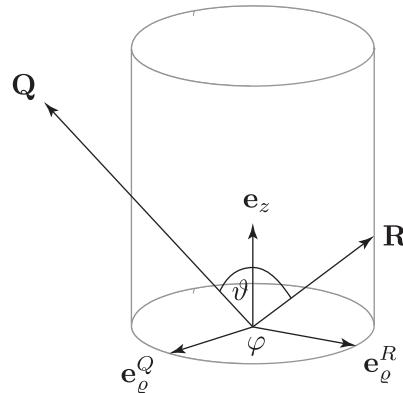


Abb. 2.8.: Darstellung der Vektoren \mathbf{Q} und \mathbf{R} im zylindereigenem Koordinatensystem unter Berücksichtigung einer beliebigen Ausrichtung des Zylinders.

Dazu werden folgende Beziehungen zwischen den Einheitsvektoren hergeleitet:

$$\begin{aligned}\mathbf{e}_z \mathbf{e}_\varrho^Q &= \mathbf{e}_z \mathbf{e}_\varrho^R = 0 \\ \mathbf{e}_\varrho^Q \mathbf{e}_\varrho^R &= \cos \varphi.\end{aligned}\quad (2.35)$$

Dabei ist \mathbf{e}_ϱ^Q die auf \mathbf{e}_ϱ projizierte Q -Richtung und analog \mathbf{e}_ϱ^R die projizierte R -Richtung mit dem Zwischenwinkel φ . In der Fourier-Transformation wird das Skalarprodukt zwischen Streuvektor \mathbf{Q} und Ortsvektor \mathbf{R} benötigt. Dazu ist es zweckmäßig diese im lokalen Koordinatensystem des Zylinders auszudrücken.

$$\begin{aligned}\mathbf{Q} &= Q (\mathbf{e}_z \cos \vartheta + \mathbf{e}_\varrho^Q \sin \vartheta) \\ \mathbf{R} &= z \mathbf{e}_z + \varrho \mathbf{e}_\varrho^R \\ \mathbf{Qr} &= Qz \cos \vartheta + Q\varrho \sin \vartheta \cos \varphi\end{aligned}\quad (2.36)$$

Durch Einsetzen von Gleichung 2.36 in 2.30 folgt für die Intensität

$$\begin{aligned}I_{\text{cyl}}^{\text{SAS}}(Q) &= \frac{N}{V} \left\langle \left| \Delta \rho_p^s \int_{-L/2}^{L/2} dz e^{iQz \cos \vartheta} \int_0^{R_0} d\varrho \varrho \int_0^{2\pi} d\varphi e^{iQ\varrho \sin \vartheta \cos \varphi} \right|^2 \right\rangle \\ &= 4V_{\text{cyl}}^2 \frac{N}{V} (\Delta \rho_p^s)^2 \left\langle \left| j_0(QL/2 \cos \vartheta) \frac{J_1(QR_0 \sin \vartheta)}{QR_0 \sin \vartheta} \right|^2 \right\rangle.\end{aligned}\quad (2.37)$$

Hierbei ist $j_0(x)$ die sphärische BESSEL-Funktion nullter Ordnung, $J_1(x)$ die BESSEL-Funktion erster Gattung in erster Ordnung [15] und $V_{\text{cyl}} = LR^2\pi$ das Volumen des Zylinders. Ohne numerische Methoden ist es nicht möglich $J_1(x)$ auszuwerten, wodurch auch die geometrische Mittelung nicht analytisch durchführbar ist. Aus Gleichung 2.37 ist jedoch ersichtlich, dass zwei verschiedene charakteristische Längenbeiträge L und R existieren von denen die Intensitätsverteilung abhängig ist⁹.

Verschiedene Teilchenformfaktoren sind in Abbildung 2.9 dargestellt. Im Vergleich zum Zylinder enthält die Kugel sehr ausgeprägte Merkmale (Interferenzoszillationen). Dies liegt daran, dass die Kugel aus jeder Blickrichtung die genau gleichen Längen aufweist. Der Zylinder hat im Gegensatz dazu eine starke Anisotropie in der Längenverteilung, über die inkohärent gemittelt wird, wodurch die einzelnen Merkmale nicht mehr so ausgeprägt auftreten.

⁹ Da oft $L \gg R$ überwiegt, ist in einem gegebenen Q -Bereich meistens der radiale Anteil sichtbar.

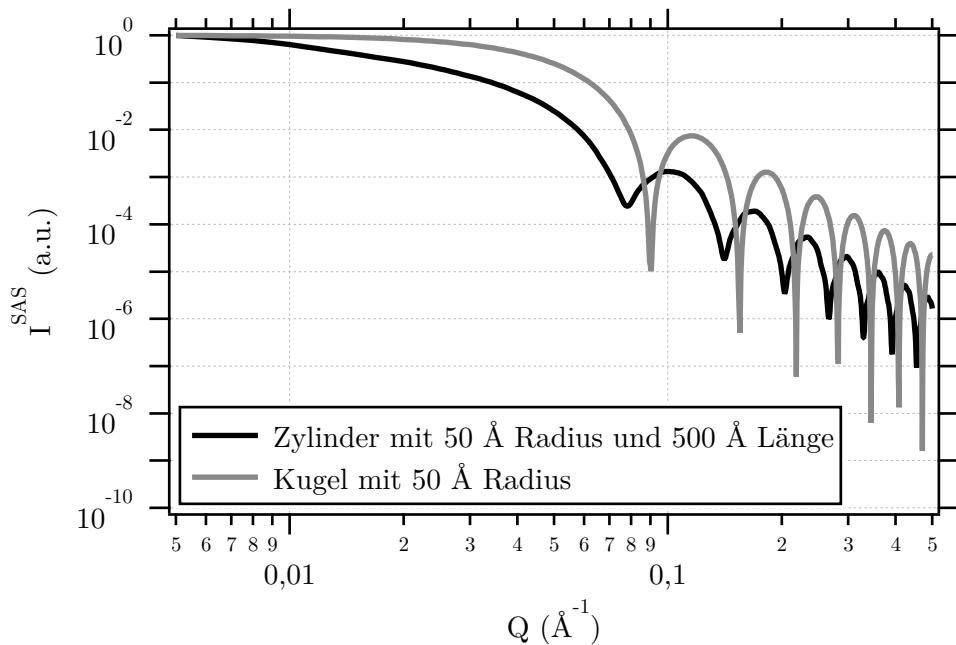


Abb. 2.9.: Vergleich von Teilchen-Formfaktoren für eine sphärische bzw. zylindrische Streulängendichtheverteilung.

2.2.3. Polydispersität

Die vorhergehenden mathematischen Grundlagen waren nur für monodisperse Teilchen. Sobald eine Größenverteilung eingeführt wird, muss eine Verteilungsfunktion angenommen werden, die definiert in welcher Weise die Größe der Teilchen streut. Dazu kann Gleichung 2.37 oder Gleichung 2.33 wie folgt erweitert werden:

$$I = \int dR N(R) I^{\text{SAS}}(Q, R). \quad (2.38)$$

Dabei gilt für die Verteilungsfunktion $\int dR N(R) = 1$. Auf diese Weise wird nur eine Verteilung über den Radius berücksichtigt. Da aber beim Zylinder der beobachtete Q -Bereich für Änderungen in der Länge nicht sensitiv ist, kann eine weitere Integration über eine Verteilung in der Länge vernachlässigt werden.

2.3. Reflektometrie

Reflektometrie ist eine Methode zur Untersuchung dünner Schichten und Schichtsysteme im Bereich weniger nm. Hierbei wird die Intensität der reflektierten Strahlung als Funktion des Streuwinkels analysiert, um Informationen über die Beschaffenheit von Ober-

flächenschichten zu erhalten. Es ist auch möglich, die interne Strukturierung von Mehrschichtsystemen zu untersuchen. Generell wird zwischen spekulärer und off-spekulärer Reflektometrie unterschieden [100].

Spekulär

Für spekuläre Reflektometrie gilt folgende Winkelbeziehung: $\theta_i = \theta_f = \theta$ und $\phi = 0$. Somit ist leicht ersichtlich, dass der beobachtete Impulsübertrag \mathbf{Q} (siehe Gl. 2.5) immer senkrecht auf der zu untersuchenden Oberfläche steht (vgl. Abb. 2.10). Aus diesem Grund ist es durch spekuläre Reflektometrie nicht möglich Informationen über die laterale Anordnung zu erhalten. Alleinig die vertikale Strukturierung wird untersucht.

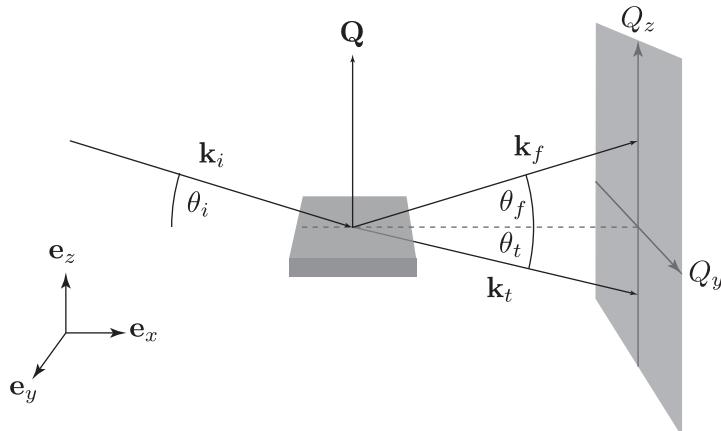


Abb. 2.10.: Schematische Darstellung der Streugeometrie für Reflektometrie. Der Impulsübertrag ist aufgrund der Winkeleinschränkung senkrecht zur Oberfläche.

Off-spekulär

Eine Variation ist demgegenüber die off-spekuläre Reflektometrie bei der $\theta_f \neq \theta_i$ oder $\phi \neq 0$ ist. Dadurch steht der Impulsübertrag \mathbf{Q} nicht mehr senkrecht auf der Oberfläche und es ist möglich, laterale Informationen zu gewinnen (siehe Abbildung 2.11) [85, 92].

Die Herleitung für Reflexionen an einer Schicht ließe sich, analog zu vorherigem Abschnitt 2.2, durch Fourier-Transformation durchführen. Jedoch würde die Intensität bei $Q \rightarrow 0$ divergieren was unphysikalisch wäre. Dies liegt unter anderem an dem langen Weg den die Welle bei kleinen Winkeln im Medium zurücklegt [6, 20, 93], wodurch die oft implizit angenommene BORN-Näherung [90] ungültig ist.

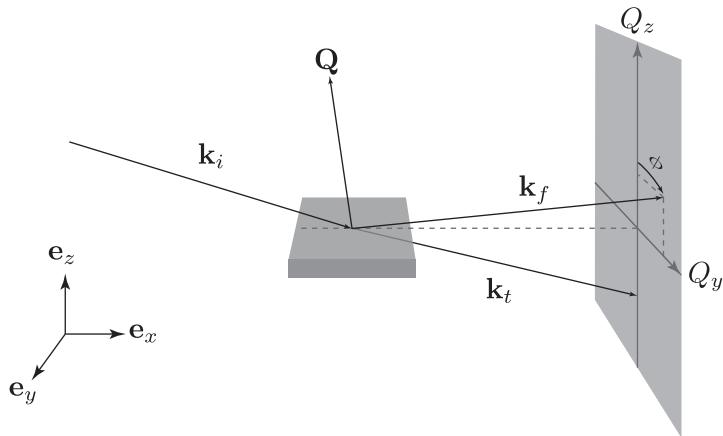


Abb. 2.11.: Schematische Darstellung off-spekulärer Reflektometrie. Der Impulsübertrag ist aufgrund eines unterschiedlichen Ausfallwinkels nicht mehr senkrecht auf der Oberfläche und trägt somit zusätzlich laterale Information.

Aus diesem Grund werden die sogenannten FRESNEL-Gleichungen verwendet. Durch die Verwendung von Streulängendichten (siehe Abschnitt 2.1.3) kann dieser Formalismus anschließend, sowohl für Neutronen-, als auch für Röntgenstrahlen verwendet werden.

2.3.1. Brechungsindex und Totalreflexion

Der Brechungsindex beschreibt im Allgemeinen die Stärke der Wechselwirkung zwischen Medium und einfallender Strahlung. Eine glatte Grenzfläche zwischen zwei Medien reflektiert einen Teil der einfallenden Welle zu dem Winkel $\theta_f = \theta_i$, während die restliche Intensität unter dem Winkel θ_t transmittiert wird (siehe Abb. 2.10). Das Verhältnis zwischen dem Kosinus der Winkel θ_i und θ_t ist dabei gleich dem inversen Verhältnis der Brechungsindizes

$$\frac{n_2(\lambda)}{n_1(\lambda)} = \frac{\cos(\theta_i)}{\cos(\theta_t)}. \quad (2.39)$$

Diese Gesetzmäßigkeit ist als das Gesetz von SNELLIUS bekannt [6, 23, 93].

Bei einem Übergang von einem optisch dichteren in ein optisch dünneres Medium $n_1 \geq n_2$, gibt es einen Winkel unterhalb dessen die gesamte Intensität reflektiert wird. Das heißt, es existiert keine transmittierte Welle $\rightarrow \theta_t = 0$, wodurch sich aus Gl. 2.39 folgender Zusammenhang ergibt:

$$\cos(\theta_c) = \frac{n_2(\lambda)}{n_1(\lambda)}. \quad (2.40)$$

Dieser Effekt wird Totalreflexion genannt [6, 20, 23, 93]. Unterhalb des Winkels θ_c wird die gesamte Intensität in Richtung θ_f gestreut. Da $0 \leq \cos(\theta) \leq 1$, ist sofort ersicht-

lich, dass für den Übergang vom optisch dünneren in das optisch dichtere Medium keine Totalreflexion existiert.

2.3.2. Reflektivität an einer Schicht

Für die Berechnung der spekulären Reflektivität werden die FRESNEL Gleichungen verwendet. In der Herleitung dieser kann, ohne Beschränkung der Allgemeinheit, die Geometrie auf zwei Dimensionen eingeschränkt werden. Eine einfallende Welle

$$\Psi_i = \Psi_0 e^{i(n_1 \mathbf{k}_i \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.41)$$

wird an der Grenzfläche zum einen reflektiert, zum anderen transmittiert. Im orthonormalen Bezugssystem lässt sich das Skalarprodukt im Exponenten wie folgt zerlegen:

$$\Psi_i = \Psi_0 \underbrace{e^{-i \frac{2\pi n_1}{\lambda} \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{r} \sin(\theta)}}_{P_i^z} \underbrace{e^{i \left(\frac{2\pi n_1}{\lambda} \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{r} \cos(\theta) - \omega t \right)}}_{P_i^x}. \quad (2.42)$$

Hierbei sind $\mathbf{e}_{x,z}$ die Einheitsvektoren des orthonormalen Raumes. Somit ist die Strahlrichtung als \mathbf{e}_x und die Richtung senkrecht zur Oberfläche als \mathbf{e}_z definiert. Der reflektierte Anteil $\Psi_{0,r}$ ändert die Ausbreitungsrichtung senkrecht zur Oberfläche,

$$\Psi_r = \Psi_{0,r} \underbrace{e^{-i \frac{2\pi n_1}{\lambda} \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{r} \sin(\theta)}}_{P_r^z} \underbrace{e^{i \left(\frac{2\pi n_1}{\lambda} \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{r} \cos(\theta) - \omega t \right)}}_{P_r^x}, \quad (2.43)$$

während die Propagation in der Zeit und der Strahlrichtung P_r^x konstant bleiben. Der Rest $\Psi_{0,t}$ dagegen ändert den Wellenvektor und die Richtung bezüglich der Oberflächennormalen aufgrund der Brechung:

$$\Psi_t = \Psi_{0,t} \underbrace{e^{-i \frac{2\pi n_2}{\lambda} \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{r} \sin(\theta_t)}}_{P_t^z} \underbrace{e^{i \left(\frac{2\pi n_2}{\lambda} \mathbf{e}_x \cdot \mathbf{r} \cos(\theta_t) - \omega t \right)}}_{P_t^x}. \quad (2.44)$$

Durch Gleichung 2.39 lässt sich P_t^x aus Gleichung 2.44 in P_i^x aus Gleichung 2.42 umformen.

$$\Psi_t = \Psi_{0,t} e^{-i \frac{2\pi n_2}{\lambda} \mathbf{e}_z \cdot \mathbf{r} \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \cos(\theta) \right)^2}} P_i^x \quad (2.45)$$

An der Grenzfläche müssen folgende Anschlussbedingungen für die Amplitude und die Phase erfüllt sein:

$$\Psi_i + \Psi_r = \Psi_t \quad \frac{d}{dz} (\Psi_i + \Psi_r) = \frac{d}{dz} \Psi_t. \quad (2.46)$$

Da bei allen Wellenfunktionen der Propagator P^x gleich ist, muss dieser im Folgenden nicht weiter beachtet werden. Wie auch schon durch die Definition des Impulsübertrages geschrieben, wird hier nochmals deutlich, dass nur die Komponente senkrecht zur Strahlrichtung für die Reflektivität ausschlaggebend ist. Somit ist die Reduktion auf ein eindimensionales Problem ohne weitere Einschränkungen möglich. Im weiteren Verlauf wird für das Skalarprodukt $\mathbf{e}_z \mathbf{r}$ nur noch z verwendet, dessen Ursprung an der Grenzfläche liegt. Einsetzen von Gleichung 2.42, 2.43 und 2.44 in Gleichung 2.46 für die Stelle $z = 0$ ergibt

$$\Psi_0 + \Psi_{0,r} = \Psi_{0,t} \quad (\Psi_0 - \Psi_{0,r})n_1 \sin(\theta) = \Psi_{0,t} n_2 \sqrt{1 - \left(\frac{n_1}{n_2} \cos(\theta)\right)^2}. \quad (2.47)$$

Gleichung 2.47 wird durch

$$\Psi_{0,r} = \Psi_0 \frac{1 - \alpha}{1 + \alpha} \quad \Psi_{0,t} = \Psi_0 \frac{2}{1 + \alpha} \quad (2.48)$$

mit

$$\alpha = \frac{1}{\sin(\theta)} \sqrt{\left(\frac{n_2}{n_1}\right)^2 - \cos^2(\theta)} \quad (2.49)$$

gelöst. Die gemessene reflektierte Intensität R (normiert auf die einfallende Intensität) ist das Betragsquadrat des Reflexionskoeffizientens $\Psi_{0,r}$. Analog dazu ist die transmittierte Intensität T das Betragsquadrat des Transmissionskoeffizientens $\Psi_{0,t}$.

$$\begin{aligned} R &= \left| \frac{\Psi_{0,r}}{\Psi_0} \right|^2 = \frac{1 - 2\Re(\alpha) + |\alpha|^2}{1 + 2\Re(\alpha) + |\alpha|^2} \\ T &= \left| \frac{\Psi_{0,t}}{\Psi_0} \right|^2 = \frac{4}{1 + 2\Re(\alpha) + |\alpha|^2} \end{aligned} \quad (2.50)$$

Dies sind die sogenannten FRESNEL Gleichungen. Aus Gleichung 2.49 ist ersichtlich, dass α bei kleinen Winkeln und $n_2 < n_1$ rein imaginär wird. Das heißt, der Realteil $\Re(\alpha) = 0$ und somit die Reflektivität R in Gleichung 2.50 in diesem Bereich gleich eins. Diese konstante Reflektivität ist die, in Abschnitt 2.3.1 erwähnte, sogenannte Totalreflexion. In Abb. 2.13 ist die reflektierte Intensität als Funktion des kritischen Impulsübertages dargestellt.

2.3.3. Reflektivität an mehreren Schichten

Analog zum vorherigen Abschnitt wird nun die Reflektivität von mehreren Schichten berechnet. Da der Ort und Zeit Propagator P_i^x durch wiederholte Anwendung von Gleichung 2.39 invariant bleibt, wird diesmal gleich von Beginn an alles auf ein eindimensionales Problem reduziert.

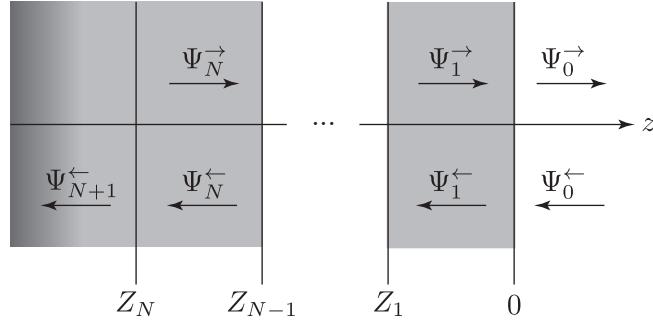


Abb. 2.12.: Schematische Darstellung, der in einem Mehrschichtsystem erwarteten Wellenfunktionen. Es wird an jeder Grenzfläche von Brechung und Reflexion ausgegangen, jedoch nur für die Welle, die sich in negative \$z\$-Richtung ausbreitet.

Zur Verdeutlichung wurden die in einer Schicht zu erwartenden Wellenfunktionen in Abb. 2.12 eingezeichnet. In jeder Schicht \$s\$ existiert somit eine reflektierte \$\Psi_s^{\rightarrow}\$ und eine transmittierte \$\Psi_s^{\leftarrow}\$ Welle. Die in dieser Schicht vorliegende Wellenfunktion

$$\Psi_s(z) = \underbrace{\Psi_{0,r,s} e^{-ik_s z}}_{\Psi_s^{\rightarrow}} + \underbrace{\Psi_{0,t,s} e^{ik_s z}}_{\Psi_s^{\leftarrow}} \quad (2.51)$$

ist die Summe, der in positiv, bzw. negativ \$z\$-Richtung laufenden Wellen. Wobei der entsprechende Wellenvektor

$$k_s = \frac{2\pi n_s}{\lambda} \sqrt{1 - \left(\frac{n_0}{n_s} \cos(\theta) \right)^2} \quad (2.52)$$

das Skalarprodukt von \$\mathbf{k}_s \mathbf{e}_z\$ ist, mit dem Einfallsinkel \$\theta\$ der nullten Schicht.

Wie in Abb. 2.12 skizziert, wird im Folgenden davon ausgegangen, dass im Substrat \$s = N + 1\$ nur eine transmittierte Welle existiert. Die Dicke des Substrates ist so groß, dass die Welle von dessen Rückseite nicht mehr reflektiert wird. Dies ist eine Grundannahme in der Reflektometrie [6, 20, 93]. Des Weiteren werden Mehrfachreflexionen vernachlässigt, wodurch in der mathematischen Betrachtung die transmittierte Welle nur von der Brechung im Material abhängig ist.

Analog zu Abschnitt 2.3.2 werden die Kontinuitätsbedingungen für Amplitude und Phase an der Position Z_s berechnet:

$$\Psi_{s+1}^{\rightarrow}(Z_s) + \Psi_{s+1}^{\leftarrow}(Z_s) = \Psi_s^{\rightarrow}(Z_s) + \Psi_s^{\leftarrow}(Z_s) \quad (2.53)$$

$$k_{s+1} (\Psi_{s+1}^{\leftarrow}(Z_s) - \Psi_{s+1}^{\rightarrow}(Z_s)) = k_s (\Psi_s^{\leftarrow}(Z_s) - \Psi_s^{\rightarrow}(Z_s)). \quad (2.54)$$

Durch Umformen von Gleichung 2.54 und Einsetzen in Gleichung 2.53 lässt sich ein Gleichungssystem aufstellen,

$$\begin{pmatrix} \Psi_s^{\rightarrow}(Z_s) \\ \Psi_s^{\leftarrow}(Z_s) \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} a_s & b_s \\ b_s & a_s \end{pmatrix}}_{\mathcal{R}_s} \begin{pmatrix} \Psi_{s+1}^{\rightarrow}(Z_s) \\ \Psi_{s+1}^{\leftarrow}(Z_s) \end{pmatrix} \quad (2.55)$$

mit $a_s = \frac{k_s+k_{s+1}}{2k_s}$ und $b = \frac{k_s-k_{s+1}}{2k_s}$. Die Matrix \mathcal{R}_s beschreibt hierbei die Brechung für die Schicht s . Die Phasenänderung bei der Transmission von Z_s nach Z_{s+1} wird anschließend durch die Matrix \mathcal{T}_{s+1} beschrieben,

$$\begin{pmatrix} \Psi_{s+1}^{\rightarrow}(Z_s) \\ \Psi_{s+1}^{\leftarrow}(Z_s) \end{pmatrix} = \underbrace{\begin{pmatrix} c_{s+1}^{\rightarrow} & 0 \\ 0 & c_{s+1}^{\leftarrow} \end{pmatrix}}_{\mathcal{T}_{s+1}} \begin{pmatrix} \Psi_{s+1}^{\rightarrow}(Z_{s+1}) \\ \Psi_{s+1}^{\leftarrow}(Z_{s+1}) \end{pmatrix} \quad (2.56)$$

mit $c_{s+1}^{\rightarrow} = e^{-ik_{s+1}(Z_s-Z_{s+1})}$ und $c_{s+1}^{\leftarrow} = e^{ik_{s+1}(Z_s-Z_{s+1})}$. Die Wellenfunktion eines Mehrschichtsystems mit N Schichten kann nun durch sukzessives Multiplizieren der Brechungs- und Transmissions-Matrizen beschrieben werden:

$$\begin{aligned} \begin{pmatrix} \Psi_0^{\rightarrow}(0) \\ \Psi_0^{\leftarrow}(0) \end{pmatrix} &= \mathcal{M} \begin{pmatrix} \Psi_{N+1}^{\rightarrow}(Z_N) \\ \Psi_{N+1}^{\leftarrow}(Z_N) \end{pmatrix} \\ \mathcal{M} &= \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix} = \mathcal{R}_0 \mathcal{T}_1 \mathcal{R}_1 \mathcal{T}_2 \mathcal{R}_2 \dots \mathcal{T}_N \mathcal{R}_N \end{aligned} \quad (2.57)$$

Dieses Matrizenprodukt wird als die allg. Transformationsmatrix \mathcal{M} bezeichnet. Da generell davon ausgegangen werden kann, dass keine Welle Ψ_{N+1}^{\rightarrow} existiert, lässt sich der Reflexionskoeffizient

$$\Psi_{0,r} = \frac{\Psi_0^{\rightarrow}(0)}{\Psi_0^{\leftarrow}(0)} = \frac{M_{12}}{M_{22}}, \quad (2.58)$$

als Anteil der in positiv z -Richtung laufende Welle $\Psi_0^{\rightarrow}(0)$ normiert auf die einfallende Welle $\Psi_0^{\leftarrow}(0)$, beschreiben [20, 74]. Für eine Schicht auf einem Substrat (z.B. eine natürliche

Oxid Schicht über dem Silizium Substrat) berechnet sich der Reflexionskoeffizient

$$\Psi_{0,r} = \frac{a_0 b_1 c_1^\rightarrow + a_1 b_0 c_1^\leftarrow}{b_0 b_1 c_1^\rightarrow + a_0 a_1 c_1^\leftarrow} \quad (2.59)$$

unter Verwendung der Transformationsmatrix $\mathcal{M} = \mathcal{R}_0 \mathcal{T}_1 \mathcal{R}_1$.

In Abbildung 2.13 ist die Reflektivität für eine Grenzfläche und für eine 300 Å dicke Schicht, mit einer Streulängendichte von $9 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ über dieser Grenzfläche, dargestellt.

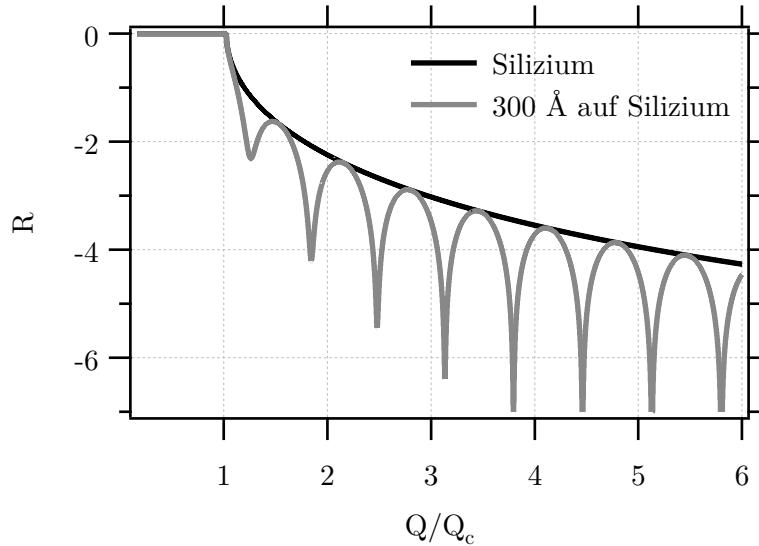


Abb. 2.13.: Reflektierte Intensität normalisiert auf den kritischen Impulsübertrag Q_c , für eine einzelne Grenzfläche und für eine Schicht mit einer Dicke von 300 Å und einer Streulängendichte von $9 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ über dem Substrat.

2.3.4. Zusammenhang zwischen Brechungsindex und Streulängendichte

Ausgehend vom differenziellen Wirkungsquerschnitt für Streuung in Gleichung 2.11 lässt sich zeigen, dass die Reflektivität

$$R(Q) \approx \frac{16\pi^2}{Q^4} \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\rho^s(z)}{dz} e^{-izQ} dz \right|^2 \quad (2.60)$$

die Fourier-Transformation der Ableitung der Streulängendichtheverteilung $\rho^s(z)$ ist [6, 20, 93]. Ausgehend von einer Grenzfläche $\rho^s(z) = (1 - \Theta(z))\rho^s$, folgt für deren Ableitung

$$\frac{d\rho^s(z)}{dz} = -\rho^s\delta(z), \quad (2.61)$$

wodurch sich Gleichung 2.60 zu

$$R \approx \frac{16\pi^2(\rho^s)^2}{Q^4} \quad (2.62)$$

vereinfacht. Diese sogenannte kinematische Näherung ist, wie schon erwähnt, für nicht zu kleine Impulsüberträge exakt. Durch Näherung der FRESNEL-Gleichung 2.50 für Impulsüberträge $Q \rightarrow \infty$ ergibt sich:

$$R = \left| \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \right|^2 \approx \frac{16\pi^2}{Q^4} \left(\frac{\pi(1-n^2)}{\lambda^2} \right)^2. \quad (2.63)$$

Ein Vergleich von Gleichung 2.62 mit Gleichung 2.63 gibt einen Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex

$$n \approx 1 - \frac{\rho^s \lambda^2}{2\pi} \quad (2.64)$$

und der Streulängendichte ρ^s . Dieser Zusammenhang lässt sich auch auf anderen Wege herleiten [6], jedoch wird dabei meistens entweder nur auf Neutronen- oder nur auf Röntgenstrahlung eingegangen. Auf die hier demonstrierte Weise ist es allerdings möglich beide Strahlungsarten ohne zusätzliche Annahmen parallel zu behandeln.

2.4. Oberflächeneigenschaften

In einer bewegten Flüssigkeit bildet sich ein Geschwindigkeitsprofil $u(r)$ aus. In diesem gleiten einzelne Volumenelemente, aufgrund sogenannter Schubspannungen übereinander hinweg. Diese Eigenschaft wird als Scherung bezeichnet [60]. Der folgende Abschnitt befasst sich sowohl mit der Scherung an Oberflächen, als auch mit der Wechselwirkung zwischen Fluid und Substrat.

2.4.1. Scherung

Wie in Abbildung 2.14 gezeigt, entsteht zwischen zwei parallelen, sich gegeneinander bewegenden Platten ein lineares Geschwindigkeitsprofil. Die notwendige Kraft,

$$d\mathbf{F} = \eta dA \frac{d\mathbf{u}}{dz} \quad (2.65)$$

ein Flächenelement dA mit der Geschwindigkeit \mathbf{u} zu bewegen, ist proportional zu der Fläche dA und der Änderung der Geschwindigkeit über den Abstand $\frac{du}{dz}$ mit der Viskosität η als Proportionalitätskonstante. Dies kann durch folgende Modellvorstellung erklärt werden: Die Flüssigkeitsschichten reiben aneinander und je dünner der Flüssigkeitsfilm zwischen den beiden Platten ist, desto höher ist der Geschwindigkeitsunterschied zwischen zwei aneinanderliegenden Schichten. Aus diesem Grund wird η auch oft als *innere Reibung* bezeichnet [22, 60].

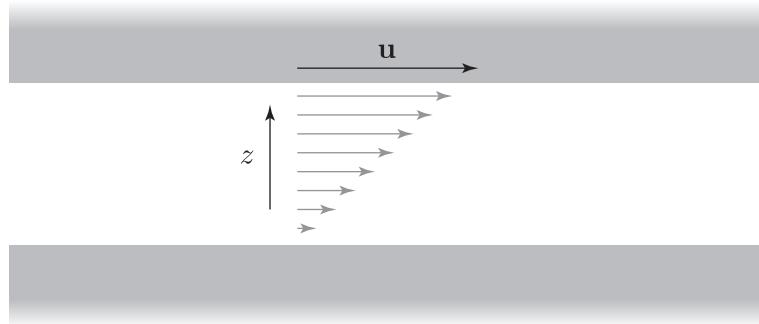


Abb. 2.14.: Geschwindigkeitsprofil zwischen zwei parallelen Platten im Abstand z . In dem skizzierten Fall bewegt sich die obere Platte mit der Geschwindigkeit \mathbf{u} durch die äußere Kraft F .

Die viskose Schubspannung

$$\sigma_\eta = \frac{d\mathbf{F}}{dA} = \eta \frac{d\mathbf{u}}{dz} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.66)$$

ist die verallgemeinerte Form von Gleichung 2.65 um eine flächenunabhängige Darstellung zu ermöglichen und zeigt den Zusammenhang zwischen angelegter Kraft pro Fläche und Scherrate

$$\dot{\gamma} = \frac{d\mathbf{u}}{dz}. \quad (2.67)$$

Scherung in einer Kegel-Platte Geometrie

Durch eine Anordnung wie in Abbildung 2.14, ist es nicht möglich eine konstante Scherrate $\dot{\gamma}$ über länger Zeit aufrechtzuerhalten¹⁰, da die zwei Platten nicht unendlich lange mit konstanter Geschwindigkeit gegeneinander bewegt werden können. Somit ist es zweckmäßig, dies mit Hilfe einer Kegel-Platte Anordnung zu realisieren (siehe Abb. 2.15).

¹⁰ Messzeiten bei Experimenten mit Neutronen sind typischerweise im Bereich von einigen Stunden.

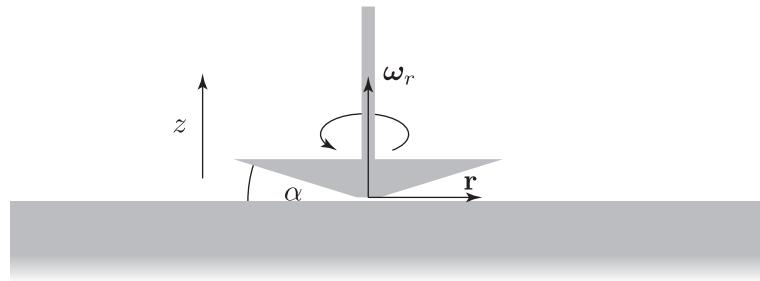


Abb. 2.15.: Schematische Darstellung einer Kegel-Platte Anordnung.

Da die Geschwindigkeit für einen Punkt auf dem Kegel von dessen Abstand \mathbf{r} zur Spitze und von der Winkelgeschwindigkeit

$$\boldsymbol{\omega}_r = \frac{\mathbf{r} \times \mathbf{u}}{|\mathbf{r}|^2} \quad (2.68)$$

abhängig ist [22], lässt sich für die Geschwindigkeitskomponente senkrecht zu \mathbf{r} folgender Zusammenhang herleiten:

$$u_{\perp} = \omega_r r. \quad (2.69)$$

Nicht nur die Geschwindigkeit ist in dieser Geometrie eine Funktion des Radius, auch der Abstand zwischen Platte und Kegel. Somit lässt sich für die Annahme eines linearen Geschwindigkeitsprofils folgender Zusammenhang für die Scherrate

$$\dot{\gamma} = \frac{\omega_r}{\tan(\alpha)} \quad (2.70)$$

aus Gleichung 2.67 herleiten. Hierbei ist α der Kegelwinkel, dessen Größe für den Betrag der Scherrate ausschlaggebend ist.

2.4.2. Oberflächenenergie

Die Ausbildung der typischen Kugelform von Wassertropfen ist bedingt durch deren Oberflächenenergie E_l . Die Oberflächenenergie

$$E_l = \gamma_l A \quad (2.71)$$

ist proportional zur Oberfläche A mit der Proportionalitätskonstante γ_l (Oberflächenspannung). Eine bildliche Erklärung ist das Fehlen von Nachbarmolekülen an der Oberfläche. Innerhalb eines isotropen Volumens heben sich die kurzreichweiten Wechselwirkungs-

kräfte zwischen den Molekülen auf. Erst durch die Anisotropie der Oberfläche ergibt sich eine resultierende Gesamtkraft welche in das Volumen gerichtet ist [60].

Die Oberflächenspannung γ_l reduziert sich mit steigender Temperatur und variiert stark durch oberflächenaktive Stoffe (sog. *Surfactants*).

In dieser Herleitung wurde bis jetzt nur die Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Luft betrachtet. Es gibt jedoch zwischen allen Stoffen eine Randspannung $\gamma_{i,j}$. Für Oberflächenspannungen an der Drei-Phasengrenze gilt nach YOUNG [118] folgender Zusammenhang:

$$\cos(\xi) = \frac{\gamma_{s,v} - \gamma_{s,l}}{\gamma_{l,v}}. \quad (2.72)$$

Hierbei ist $\gamma_{s,v}$ die Oberflächenspannung zwischen Festkörper und Gas, $\gamma_{s,l}$ zwischen Festkörper und Flüssigkeit und $\gamma_{l,v}$ zwischen Flüssigkeit und Gas (siehe Abbildung 2.16).

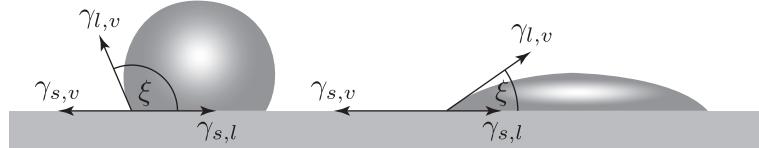


Abb. 2.16.: Schematische Darstellung der einzelnen Randspannungen an der Drei-Phasengrenze (Luft, Festkörper, Flüssigkeit) für einen Wassertropfen auf einer hydrophilen (rechts) und hydrophoben (links) Oberfläche.

Zur Berechnung der Oberflächenspannung des Festkörpers wird angenommen, dass der Unterschied zwischen γ_s und $\gamma_{s,v}$ vernachlässigbar ist [32]. Von GOOD et. al. [39] wurde folgender Zusammenhang für die Oberflächenspannungen an einer Grenzfläche hergeleitet,

$$\gamma_{i,j} = \gamma_i + \gamma_j - 2\Phi\sqrt{\gamma_i\gamma_j} \quad (2.73)$$

wobei $\Phi \approx 1$ als gute Näherung angenommen werden kann. Durch Kombination von Gleichung 2.72 mit Gleichung 2.73 lässt sich die Oberflächenspannung des Festkörpers

$$\gamma_s = \frac{1}{4}\gamma_l(1 + \cos(\xi))^2 \quad (2.74)$$

berechnen. Je größer die Oberflächenspannung des Festkörpers ist, desto flacher liegt der Wassertropfen auf der Oberfläche (hydrophil) (siehe Abbildung 2.16). Häufig wird γ_s auch als freie Oberflächenenergie eines Festkörpers bezeichnet.

3. Probensystem

3.1. Oberflächen

Da die Strukturierung von P123 auf der Oberfläche untersucht werden sollte, ist es wichtig die Oberfläche selbst zu charakterisieren. Im Rahmen vorausgegangener Arbeiten [34, 35, 51, 96] wurden Oberflächen beschichtet und anschließend Reflektivitätsmessungen durchgeführt. Der folgende Abschnitt behandelt die Präparation der verschiedenen Oberflächen.

3.1.1. Reinigungsmethoden

Saubere Oberflächen sind sowohl für die spätere Qualität von Beschichtungen, als auch für die Interpretation von Messungen essentiell. Fremdstoffe auf dem Substrat verhindern eventuell die Beschichtung oder führen zu einer Fehlinterpretation der Reflektivitätsmessung. Im Wesentlichen wurden im Zuge dieser Arbeit zwei verschiedene Reinigungsmethoden verwendet. Die Reinigung mit Ethanol-Azeton-Toluol (EAT) wird meistens für beschichtete Substrate genutzt, wohingegen eine Reinigung mit Peroxomonoschwefelsäure als Vorbereitung für die Beschichtung oder zum Entfernen dieser durchgeführt wird. Auch wurden alle in der Arbeit verwendeten Si-Substrate vor der Messung mit Peroxomonoschwefelsäure behandelt, mit dem Ziel alle organischen Verunreinigungen zu entfernen.

Ethanol-Azeton-Toluol

Diese Reinigungsform beruht auf dem Grundsatz, dass sich Fremdstoffe am besten in einem Lösungsmittel mit ähnlicher Polarität lösen [48]. Dabei werden jedoch keine chemischen Bindungen gebrochen, so dass sich diese Methode auch für die Reinigung von beschichteten Oberflächen anbietet. Die zu reinigende Oberfläche wird nacheinander mit Ethanol, Azeton und Toluol behandelt. Letzteres ist ein unpolares Lösungsmittel, wohingegen die Polarität der beiden anderen unterschiedlich stark ausgeprägt ist. Erst dieser Übergang von polaren zu unpolaren Lösungsmitteln ermöglicht die Reinigung der meisten adsorbier-ten Fremdstoffe. Es empfiehlt sich, die Reinigung mit den jeweiligen Lösungsmitteln in

einem Ultraschallbad durchzuführen (jeweils 15 Minuten bei Raumtemperatur). Zuletzt wird das Substrat mit Reinstwasser¹¹ gespült.

Peroxomonoschwefelsäure

Eine andere chemische Reinigung wurde mit sogenannter Peroxomonoschwefelsäure durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine Mischung von hochkonzentrierter Schwefelsäure (> 99 % H₂SO₄) und unstabilisiertem Wasserstoffperoxid (30 % H₂O₂). Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, bei Raumtemperatur eine 1:1 Mischung für alle Reinigungsprozesse zu verwenden. Dazu wird zunächst H₂O₂ und H₂SO₄ in einen Teflon Behälter gegeben. Daraufhin folgt eine stark exotherme Reaktion. Da diese Reaktion schnell abklingt sollte für jedes Substrat eine neue Säure gemischt werden. Die Reinigung wurde typischerweise mit einer Dauer von 30 Minuten durchgeführt. Anschließend wird der Säurerest in ein vollständig mit Wasser gefülltes Abflussbecken gegeben, um eine ausreichend starke Verdünnung zu ermöglichen. Zur Entfernung etwaiger Säurereste ist es darüber hinaus nötig die gereinigten Substrate mehrmals (5-10 Wiederholungen) mit kochendem Reinstwasser zu spülen. Die so entstandene Oberfläche ist hydrophil und hat eine Oberflächenernergie von 72 mN m⁻¹, bei einem typischen Kontaktwinkel von ≈ 10° gegen Wasser.

Im Vergleich zu der vorher beschriebenen EAT-Reinigung kann diese Säure chemische Bindungen brechen und wird häufig verwendet um Oberflächen von allen organischen Stoffen zu befreien. Aus diesem Grund wird sie auch Knabberwasser, Priantha-Lösung oder Caro'sche Säure genannt. Bei der Anwendung muss eine Verunreinigung der Säure durch organische Lösungsmittel unterbunden werden (z.B. vorheriges Ausspülen des Reinigungsbehälters mit Azeton), da sonst akute Explosionsgefahr besteht.

3.1.2. Beschichtung mit OTS

Zur Herstellung hydrophober Oberflächen wurden im Rahmen dieser Arbeit Siliziumoberflächen in einem nasschemischen Verfahren mit Octadecyltrichlorsilan (C₁₈H₃₇SiCl₃, im Folgenden als OTS bezeichnet) beschichtet. Da der Beschichtungsprozess selbstorganisierend ist, werden diese Monolagen oft als SAM (engl. *self-assembled-monolayers*) bezeichnet. Diese sind Kohlenwasserstoffketten mit einer maximalen Kettenlänge von

$$d_{\max} = 1,53 \text{ Å} \cdot 18 \sin\left(\frac{113,80^\circ}{2}\right) = 23,09 \text{ Å} \quad (3.1)$$

¹¹ MILLIPORE Direct-Q 3 UV Typ1 Wasser (Reinstwasser) TOC (total oxidizable carbon) 10 ppm

unter Vernachlässigung der Kopfgruppe. Der Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindungsabstand beträgt innerhalb einer Kohlenwasserstoffkette $1,53 \text{ \AA}$, bei einem Bindungswinkel von $113,80^\circ$ (Werte aus [55]). Diese Kette besitzt zusätzlich eine Kopfgruppe aus Trichlorsilan, über welche die Bindung an die Oberfläche initiiert wird. Über die genaue Art der Oberflächenbindung existieren mehrere unterschiedliche Modelle [10, 83, 107]. In Abbildung 3.1 ist schematisch ein diskutiertes Entstehungsmodell solch eines SAM's dargestellt.

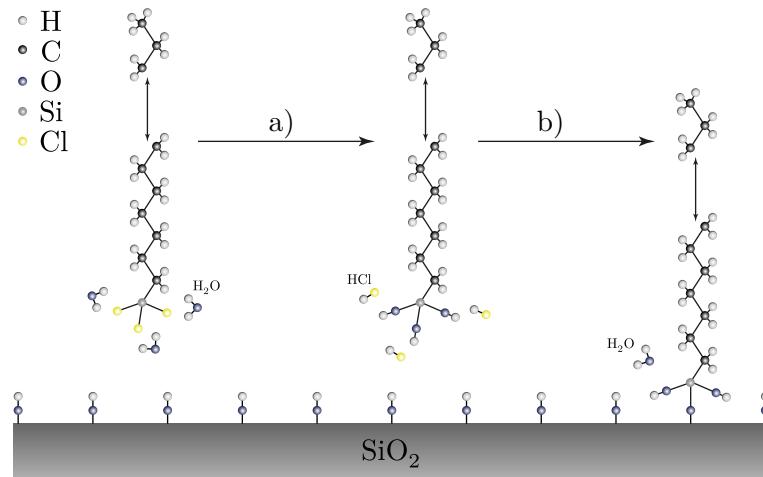


Abb. 3.1.: Chemisorption von Polymerketten aus der Lösung (*grafting-to*), dargestellt in zwei Schritten. Erst wird Cl durch OH unter Bildung von HCl substituiert (a). Anschließend bindet die Kette über eine Hydroxylgruppe an die Oberfläche. Dabei wird H_2O frei (b).

Wird durch chemische Bindungen die Kopfgruppe einer Polymer-Kette an die Oberfläche angeheftet, wird dies *grafting-to* genannt. Demgegenüber wachsen bei der sogenannten Oberflächen-initiierten Polymerisation (*grafting-from*) einzelne Segmente an einen, sich auf der Oberfläche befindenden Keim. Da bei *grafting-to* die Ketten ungeordnet in der Lösung vorliegen, führt eine Bindung mit der Grenzfläche – und die dadurch hervorgerufene Selbstorganisation – zur Reduktion der Entropie. Aus diesem Grund ist der Prozess selbstlimitierend und die erreichte Dichte ist im Vergleich zur Oberflächen-initiierten Polymerisation geringer, die Schichtdicke aber definierter [17].

Vor der Beschichtung werden alle Substrate und auch alle für die Beschichtung benötigten Utensilien durch die in Abschnitt 3.1.1 beschriebene Prozedur gereinigt. Sollten diese nicht instantan benötigt werden, sollte eine Lagerung in Reinstwasser erfolgen. Auf diese Weise lässt sich Kontamination durch Fremdstoffe aus der Luft verringern.

Darüber hinaus muss verhindert werden, dass die Beschichtungslösung mit H_2O in Kontakt kommt. Bereits der Kontakt von OTS-Lösungen mit Luft führt durch die Luftfeuchtigkeit zu einem Quervernetzen (engl. *cross-linking*) der Ketten. Für die Substratgröße

von $70 \times 70 \text{ mm}^2$ wurde für die Beschichtung im Rahmen einer Diplomarbeit ein Behälter gefertigt [34], der ein Quervernetzen weitgehend unterbindet (siehe Abbildung 3.2).

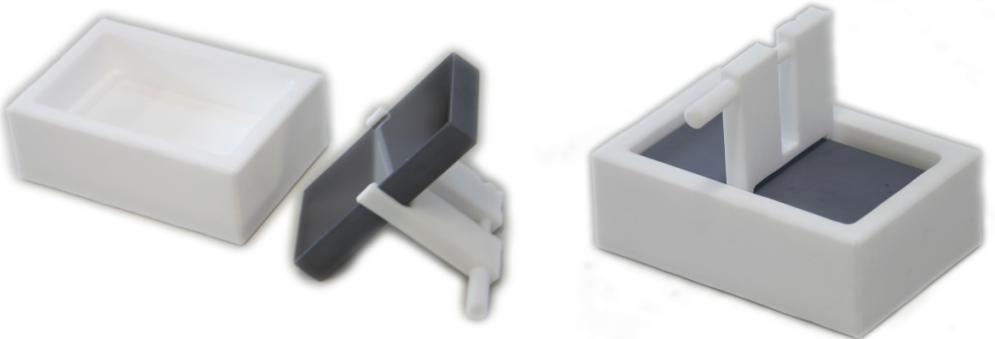


Abb. 3.2.: Teflonbehälter und Zange für die Beschichtung von Silizium-Blöcken. Durch die „inverse“ Beschichtung wird der Luftkontakt verringert und das für die Beschichtung benötigte Volumen minimiert.

In diesem Behälter wird die Oberfläche mit der zu beschichtenden Seite nach unten gelagert, wodurch der Luftkontakt reduziert werden kann. Da sich teilweise Ketten ohne Bindung der Kopfgruppe an das Substrat anlagern, hat sich eine regelmäßige Spülung mit Chloroform als nützlich erwiesen. Typischerweise wird das Spülen mit Chloroform alle 15 Minuten wiederholt, wobei sich erfahrungsgemäß nach drei Repetitionen eine homogene Schicht gebildet hat.

Anschließend kann noch eine Reinigung mit EAT (vgl. Abschnitt 3.1.1) durchgeführt werden, um eventuelle Reste der Beschichtungslösung von der Oberfläche zu entfernen. Eine komplette Charakterisierung, der nach der Methode von LESSEL et. al. [54] hergestellten Proben, findet sich in [35].

Die für die Beschichtung verwendeten Chemikalien sind Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4), Bicyclohexyl und OTS. Zur schnellen Reproduktion sind die verwendeten Chemikalien für zwei unterschiedliche Mengen der Beschichtungslösung in Tab. 3.1 aufgeführt.

Tab. 3.1.: Mischungsverhältnis für Beschichtungslösung

Bicyclohexyl (g)	CCl_4 (Tropfen)	$\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{SiCl}_3$ (Tropfen)
25	17	9
50	35	17

Somit ist es problemlos möglich, definierte Oberflächen mit einer geringen Oberflächenenergie von 25 mN m^{-1} reproduzierbar herzustellen. Durch Chemisorption erzeugte Schichten eignen sich, aufgrund der hohen Stabilität, für Experimente in wässriger Umgebung

unter der Einwirkung von Scherung. In fortführenden Arbeiten [51, 103] wurde die Stabilität dieser Schichten unter Scherung gezeigt.

3.2. Ternäre Polyether

Das untersuchte Probensystem ist ein amphiphiles ternäres Polyether, auch Drei-Block-Kopolymer genannt. Der zentrale Block besteht aus Polypropylenoxid (PPO) und ist jeweils von Polyethylenoxid (PEO) Blöcken umgeben ($\text{PEO}_x - \text{PPO}_y - \text{PEO}_x$), mit x bzw. y Wiederholungen des einzelnen Monomers (siehe Abbildung 3.3). Die Länge und das Verhältnis der jeweiligen Blöcke ist ausschlaggebend für die chemischen und physikalischen Eigenschaften des Polymers [89].

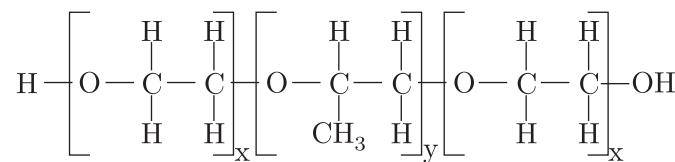


Abb. 3.3.: Summenformel eines ternären Polyethers bestehend aus x Wiederholeinheiten PEO und y Wiederholeinheiten PPO.

Generell existieren verschiedene unäre Polyether mit $\dots \text{C}-\text{C}-\text{O} \dots$ Wiederholeinheiten [2]. Da sich diese Arbeit ausschließlich mit P123 beschäftigt, sind im Speziellen die unären Polyether PEO und PPO von Interesse, deren Eigenschaften in Tabelle 3.2 aufgeführt sind. Das PPO Monomer unterscheidet sich durch eine zusätzliche Methylgruppe von PEO (siehe Tabelle 3.2 und Abbildung 3.3).

Tab. 3.2.: Molare Masse M und Anzahl der Elektronen N bzw. Neutronen Streulänge b pro Masseneinheit der unären Polyether, sowie des Lösungsmittels.

Reinststoff	M (Da)	$N(e^-)/M$ (Da $^{-1}$)	b/M (10 $^{-2}$ fm Da $^{-1}$)
D ₂ O	20,03	0,50	95,60
PEO	44,05	0,54	9,40
PPO	58,07	0,55	5,70

Die Pluronic® Nomeklatur für ternäre Polyether setzt sich normalerweise aus einem Buchstaben und einer dreistelligen Ziffernfolge zusammen. Der Buchstabe deklariert die makroskopische Beschaffenheit bei Raumtemperatur. Dabei steht F für einen flockigen (engl. *flakes*), P für einen pastösen (engl. *paste*) und L für einen flüssigen (engl. *liquid*) Ausgangsstoff. Die ersten zwei Ziffern des Zahlencodes multipliziert mit 300 beziffern das molekulare Gewicht des mittleren PPO Blockes, die letzte Ziffer multipliziert mit 10 den

prozentualen Gewichtsanteil eines PEO Blockes. Somit errechnet sich das molare Gesamtgewicht von AB zu:

$$M_n = A \cdot 300 + 2(A \cdot 300 \cdot B \cdot 0,10) \text{ Da.} \quad (3.2)$$

Das in dieser Arbeit verwendete Kopolymer mit der Bezeichnung Pluronic® P123 hat somit ein molares Gesamtgewicht von $M_n \approx 5800 \text{ Da}$, mit $x \approx 20$ und $y \approx 70$. Die Berechnung von x und y ist in [44] beschrieben. Im Folgenden wird eine einzelne Kette als Unimer bezeichnet.

Zur Verdeutlichung der maximalen Polymerausdehnung ist in Abbildung 3.4 das Block-Kopolymer P123 skizziert. Unter Berücksichtigung des Bindungswinkels berechnet sich die Länge eines Monomers zu etwa $3,70 \text{ \AA}$ [98]. Die maximale Gesamtlänge von P123 ist somit 407 \AA , wobei eine durchgehende all-trans-Konformation unrealistisch ist.

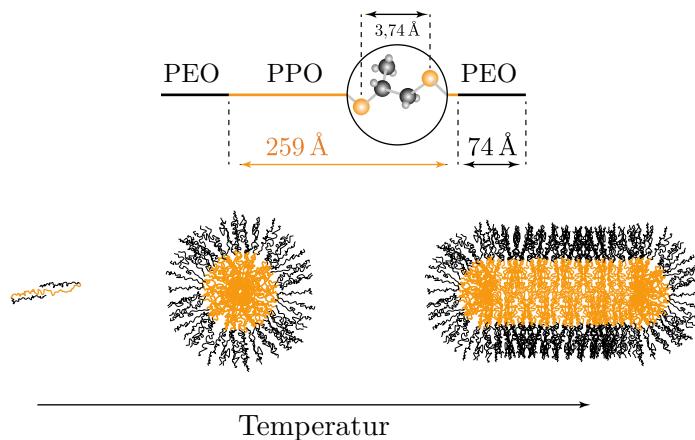


Abb. 3.4.: Skizzierung der Mizellenbildung. Der Größenvergleich im oberen Teil gilt für eine Anordnung in *all-trans*-Konformation. Als Funktion der Temperatur bildet sich eine Mizelle mit PPO Kern und PEO Hülle durch Aggregation mehrerer Unimere.

Durch die unterschiedlichen Eigenschaften der einzelnen Monomere zählt P123 zu den Amphiphilen. Amphiphile neigen zu einer Selbstorganisation in wässriger Lösung, aufgrund hydrophiler und hydrophober Wechselwirkungen [7, 67, 105, 120]. Beobachtet werden dabei zum einen membranartige oder lamellare zweidimensionale Strukturen [67, 104], sowie Mizellen in unterschiedlichen Formen [27, 50]. Die Bildung der Mizellen ist jedoch ein dynamischer Prozess und sollte nicht als statisch angesehen werden. Es findet ein ständiger diffusiver Austausch der Unimere zwischen Mizelle und Lösung statt, jedoch verschiebt sich der Gleichgewichtspunkt in Abhängigkeit der Temperatur [44].

3.2.1. Mizellenbildung

Jedes einzelne Monomer besitzt eine C–C–O Bindung, die verschiedene Konformationen annehmen kann. Diese beschreiben die geometrische Ausrichtung der einzelnen Monomere in Bezug zueinander [87]. Wie viele Wasserstoffbrückenbindungen initiiert werden, hängt dabei von der Konformation der Kette ab.

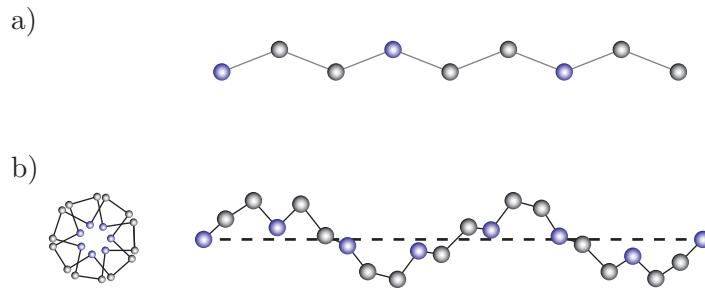


Abb. 3.5.: Darstellung der *all-trans* (a) und *trans-gauche-trans* (b) Konformation am Beispiel von PEO. Zur Verdeutlichung der *trans-gauche-trans* Konformation wurden zwei verschiedene Perspektiven skizziert. In der linken Darstellung ist die Blickrichtung parallel der Spiralachse, in der rechten dagegen senkrecht auf diese. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffe vernachlässigt und nur die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gezeichnet.

Der ausschlaggebende Punkt für die Hydrophilizität einer Kette ist in den meisten Fällen die Polarität und somit die Häufigkeit von Wasserstoffbrückenbindungen [48]. Bei tiefen Temperaturen liegt sowohl PEO als auch PPO in einer *trans-gauche-trans* Konformation vor [41, 87, 98, 120] (vgl. Abb 3.5). Diese räumliche Anordnung induziert ein Dipolmoment, wodurch Hydratisierung begünstigt wird. Somit ist eine Bindung von ca. drei Wassermolekülen je Monomer möglich [19, 120]. Bei niedrigen Temperaturen sind beide Blöcke somit hydrophil und stark hydratisiert, wodurch das ternäre Polyether nicht agglomeriert [120] und als Unimer vorliegt. Das an die Ketten gebundene Wasser liegt in einem geordnetem Zustand vor [19].

Sowohl Hydratisierung, als auch Konformation von PEO ändert sich nur gering als Funktion der Temperatur [120], lediglich die Dichte wird aufgrund von thermischer Ausdehnung leicht reduziert.

Bei steigender Temperatur reduziert sich die Löslichkeit von PPO in Wasser [40, 41]. Dies ist möglicherweise einer Konformationsänderung in *all-trans* [41], aufgrund sterischer Behinderungen, durch die zusätzliche Methylgruppe geschuldet. Damit verringert sich die Polarität des Polypropylen Blockes, wodurch dieser dehydriert und eine Aggregation vieler Kopolymere – beziffert durch die Aggregationszahl N_m – zu Mizellen wird ener-

getisch begünstigt [40]. In *all-trans*-Konformation ist die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Ketten stärker [86] und eine Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen geometrisch nicht favorisiert. Infolgedessen ist die Mizellenbildung ausschließlich dem PPO Block zuzuschreiben.

Da bei Mischvorgängen, aufgrund von inter- und intramolekularen Wechselwirkungen, die Volumenanteile der einzelnen Edukte sich nicht addieren [55], ist es zweckmäßig eine sog. scheinbare Dichte einzuführen. Diese bezeichnet den Beitrag eines Stoffes zu der Masse des Mischvolumens. Mit Dichtemessungen von Lösungen und der Kenntniss der Massenanteile der Edukte lässt sich anschließend die scheinbare Dichte berechnen [24].

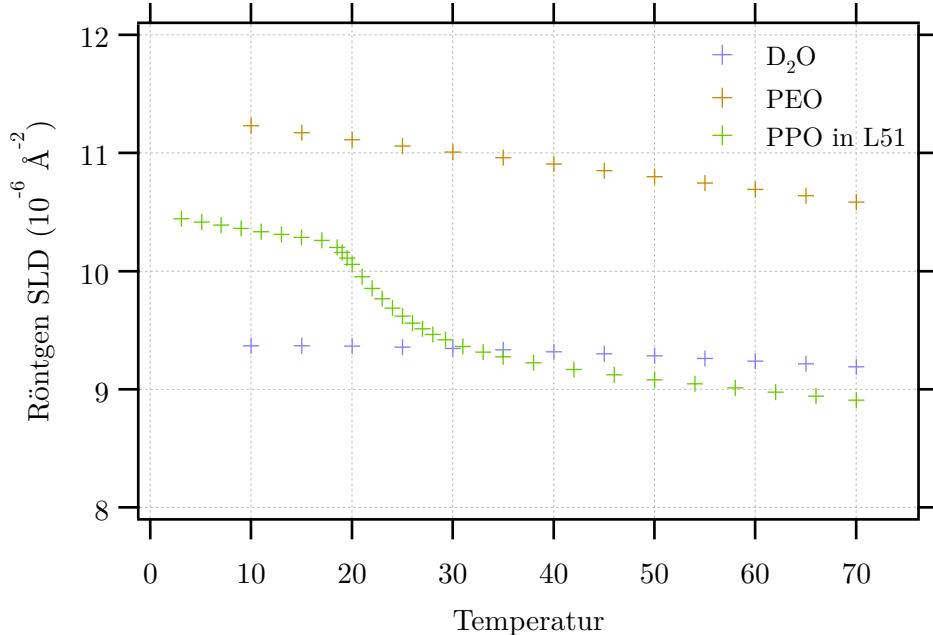


Abb. 3.6.: Darstellung der berechneten Röntgen Streulängendichten aus verschiedenen Literaturquellen. Die gemessenen scheinbaren Dichten des Drei-Block-Kopolymers L51 [108] wurden um den mit η gewichteten PEO [94] Beitrag korrigiert. Die Streulängendichte des Lösungsmittels D₂O [64] ist als Vergleichswert angegeben.

In Abbildung 3.6 sind Densitometrie Messungen verschiedener Literaturquellen dargestellt [94, 108]. Im Rahmen einer Bachelorarbeit [44] wurde unter anderem die PPO-Dichte berechnet. Dazu wird von der gemessenen scheinbaren Dichte ρ_{ges} des ternären Drei-Block-

Kopolymers L51 [108] der mit η gewichtete Beitrag von PEO [94] subtrahiert,

$$\begin{aligned}\rho_{\text{ges}} &= \frac{\eta + 1}{\frac{\eta}{\rho_{\text{PPO}}} + \frac{1}{\rho_{\text{PEO}}}} \\ \rho_{\text{PPO}} &= \frac{1 + \frac{1}{\eta}}{\rho_{\text{ges}}} - \frac{1}{\eta \rho_{\text{PEO}}}\end{aligned}\quad (3.3)$$

wobei η als die Anzahl der PPO-Monomere pro PEO-Monomer definiert ist.

Die Temperatur, bei welcher sich die scheinbare Dichte stark ändert lässt sich direkt mit dem Auftreten von Mizellen in der Lösung korrelieren, wodurch sich die Konformationsänderung des PPO Blockes direkt in der scheinbaren Dichte zeigt. Aus diesen Gründen ist es am sinnvollsten bei der Probenherstellung tiefe Temperaturen für Lösungsmittel und P123 zu verwenden (in dieser Arbeit typischerweise zwischen 5 °C und 10 °C).

Zusätzlich ist in Abbildung 3.4 die Bildung von Mizellen schematisch dargestellt. Im Folgenden werden die einzelnen Modelle mit Hilfe der vorher diskutierten Erkenntnisse beschrieben.

Detaillierter Temperaturverlauf und Modelle für Streukurven

Unimere Da sowohl PEO, als auch PPO bei niedrigen Temperaturen hydratisiert sind, lässt sich P123 unterhalb von etwa 10 °C gut in Wasser lösen. Die Hydrophobizität des mittleren PPO Blockes ist in diesem Temperaturbereich schwach ausgeprägt, wodurch die einzelnen Unimere nicht aggregieren. Somit liegt die Kette mehr oder weniger zufällig orientiert vor und das resultierende Streubild wird der Einfachheit halber als Zylinder angenommen.

Sphärische Mizellen Mit steigender Temperatur ändert sich die Hydrophobizität von PPO. Aus diesem Grund wird durch Selbstorganisation versucht den wasserarmen PPO Block von dem Lösungsmittel zu separieren. Als mögliches Modell wird ein Kugel-Kern-Schale Modell verwendet, in dem der mittlere PPO Block gefaltet [66] oder kristallin [7] vorliegt und einen wasserarmen kompakten Kern bildet. Die äußere Schale ist aus hydratisierten PEO Ketten zusammengesetzt, ohne feste Außengrenze zu dem Lösungsmittel (siehe Abbildung 3.4).

Zylindrische Mizellen Bei weiter steigender Temperatur ändert sich die SAS Intensitätsverteilung vor allem im Bereich $Q \approx 0,01 \text{ Å}$. In diesem, sogenannten GUINIER-Bereich, ist die Steigung charakteristisch für die grundlegende Teilchenform [36, 67] und deutet auf stäbchenförmige Teilchen hin. Als mögliches Modell für die SAS Intensitäts-

verteilung wird, analog zu den sphärischen Mizellen, ein Zylinder-Kern-Schale Modell verwendet.

Makroskopische Agglomerate Oberhalb einer bestimmten Temperatur tritt eine sichtbare Trübung der Lösung auf (engl. *Cloud Point*) [58]. Dies ist ein Anzeichen für eine makroskopische Agglomeration der Polyether¹². Solch eine Separation zwischen P123 und Wasser ist in den intermediären Temperaturbereichen energetisch ungünstig. In der Literatur [41, 59, 86] wurde in solchen Bereichen von einer fortschreitenden Konformationsänderung der Kette berichtet.

3.2.2. Streulängendichten

Sowohl Neutronen-, als auch Röntgenstreulängendichten sind von der spezifischen Dichte abhängig (vgl. Gleichung 2.20).

Im Falle von Röntgenstreuung zeigt die auf die Masse normierte Elektronenzahl nur sehr geringe Unterschiede zwischen Lösungsmittel und PEO bzw. PPO (siehe Tabelle 3.2). So mit ist die Röntgenstreulängendichte sehr stark von kleinen Änderungen in der scheinbaren Dichte abhängig.

Die Streulängendichten werden immer für einen homogenen Bereich angegeben (vgl. Abschnitt 2.1.3). In den vorher erwähnten Kern-Schale Modellen wird sowohl für Kern, als auch für Schale, unter der Annahme einer homogenen Verteilung, jeweils eine Streulängendichte berechnet. Ist die scheinbare Massendichte ρ_X eines Polymers X bekannt, lässt sich damit die Streulängendichte ρ_X^s berechnen (siehe Abbildung 3.6). Für das verwendete P123 existieren bisher jedoch keine Literaturwerte, um solch eine Abschätzung durchführen zu können.

In der Neutronenstreuung dagegen variieren die Streulänge von Deuterium und Wasserstoff sehr stark (siehe Tabelle 2.2). Da vor allem die PEO Blöcke der Kette stark hydratisiert sind, ist der Wassergehalt κ_X in Kern oder Schale von elementarer Wichtigkeit. Für die Neutronenstreulängendichten für Kern und Schale ergeben sich somit folgende Zusammenhänge:

$$\begin{aligned}\rho_K^s &= \kappa_K \rho_{D_2O}^s + (1 - \kappa_K) \rho_{PPO}^s \\ \rho_S^s &= \kappa_S \rho_{D_2O}^s + (1 - \kappa_S) \rho_{PEO}^s.\end{aligned}\tag{3.4}$$

In der Literatur gibt es widersprüchliche Angaben zu dem Wassergehalt des PPO-Blockes. Zum Einen wird von einem nahezu wasserfreien Kern [4] gesprochen, zum Anderen wird

¹² Eine Trübung der Lösung entsteht aufgrund von Brechung des sichtbaren Lichts. Für den Effekt der Brechung liegt die Größe des Objektes in dem Bereich der Wellenlänge von sichtbarem Licht [22].

von bis zu 40 % Wassergehalt berichtet [38]. Existieren sowohl für den Wassergehalt, als auch für die scheinbare Dichte von P123 keine verlässlichen Daten, ist es unmöglich den Kontrast und das Streuvolumen getrennt anzugeben.

4. Experimentelle Methoden

Im Rahmen dieser Dissertation wurden verschiedene Messungen an unterschiedlichen Einrichtungen durchgeführt. In diesem Kapitel werden die jeweiligen Instrumente vorgestellt und die Datenreduktion beschrieben, die vor der Auswertung durchgeführt wurde.

4.1. Probennomenklatur

In Tabelle 4.1 sind die Bezeichnungen der vermessenen Proben aufgeführt. Diese enthalten im ersten Buchstaben die verwendete Messmethode (R für Reflektometrie und S für Kleinwinkelstreuung), im zweiten Buchstaben den Ort der Mesung (A für ANSTO und F für FRM-II), gefolgt von der Konzentration und dem verwendetem Lösungsmittel (D für D₂O und H für H₂O). Das O am Ende mancher Bezeichnungen weist daraufhin, dass die Messungen auf einem hydrophoben Substrat durchgeführt wurden.

Tab. 4.1.: Probennomenklatur der durchgeführten Messungen. Verschiedene Temperaturen werden durch ein zusätzliches Suffix an der Bezeichnung unterschieden.

Bezeichnung	Lösungsmittel	Konzentration in wt%	Methode	Oberfläche
RA-1D	D ₂ O	1	Reflektometrie	hydrophil
RA-3D		3		
RA-5D		5		
RA-10D		10		
RA-5DO		5		hydrophob
SA-1D	D ₂ O	1	SAXS	-
SA-2D		2		
SA-3D		3		
SA-5D		5		
SA-10D		10		
SF-2.72D	D ₂ O	2,72	SANS	-
SF-5D	D ₂ O	5	SAXS	-
SF-5H	H ₂ O	5		-

Zur Unterscheidung verschiedener Temperaturen wird, falls benötigt, die Temperatur als Suffix in der Probenbezeichnung geführt.

4.2. Scherzelle

Im Rahmen vorausgegangener Arbeiten wurde eine Scherzelle entwickelt, die der Untersuchung der fest-flüssig Grenzfläche unter Auswirkung einer externen Kraft dient. Dazu war ein geschlossenes Probenvolumen erforderlich, da bei Experimenten mit Neutronen die Messzeiten im Allgemeinen lang sind und somit einem Austrocknen der Probe entgegengewirkt werden sollte.

Der Scherkegel wird von einem servogesteuertem Motor angetrieben¹³ und kann durch verschiedene Getriebe¹⁴ in einem Scherratenbereich von 50 s^{-1} bis 10^4 s^{-1} betrieben werden. Zur Gewährleistung einer homogenen Probentemperatur findet sowohl am Scherkegel, als auch am Substrat die Temperierung über ein Wasserbad statt. Durch Simmerringe® wurde das Probenvolumen gegen die Flüssigkeit des Wasserbades abgedichtet (siehe Abbildung 4.1). Der Kegel hat einen Durchmesser von 60 mm und einen Winkel von 4° zur Realisierung einer konstanten Scherrate (siehe Abschnitt 2.4.1).

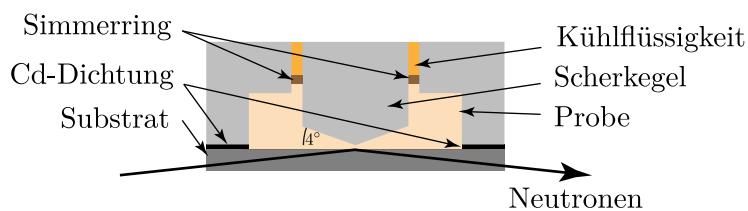


Abb. 4.1.: Schematische Darstellung der Scherzelle. Durch den angespitzten Scherkegel liegt an der Oberfläche des Substates eine konstante Scherrate an.

4.3. Time of Flight Reflektometrie - am ANSTO

Wie in Abschnitt 2.3 angedeutet, wird die klassische Reflektometrie oft winkeldispersiv verwendet. Eine weitere Möglichkeit im Bereich der Neutronenreflektometrie ist bei festem Einfallswinkel die Wellenlängenabhängigkeit des Impulsübertrags

$$Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (4.1)$$

zu verwenden. Da bei Spallationsquellen die Strahlung gepulst ist und jeder Puls ein definiertes Wellenlängenband aufweist, kann durch die sog. *Time of Flight* Methode ein großer

¹³ Servo: Schneider Electric Lexium 05; Motor: Schneider Electric BSH0552T01A2A.

¹⁴ Für alle im Rahmen dieser Arbeit durchgeföhrten Messungen wurde ein Getriebe mit einer Untersetzung von 1 : 25 verwendet.

Q -Bereich gleichzeitig vermessen werden. Das heißt, der Detektor zählt die Zeit seit Entstehung des Pulses, wodurch jedem detektiertem Neutron eine Flugzeit bzw. Wellenlänge (vgl. Gleichung 2.1) zugeordnet werden kann. Bei Reaktoren wird dazu, durch einen so genannten Chopper, das Wellenlängenband in kleine Pulse geteilt. Typischerweise enthält das Wellenlängenband Wellenlängen zwischen 2 Å und 18 Å, weshalb für einen typischen Q -Bereich mit $Q_{max} = 0,60 \text{ Å}^{-1}$ meistens nur noch zwei oder drei verschiedene Winkel θ verwendet werden. In Abbildung 4.2 ist das PLATYPUS Reflektometer skizziert¹⁵.

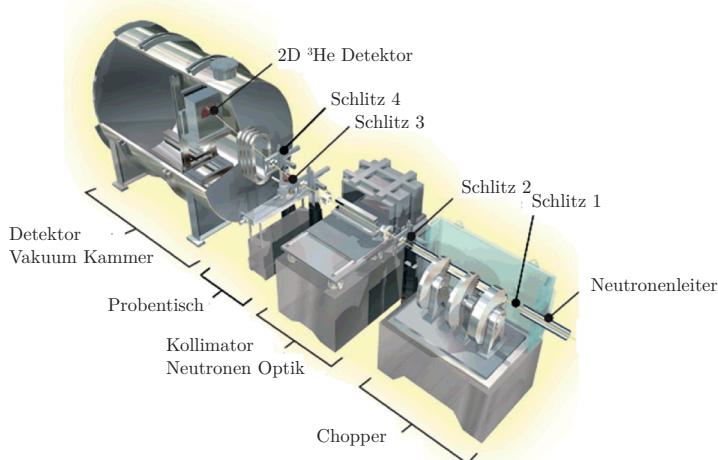


Abb. 4.2.: Konzeptzeichnung des Reflektometers PLATYPUS. Der einfallende Neutronenstrahl wird durch Chopper in Pulse zerlegt und an der Probe in den Detektor reflektiert (Bild aus [49]).

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit sind kinematische Messungen. In der winkeldispersiven Reflektometrie wird jeder Messpunkt zu einer anderen Zeit gemessen. Bei Systemen die sich über die Zeit ändern ist dies nicht zu empfehlen, da die Struktur am Ende der Messung möglicherweise nicht mehr der am Anfang entspricht. Dagegen ermöglicht die *Time of Flight* Methode einen festgelegten Q -Bereich simultan zu messen. Änderungen im Probenystem sind über den gemessenen Q -Bereich gemittelt, mit einer durch die Zählzeit definierten Zeitauflösung. Dies verdeutlicht den Gegensatz zu der winkeldispersiven Methode.

Da *ab initio* die Zeitskala für Änderungen in der Probe oft unbekannt ist, ist es sinnvoll die Messungen nachträglich in verschiedene Zeiteinheiten teilen zu können. Dazu wurde im Rahmen dieser Promotion an der SPALLATION NEUTRON SOURCE (SNS) in Oak-Ridge

¹⁵ Reprinted from „Nuclear Instruments and Methods in Physics Research“ A 632, James M, Nelson A, Holt S and Saerbeck T, „The multipurpose time-of-flight neutron reflectometer“, S. 112-123, 2010, with permission from Elsevier.

ein Paket entwickelt, das es ermöglicht eine Messung nachträglich in beliebig kleine¹⁶ Zeitabschnitte aufzuteilen. Der Quellcode dazu ist in Anhang B zu finden.

Bei den Messungen am ANSTO in Australien wurde diese Vorgehensweise vom Betreuer des Messgerätes auf unseren Wunsch hinzugefügt und ist nun in der Auswertungssoftware [70, 71] implementiert. Für jedes detektierte Neutron muss demzufolge der Ort, die Flugzeit und zusätzlich die Nummer des Pulses gespeichert werden, damit solch eine nachträgliche Auswertung möglich ist.

Während des Experimentes wurde durch eine Schlitzblende, die sich vor der Probe befand, die bestrahlte Fläche für jeden Einfallswinkel konstant gehalten (siehe Abbildung 4.2). Dadurch ist es nicht notwendig, die gemessene Intensität auf die ausgeleuchtete Fläche zu normieren, wie es in der winkeldispersiven Reflektometrie üblich ist. Aus den Abständen der Schlitze und der ausgeleuchteten Fläche lässt sich eine Winkelauflösung berechnen.

¹⁶ Die feinste Zeitauflösung entspricht der Periode der Pulsquelle (meistens 60 s^{-1}).

4.3.1. Reduktion

Für die Auswertung wird zuerst das gemessene Detektorbild mit dem Primärstrahlspektrum (welches mit den gleichen Slitzeinstellungen gemessen wurde) und einer Wassermessung normiert. Die Primärstrahlmessung wird bei gegebenen Blendeneinstellungen ohne Probe durchgeführt. In unseren Messungen wurde dazu die Scherzelle nach oben gefahren, wodurch der Flugpfad der Neutronen direkt durch das Silizium Substrat führt. Inelastische Streuung im Silizium kann dabei vernachlässigt werden. Während die Primärstrahlmessung Informationen über die Häufigkeit von Neutronen verschiedener Wellenlänge enthält, kann durch eine Wassermessung die Pixelsensitivität des Detektors bestimmt werden. Wasser wurde verwendet, da es fast ausschließlich inkohärent streut, dass heißt, dass das Streubild isotrop über den gesamten Raumwinkel ist. Solch eine Wassermessung umfasst einige Stunden, damit die Zählstatistik für jeden Pixel auf dem Detektor ausreichend gut ist. Für die Untergrundkorrektur wird auf dem normierten Detektorbild der Bereich neben der spekularen Linie, eben von dieser abgezogen. Die komplette Reduktion wird durch das Paket SLIM [71] für IGOR-PRO durchgeführt. Eine solche reduzierte Kurve (gemessen bei zwei verschiedenen Winkeln) ist in Abbildung 4.3 gezeigt.

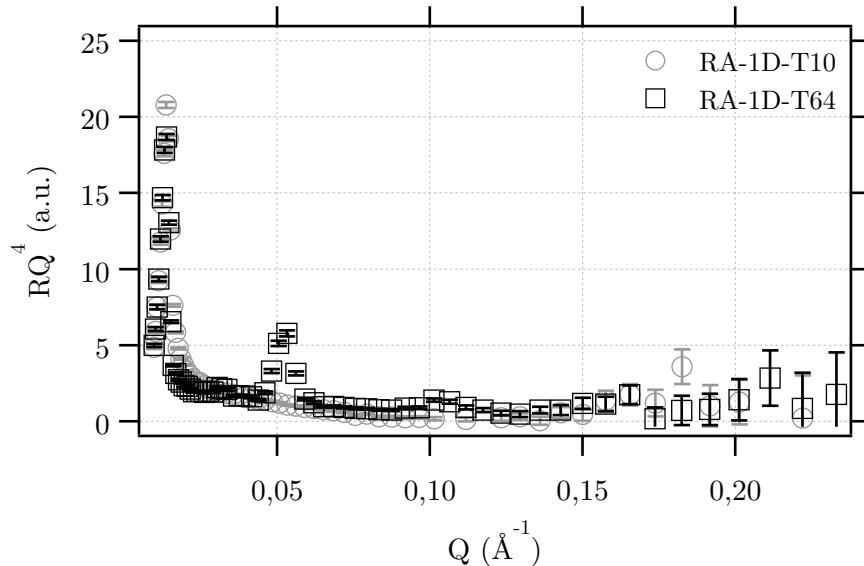


Abb. 4.3.: Reduziertes Reflektivitätsprofil gemessen bei einer Konzentration von 1 wt% und den Temperaturen 10 °C und 64 °C.

4.3.2. Off-spekuläre Streuung

Demgegenüber darf für die Darstellung von off-spekulärer Reflektivität der Untergrund nicht abgezogen werden. Ansonsten würde das Bild verfälscht werden, da die Integration des Untergrundes über konstante Time-of-flight erfolgt und nicht über konstanten Impulsübertrag $Q_{x,y,z}$. Der Rest der Reduktion kann jedoch genau wie im obigen Abschnitt erfolgen. Das reduzierte off-spekuläre Detektorbild enthält Informationen über die laterale grenzflächennahe Struktur.

Somit kann unter Anderem abgeschätzt werden, wie gut die für die spekulare Linie durchgeführte Untergrundkorrektur ist. Sobald in Bereichen $Q_{x,y} \neq 0$ wesentliche Intensitätsbeiträge zu finden sind¹⁷, muss die Untergrundkorrektur für die spekuläre Linie für konstantes $Q_{x,y,z}$ durchgeführt werden.

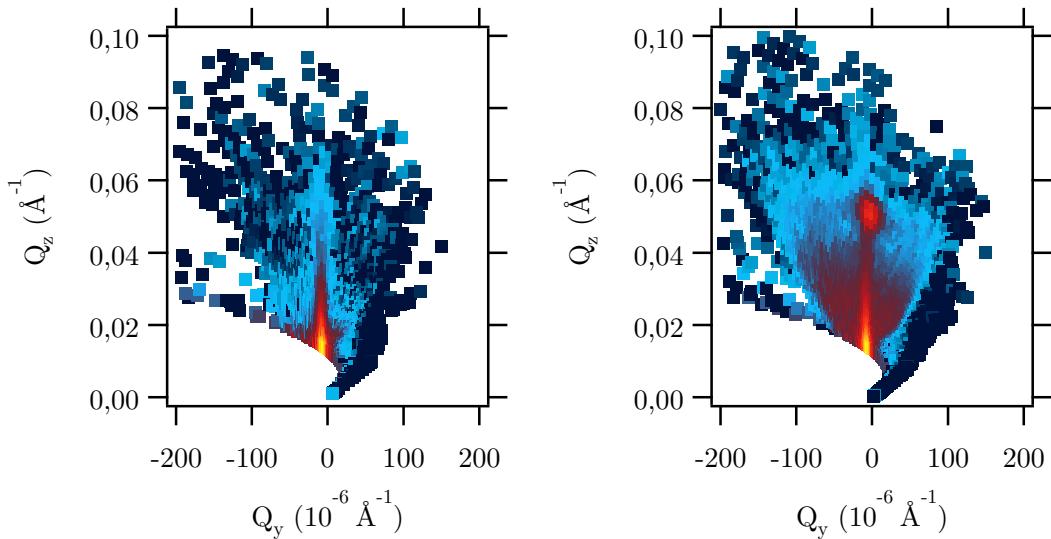


Abb. 4.4.: Spekuläre und Off-spekuläre Reflektivität einer 5 wt% P123 Probe bei 10 °C (links) und bei 48 °C (rechts) gemessen nach 1800 s Relaxation nach einer angelegten Scherrate von 400 s⁻¹.

In Abbildung 4.4 ist solch ein off-spekuläres Signal gezeigt. Für $Q_y = 0$ ist die Reflektivität rein spekulär. Das heißt, dieser Bereich trägt keine Information über laterale Struktur. Bei $Q_z = 0,05 \text{ \AA}$ ist ein Bragg-Reflex sichtbar, welcher fast ausschließlich spekulär ist, also in lateraler Richtung weiter ungeordnet. Somit ist es problemlos möglich, die Untergrundkorrektur ohne Änderungen anzuwenden.

¹⁷ Dies tritt vor allem auf, wenn Bragg-Reflexe sichtbar sind

4.4. Kleinwinkelstreuung

Die Messungen der Teilchenform im Volumen wurden an verschiedenen Röntgen- und Neutronenquellen durchgeführt. Im folgendem Abschnitt werden die verschiedenen Instrumente, deren Spezifikationen und die nötige Datenreduktion beschrieben.

4.4.1. Instrumente

SANS KWS-2

Diese Kleinwinkelanlage ist am Reaktor in Garching stationiert und ist speziell für einen hohen Fluss bei einem grossen Q -Bereich ausgelegt. Der Abstand zwischen Probe und Detektor lässt sich zwischen 1 m und 20 m variieren. Die Wellenlänge kann in einem Bereich von $4,50 \text{ \AA}$ bis 20 \AA eingestellt werden. Der verwendete Detektor hat eine Größe von $60 \times 60 \text{ cm}^2$, wodurch sich der Q -Bereich zwischen $7 \cdot 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ und $0,50 \text{ \AA}^{-1}$ einstellen lässt [79].

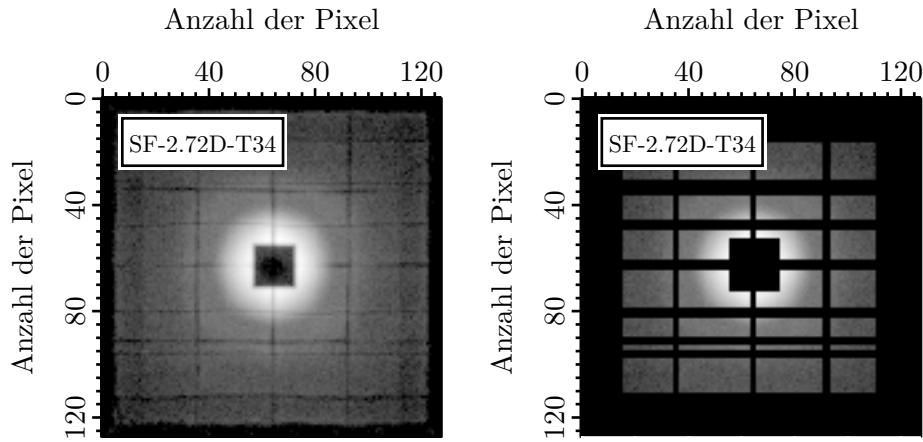


Abb. 4.5.: KWS-2 Detektorbild für eine 2,72 wt% Lösung P123 gelöst in D_2O bei 34 °C. Auf der linken Seite sind die einzelnen Szintilator Platten gut zu erkennen. Die rechte Seite zeigt die Maske, welche für die Auswertung verwendet wurde. Die Maske blendet alle Bereiche nahe der Klebestellen der Szintilatorplatten aus.

Für die durchgeführten Messungen war der Abstand zwischen Probe und Detektor 2 m und die Wellenlänge 7 \AA . Daraus resultiert ein theoretischer maximaler Impulsübertrag von $Q_{\max} = 0,27 \text{ \AA}^{-1}$. Der Detektor besteht aus mehreren ^6Li Glass Szintilator Platten, die zur Erweiterung des Messbereiches zusammengeklebt wurden (siehe Abbildung 4.5). Aufgrund dieser netzartigen Struktur vor dem Detektor reduziert sich der tatsächliche Q -Bereich.

Aus diesem Grund muss vor Durchführung der radialen Integration zuerst eine Maske definiert werden, die dafür sorgt, dass diese Bereiche bei der Integration nicht berücksichtigt werden (siehe Abbildung 4.5). Demzufolge ist der tatsächliche Q -Bereich von der verwendeten Maske abhängig.

SAXS - NANOSTAR

Der NANOSTAR ist eine Röntgen Kleinwinkelanlage von BRUKER¹⁸. Die Messungen wurden direkt am ANSTO, komplementär zu den Reflektivitätsmessungen, durchgeführt. Die Röntgenstrahlung wurde durch eine Kupfer Drehanode erzeugt und durch zwei GÖBEL-Spiegel horizontal, sowie vertikal parallelisiert. Zudem dienen diese GÖBEL-Spiegel als schwache Monochromatoren¹⁹, so dass die Wellenlänge von 1,54 Å der Kupfer K_{α} -Linie für die Messungen verwendet wird. Der verwendete Detektor ist ein VANTEC 2000 2D Detektor, ebenfalls von der Firma BRUKER, mit einer Fläche von $14 \times 14 \text{ cm}^2$ und einer räumlichen Auflösung (Pixelgröße) von $70 \times 70 \mu\text{m}^2$. Die Datenreduktion wurde von dem Betreuer der Anlage vor Ort durchgeführt.

SAXS - S3-MICRO-PIX

Zur Vergleichbarkeit zwischen Lösungen in D_2O und H_2O und um die Auswirkung von Scherung auf Mizellen im Volumen festzustellen wurden Messungen an der Röntgenkleinwinkelanlage S3-MICRO-PIX von HECUS²⁰ durchgeführt.

Durch eine Mikrofokus Quelle lässt sich auf kleinem Raum eine SAXS Anlage konstruieren, die eine sehr gute räumliche Auflösung mit geringem Untergrund bietet. Die Röntgenquelle hat eine maximale Leistung von 50 W und arbeitet mit einer Wellenlänge der charakteristischen Kupfer K_{α} -Linie von 1,54 Å.

Die Kollimation wird durch einen in horizontaler und vertikaler Richtung fokusierenden Spiegel in Kombination mit einer vertikalen 100 µm und einer horizontalen 1 mm Blende erreicht. Durch die Fokussierung auf den Detektor ist die Strahlgröße an der Probe $0,25 \times 0,10 \text{ mm}^2$ und auf dem Detektor in 293 mm Abstand $0,20 \times 0,05 \text{ mm}^2$. Zur weiteren Untergrundreduktion ist die gesamte Anlage mit einem typischen Druck von 2 mbar evakuiert, mit dem Zweck die Streuung von Röntgenstrahlung an Luft zu minimieren.

Der Detektor ist ein PILATUS 100K 2D-Detektor mit einer Fläche von $34 \times 84 \text{ mm}^2$ und einer Pixelgröße von $172 \times 172 \mu\text{m}^2$. Aufgrund des Kratki-Prinzipes ist jedoch nur die halbe Fläche des Detektors auszuwerten (siehe Abbildung 4.6). Der Rest wird maskiert, um Fehler bei der radialen Integration zu vermeiden.

¹⁸ Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.

¹⁹ Die typischen Wellenlängenunschärfe $\Delta\lambda/\lambda$ beträgt ca 10 %.

²⁰ Inzwischen vertrieben durch Bruker AXS GmbH, Karlsruhe, Germany.

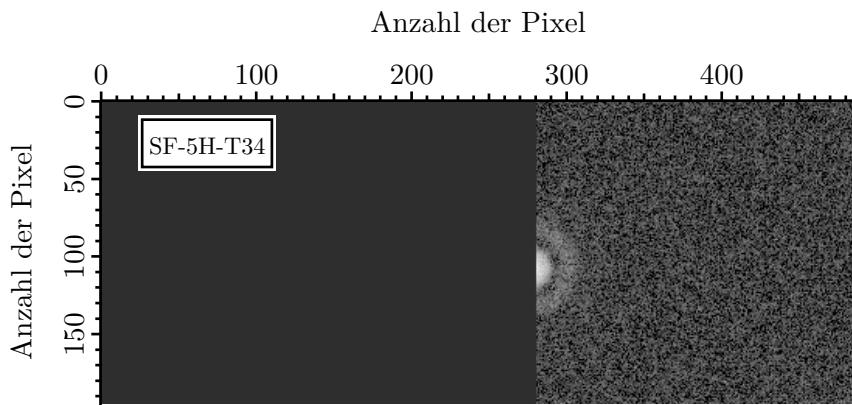


Abb. 4.6.: PILATUS 100K Detektorbild einer in H_2O gelösten 5 wt% P123 Lösung bei 34 °C. Aufbaubedingt ist die linke Seite durch das Prinzip der Kratki Kamera abgeschattet und nur das „halbe“ Streubild ist sichtbar.

Die Bestimmung des Strahlzentrums und des Abstandes zwischen Probe und Detektor wird mithilfe der Messung von Silberbehenat ($\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$), unter Verwendung des Programmpaketes NIKA [46] für IGOR-PRO durchgeführt. Dies ermöglicht eine anschließende Berechnung der Q-Skala. Die Messungen fanden in einer Durchflusszelle im Rahmen einer Bachelorarbeit statt [44].

4.4.2. Datenreduktion

Zur Auswertung wurde nach Abzug von Untergrund, Leermessung und Normierung auf die Pixelsensitivität eine radiale Integration durchgeführt, da das erwartete Streubild radialsymmetrisch sein sollte²¹. Somit lässt sich die Messung eindimensional darstellen und auswerten.

Der Untergrund setzt sich aus verschiedenen Beiträgen zusammen. Zum Einen findet sich ein intrinsisches Rauschen des Detektors, oder Beiträge von hochenergetischer Röntgen- oder Neutronenstrahlung. Dieses wird durch eine sogenannte Dunkelmessung erfasst. Dabei wird eine Aufnahme durchgeführt, bei der die Quelle ausgeschaltet ist, oder durch eine Blende verdeckt wird. Zum Anderen entsteht Untergrund durch Streuung an dem Probenhalter, den Blenden und der Luft. Dazu wird eine Leermessung durchgeführt, wobei der Aufbau sowie die Messzeit der späteren Messung entsprechen sollte. Bei Proben in wässriger Lösung – wie das P123 in der vorliegenden Arbeit – wird die Leermessung oft mit dem entsprechendem Lösungsmittel im Probenhalter durchgeführt.

²¹ Da das Detektorbild die Teilchenverteilung im reziproken Raum widerspiegelt, ist für eine isotrope Teilchenverteilung auch ein isotropes Streubild zu erwarten.

Bei Neutronenmessungen ist es leichter eine Pixelsensitivität zu bestimmen, da hierzu einfach Wasser gemessen wird. Aufgrund des hohen inkohärenten Streuquerschnittes für H ist dies eine gute Näherung für einen isotropen Streuer [25]. Für Röntgenmessungen ist es schwer einen wirklich isotropen Streuer zu finden, wobei bei diesen Detektoren die Pixelsensitivität nicht sehr ausschlaggebend ist. Oft zeigen Röntgendetektoren auch kein, oder nur wenig intrinsisches Rauschen, so dass auf eine Dunkelmessung häufig verzichtet wird.

Die Q -Skala errechnet sich generell aus dem Abstand zwischen Probe und Detektor, sowie Einfallswinkel und Wellenlänge der verwendeten Strahlung. Daher ist eine genaue Kenntnis von Wellenlänge und Abstand essentiell.

5. Adsorption von P123 in D₂O

5.1. Phasenverhalten konzentrierter P123 Lösungen

Von konzentrierten Lösungen wird gesprochen, wenn in einem bestimmten Temperaturbereich ein Flüssigkristall ausgebildet wird. Dieser Übergang kann sowohl visuell (die Flüssigkeit wird geleartig), als auch in der Rheologie [102, 104] (sprunghafter Anstieg der Viskosität) oder durch Streuexperimente [66, 67, 104, 113] (Ausbildung von Bragg Reflexen) nachgewiesen werden.

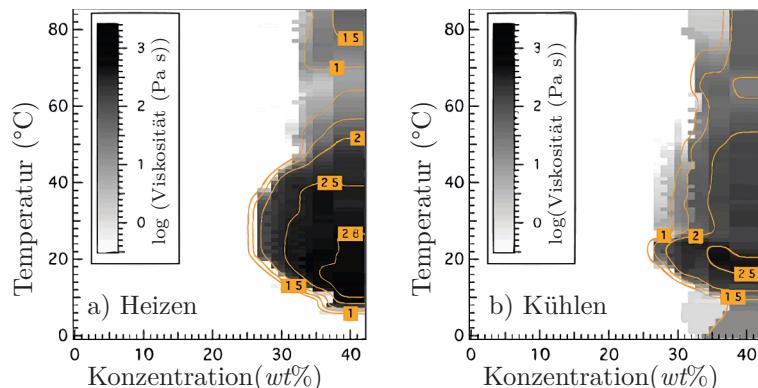


Abb. 5.1.: Viskosität als Funktion der Konzentration und Temperatur. Es existiert eine deutliche Hysterese in der Rheologie zwischen dem Aufheizen und dem Abkühlen, ab einer Konzentration von ca. 25 wt%. Die Feinstruktur innerhalb der Flüssigkristallphase wird mit einer Strukturumwandlung korreliert [104].

Durch Rheologiemessungen für verschiedene Polymerkonzentrationen können sowohl für das Aufheizen, als auch für das Abkühlen Temperatur- und Konzentrationsbereiche definiert werden, in denen es zu der Ausbildung von Flüssigkristallen kommt [104] (siehe Abbildung 5.1). Bei genauerer Betrachtung fällt eine Feinstruktur innerhalb des Bereiches hoher Viskosität auf. Dies wird mit einer Änderung der Kristallstruktur begründet [104].

Werden in dem Bereich hoher Viskosität GISANS Experimente durchgeführt [104, 113], wird die Vermutung einer Kristallstruktur durch das Vorhandensein von Bragg-Reflexen bestätigt. Aufgrund der Lage dieser Reflexe lassen sich Informationen über die Gitterparameter und die Symmetrie des Flüssigkristalls gewinnen. Während zunächst der Gitter-

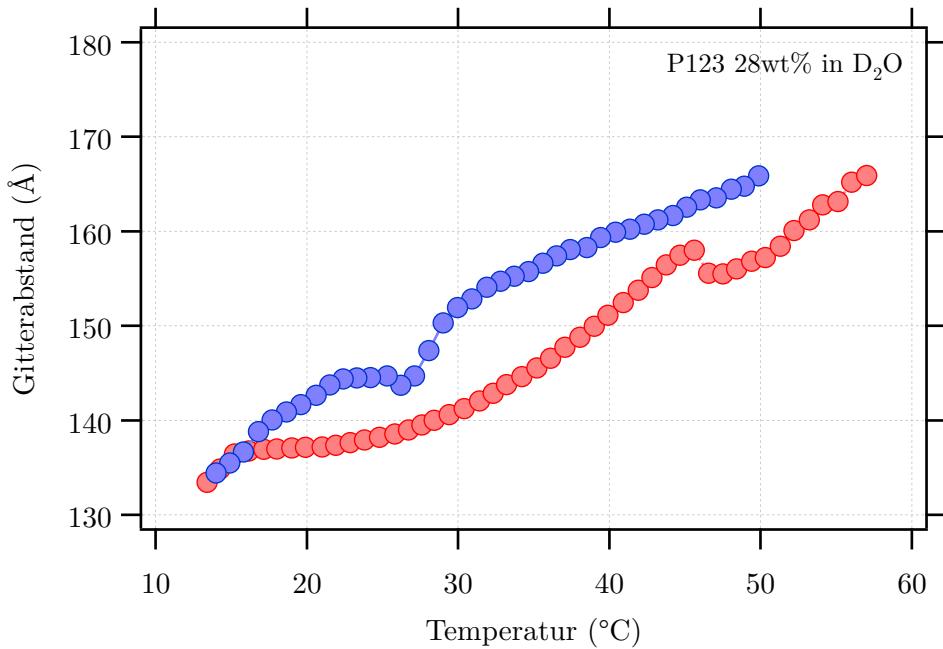


Abb. 5.2.: Gitterparameter von 28 wt% in D₂O errechnet aus der Lage des Bragg Peaks in Relation zu dem primären Strahl. Auch hier ist eine deutliche Hysterese sichtbar.

parameter bei Temperaturerhöhung stetig steigt, ändert sich dieser sprunghaft bei 48 °C (siehe Abbildung 5.2). Auch eine Hysterese ist deutlich sichtbar. Bei Erniedrigung der Temperatur bleibt der Gitterparameter stets größer im Vergleich zum Aufheizen. Erst bei einer Temperatur von 28 °C ändert sich dieser wieder sprunghaft. Durch Analyse der Symmetrie der Bragg Reflexe kann die sprunghafte Änderung des Gitterparameters mit dem Übergang von einer kubisch dichten Kugelpackung zu einer hexagonal gepackten Anordnung identifiziert werden [2, 102].

Durch Vergleich mit SAS Messungen an verdünnten Systemen (siehe Abschnitt 5.3) lässt sich der Bereich kubisch dichter Kugelpackung mit dem Vorhandensein sphärischer Mizellen korrelieren, während in der hexagonal gepackten Anordnung eher stäbchenförmige Teilchen vorliegen. Somit liegt die Vermutung nahe, dass die Form der Mizelle bei hohen Konzentrationen die Symmetrie des Flüssigkristalls vorgibt [104].

5.2. Einfluss des Lösungsmittels

Da für die Messungen mit Neutronen, aus Gründen des Streulängedichtenkontrastes, als Lösungsmittel Schwerwasser verwendet wird, sollte zuerst untersucht werden, wie sich Schwerwasser auf die Mizellenbildung von P123 auswirkt. Zur Berücksichtigung der Dichte-

unterschiede für schweres und leichtes Wasser, wurde die Polyether-Massenkonzentration für die verschiedenen Lösungsmittel angepasst. Um ein gleiches Moleküllzahlverhältnis von Polyether zu Wasser zu ermöglichen, errechnet sich zum Beispiel die Massenkonzentration

$$c_D = \frac{c_H}{1 + \left(\frac{1}{c_H} - 1 \right) \frac{\rho_D}{\rho_H}} \quad (5.1)$$

für schweres Wasser abhängig von der gewünschten Massenkonzentration c_H in leichtem Wasser und dem Verhältnis der Dichten für schweres und leichtes Wasser $\rho_{D,H}$.

In Abbildung 5.3 sind SAXS Messungen mit schwerem und leichtem Wasser verglichen. Da der Röntgenkontrast ρ_e^s in schwerem und leichtem Wasser annähernd gleich ist, sind Abweichungen in der Streuintensität direkt auf den Einfluss des Lösungsmittels auf die Bildung von Mizellen zurückzuführen. Die Vergleichsmessung wurde in Garching an der Kleinwinkelanlage S3-MICRO-PIX durchgeführt. Bei einer Konzentration von 5 wt% in D_2O bzw. 5,54 wt% in H_2O und einer Temperatur von 48 °C zeigen sich stark ausgeprägte Interferenzmuster.

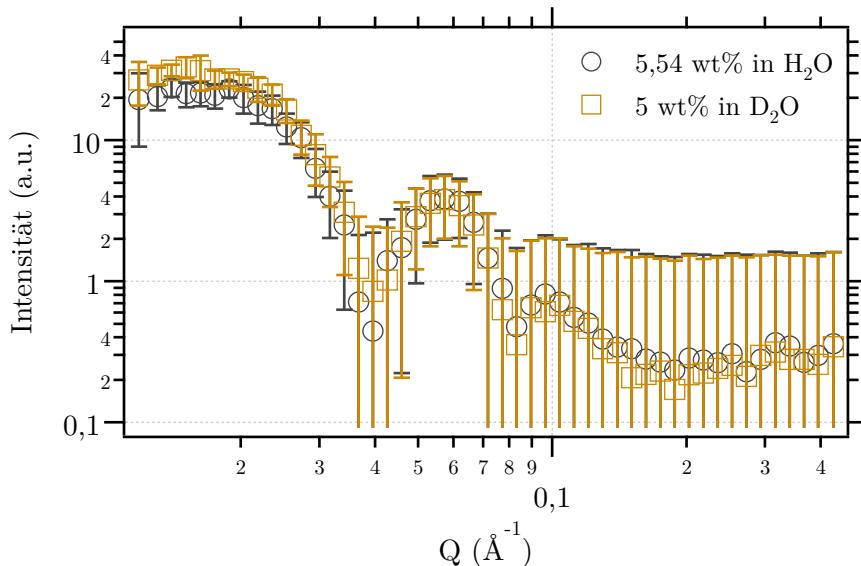


Abb. 5.3.: Vergleichende SAXS Messung bei 48 °C für 5 wt% in D_2O bzw. 5,54 wt% in H_2O .

Eine genauere Betrachtung zeigt, dass für kleine Q leichte Abweichungen in der maximalen Intensität vorliegen, die Positionen der Oszillationen des Interferenzmusters jedoch exakt übereinstimmen. Dies kann durch mehrere Faktoren erklärt werden. Zum einen könnte die absolute Menge von P123 in der Lösung ausschlaggebend für die Anzahl der Mizellen sein, da die maximale Streuintensität von der Anzahl N in dem ausgeleuchteten Volumen

abhängig ist (siehe Abschnitt 2.2). Somit müsste jedoch die Messung in H₂O eine höhere maximale Intensität zeigen. Wahrscheinlicher hingegen ist eine leichte Änderung im mittleren Primärfluss der S3-MICRO-PIX, die sich innerhalb des statistischen Fehlers bewegt (siehe Abbildung 5.3). Da die Größe der Teilchen direkt durch die Position der Interferenzminima definiert ist und diese bei allen Vergleichsmessungen zwischen H₂O und D₂O übereinstimmen, ist der Durchmesser der Mizelle bei gegebener Temperatur vergleichbar. Auch ist die Größe sowohl von der Temperatur, als auch von der Konzentration abhängig, wodurch die Richtigkeit der Konzentrationsumrechnung für das verwendete Lösungsmittel weiter bekräftigt wird. Aus diesem Grund wird im Weiteren – nach Umrechnung der Konzentration – der Einfluss des Lösungsmittels außen vor gelassen.

5.3. Mizellenform im Volumen

Die am ANSTO durchgeführten SAXS-Messungen zeigen die Entwicklung der Teilchenform im Volumen als Funktion der Temperatur. Zwischen den verschiedenen Konzentrationen ist der einzige merklich erkennbare Unterschied das Auftreten einer Teilchen-Teilchen Abstandskorrelation. Wie erwartet, skaliert die maximale Intensität mit der Konzentration, also mit der Anzahl der Streuer. Ab 3 wt% entsteht zusätzlich eine Abstandskorrelation – sichtbar durch eine Intensitätssteigerung bei $Q \approx 0,03 \text{ \AA}^{-1}$. Dies ist der Tatsache geschuldet, dass sich innerhalb des Kohärenzvolumens überwiegend Streuer mit ähnlichem Abstand zueinander befinden und sich die einzelnen Streubeiträge somit kohärent überlagern. Dies wird für die betreffenden Konzentrationen durch einen sogenannten Korrelationsfaktor berücksichtigt. Alle verfeinerten Fit-Parameter sind Tabelle 5.1 zu entnehmen. Eine detaillierte Analyse der Kleinwinkelstreudaten ist in der Bachelorarbeit [44] zu finden. Im Folgenden werden die einzelnen Teilchenformen als Funktion der Temperatur diskutiert:

Zwischen 10 °C und 18 °C

In diesem Temperaturbereich zeigt sich eine Intensitätsverteilung die bei 10 °C nur wenige Merkmale aufweist (siehe Abbildung 5.4). Die Intensität bleibt zunächst in einem großen Q -Bereich auf gleichem Niveau und fällt dann um etwa eine Größenordnung stetig ab, bis auf den Untergrund.

Ein passendes Modell ist eine zufällig angeordnete Kette (engl. *random coil*) oder das in IRENA verfügbare Zylinder-Modell [47], mit einem Radius $R \approx 10 \text{ \AA}$ und einer Länge $L \approx 52 \text{ \AA}$. Die geringe maximale Intensität und der Intensitätsverlauf lassen sich durch das Vorhandensein von Unimeren in der Lösung erklären.

Hingegen zeigt sich bei 18 °C eine Intensitätssteigerung bei kleinen Q , was durch das Entstehen von Mizellen erklärt werden kann. Die Merkmale einer Kugel in der Kleinwinkel-

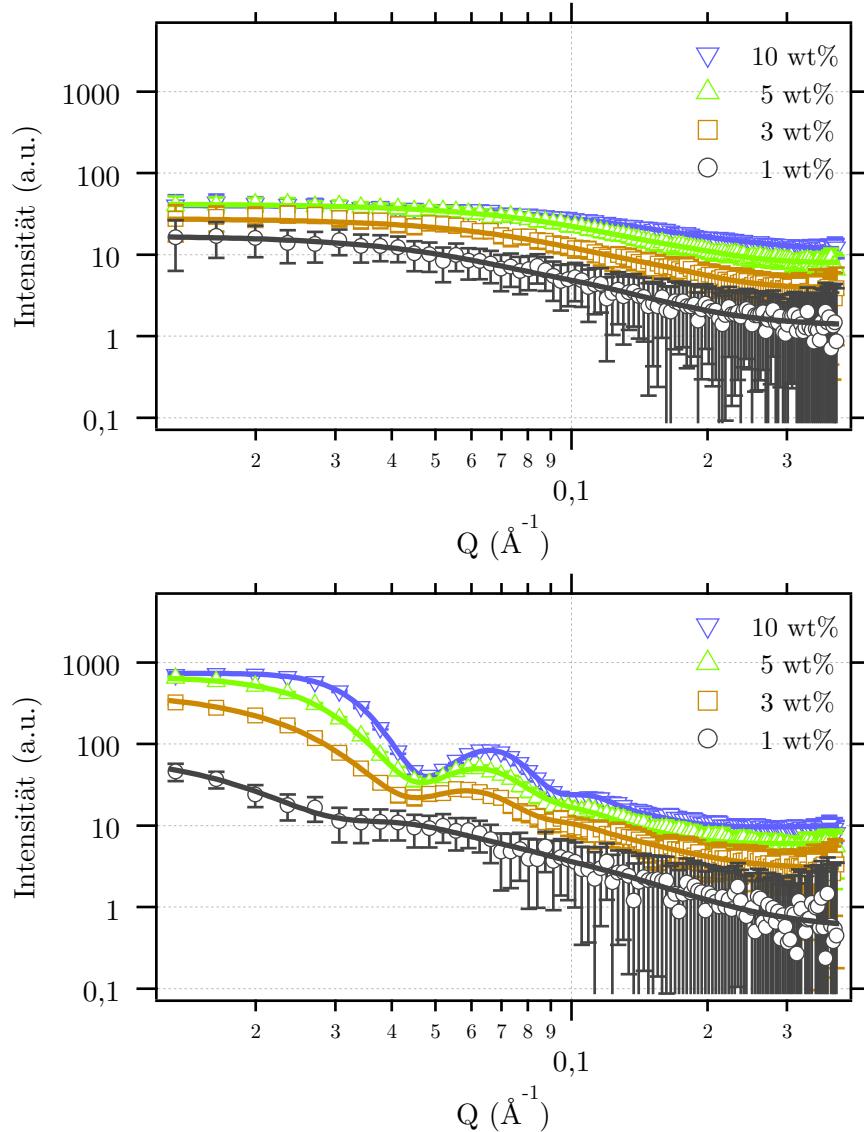


Abb. 5.4.: Kleinwinkelstreukurven für alle Konzentrationen bei 10 °C (oben) und 18 °C (unten). Die Mizellenbildung zeigt sich für höhere Konzentrationen bei einer Temperatur von 18 °C deutlich.

streuung sind mit zunehmender Konzentration ausgeprägter. Somit ist das Mizellenwachstum sowohl von der Konzentration, als auch von der Temperatur abhängig. Während die geringste Konzentration von 1 wt% noch von Unimeren dominiert ist (der Volumenanteil ist 92 %, errechnet aus dem Verhältnis der Streuvolumina aus Tabelle 5.1), sind die Mizellen bei höheren Konzentrationen stärker ausgeprägt. Die äußere Hülle hat jeweils eine Dicke von 25 Å und bei den Konzentrationen von 1 wt% bis 10 wt% sinkt der Kernradius von 78 Å auf 53 Å. Es scheint, dass bei dieser Temperatur und diesen Konzentrationen das Stadium der ersten Mizellenbildung beobachtet werden kann. Der innere PPO Block ist anfänglich sehr gross, was auf eine lockere Agglomeration der Unimere im Bildungsstadium der Mizelle hinweist.

Zwischen 34 °C und 48 °C

Die Intensitätsverteilung für alle Konzentrationen ist typisch für ein kugelförmiges Teilchen. Da davon ausgegangen werden kann, dass die meisten vorhandenen Unimere zu Mizellen mit einem Kern und einer Schale agglomerieren, wurde für die Interpretation aller Messungen ein Kugel Kern-Schale Modell verwendet. Zusätzlich ist es nötig, den Zylinder für die verbleibenden Unimere zu berücksichtigen.

Qualitativ unterscheiden sich die Messungen bei 34 °C und 48 °C nur gering. Für alle Konzentrationen von 3 wt% bis 10 wt% nimmt die Intensität bei $Q \rightarrow 0$ als Funktion der Temperatur zu, wodurch auf eine höhere Anzahl von Mizellen bei 48 °C geschlossen werden kann. Zusätzlich zeigt sich eine Änderung bei $Q \approx 0,03 \text{ Å}^{-1}$. Diese Intensitätszunahme ist durch eine Mizellenabstandskorrelation bedingt²² und wird durch einen sogenannten Korellationsfaktor simuliert. Die Kernradien steigen von 55 Å bei 34 °C, auf 62 Å bei 48 °C, während die Änderung der Hüllendicke vergleichsweise schwach ausfällt (siehe Tabelle 5.1).

Eine Ausnahme bildet jedoch die Messung für 1 wt% bei 48 °C. Diese lässt sich durch einen Kern-Schale Zylinder beschreiben, mit einer Länge von 433 Å, einer Schalendicke von 42 Å und einem Kernradius von 40 Å.

²² Es befinden sich vorwiegend Mizellen mit definiertem Abstand zueinander innerhalb des Kohärenzvolumens.

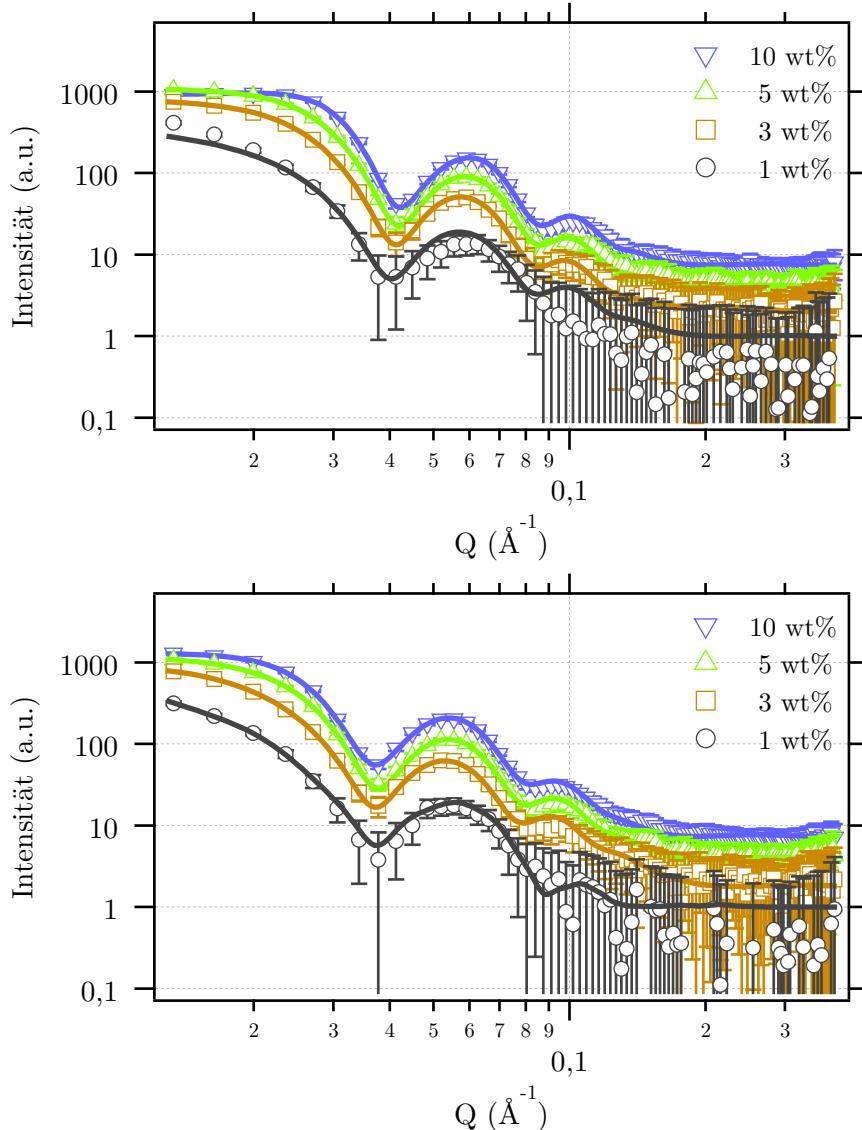


Abb. 5.5.: Kleinwinkelstreukurven für alle Konzentrationen bei 34 °C (oben) und 48 °C (unten). Die Teilchenform entspricht einer Kern-Schale Kugel. Anhand der Intensitäten zeigt sich die deutliche Zunahme der Mizellenanzahl als Funktion der Temperatur.

Bei 64 °C

Der steile Abfall der Intensitätsverteilung bei kleinen Q ist ein deutliches Anzeichen eines Überganges zu länglicheren Teilchen. Eine Annäherung durch ein Kern-Schale Zylinder Modell war jedoch nicht möglich.

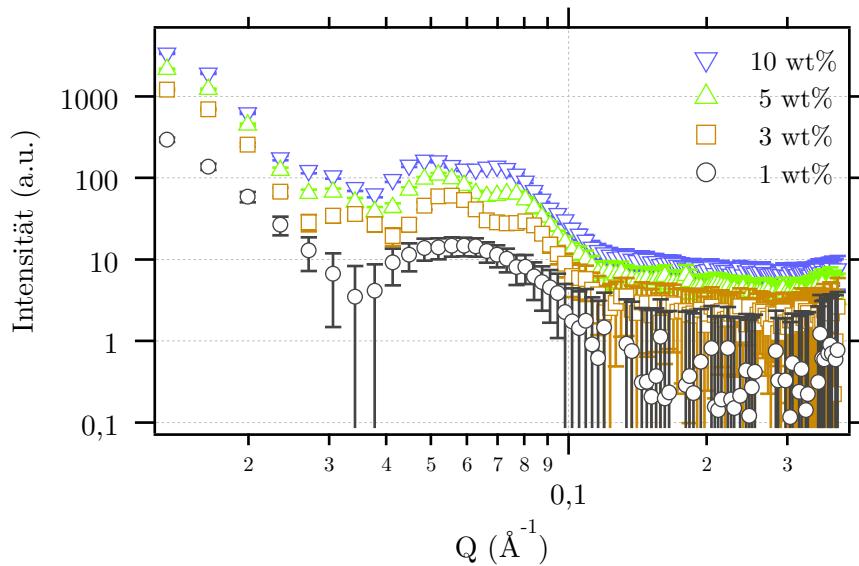


Abb. 5.6.: Kleinwinkelstreukurven aller Konzentrationen bei 64 °C. Der steile Abfall bei kleinen Q zeigt deutlich die Änderung der Teilchenform zu länglicheren Agglomeraten.

Eine Betrachtung der Interferenzminima legt jedoch nahe, dass zumindest die Länge von $L = 2\pi/0,03 \text{\AA}^{-1} \approx 180 \text{\AA}$ häufig auftritt. Dies passt gut mit dem Durchmesser der Kern Schale Mizellen zusammen. Der Intensitätsverlauf für kleine Q zeigt ein ausgeprägtes Zylinderverhalten und somit eine Formanisotropie. Mit Erhöhung der Konzentration kommt es zu weiteren Oszillationen, die für eine quantitative Interpretation der Daten komplexere Modelle erfordern. Eine Möglichkeit wären zwei Zylinder, die längsseitig zusammenhängen, wodurch sich die Verdoppelung der Oszillationsfrequenz im Streubild erklären lassen könnte. Dafür gibt es jedoch keine chemische Anhaltspunkte, die ein solches Modell erklären würden.

Tab. 5.1.: Fit-Parameter aller Kleinwinkelstreudaten. Hierbei ist der Radius R_Z , die Länge L_Z , die Standardabweichung σ_Z und das Volumen V_Z angenähert durch ein Zylinder Modell. Ein zusätzlicher Index C/S unterscheidet die angenäherten Werte des Kerns C von denen der Schale S . Für die Kern-Schale Kugelmodelle sind die entsprechenden Parameter durch den Index K gekennzeichnet. Alle Längenangaben haben die Einheit Å, während die Volumenangaben Skalenfaktoren sind, mit willkürlichen Einheiten.

	1 wt%				3 wt%			
	10 °C	18 °C	34 °C	48 °C	10 °C	18 °C	34 °C	48 °C
R_Z	3,64	2,76			11	9,13	9,13	
L_Z	91,37	79,41			62	126,48	101,92	
σ_Z	6,91	6,21			1,03	2,07	2,06	
V_Z	1144,03	1056,49			1686,92	1214,15	227,20	
$R_{K,C}$		78,38	59,49			57,64	54,57	66,04
$R_{K,S}$		24,91	28,80			24,37	36,94	27,35
$\sigma_{K,C}$		20,79	7,64			10,08	6,80	8,69
$V_{K,S}$		17,83	84,35			167,31	291,23	413,98
$R_{Z,C}$			39,85					
$R_{Z,S}$			42,32					
$L_{Z,C}$			433,47					
$\sigma_{Z,C}$			3,42					
$V_{Z,C}$			68,35					
	5 wt%				10 wt%			
	10 °C	18 °C	34 °C	48 °C	10 °C	18 °C	34 °C	48 °C
R_Z	10,13	10,13			7,36			
L_Z	52,15	52,15			40,42			
σ_Z	1,78	1,78			2,26			
V_Z	3298,91	374,79			6492,80			
$R_{K,C}$		53,19	55,87	62,46		53,40	56,20	59,60
$R_{K,S}$		24,48	33,17	30,75		23,84	31,25	33,36
$\sigma_{K,C}$		10,95	7,23	8,21		8,83	7,02	8,46
$V_{K,S}$		339,77	462,43	851,75		832,02	946,75	1014,90

5.4. Stabilität adsorbiert Schichten von P123

Am Reflektometer PLATYPUS am ANSTO in Sydney, Australien [49], wurden Messungen mit einer eigens dafür konstruierten Scherzelle (siehe Abschnitt 4.2) durchgeführt. Dazu wurde die Reflektivität der fest-flüssig Grenzfläche für unterschiedliche Konzentrationen, Temperaturen und Scherraten gemessen. Die gewählten Temperaturen entsprechen denen aus Abschnitt 5.1 und entsprechen den Temperaturen für verschiedene Stadien bei der Mizellenbildung (siehe Abschnitt 3.2.1). Parallel dazu wurde die Form der Mizellen, bei gleichen Konzentrationen und Temperaturen, mit Hilfe von SAXS Messungen untersucht.

Nach den statischen Messungen wurde das System durch das Anlegen einer definierten Scherrate gestört und die anschließende Relaxation beobachtet. Die dabei verwendeten Scherraten waren in einem Bereich von 50 s^{-1} bis 400 s^{-1} , da die Auswirkung einer geringen Störung beobachtet werden sollte. Das Minimum der Scherrate von 50 s^{-1} ist in dem Bauprinzip der Scherzelle begründet. Unterhalb dieser Scherrate existiert keine gleichmäßige Bewegung des Scherkegels, aufgrund der Reibung durch die Simmerringe. Diese Messungen werden im Folgenden als kinematisch bezeichnet.

Dazu wurden die gemessenen Reflektometriekurven der Relaxation, in Zeitabschnitte von jeweils einer Minute aufgeteilt. Da durch diese Art der Datenreduktion sehr viele Reflektivitätskurven anfallen, die sich nur marginal voneinander unterscheiden, ist es zweckmäßig, die Qualität der adsorbierten Schicht zuerst durch einen einfachen Parameter, wie die integrale Fläche unter dem Bragg-Peak zu beurteilen. Für alle zeitaufgelösten Messungen wurde deshalb die integrierte Bragg-Intensität als Funktion der Zeit ausgewertet und durch eine logistische Funktion beschrieben. Eine logistische Funktion beschreibt eine zuerst langsam voranschreitende Adsorption, mit einer maximalen Wachstumsrate am Wendepunkt, gefolgt von einer Sättigung. Somit kann die integrale Intensität durch

$$I(t) = I_{\max} \left(\frac{1}{1 + e^{-r(t-t_0)}} \right) \quad (5.2)$$

als Funktion der Zeit angegeben werden. Hierbei ist I_{\max} die maximale Intensität nachdem das Wachstum abgeschlossen ist, t_0 der Zeitpunkt an dem das exponentielle Wachstum in eine exponentielle Sättigung umschlägt und r die Adsorptionsrate. Durch diese Art der Datenauswertung, lassen sich qualitative Aussagen über die kinematischen Wachstumprozesse treffen.

Für die genaue Auswertung der Reflektivitätskurven (statisch und kinematisch) wird ein analytischer Fit durchgeführt (siehe Anhang A). Dazu werden bis zu zwei Schichten oberhalb der nativen Si Oxidschicht angenommen, gefolgt von einem periodischem Mehrschichtsystem. Die zwei Schichten zwischen Oxid und periodischem Mehrschichtsystem

tem sind notwendig, da in diesem Bereich, abhängig von Konzentration und Temperatur, große Unterschiede in der Streulänge festgestellt wurden. In Abbildung 5.7 sind die verschiedenen Bereiche des Streulängendichteprofils dargestellt.

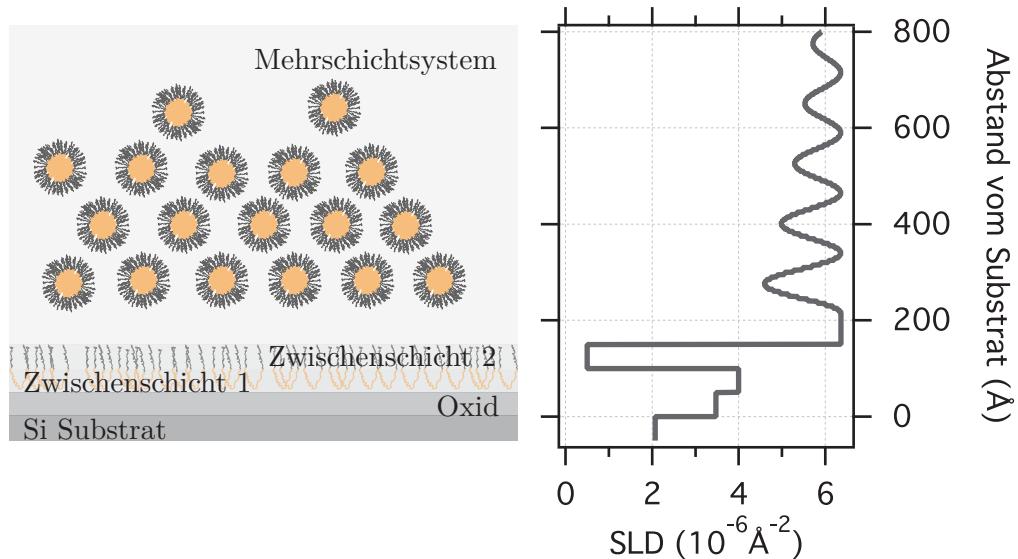


Abb. 5.7.: Beispiel eines simulierten Streulängedichtenprofils. Auf der linken Seite ist eine mögliche Erklärung für ein derartiges Streulängedichtenprofil aufgezeigt.

Es sollte jedoch angemerkt werden, dass die Parameter der beiden Zwischenschichten, aufgrund des kleinen Q-Wertes, physikalisch schwer zu interpretieren sind. Aufschluss über diese ersten adsorbierten Schichten könnten weiterführenden Reflektivitätsmessungen geben. Da diese Arbeit jedoch die Auswirkung von Scherung auf die Oberflächenkristallisation zum Ziel hatte, wird die Diskussion dieser beiden Zwischenschichten nicht detailliert adressiert. Somit ist es anhand einzelner Fit-Parameter nur schwer möglich, zwischen einem Mehrlagensystem aus Mizellen oder einer lamellaren Anordnung zu unterscheiden. Jedoch kann angenommen werden, dass die Stabilität unter Scherung jeweils unterschiedlich ist.

5.4.1. 1 wt% P123 in D₂O

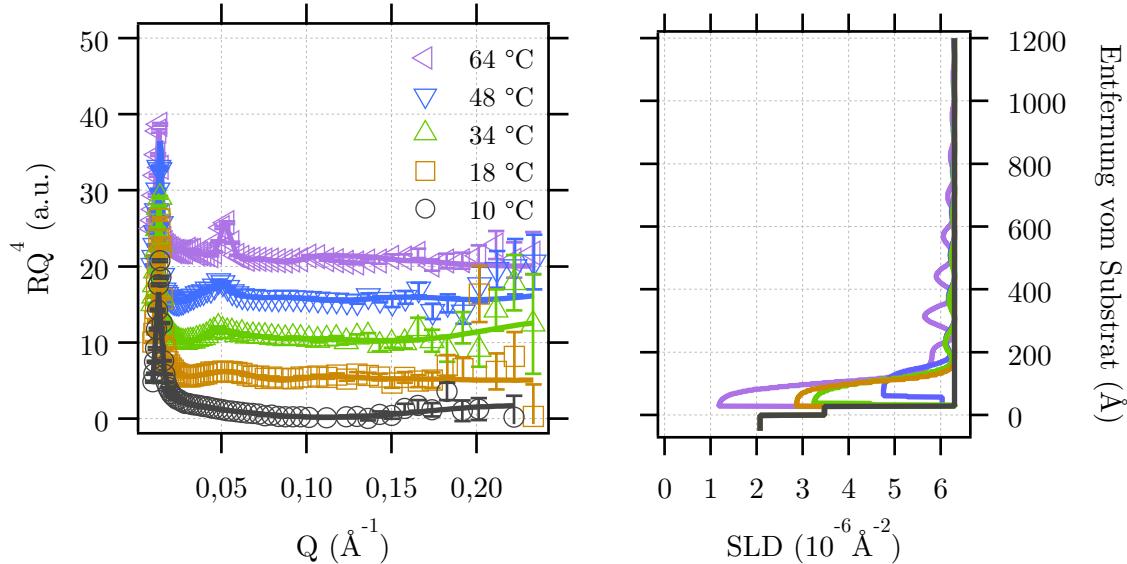


Abb. 5.8.: Statische Messung der Reflektivität (links) und simuliertes Streulängendichtheprofil (rechts) von 1 wt% P123 auf Si Substrat. In Abhängigkeit von der Temperatur bildet sich ein Bragg-Reflex aus, der durch ein Mehrlagensystem gefiltert werden kann (durchgezogene Linien in linkem Bild).

Die statischen Messungen bei 10 °C weisen nahezu keine Oszillation auf (siehe Abbildung 5.8). Dies lässt sich durch ein Modell mit dem direkten Übergang von SiO₂ nach D₂O simulieren (siehe Streulängendichtheprofil in Abbildung 5.8). Anhand dieser Messung wurde die Dicke und Rauigkeit der Oxidschicht bestimmt und in den folgenden Messungen festgehalten. Mit dem Übergang zu höheren Temperaturen entwickelt sich zunehmend ein Bragg-Reflex bei $Q \approx 0,05 \text{\AA}^{-1}$. Dieser ist bei den Messungen mit 48 °C und 64 °C deutlich ausgeprägt. Die aus der Anpassung bestimmten Streulängendichtheprofile sind Abbildung 5.8 zu entnehmen.

Scherung

Nach jeder statischen Messung wurde die Scherrate in einem Bereich von 50 s⁻¹ bis 400 s⁻¹ erhöht und nach 10 Minuten unter Scherung die Reflektivität zeitaufgelöst gemessen. Wie die statischen Messungen schon angedeutet haben, ist in dem Temperaturbereich von 48 °C und 64 °C der größte Effekt in der Relaxation zu erwarten. Abbildung 5.9 zeigt die zeitliche Entwicklung der Reflektivität bei 64 °C für eine Scherrate von 50 s⁻¹ bzw. 400 s⁻¹. Die integrierte Bragg-Intensität als Funktion der Zeit ist in Abbildung 5.10 dargestellt.

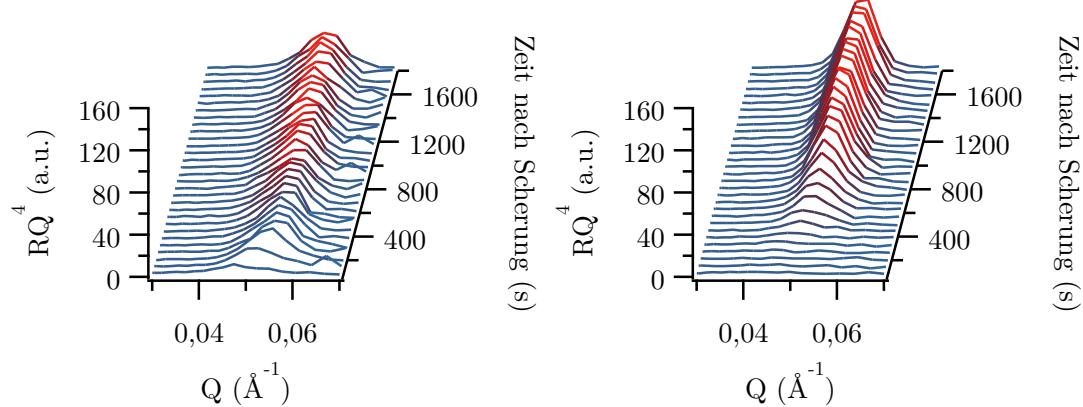


Abb. 5.9.: Zeitaufgelöste Entwicklung des Reflektivitätsprofil von 1 wt% P123 in D_2O für eine Scherrate von 50 s^{-1} (links) bzw. 400 s^{-1} (rechts) bei 64°C .

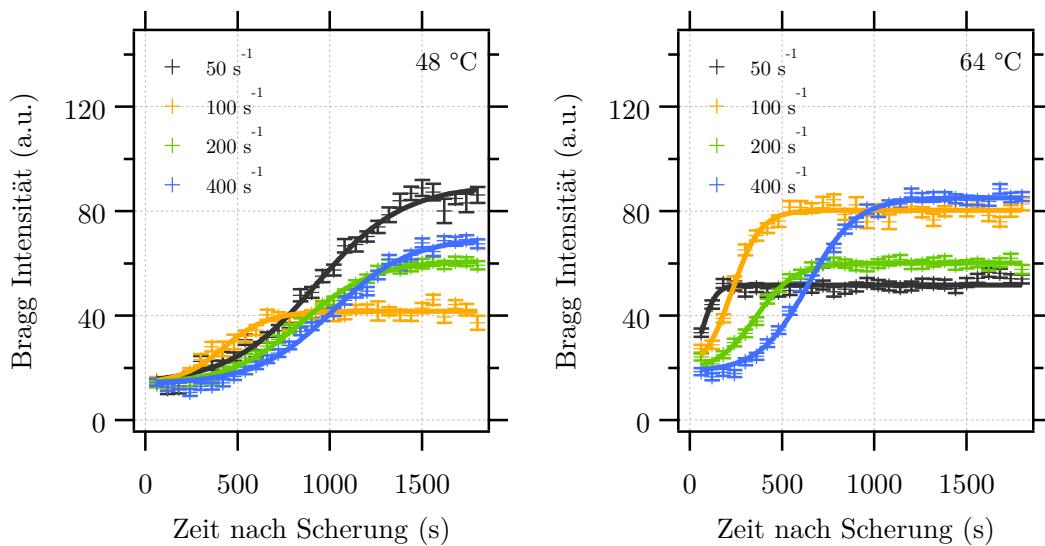


Abb. 5.10.: Integrale Bragg-Intensität von 1 wt% P123 auf einem Si Substrat nach dem Abschalten der Scherung als Funktion der Zeit bei 48°C (links) bzw. 64°C (rechts). Die durchgezogene Linie ist der Fit mit einer logistischen Funktion.

Diese sind durch logistische Funktionen angenähert, deren Parameter in Tabelle 5.2 dargestellt sind. Es ist auffällig, dass bei $48\text{ }^\circ\text{C}$ die Ordnung bei 100 s^{-1} zunächst abnimmt (Die Intensität wird hier als ein Mass der Ordnung gedeutet), bei höheren Scherraten wieder zunimmt, jedoch immer unterhalb der Messung bei 50 s^{-1} bleibt. Bei $64\text{ }^\circ\text{C}$ nimmt die Ordnung des Mehrschichtsystems bis 100 s^{-1} zu und bricht bei 200 s^{-1} ein, zeigt allerdings bei der maximalen Scherrate von 400 s^{-1} eine starke Intensitätszunahme im Vergleich zu den niedrigeren Scherraten. Die Halbwertszeit t_0 ist bei $48\text{ }^\circ\text{C}$ für alle Scherraten ähnlich, bei $64\text{ }^\circ\text{C}$ findet eine deutliche Verzögerung der Relaxation statt.

Tab. 5.2.: Fit-Parameter der logistischen Funktion.

	$48\text{ }^\circ\text{C}$			$64\text{ }^\circ\text{C}$		
	I_0 (a.u.)	t_0 (s)	r (10^{-3} s^{-1})	I_0 (a.u.)	t_0 (s)	r (10^{-3} s^{-1})
50 s^{-1}	76,13	926,02	4,25	33,20	68,50	27,27
100 s^{-1}	27,81	425,24	8,23	61,86	228,31	12,89
200 s^{-1}	47,14	844,88	5,13	41,64	356,75	9,40
400 s^{-1}	55,94	1015,61	4,80	66,65	639,82	7,60

Die Reflektivitäten des letzten Zeitpunktes in Abbildung 5.10 sind in Abbildung 5.11 und 5.12 zusammen mit den resultierenden Streulängendichteprofilen dargestellt. Zunächst ist eine Zwischenschicht oberhalb der Oxidschicht auffällig, deren Struktur durch zwei Schichten simuliert wurde. Wie schon angemerkt, ist der vermessene Q -Bereich nicht ausreichend diese Schichten genauer aufzulösen. Somit kann nur ein „Trend“ daraus abgeleitet werden. Der Dämpfungsparameter zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den einzelnen Messungen. Während bei $64\text{ }^\circ\text{C}$ nur der Dämpfungsparameter variiert, ändert sich bei $48\text{ }^\circ\text{C}$ zusätzlich die Position der ersten Schicht des Mehrschichtsystems für die niedrigste Scherrate. Alle Fit-Parameter sind in Tabelle 5.3 zusammengestellt.

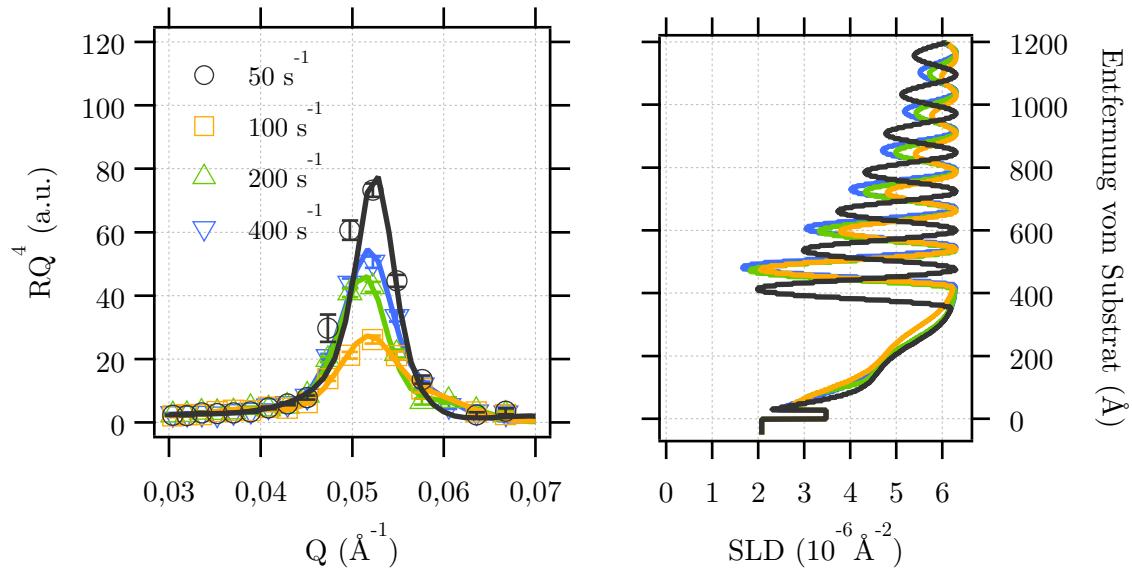


Abb. 5.11.: Reflektivität und simulierte Streulängendichtheverteilung von 1 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 48 °C.

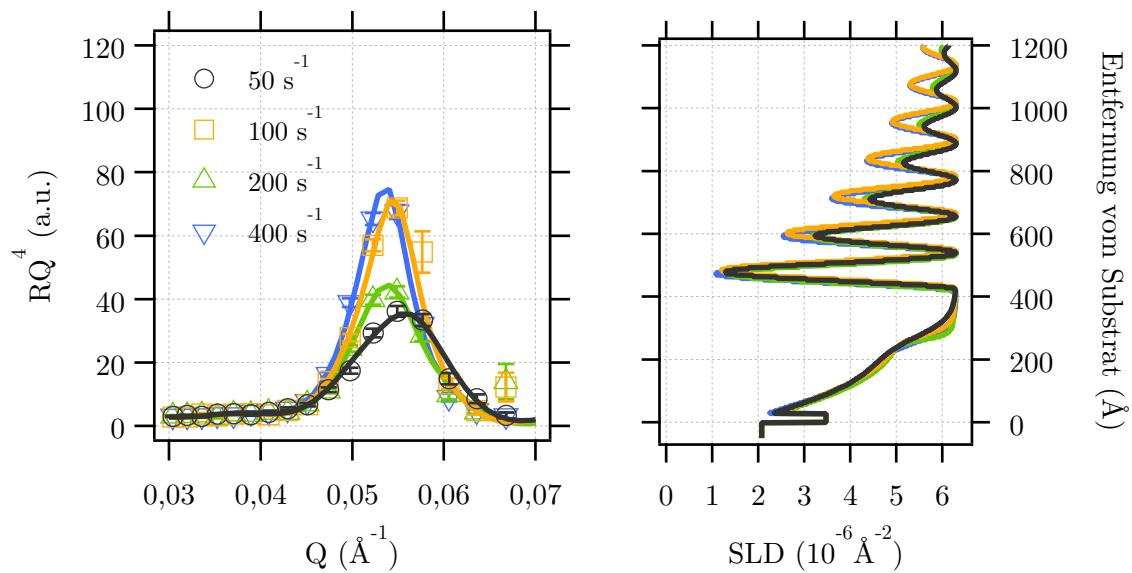


Abb. 5.12.: Reflektivität und simulierte Streulängendichtheverteilung von 1 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 64 °C.

Tab. 5.3.: Fit-Parameter sowohl der statischen, als auch der kinematischen Reflektivitätsprofile bei einer Konzentration von

1 $wt\%$ P123 gelöst in D₂O in Kontakt zu einem Si Substrat. Alle Streulängendichten ρ^s und Amplituden A sind in 10^{-6} Å^{-2} , alle Längen d , Λ , δ in Å und die Dämpfung τ in Å^{-1} angegeben.

	Statische Messungen					50 s^{-1}		100 s^{-1}		200 s^{-1}		400 s^{-1}	
	10 °C	18 °C	34 °C	48 °C	64 °C	48 °C	64 °C	48 °C	64 °C	48 °C	64 °C	48 °C	64 °C
ρ_{Si}^s													
ρ_{solv}^s													
$\rho_{\text{SiO}_2}^s$													
d_{SiO_2}													
σ_{SiO_2}													
$\rho_{\text{P123,1}}^s$	2,86	6,30	6,03	1,15	0,97	0	2,29	0,78	2,87	0	1,40	0	
$d_{\text{P123,1}}$	78,53	7,35	31,35	74,06	14,27	4,88	66,76	35,68	67,08	8,83	36,13	11,69	
$\sigma_{\text{P123,1}}$	11,56	0,39	0,38	13,40	23,32	58,37	34,33	65,26	12,21	65,81	39,99	56,26	
$\rho_{\text{P123,2}}^s$													
$d_{\text{P123,2}}$													
$\sigma_{\text{P123,2}}$													
$\rho_{\text{P123,1}}^s$	76,62	90,35	127,25	200	242,54	200,00	215,21	154,82	226,63	199,98	219,19		
$d_{\text{P123,1}}$	14,85	12,82	7,21	40	30,26	39,99	13,65	40	8,20	35,27	19,95		
A	0,13	0,12	0,41	2,45	3,19	2,73	2,99	2,74	3,10	2,77	3,08		
Λ	136,06	135,85	127,17	123,98	116,04	122,31	118,57	125,22	118,68	124,08	119,96		
δ	54,06	22,60	25,10	110,52	147,97	123,72	148,13	162,99	152,61	158,61	156,26		
τ	260,04	373,96	260,69	481,25	235,82	235,58	364,86	306,37	262,44	350,29	365,02		

5.4.2. 3 wt% P123 in D₂O

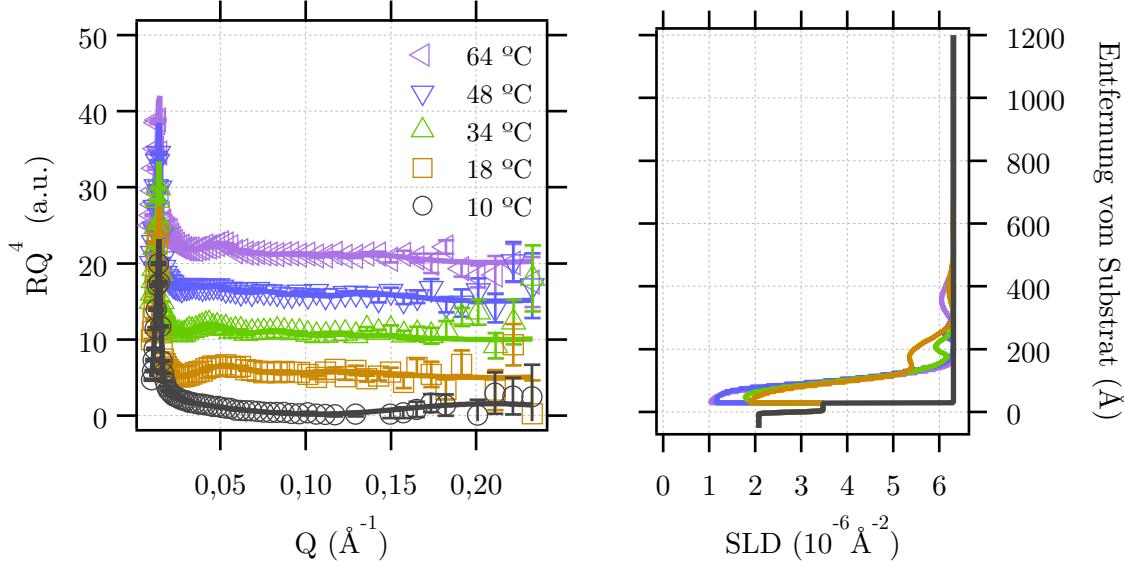


Abb. 5.13.: Statische Messung der Reflektivität (links) und simuliertes Streulängendichtheuprofil (rechts) von 3 wt% P123 auf Si Substrat. In Abhängigkeit von der Temperatur bildet sich ein Bragg-Reflex aus der durch ein Mehrlagensystem gefittet werden kann (durchgezogene Linien in rechtem Bild).

Durch die Erhöhung der Konzentration auf 3 wt% scheint zunächst die Ordnung bei den statischen Messungen schwächer ausgeprägt, im Vergleich zu den Messungen mit 1 wtp (vergleiche Abbildung 5.13 mit 5.8). Bei der niedrigsten Temperatur von 10 °C ist wieder keine Oszillation in der Reflektivität zu sehen, wodurch die Dicke und Rauigkeit der natürlichen Oxidschicht bestimmt werden kann. Mit zunehmenden Temperaturen entwickeln sich zusätzliche Oszillationen bei $Q \approx 0,05 \text{\AA}^{-1}$, jedoch sehr schwach ausgeprägt im Vergleich zu Abbildung 5.8. In Abbildung 5.13 sind die aus der Simulation resultierenden Streulängendichten gezeigt.

Scherung

Die sukzessive Scherratenerhöhung von 50s^{-1} bis 400s^{-1} zeigt wieder eine starke Relaxation bei 48 °C und 64 °C. Bei diesen Temperaturen ist die Integrierte Bragg-Intensität in Abbildung 5.15 als Funktion der Zeit dargestellt. Auch bei dieser Konzentration zeigt die zeitliche Darstellung der Reflektivitätsprofile 5.14 einen deutlichen Unterschied zwischen einer vorher angelegten Scherrate von 50s^{-1} bzw. 400s^{-1} .

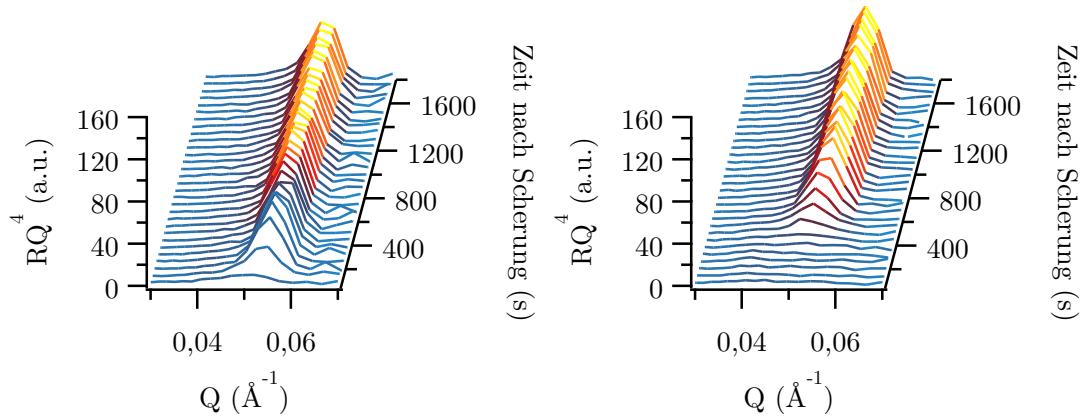


Abb. 5.14.: Zeitaufgelöste Entwicklung des Reflektivitätsprofil von 3 wt% P123 in D₂O für eine Scherrate von 50 s⁻¹ (links) bzw. 400 s⁻¹ (rechts) bei 64 °C.

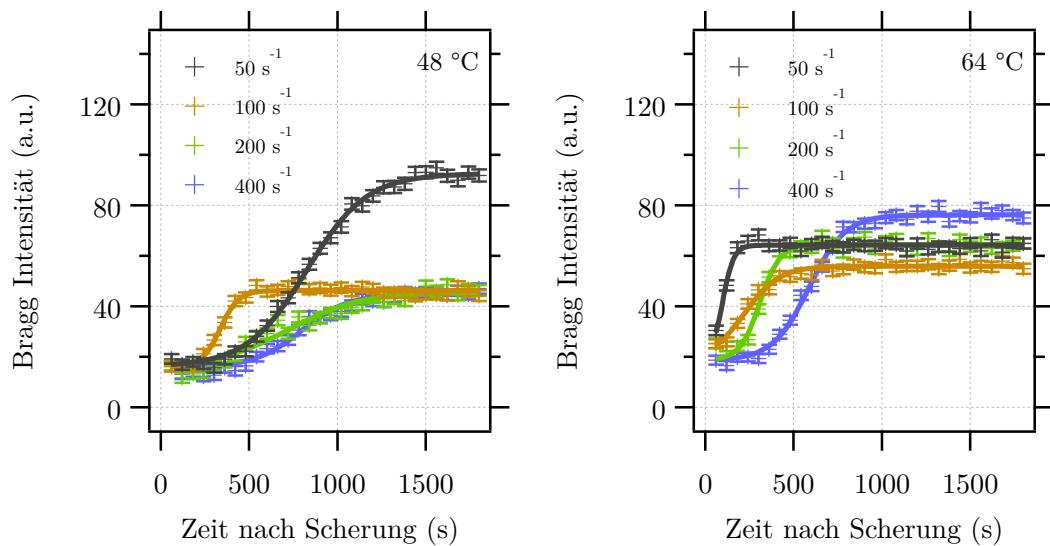


Abb. 5.15.: Integrale Bragg-Intensität von 3 wt% P123 auf einem Si Substrat nach dem Abschalten der Scherung als Funktion der Zeit bei 48 °C (links) bzw. 64 °C (rechts). Die durchgezogene Linie ist der Fit einer logistischen Funktion.

Die Relaxation bei $48\text{ }^\circ\text{C}$ ist grundlegend verschieden zu der Messung bei 1 wt\% . Während die Halbwertszeiten t_0 für alle Scherraten außer bei 100 s^{-1} vergleichbar sind, verbessert sich die Ordnung nicht bei höheren Scherraten. Auch die Adsorptionsrate r ist bei 100 s^{-1} am größten. Bei $64\text{ }^\circ\text{C}$ zeigt sich im Vergleich ein ähnliches Verhalten, aber auch hier existieren Abweichungen bei einer Scherrate von 100 s^{-1} . Es scheint zunächst eine schlechtere Ordnung vorzuliegen. Ab einer Scherrate von 200 s^{-1} erfolgt eine stetige Intensitätszunahme. Werden die Halbwertszeiten betrachtet, existiert auch hier eine deutliche Verzögerung der Relaxation. Die Fit-Parameter der Logistischen Funktionen sind in Tabelle 5.4 aufgeführt.

Tab. 5.4.: Fit-Parameter der logistischen Funktion.

	$48\text{ }^\circ\text{C}$			$64\text{ }^\circ\text{C}$		
	I_0 (a.u.)	t_0 (10^{-3} s)	r (s^{-1})	I_0 (a.u.)	t_0 (s)	r (10^{-3} s^{-1})
50 s^{-1}	76,41	826,15	5,90	45,55	96,28	31,65
100 s^{-1}	30,09	336,01	19,32	37,22	222,22	10,13
200 s^{-1}	29,32	723,90	4,98	45,80	308,76	17,64
400 s^{-1}	28,57	797,52	7,68	57,55	586,32	9,78

In Abbildung 5.16 und 5.17 sind die Reflektivitäten und daraus resultierenden Streulängendichten nach einer Relaxationszeit von 1800 s dargestellt. Diese zeigen eine starke Abweichung zu den statischen Messungen, da ein deutlicher Bragg-Reflex existiert. Auch hier wird zunächst eine Übergangsschicht zwischen Oxid und Mehrschichtsystem benötigt, um die Reflektivitäten zu beschreiben. Es zeigt sich, dass das Mehrlagensystem bei $48\text{ }^\circ\text{C}$ für alle Scherraten über 50 s^{-1} aus ungefähr sieben Lagen besteht. Für eine Scherrate von 50 s^{-1} sind jedoch weitaus mehr Mizellenschichten ausgebildet. Auch kann keine Abweichung in der Position der ersten Mizellen-Lage beobachtet werden. Für die Messungen bei $64\text{ }^\circ\text{C}$ sind die meisten Mizellen Schichten bei einer Scherrate von 400 s^{-1} ausgebildet und es existieren kleine Abweichungen in der Periodizität. Alle Fit-Parameter sind in Tabelle 5.5 zusammengestellt.

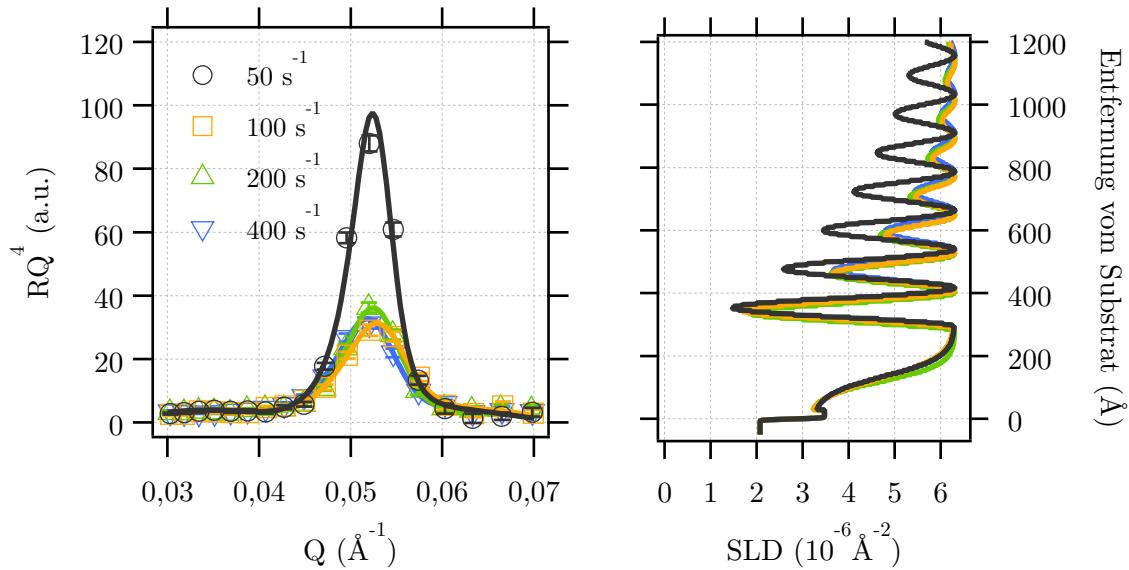


Abb. 5.16.: Reflektivität und simulierte Streulängendichteverteilung von 3 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 48 °C.

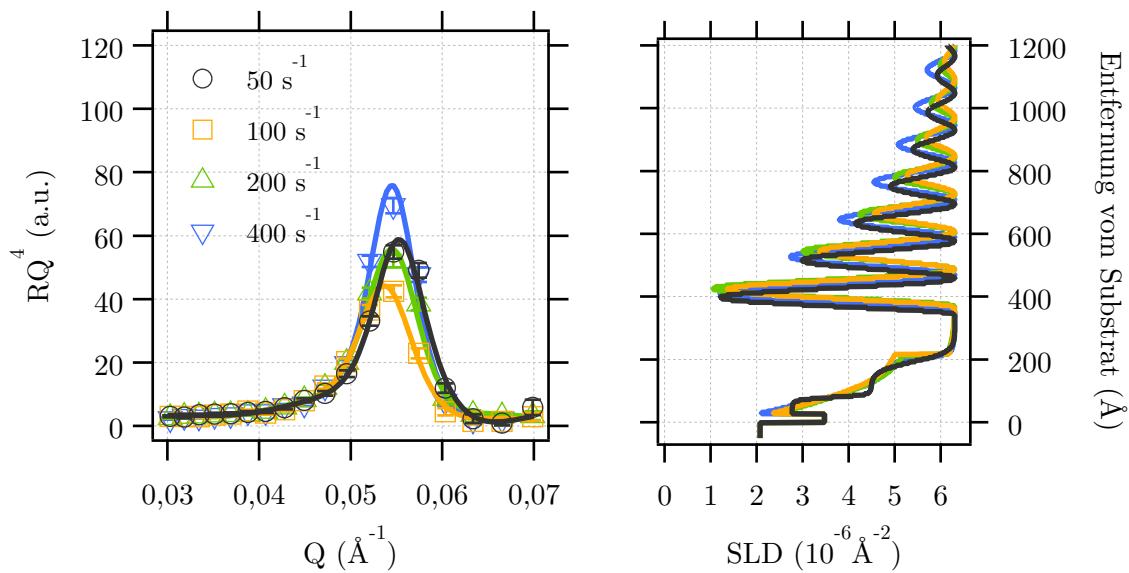


Abb. 5.17.: Reflektivität und simulierte Streulängendichteverteilung von 3 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 64 °C.

Tab. 5.5.: Fit-Parameter der statischen und der kinematischen Reflektivitätsprofile bei einer Konzentration von 3 wt% P123 gelöst in D_2O in Kontakt zu einem Si Substrat. Alle Streulängendichten ρ^s und Amplituden A sind in 10^{-6} Å^{-2} , alle Längen d, Λ, δ in Å und die Dämpfung τ in Å^{-1} angegeben.

	Statische Messungen				50 s ⁻¹		100 s ⁻¹		200 s ⁻¹		400 s ⁻¹	
	10 °C	18 °C	34 °C	48 °C	64 °C	48 °C	64 °C	48 °C	64 °C	48 °C	64 °C	48 °C
ρ_{Si}^s						2,07						0,21
ρ_{solv}^s						6,31						22,32
$\rho_{\text{SiO}_2}^s$						3,47						41,33
d_{SiO_2}						29,88						
σ_{SiO_2}						2,35						
$\rho_{\text{P123},1}^s$	1,78	2,35	1,28	0,97	3,21	2,77	3,01	0,44	3,12	0,84	3,14	
$d_{\text{P123},1}$	68,81	8,18	60,47	60,87	105,65	52,41	97,81	19,91	89,78	28,08	100,84	
$\sigma_{\text{P123},1}$	17,77	15,39	9,94	13,49	30,50	4,18	35,87	47,93	26,42	49,87	32,63	
$\rho_{\text{P123},2}^s$	0,38	4,41	5,33	4,47				5,13		5,35		5,15
$d_{\text{P123},2}$	53,34	41,80	37,89		113,01			170,22		159,88		156,97
$\sigma_{\text{P123},1}$	22,31	12,18	8,74		15,47		0,07			0,90		4,78
A	1,20	0,94	2,57	0,46	2,76	3,15	3,04	3,19	2,87	3,30	2,98	3,04
Λ	212,07	109,55	95,19	129,91	123,35	117,82	120,76	121,07	122,91	118,33	123,90	119,15
δ	0	83,42	80,54	145,63	158,44	149,11	160,00	148,21	160	154,28	160	144,01
τ	96,66	26,82	5,91	76,76	469,55	273,82	214,72	233,09	242,68	254,55	226,46	335,39

5.4.3. 5 wt% P123 in D₂O

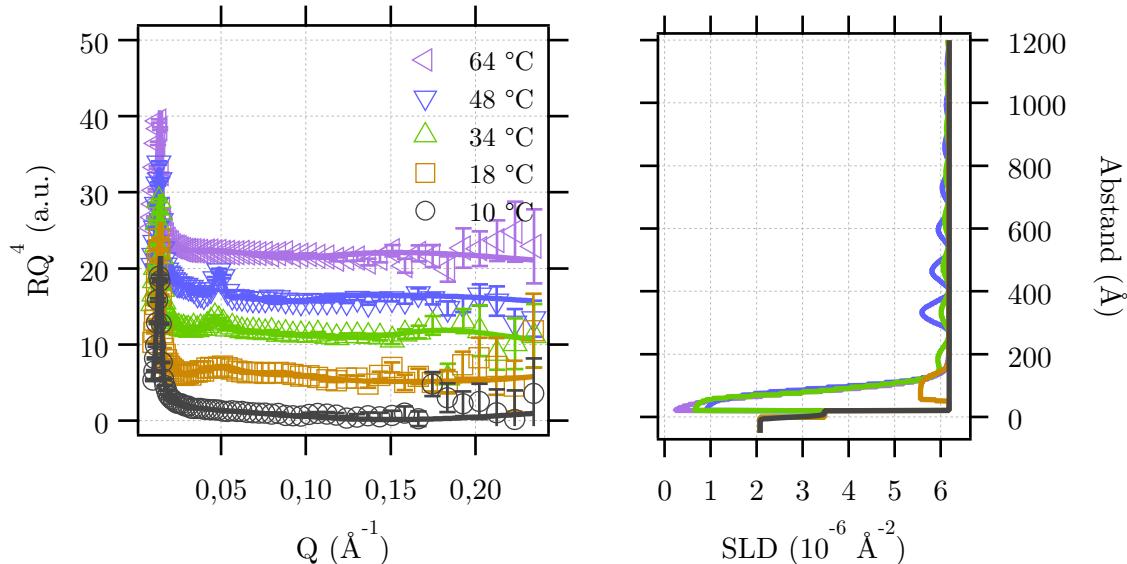


Abb. 5.18.: Statische Messung der Reflektivität (links) und simuliertes Streulängendichtheaprofil (rechts) von 5 wt% P123 auf einem Si Substrat. In Abhängigkeit der Temperatur bildet sich ein Bragg-Reflex aus der durch ein Mehrlagensystem gefittet werden kann.

Eine weitere Erhöhung der P123 Konzentration auf 5 wt% zeigt eine deutliche Änderung der adsorbierten Schichten, als Funktion der Temperatur (siehe Abbildung 5.18). Die stärkste Ausprägung des Bragg-Reflexes ist bei 48 °C ersichtlich. Auch bei 34 °C ist dieser im Vergleich zu den niedrigeren Konzentrationen relativ stark ausgeprägt. Die größte Diskrepanz ist jedoch bei 64 °C zu erkennen. Diese Messung ist der bei 10 °C sehr ähnlich und lässt sich auf die gleiche Weise mit einem direkten Übergang von SiO₂ in das Lösungsmittel fitten (siehe Streulängendichtheoprofile in Abbildung 5.18). Der Bragg-Reflex bei 34 °C und 48 °C erscheint an der gewohnten Position von $Q \approx 0,05 \text{\AA}^{-1}$.

Scherung

In Abbildung 5.19 sind die einzelnen Reflektivitäten in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt, nach einer Scherrate von 50s^{-1} bzw. 400s^{-1} bei 48 °C. Die Auswertung der integralen Intensität ist in Abbildung 5.20 für die Temperaturen 34 °C und 48 °C dargestellt und für Scherraten von 50s^{-1} bis 400s^{-1} . Für 5 wt% kam es während der Relaxation bei 64 °C nach keiner Scherrate zu der Ausbildung eines Bragg Reflexes.

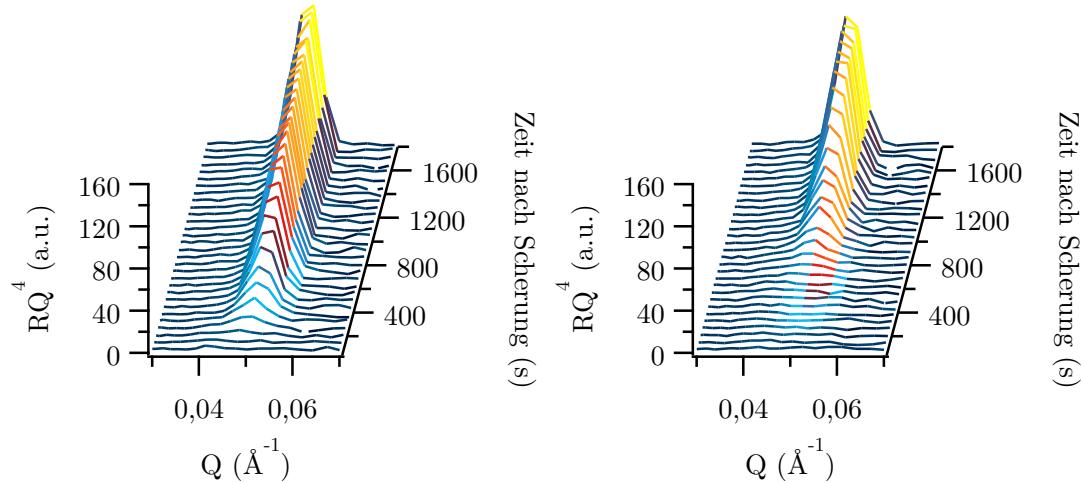


Abb. 5.19.: Zeitaufgelöste Entwicklung des Reflektivitätsprofil für eine Scherrate von 50 s^{-1} (links) bzw. 400 s^{-1} (rechts) bei $48\text{ }^\circ\text{C}$.

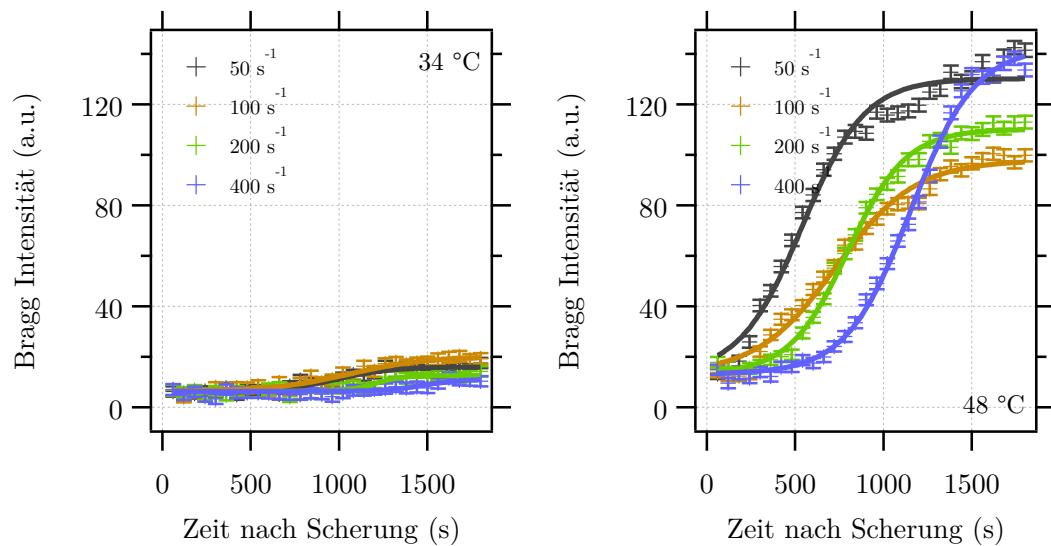


Abb. 5.20.: Integrale Bragg-Intensität von 5 wt% P123 auf einem Si Substrat nach dem Abschalten der Scherung als Funktion der Zeit bei $34\text{ }^\circ\text{C}$ (links) bzw. $48\text{ }^\circ\text{C}$ (rechts). Die durchgezogene Linie ist der Fit einer logistischen Funktion.

Die Parameter der Annäherung durch logistische Funktionen sind in Tabelle 5.6 aufgeführt. Es zeigt sich, dass bei 34°C die Ordnung nicht stark ausgeprägt ist und sich bei den Scherraten 200s^{-1} und 400s^{-1} weiter verschlechtert. Auch die Halbwertszeit t_0 ist deutlich länger im Vergleich zu niedriger konzentrierten Lösungen, jedoch für alle Scherraten nahezu konstant. Bei 48°C Grad zeigt sich der gewohnte Verlauf für die Scherraten-abhängigkeit. Die durch eine Scherrate von 50s^{-1} hergestellte Ordnung wird zunächst verschlechtert und ab einer Scherrate von 100s^{-1} durch weitere sukzessive Erhöhung verbessert. Weiterhin ist es auffällig, dass die Relaxation bei 50s^{-1} nur schlecht durch eine logistische Funktion dargestellt werden kann. Dies scheint eine Überlagerung zweier verschiedener Relaxationszeiten zu sein. Auch die Halbwertszeit t_0 und deren weitere Verzögerung, bis eine Relaxation der Schicht einsetzt, unterscheiden sich im Vergleich zu niedriger konzentrierten Lösungen.

Tab. 5.6.: Fit-Parameter der logistischen Funktion.

	34 °C			48 °C		
	I_0 (a.u.)	t_0 (10^{-3}s)	r (s^{-1})	I_0 (a.u.)	t_0 (s)	r (10^{-3}s^{-1})
50s^{-1}	9,68	989,51	6,42	117,06	539,06	5,64
100s^{-1}	13,86	1064,20	4,51	84,67	729,37	4,46
200s^{-1}	6,34	1206,10	12,30	96,97	796,03	6,07
400s^{-1}	4,85	1479,70	9,13	129,51	1152,90	5,48

In Abbildung 5.21 sind die Reflektivitäten zusammen mit den resultierenden Streulängendichteprofilen für 48°C nach einer Relaxationszeit von 1800s dargestellt. Bei 48°C existiert ein stark ausgeprägtes Mehrschichtsystem sowohl für eine Scherrate von 50s^{-1} , als auch für 400s^{-1} . Auffällig ist jedoch die Änderung der Position der ersten Schicht im Mehrschichtsystem. Diese ähnelt der Messung RA-1D-T48 in Abbildung 5.11. Alle Fit-Parameter sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt.

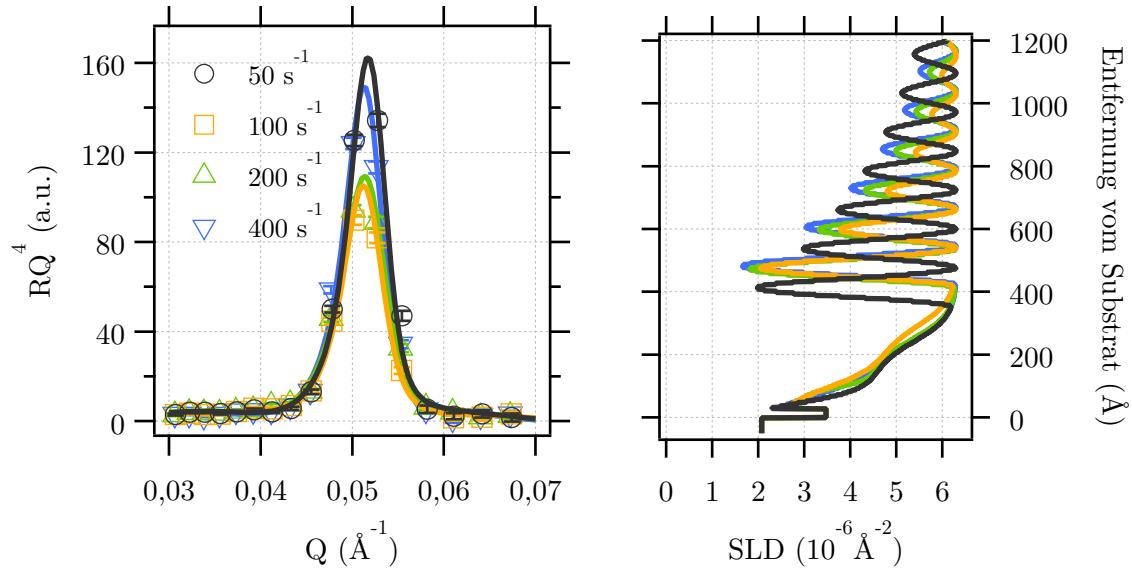


Abb. 5.21.: Reflektivität und simulierte StreulängendichteVerteilung von 5 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 48 °C.

Tab. 5.7.: Fit-Parameter sowohl der statischen, als auch der kinematischen Reflektivitätsprofile bei einer Konzentration von 5 wt% P123 gelöst in D_2O in Kontakt zu einem Si Substrat. Alle Streulängendichten ρ^s und Amplituden A sind in 10^{-6}\AA^{-2} , alle Längen d, Λ, δ in \AA und die Dämpfung τ in \AA^{-1} angegeben.

	Statische Messungen					50 s ⁻¹	100 s ⁻¹	200 s ⁻¹	400 s ⁻¹
	10 °C	18 °C	34 °C	48 °C	64 °C	48 °C	48 °C	48 °C	48 °C
ρ_{Si}^s			2,07				2,07		
ρ_{solv}^s			6,18				6,18		
$\rho_{\text{SiO}_2}^s$			3,47				3,47		
d_{SiO_2}			20,64				20,64		
σ_{SiO_2}			0				0		
$\rho_{\text{P123},1}^s$	6,18	0,72	0,86	0		3,38	3,44	3,55	3,49
$d_{\text{P123},1}$	32,51	47,94	72,42	58,74		114,88	103,35	113,98	114,02
$\sigma_{\text{P123},1}$	0,07	4,49	14,55	17,30		24,35	23,10	22,10	23,67
$\rho_{\text{P123},2}^s$	5,56	2,30							
$d_{\text{P123},2}$	84,15	24,93							
$\sigma_{\text{P123},1}$	9,63	14,29							
A		0,17	0,37			3,01	2,89	3,14	2,91
Λ		143,05	132,29			124,82	126,35	125,51	125,88
δ		29,88	176,33			164,96	166,02	169,79	175,47
τ		351,48	284,37			589,84	466,07	439,44	590,85

5.4.4. 10 wt% P123 in D₂O

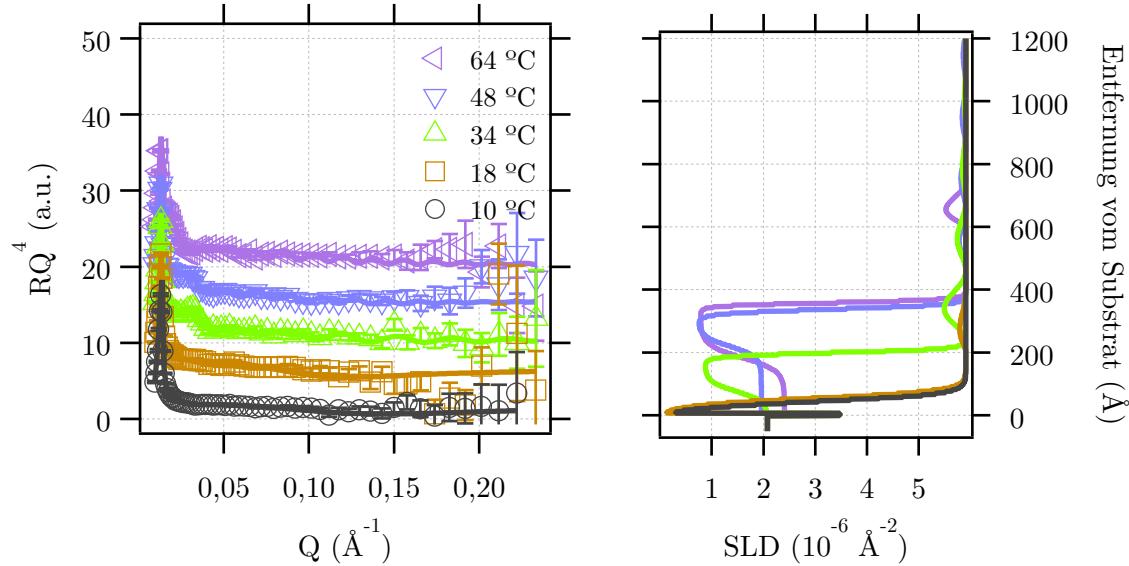


Abb. 5.22.: Statische Messung der Reflektivität der statischen Messung (links) und simuliertes Streulängendichteprofil (rechts) von 10 wt% P123 auf einem Si Substrat. In Abhängigkeit der Temperatur bildet sich ein Bragg-Reflex aus der durch ein Mehrlagensystem gefittet werden kann.

Eine deutliche Veränderung in der Adsorption zeigt sich bei einer Konzentration von 10 wt% (siehe Abbildung 5.22). Die gewohnte Bildung eines Bragg Reflexes bleibt aus, aber es zeigen sich Merkmale bei $Q \approx 0,02 \text{\AA}^{-1}$. Diese sind bei 34 °C am deutlichsten ausgeprägt und ab 48 °C entsteht eine zusätzliche Oszillation bei noch kleinerem Q , die ab 64 °C deutlich stärker ausgeprägt ist als der Bragg Reflex bei $Q \approx 0,02 \text{\AA}^{-1}$. Die Messung bei der niedrigsten Temperatur von 10 °C zeigt keine Oszillation und wird wie gewohnt zur Bestimmung der SiO₂ Schichtdicke verwendet, jedoch muss noch eine zusätzliche Schicht angenommen werden. Es scheint, dass bei 64 °C nur eine Doppellage oberhalb von SiO₂ existiert, während bei den Temperaturen 34 °C und 48 °C ein schwach ausgeprägtes Mehrschichtsystem existiert.

Scherung

Die zeitaufgelösten Reflektivitäten für eine Scherrate von 50s^{-1} und 400s^{-1} , bei einer Temperatur von 64 °C, zeigen ein adsorbiertes Mehrschichtsystem, das sich direkt nach Abschalten der Scherung auf der Oberfläche befindet und auf der sich dann ein Bragg Reflex bei $Q \approx 0,05 \text{\AA}^{-1}$ bildet (siehe Abbildung 5.23). In Abbildung 5.24 ist die integrale Intensität zeitaufgelöst für Messungen bei 48 °C und 64 °C dargestellt.

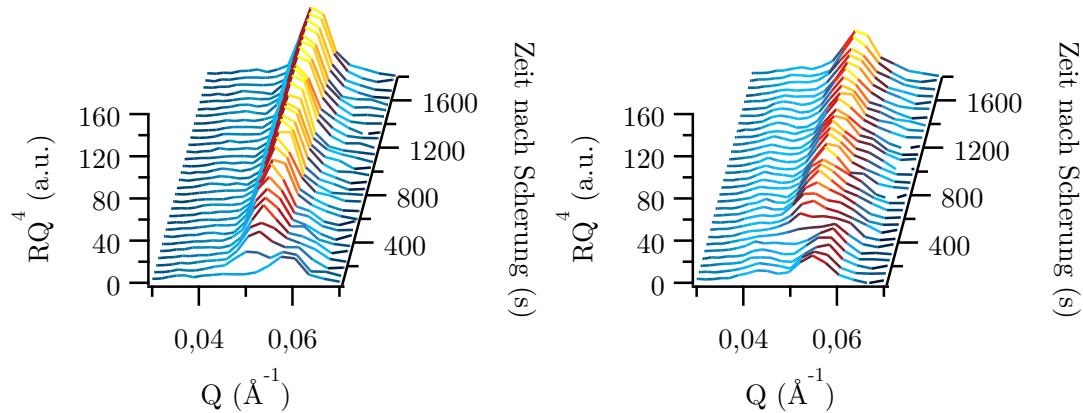


Abb. 5.23.: Zeitaufgelöste Entwicklung des Reflektivitätsprofil für eine Scherrate von 50 s^{-1} (links) bzw. 400 s^{-1} (rechts) bei $64\text{ }^\circ\text{C}$. Direkt nach Abschalten der Scherung befindet sich schon ein adsorbiertes Mehrschichtsystem.

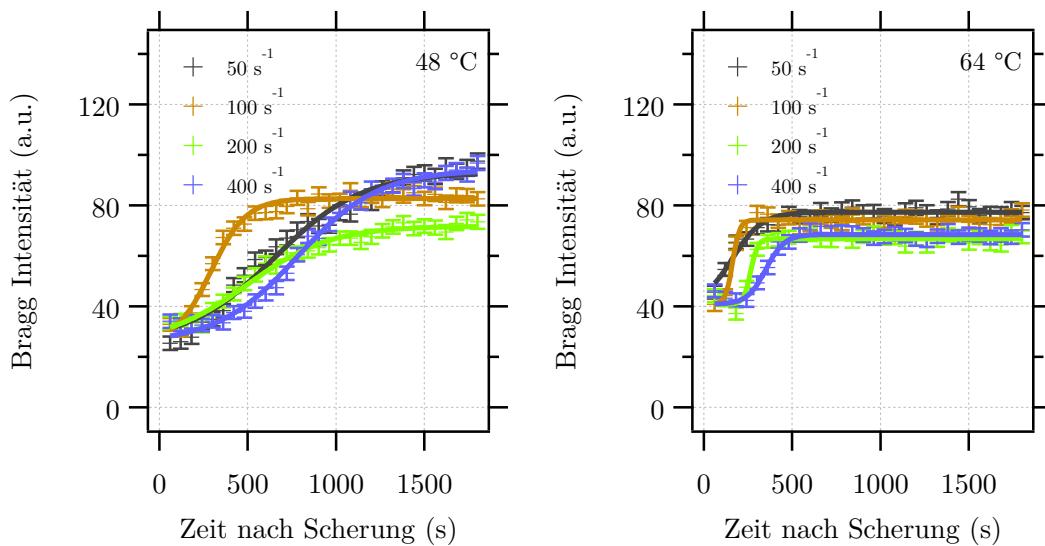


Abb. 5.24.: Integrale Bragg-Intensität von 10 wt\% P123 auf einem Si Substrat nach dem Abschalten der Scherung als Funktion der bei $48\text{ }^\circ\text{C}$ (links) bzw. $64\text{ }^\circ\text{C}$ (rechts). Die durchgezogene Linie ist der Fit einer logistischen Funktion.

In Tabelle 5.8 sind die Parameter der logistischen Funktion aufgeführt. Bei 48 °C liegen die Halbwertszeiten t_0 , mit Ausnahme nach einer Scherrate von 100 s^{-1} , alle in einem ähnlichen Bereich. Es scheint, dass sich das System durch Scherung zunächst schlechter ordnet. Die Messung nach 400 s^{-1} ist jedoch fast identisch mit der nach einer Scherrate von 50 s^{-1} . Dagegen verschlechtert sich die Ordnung bei 64 °C kontinuierlich als Funktion der Scherrate. Es fällt aber auf, dass die Halbwertszeit im Vergleich zu den Messungen RA-10D-T48 generell niedriger ist und die Adsorption schneller vorstatten geht. Im direkten Vergleich von RA-10D-T48 und RA-10D-T64 unterscheidet sich der Startpunkt von dem die Relaxation ausgeht deutlich.

Tab. 5.8.: Fit-Parameter der logistischen Funktion.

	48 °C			64 °C		
	I_0 (a.u.)	t_0 (10^{-3} s)	r (s^{-1})	I_0 (a.u.)	t_0 (s)	r (10^{-3} s^{-1})
50 s^{-1}	67,66	650,51	4,02	36,46	161,95	12,00
100 s^{-1}	57,30	291,85	9,95	33,39	161,78	49,44
200 s^{-1}	46,43	496,55	4,24	25,94	264,06	49,25
400 s^{-1}	68,73	781,32	4,35	27,64	350,02	18,90

Die Reflektivitäten zusammen mit den resultierenden Streulängendichtheprofilen, nach einer Relaxationszeit von 1800 s, sind in den Abbildungen 5.25 und 5.26 für jeweils 48 °C und 64 °C dargestellt. Es ist bemerkenswert, dass ein Bragg Reflexes bei $Q \approx 0,05\text{ \AA}^{-1}$ ausgebildet wird, da es dafür bei den statischen Messungen kein Anzeichen gibt (vgl. Abbildung 5.22). Dies ist somit eine rein durch Scherung induzierte Ordnung. Die Dämpfung der Amplitude des Mehrlagensystems im Streulängendichtheprofil ist für die Messungen mit Scherraten von 100 s^{-1} und 200 s^{-1} , sowie mit 50 s^{-1} und 400 s^{-1} vergleichbar. Während die Wiederholperiode Λ für RA-10D-T48 konstant bleibt, verschiebt diese sich zu kleinen Abständen für RA-10D-T64. Gleichzeitig ist bei 64 °C die Ordnung mit zunehmender Scherrate schwächer ausgeprägt. Die adsorbierten Schicht direkt oberhalb von SiO_2 bleibt bei 48 °C nahezu unverändert, wird dagegen bei 64 °C nochmals unterteilt. Alle Fit-Parameter sind in Tabelle 5.7 zusammengestellt.

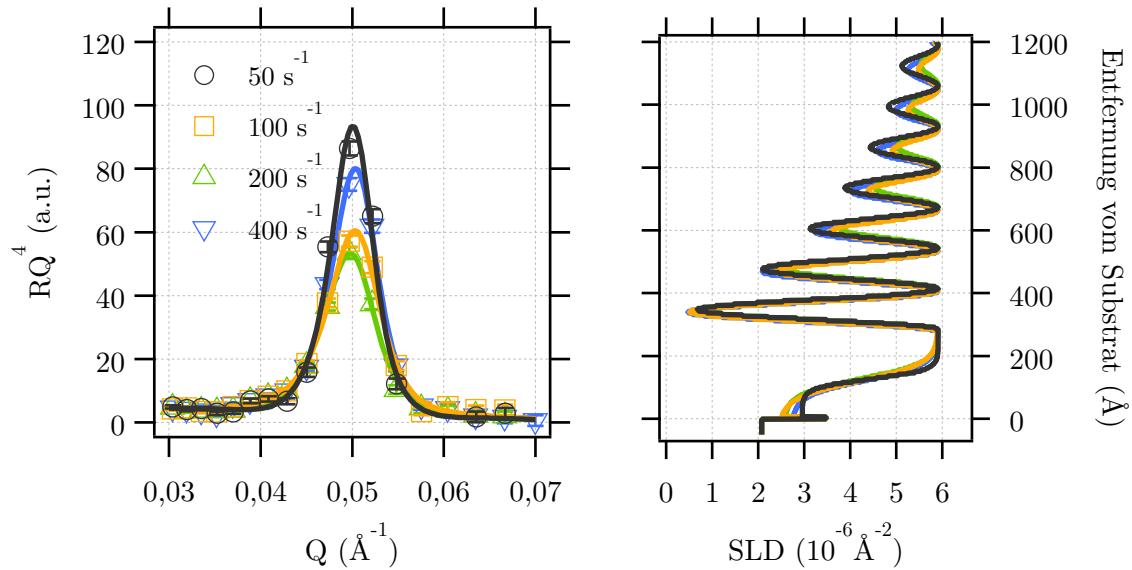


Abb. 5.25.: Reflektivität und simulierte Streulängendichteverteilung von 10 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 48 °C.

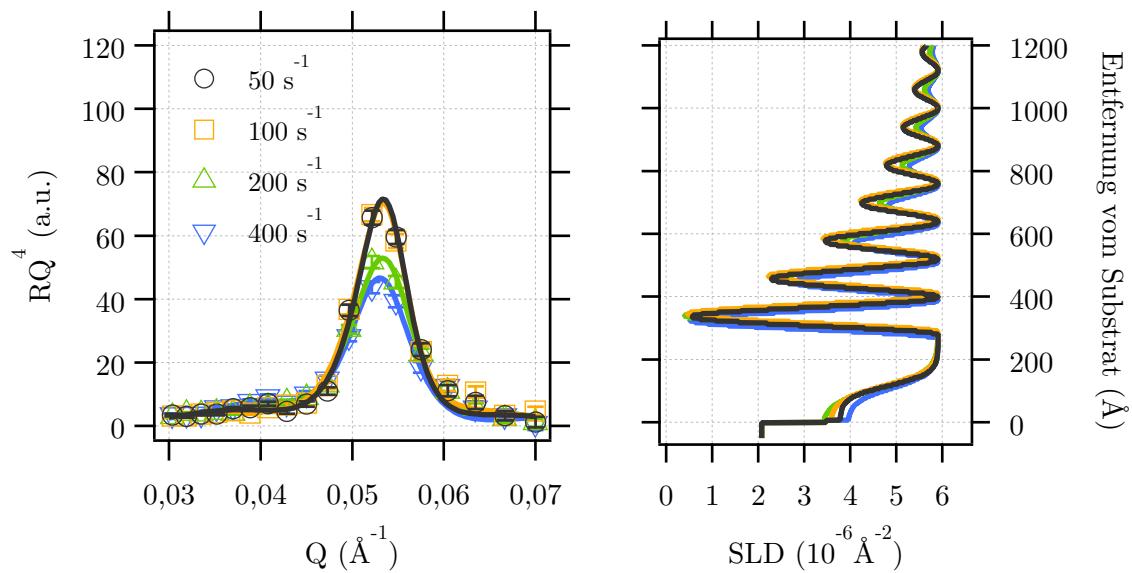


Abb. 5.26.: Reflektivität und simulierte Streulängendichteverteilung von 10 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 64 °C.

Tab. 5.9: Fit-Parameter sowohl der statischen, als auch der kinematischen Reflektivitätsprofile bei einer Konzentration von

10 wt% P123 gelöst in D₂O in Kontakt zu einem Si Substrat. Alle Streulängendichten ρ^s und Amplituden A sind in 10^{-6} Å^{-2} , alle Längen d, Λ, δ in Å und die Dämpfung τ in Å^{-1} angegeben.

Statische Messungen

	10 °C	18 °C	34 °C	48 °C	64 °C	50 s ⁻¹	100 s ⁻¹	200 s ⁻¹	400 s ⁻¹
ρ_{Si}^s	2,07	5,91	3,47	6,77	0	2,07	5,91	3,47	6,77
ρ_{solv}^s									
$\rho_{\text{SiO}_2}^s$									
d_{SiO_2}									
σ_{SiO_2}									
$\rho_{\text{P123,1}}^s$	0	0	2,08	1,95	2,40	2,95	2,45	2,74	3,77
$d_{\text{P123,1}}$	36,71	47,74	69,89	213,45	176,88	119,97	113,23	120,92	115,55
$\sigma_{\text{P123,1}}$	11,68	11,86	15,63	16,53	20,50	14,14	28,14	25,23	24,88
$\rho_{\text{P123,2}}^s$			0,86	0,73	0,78				
$d_{\text{P123,2}}$			123,00	117,58	175,32				
$\sigma_{\text{P123,1}}$			5,73	6,82	4,88				
A	0,29	0,33	0,08	0,52	3,06	3,32	3,20	3,23	3,24
Λ	229,98	222,47	196,62	161,66	129,32	128,42	129,94	128,51	120,28
δ	145,75	39,75	123,31	233,97	158,30	159,24	156,92	155,39	161,74
τ	57,82	239,14	621,07	72,56	409,44	304,26	296,23	364,37	308,26

5.4.5. 5 wt% P123 in D₂O auf OTS

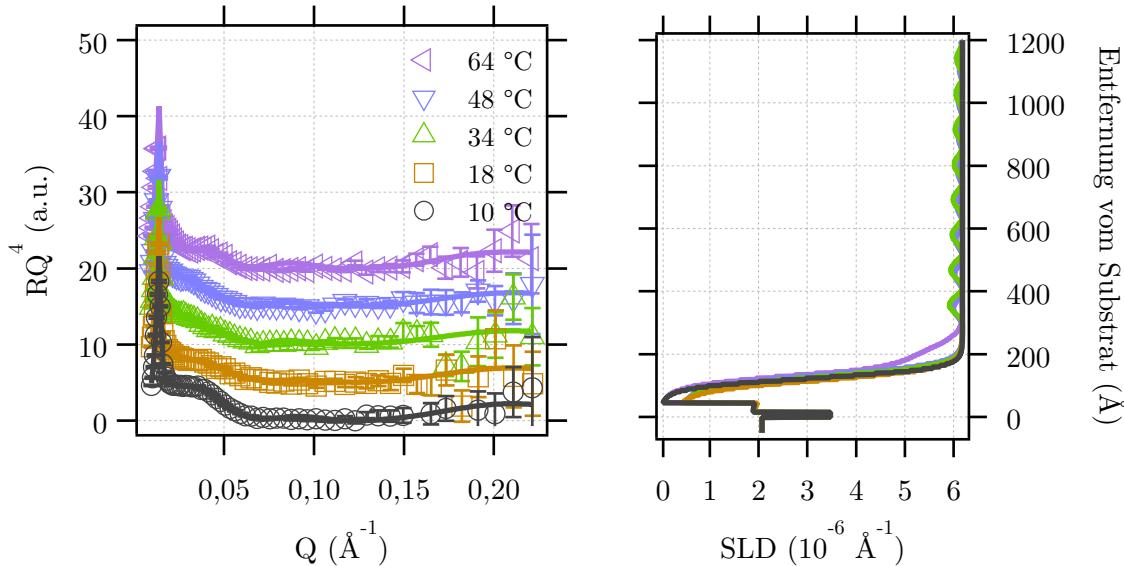


Abb. 5.27.: Statische Messung der Reflektivität der statischen Messung (links) und simuliertes Streulängendichtheprofil (rechts) von 5 wt% P123 auf einem mit OTS beschichtetem Si Substrat. In Abhängigkeit der Temperatur bildet sich ein Bragg-Reflex, aus der durch ein Mehrlagensystem gefittet werden kann.

Zur Überprüfung der Grenzflächenabhängigkeit wurde die Adsorptionsmessung mit einer Konzentration von 5 wt% auf einem mit OTS beschichtetem, d.h. hydrophoben, Si Substrat wiederholt. Bei allen Temperaturen ist eine Oszillation bei $Q \approx 0,03 \text{\AA}^{-1}$ sichtbar, die sich mit Erhöhung der Temperatur leicht verschiebt. Diese lässt sich durch die Annahme einer Lage, über dem mit OTS beschichtetem Si, erklären (siehe Streulängendichtheprofil in Abbildung 5.27). Auch hier wurde die Messung RA-5DO-T10 verwendet, um die Dicke der Oxidschicht sowie des OTS Films zu bestimmen. Es ist jedoch auch schon bei 10 °C die Annahme einer weiteren Schicht von Nöten.

Scherung

Eine zeitaufgelöste Darstellung der einzelnen Reflektivitäten nach einer Scherrate von 50s^{-1} bzw. 400s^{-1} bei 48 °C ist in Abbildung 5.28 dargestellt. Die typischerweise beobachtete Ausbildung eines Bragg Reflexes bei $Q \approx 0,05 \text{\AA}^{-1}$ kann nicht festgestellt werden, wodurch eine weitere Auswertung der integralen Intensitäten nicht zweckmäßig ist.

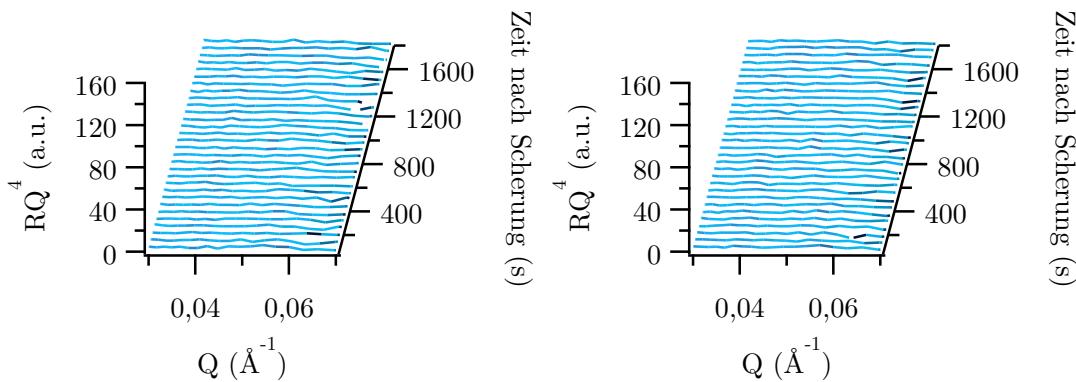


Abb. 5.28.: Zeitaufgelöste Entwicklung des Reflektivitätsprofil für eine Scherrate von 50 s^{-1} (links) bzw. 400 s^{-1} (rechts) bei 64°C .

Tab. 5.10.: Fit-Parameter sowohl der statischen Reflektivitätsprofile bei einer Konzentration von 5 wt% P123 gelöst in D_2O in Kontakt zu einem OTS beschichtetem Si Substrat. Alle Streulängendichten ρ^s und Amplituden A sind in 10^{-6} Å^{-2} , alle Längen d, Λ, δ in \AA und die Dämpfung τ in \AA^{-1} angegeben.

	Statische Messungen				
	10 °C	18 °C	34 °C	48 °C	64 °C
ρ_{Si}^s			2,07		
ρ_{solv}^s			6,18		
$\rho_{\text{SiO}_2}^s$			3,47		
d_{SiO_2}			14,83		
σ_{SiO_2}			2,83		
ρ_{OTS}^s			1,88		
d_{OTS}			28,32		
σ_{OTS}			0,05		
$\rho_{\text{P123},2}^s$	0	0,33	0,47	0,47	0
$d_{\text{P123},2}$	80,42	74,46	86,19	90,58	93,31
$\sigma_{\text{P123},1}$	15,34	18,29	17,26	17,63	18,29
A			0,14	0,10	2,34
Λ			112,03	109,37	191,64
δ			172,03	157,76	0,00
τ			950,49	712,78	40,60

5.5. Interpretation der Temperaturabhängigkeit

Die Auswertung der Reflektometriekurven zeigt, dass die Adsorption sowohl von gewählter Temperatur und Konzentration, als auch von der vorher verwendeten Scherrate abhängig ist. Dabei lässt sich erkennen, dass oberhalb der Si-Oxidschicht eine ausgeprägte Zwischenschicht existiert, welche direkt an der Oberfläche sehr wasserarm ist und dann in das Lösungsmittel übergeht. Es wird angenommen, dass diese Zwischenschicht aus an die Oberfläche adsorbierten Unimeren besteht, wobei der wasserarme Teil an der Oberfläche als PPO interpretiert wird. Oberhalb der Unimere folgt dann ein Mehrschichtsystem, das die Ausbildung des Bragg-Reflexes bedingt. Da dies erst in einem Temperaturbereich, in dem auch Mizellen im Volumen existieren (siehe Abschnitt 5.3), beobachtet wird, wird dieses Mehrschichtsystem durch eine strukturierte Anordnung von Mizellen erklärt. Somit ist eine ausgeprägte Amphiphilie des ternären Polyethers eine hinreichende Bedingung für die Kristallisation von Mizellen an der Oberfläche. Im Volumen konnte solch eine Kristallisation bisher nur bei höheren Konzentrationen beobachtet werden [66, 104, 106].

5.5.1. Auswirkung von Scherung

Wie in Abschnitt 5.4.1 gezeigt, verschwindet das adsorbierte Mehrschichtsystem durch angelegte Scherkräfte. Jedoch verbleibt auf der Oberfläche eine adsorbierte Zwischenschicht, die sich durch Scherung nicht ablöst. In Abbildung 5.29 ist jeweils die erste und letzte Messung nach Anhalten der Scherung für 48 °C und 64 °C bei 1 wt% bzw. 10 wt% gezeigt. Während bei Messungen mit 1 wt% bei 48 °C eine Oszillation kaum vorhanden ist, ist diese bei 64 °C immer noch sichtbar und zu kleineren Q verschoben. Diese Verschiebung zu kleineren Q ist auch bei 10 wt%, bei einer Temperatur von 48 °C festzustellen. Eine mögliche Erklärung wäre eine lamellare Unimerschicht an der Oberfläche, die nach Anhalten der Scherung durch den Bragg Reflex des darüber aufgebautem Mehrschichtsystems überlagert wird.

Gänzlich verschieden verhält sich dagegen das System mit 10 wt% und einer Temperatur von 64 °C. Hier ist auch während der Scherung und direkt nach deren Abschalten ein zu größeren Q verschobener Bragg Reflex sichtbar. In Abbildung 5.23 ist die zeitliche Entwicklung zu sehen. Es hat den Anschein, dass sich dieser als Funktion der Relaxationszeit zu kleineren Q verschiebt und daraufhin erst relaxiert. Dieses Verhalten wird bei keiner anderen Konzentration und Temperatur beobachtet und ist ein Indiz für eine von Grund auf unterschiedliche Adsorption an die Oberfläche. Es könnte sich dabei zum Beispiel um ein lamellares Mehrschichtsystem handeln, welches sich wie Getreide im Wind mit der angelegten Scherkraft bewegt und somit zuerst eine kleinere Wiederholperiodizität aufweist, wodurch die anfängliche Verschiebung zu größerem Q zu erklären wäre.

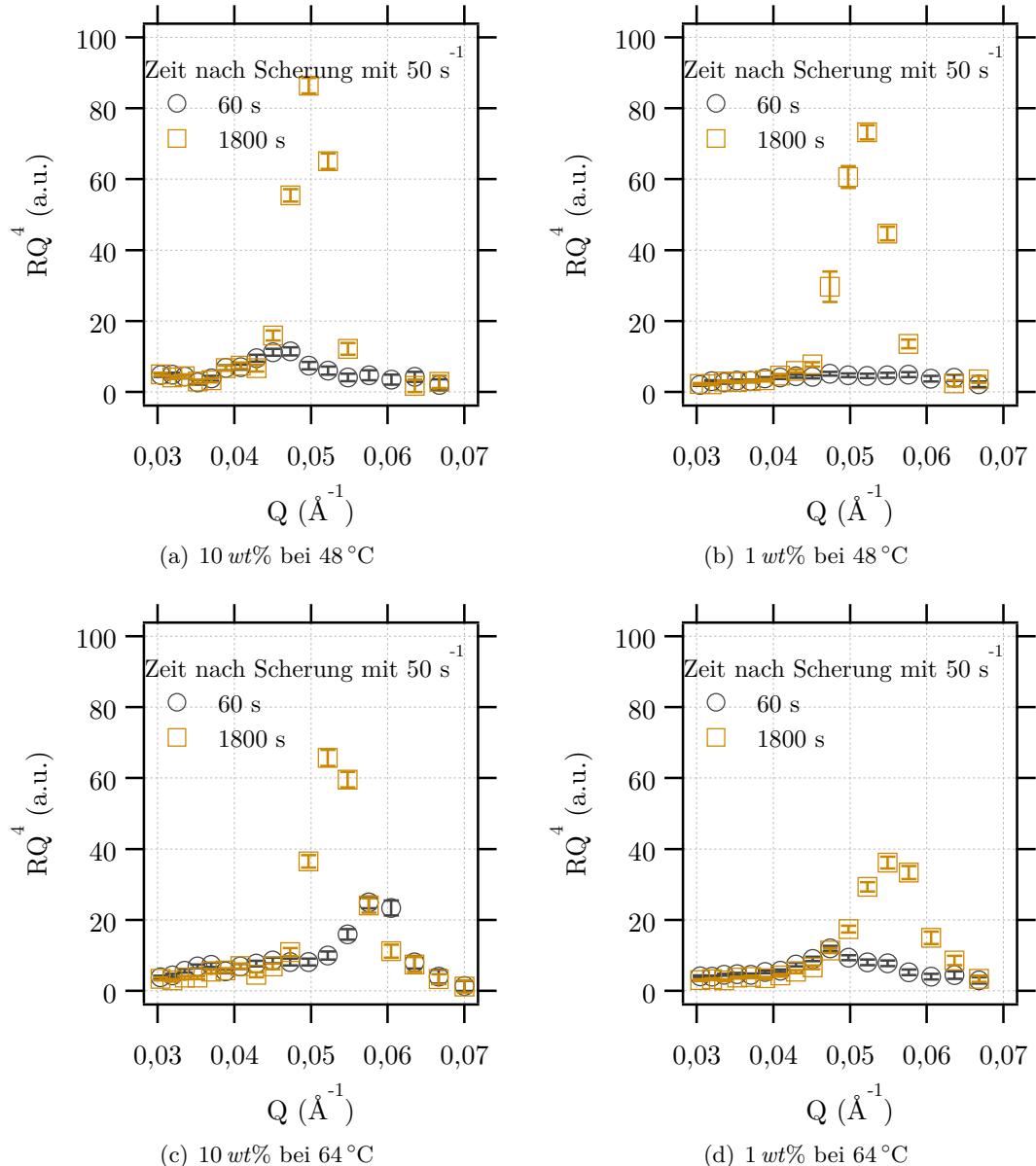


Abb. 5.29.: Erste und letzte Reflektivität nach Abschalten der Scherung von 50s^{-1} für die Temperaturen 48°C und 64°C der Messung bei 1wt\% und 10wt\% .

5.5.2. Relaxation nach Scherung

Zwischen 10 °C und 18 °C

Bei den beiden niedrigsten Temperaturen wird für alle Konzentrationen kein Bragg-Reflex und somit auch keine Relaxation beobachtet. Die Auswertung der statischen Reflektometriemessungen zeigt aber eine adsorbierte Schicht aus Unimeren für alle Messungen bei 18 °C. Diese ist sehr wasserarm in der Nähe der Oxidschicht mit einem rauen Übergang in das umliegende Lösungsmittel. Eine mögliche Erklärung für diese Rauigkeit wäre entweder eine sehr unterschiedliche Länge der Unimere, was physikalisch, sowie chemisch nicht sinnvoll ist, oder ein teilweises Eindringen von D_2O in die Unimer-Schicht. Da der wasserarme Bereich an der Oberfläche als PPO Block interpretiert werden kann, ist das Eindringen von D_2O in den hydrophilen PEO Bereich möglich.

Zwischen 34 °C und 48 °C

In Abbildung 5.30 ist sowohl die maximale Intensität I_0 , als auch die Halbwertszeit t_0 der logistischen Funktion als Funktion der Scherrate und Konzentration für eine Temperatur von 34 °C aufgetragen.

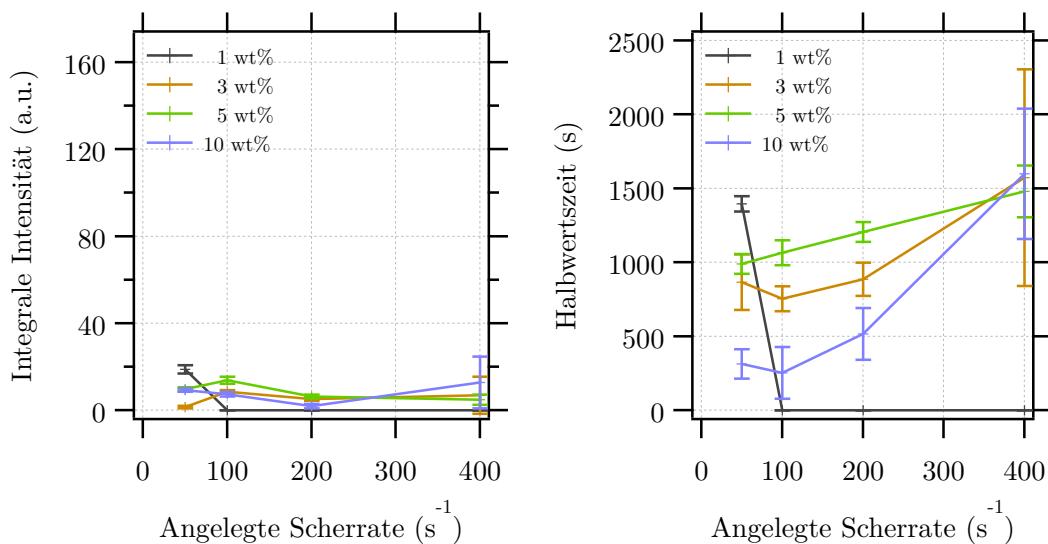


Abb. 5.30.: Maximale Intensität I_0 und Halbwertszeit t_0 als Funktion der Scherrate und Konzentration für 34 °C.

Die integrale Intensität I_0 beschreibt dabei die Ordnung des Mehrschichtsystems. Es ist auffällig, dass bei der niedrigsten Konzentration nach einer Scherrate von 50 s^{-1} eine geordnete Struktur ausbleibt. Der Mizellencharakter im Volumen ist bei 34 °C zwar vorhanden,

aber die Hydrophobizität des mittleren PPO Blockes ist nicht so deutlich ausgeprägt. Die Ausbildung eines Mehrschichtsystems ist jedoch ein Anzeichen für eine Anordnung der Mizellen an der Oberfläche. Möglicherweise sind diese weder im Volumen noch an der Oberfläche sonderlich stabil, so dass die zusätzliche externe Kraft die Mizellen zerstören könnte und die Unimere somit unstrukturiert an der Oberfläche agglomerieren. Auch die lange Halbwertszeit für die niedrigste Scherrate ist ein Hinweis darauf, dass generell eine Adsorption an die Oberfläche noch nicht stark präferiert ist.

Bei den Konzentrationen 3 wt% und 5 wt% verhält sich das System ähnlich mit der besten Ordnung nach einer Scherrate von 100 s^{-1} . Ein Grund für dieses Verhalten könnte sein, dass im Vergleich zu 1 wt% mehr Mizellen existieren und somit nach der Scherung noch genug übrig sind um eine durch Scherung induzierte Ordnung hervorzurufen. Wird jedoch die Scherrate weiter erhöht, verbleiben immer weniger intakte Mizellen, was auch mit dem Ansteigen der Halbwertszeit übereinstimmt.

Für die höchste Konzentration von 10 wt% existiert bei der höchsten Scherrate von 400 s^{-1} im Vergleich zu den niedrigeren Konzentrationen ein ausgeprägtes Mehrschichtsystem. Generell fällt jedoch auf, dass bei einer Scherrate von 200 s^{-1} keine Ordnung an der Oberfläche ausgebildet wird. Aufgrund der hohen Konzentration könnte an der Oberfläche eine Umwandlung von einem Mizellen-, in ein lammellares Mehrschichtsystem stattfinden. Auch hier könnte die lange Halbwertszeit ein Indiz dafür sein.

Die Annäherung der einzelnen Reflektometriekurven mit einer analytischen Streulängendichteverteilung (siehe Anhang A) ist aufgrund der geringen Ausprägung des Bragg Reflexes bis auf Messungen mit 5 wt% P123 nicht möglich (siehe Abbildung 5.21). Dabei deutet sich an, dass erst ein sehr dichter *Brush* von Unimeren an die Oberfläche adsorbiert. Oberhalb dessen lagern sich zwei Lagen Mizellen an, die aber lateral sehr gering gepackt ist.

Anders verhält sich die Relaxation in einem Temperaturbereich von 48°C , in dem sehr viele Mizellen im Volumen existieren und diese aufgrund der erhöhten Amphiphilität relativ stabil sind. Abbildung 5.31 zeigt die maximale integrierte Intensität, sowie die Halbwertszeit als Funktion von Scherrate und Konzentration.

Alle Konzentrationen weisen ein sehr stark ausgeprägtes Mehrschichtsystem auf. In dem Konzentrationsbereich von 1 wt% bis 5 wt% zeigt sich für die integrale Intensität ein sehr ähnliches Verhalten. Die maximale Intensität I_0 nach Anlegen der niedrigsten Scherrate von 50 s^{-1} steigt als Funktion der Konzentration, während die Halbwertszeit t_0 nahezu konstant bleibt. Dies kann durch die von der Konzentration abhängigen Anzahl an Mizellen erklärt werden. Eine weitere Erhöhung der Scherrate führt zunächst zu schlechter geordneten Mizellen. Dieses Minimum in der Ordnung und der Halbwertszeit wird bei 100 s^{-1} beobachtet. Die durch die Scherung eingebrachte Kraft hat die Ordnung der Mi-

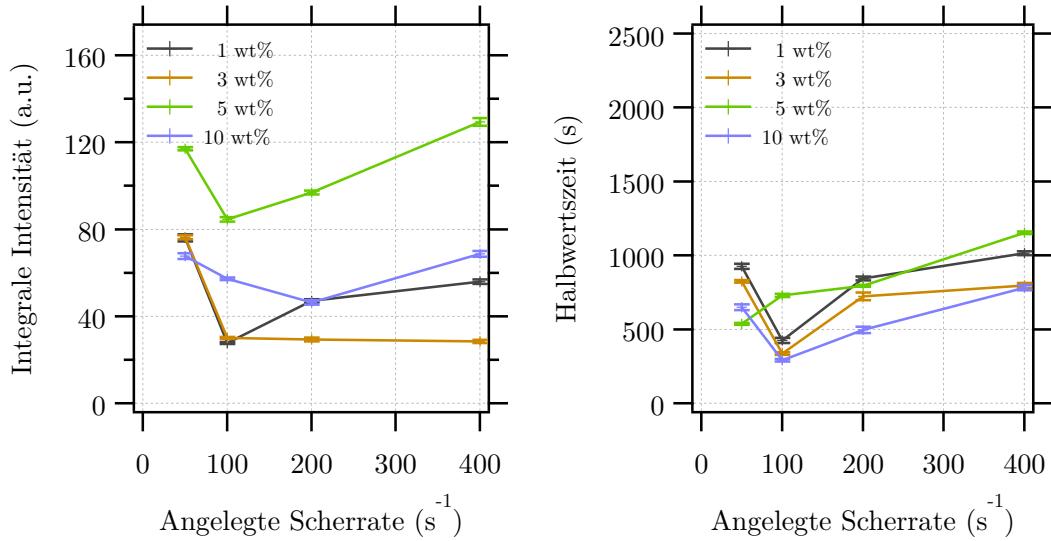


Abb. 5.31.: Maximale Intensität I_0 und Halbwertszeit t_0 als Funktion der Scherrate und Konzentration für 48 °C.

zellen gestört, reicht aber nicht aus um das attraktive Oberflächenpotential zu überwinden. Somit kann keine scherinduzierte Ordnung erfolgen. Da in den SAXS Messungen (siehe Abschnitt 5.3) bei 64 °C schon ausgeprägte längliche Agglomerate beobachtet werden, könnte es sein, dass auch bei 48 °C die Mizelle eine leichte Anisotropie in der Symmetrie aufweist und somit durch angelegte Scherung geordnet werden kann. Dies könnte der Fall sein für höhere Scherraten. Während die erste Mizellenlage bei 3 wt% (siehe Abbildung 5.16) immer an der gleichen Position verbleibt, ändert sich für 1 wt% und 5 wt% (siehe Abbildung 5.21) die Ausdehnung der Unimerschicht und somit die Position der ersten mizellaren Lage. Diese stärkere Abschirmung des attraktiven Oberflächenpotentials könnte der Grund für eine ausgeprägtere scherinduzierte Ordnung sein.

Wie auch bei 34 °C ist bei einer Konzentration von 10 wt% nach einer Scherrate von 200 s^{-1} ein Minimum in der Ordnung festzustellen. Anhand der StreulängendichteVerteilung ist die Mizellenschicht auch lateral sehr dicht gepackt, so dass eine größere Scherrate benötigt wird zur Induzierung einer Ordnung aufgrund von Scherung.

Bei 64 °C

Der grundlegende Unterschied bei der höchsten Temperatur von 64 °C ist das Vorhandensein von länglichen Unimer-Agglomeraten, die Teilchenform und die sinkende Hydrophilität des PPO Blockes. Eine scherinduzierte Ordnung ist somit ein Grenzflächeneffekt, da im Volumen keine Vorzugsorientierung erkennbar war (siehe Bachelorarbeit [44]).

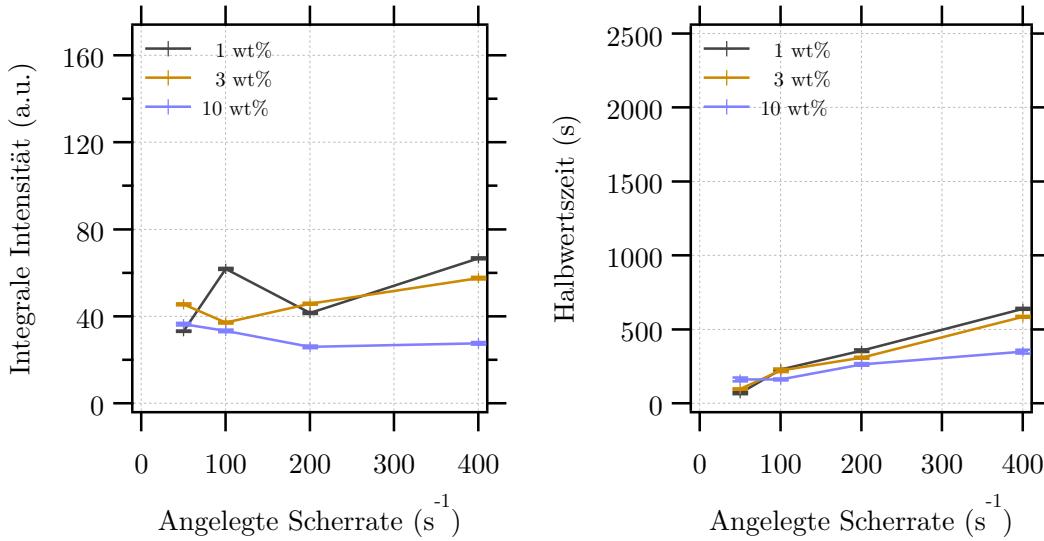


Abb. 5.32.: Maximale Intensität I_0 und Halbwertszeit t_0 als Funktion der Scherrate und Konzentration für 64 °C.

Bei den niedrigen Konzentrationen (1 wt% und 3 wt%) ist die Auswirkung der Scherung dem Verhalten bei 48 °C ähnlich. Auffallend ist die Tatsache, dass bei 5 wt% die Ausbildung des Bragg-Reflexes für alle verwendeten Scherraten ausbleibt (siehe Abbildung 5.32). Das Ausbleiben der Bildung eines Mehrschichtsystems könnte dadurch erklärt werden, dass die Anlagerung von Mizellen energetisch nicht mehr bevorzugt ist. Jedoch ist die erneute Relaxation bei 10 wt% dann auf ein geändertes Adsorptionsverhalten zurückzuführen. Möglicherweise ein lamellares Mehrschichtsystem, wie schon für die höchste Konzentration von 10 wt% bei einer Temperatur von 48 °C vermutet. Somit wäre für eine Konzentration von 5 wt% die geordnete Anlagerung von Mizellen nicht energetisch sinnvoll und gleichzeitig wäre die Konzentration noch zu gering, um ein lamellares Mehrschichtsystem an der Oberfläche zu bilden.

Oberflächennahe laterale Ordnung

Da alle Reflektometriekurven mit einem Flächendetektor aufgenommen wurden, lässt sich das Off-Spekuläre-Signal in der kollimierten Richtung auswerten.²³ Daraus lassen sich zum einen durch Bragg Reflexe in der Region $Q_y \neq 0$ laterale Strukturen erkennen, zum anderen erzeugt der ausfallende Strahl ein Kleinwinkelsignal in der Probe [43].

Abbildung 5.33 zeigt beispielhaft für alle untersuchten Proben – bis auf RA-5D-T64, wie anschließend diskutiert – das off-spekuläre Streubild. Der grün markierte Bereich ist der

²³ Da in der Reflektometrie generell nur die Q -Komponente senkrecht zur Oberfläche untersucht wird, wird in der lateralen Richtung der einfallende Strahl normalerweise nicht kollimiert.

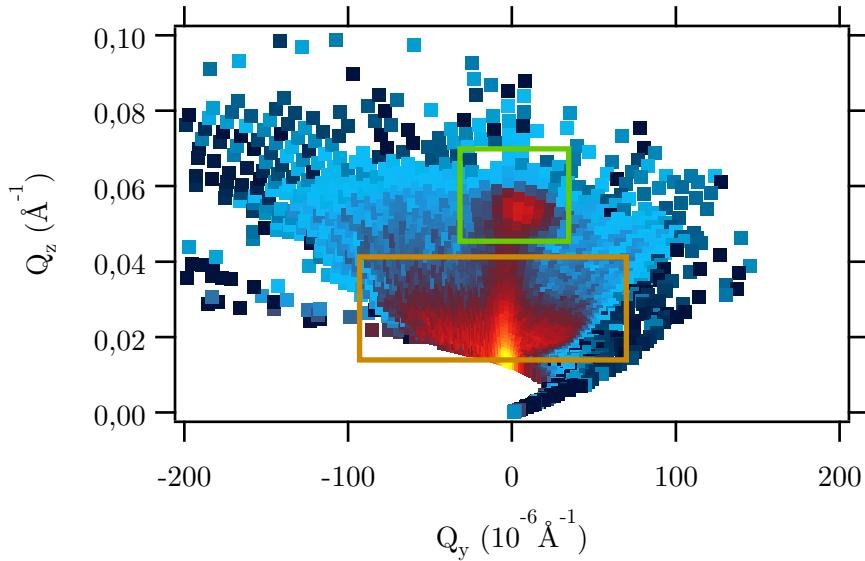


Abb. 5.33.: Off-spekuläre Reflektivität von 3 wt% bei 64 °C nach einer Relaxation von 1800 s. Der grün markierte Bereich zeigt den Bragg-Reflex für eine Ordnung senkrecht zur Oberfläche, der orange markierte Bereich ein Kleinwinkelsignal.

Bragg-Reflex für ein Mehrschichtsystem, wie er in den spekularen Reflektivitätskurven in Abschnitt 5.4.1 zu sehen ist. Für alle Impulsüberträge mit $Q_y \neq 0$ ist dagegen kein solcher Reflex sichtbar, wodurch davon auszugehen ist, dass keine Strukturen größer als $2\pi/2 \cdot 10^{-4} \text{ Å}^{-1} \approx 3 \mu\text{m}$ lateral auf der Oberfläche existieren. Dies ist aufgrund der Mizellengröße (siehe Abschnitt 5.3) auch nicht zu erwarten.

Das in Abbildung 5.33 orange markierte SANS Signal zeigt sehr deutlich, dass sich im oberflächennahen Volumen streuende Teilchen befinden.

Sonderfall 64 °C bei einer Konzentration von 5 wt%

In Abbildung 5.34 ist die off-spekuläre Reflektivität von RA-5D-T64 dargestellt. Bei einer Temperatur von 64 °C kann in der spekulären Reflektivität kein Bragg Reflex festgestellt werden. Es zeigt sich zusätzlich, dass im oberflächennahen Volumen auch kein Kleinwinkelsignal festzustellen ist.

Ein anschließendes Abkühlen auf 10 °C und die Messung einer Reflektivität zeigt keine Änderung in der kritischen Kante (siehe Abbildung 5.34). Somit kann davon ausgegangen werden, dass kein Austrocknen der Probe stattgefunden hat und die P123 Konzentration unverändert geblieben ist. Es handelt sich bei diesem Effekt somit tatsächlich um eine Oberflächeneigenschaft. Für diese Temperatur und Konzentration ist die Oberfläche ein

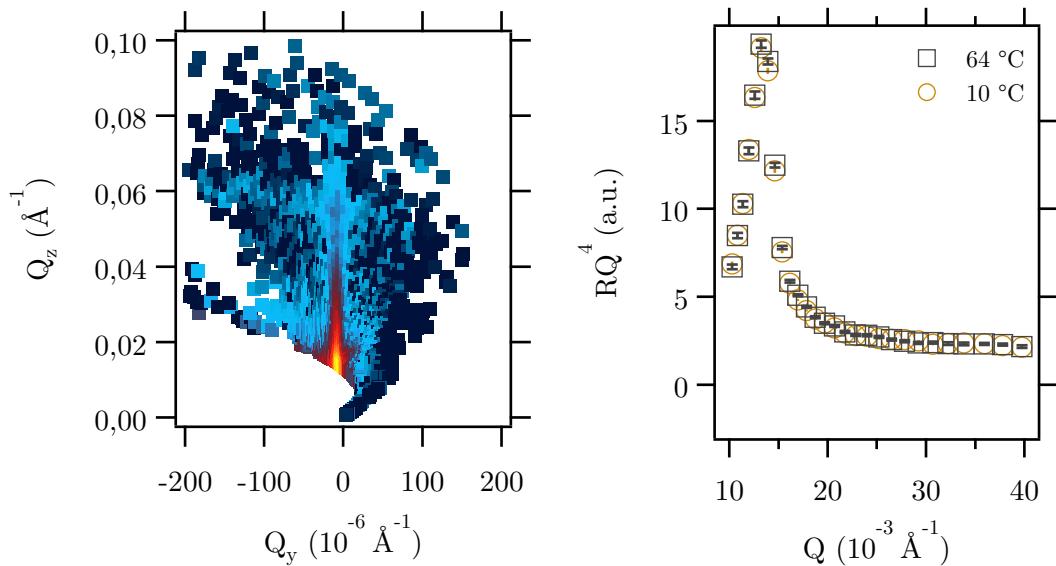


Abb. 5.34.: Off-spekuläre Reflektivität von 5 wt% bei 64°C nach einer Relaxation von 1800 s (links) und Vergleich der Reflektivität nach Abkühlen auf 10°C (rechts). Es ist weder ein Bragg-Reflex noch ein Kleinwinkelsignal bei dieser Temperatur und Konzentration sichtbar.

repulsives Potential. Dies ist ein weiteres Indiz, dass bei höheren Konzentrationen eine andere Art der Adsorption vorliegt. Eine mögliche Erklärung wäre ein lamellares Mehrschichtsystem, das sich erst bei hohen Konzentrationen und Temperaturen ausbildet. Im Falle der Messung von RA-5D-T64 sind zufälligerweise die Parameter so gewählt, dass eine Anlagerung von Mizellen energetisch nicht mehr präferiert wird, die Temperatur und Konzentration jedoch noch nicht ausreicht ein lamellares Mehrschichtsystem auszubilden.

6. Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Promotionsarbeit konnte die Komplexität der Adsorption von P123 an der fest-flüssig Grenzfläche gezeigt werden. Dabei kann generell zwischen verschiedenen Arten der Adsorption unterschieden werden. Zum einen gibt es mehrere Schichten oberhalb des natürlichen Si-Oxids, die sowohl von der Temperatur als auch der Konzentration abhängig sind, durch Scherung jedoch nur gering beeinflusst werden. Diese werden im weiteren als „Zwischenschichten“ bezeichnet. Zum anderen wurde im Temperaturbereich von 48 °C bis 64 °C die Ausbildung eines Bragg Reflexes, also eines Mehrschichtsystems, beobachtet. Es war möglich, die Reflektivität durch die Annahme einer periodischen Struktur anzunähern und die Periodizität zu bestimmen. Solch eine Kristallisation wurde bisher nur bei hohen Konzentrationen beobachtet [3, 4, 104–106, 112]. Bei solch niedrigen Konzentrationen ist dies ein reiner Oberflächeneffekt, da sonst auch in SAXS Messungen bei $Q = 0,05 \text{ Å}^{-1}$ eine konstruktive Interferenz festzustellen wäre (vgl. Abschnitt 5.3). Eine Betrachtung der Mizellendurchmesser (siehe Tabelle 5.1) zeigt, dass eine regelmäßige Anordnung von Mizellen denkbar ist. Ob es sich bei der Oberflächenkristallisation jedoch um die strukturierte Anordnung von Mizellen (kugelförmig oder auch zylindrisch), oder um ein lamellares System handelt, kann anhand der durchgeführten Messungen generell nicht unterschieden werden. Wird zusätzlich die Wiederholperiode Λ aus den Reflektivitätsmessungen mit dem fcc Gitterparameter der konzentrierten Lösung verglichen (siehe Abbildung 5.2), weist die verdünnte Lösung einen größeren Abstand zwischen den einzelnen Schichten auf, was ein Indiz für eine schwächere intermizellare Bindung sein könnte.

Zusätzlich wurde die Auswirkung von Scherung auf die angelagerten Schichten bei geringer Konzentration untersucht, da bereits an konzentrierten Lösungen im Bereich der kubischen und hexagonalen Phase Unterschiede in der Relaxation beobachtet wurden [113]. Eine Analyse der integralen Bragg Intensität zeigt sehr deutlich eine SIGMOIDALE Adsorptionsisotherme [17], welche auf Kopplungseffekte zwischen den Mizellen hinweist. Eine solche Adsorptionsisotherme entsteht, wenn durch die anfänglich spontane Adsorption die Anlagerung weiterer Mizellen begünstigt wird.

Hier offenbarte sich eine sehr starke Abhängigkeit sowohl von Temperatur und Konzentration als auch von der Grenzfläche. Generell ist es auffällig, dass die Ordnung durch Scherung immer stark verbessert wird (siehe Abschnitt 5.4), im Gegensatz zu den Messun-

gen konzentrierter P123 Lösungen [113]. Möglicherweise steht dies in Wechselwirkung zu der schwächeren intermizellaren Bindung, da sich nach Scherung auch die Wiederholperiode Λ im Vergleich zu den statischen Messungen tendenziell erniedrigt. Die Auswertung der Relaxationsmessungen gibt zusätzlich einen Hinweis auf zwei unterschiedliche Zeitskalen für die Relaxation. Dies kann als Unterschied zwischen der strukturierten Anordnung von Mizellen und der lamellaren Anordnung interpretiert werden; vorwiegend ab einer Konzentration von 10 wt%. Eine Betrachtung der Wiederholperiode Λ zeigt, dass für alle Konzentrationen – bis auf 10 wt% – der Abstand zwischen den einzelnen Schichten mit höherer Temperatur sinkt. Die sinkende Hydratation des Polyethers als Funktion der Temperatur [41] könnte dafür eine Erklärung sein. Solch ein Verhalten kann jedoch nicht bei der 10 wt% P123 Lösung festgestellt werden, was die Vermutung einer lamellaren Adsorption weiter festigt. Somit ist es möglich, ein „Phasendiagramm“ zu erstellen, welches die verschiedenen Adsorptionsarten als Funktion der Temperatur und Konzentration zusammenfasst (siehe Abbildung 6.1).

Oberhalb eines mit OTS beschichteten, hydrophoben Si Substrats konnte in den statischen Messungen eine adsorbierte Schicht P123 festgestellt werden. Diese zeigt jedoch keine Änderung durch das Anlegen von Scherung (siehe Abbildung 5.28) und war rein konzentrations- und temperaturabhängig.

Weiterführende Arbeiten könnten durch GISANS oder anhand von Messungen der Reflektivität in einem größerem Q -Bereich zusätzliche Information über diese „Zwischenschichten“ liefern und die genaue laterale Struktur aufklären. Des Weiteren wäre der Übergang zu noch niedrigeren Konzentrationen hochinteressant, so dass die Konzentration für die Bildung von Mizellen nicht mehr ausreichend ist [105, 106, 120] und somit ein direkter Zugang zu diesen Zwischenschichten ermöglicht wird.

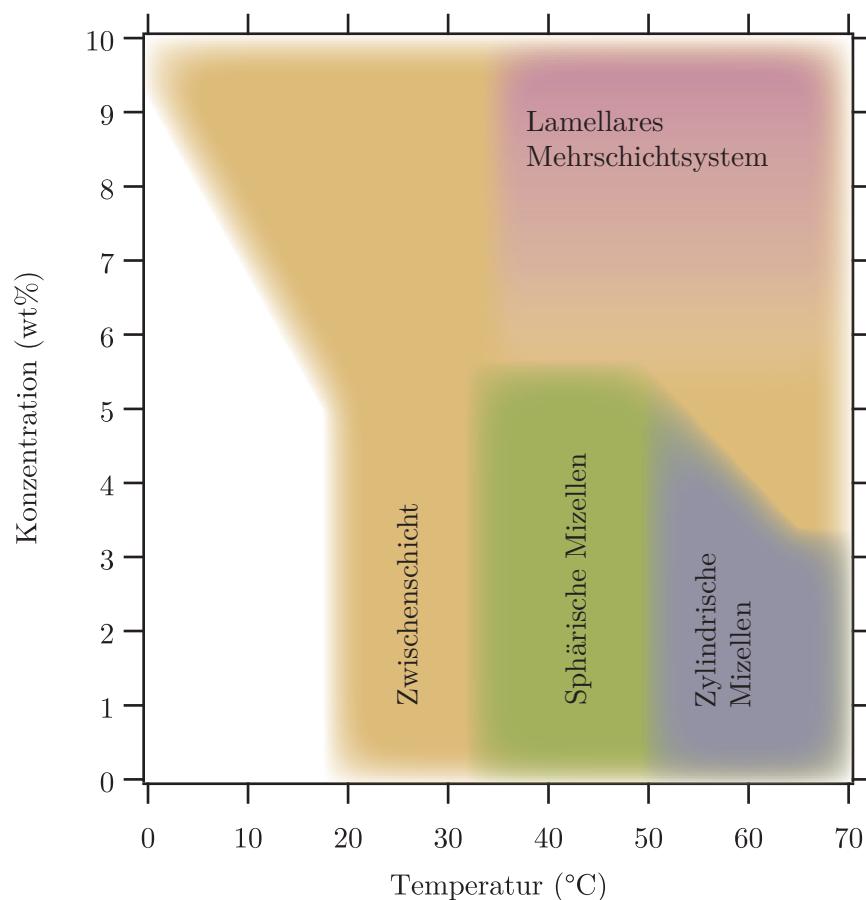


Abb. 6.1.: „Form-Phasendiagramm“ verdünnter P123 Lösung an einer hydrophilen Si-Oberfläche.

Summary

The adsorption of P123 at the solid-liquid interface is investigated under various conditions (temperature, concentration, shear) using *time-of-flight* neutron reflectivity. Different types of adsorption can be shown to exists. Several slabs are adsorbed on top of the native Si oxide layer. Their adsorption varies with temperature and concentration, with the layers slightly affected by shear. These layers are denoted as intermediate layers. In addition, a Bragg reflection was observed in the temperature range between 48 °C and 64 °C. This reflectivity profile is successfully fitted using the assumption of a periodic structure. Up to now, such crystallization was reported for high concentrations only [3, 4, 104–106, 112]. In SAXS measurements it was not possible to investigate such a bulk agglomeration (see section 5.3) due to the diluted solutions used in this work. Therefore, the surface crystallization is affected by the liquid-solid boundary. If the radii of the micelles (see table 5.1) are compared with the periodicity Λ of the multi-layers, the alignment of micelles to a structured multi layer appears. A comparison between the fcc cell parameter measured at high concentration (see figure 5.2) and the repetition length Λ shows an increased distance between the individual micelles. This is an indication for a weaker intermicellar bonding. It has to be noted when only specular reflectometry is used it is not possible to distinguish an alignment of micelles (cylindrical or spherical) from the formation of a lamellar layer.

Additionally, the effect of shear was investigated in this thesis. In concentrated solutions a difference could be shown in the relaxation behavior for the cubic or the hexagonal phase [113]. Analyzing the Bragg intensity for the diluted solutions results in a SIGMOIDAL adsorption isotherm [17]. Such an adsorption isotherm is known to exist in systems with a coupling in between the adsorbants. A spontaneous adsorption of a micelle in the beginning favors the attachment of further micelles.

In these measurements a strong correlation between the ordering and temperature, concentration and substrate could be shown. In general, ordering increases considerably when shear is applied (see section 5.4). This is in contrast to concentrated solutions [113]. All measurements after the application of shear also indicate a lower periodicity Λ . Possibly the lower intermicellar bonding can be attributed to these effects. Additionally two different timescales are observed during the analysis of the relaxation measurements. At a concentration of 10 wt% this change of relaxation type becomes dominant. A possible

interpretation is a change of the structure within the adsorbed multi-layer. Thus, at lower concentrations the adsorption of micelles is favored as compared to a lamellar structure at high concentrations. Further, the periodicity Λ decreases with rising temperature for all concentrations except 10 wt%. This shrinking of the layer distance may be affected by the decrease of hydration especially for the PPO block [41]. The fact that such changes do not show for the 10 wt% solutions strengthens the assumption of a lamellar layer in this case. Using all points previously discussed a „phasediagram“ can be drawn for adsorbed P123 (see figure 6.1).

Above an OTS coated and therefore hydrophobic Si substrate an adsorbed P123 layer was found. In contrast to the hydrophilic Si substrate the adsorbates did not change after applying shear (see figure 5.28). The layers are only affected by changes in concentration and temperature.

Further GISANS measurements and reflectometry with an increased Q -range can reveal the structure of the adsorbed intermediate layers. It would be highly interesting to use concentrations even lower than the critical micellization concentration [105, 106, 120] to allow direct measurements of the adsorbed intermediate layers.

Abbildungsverzeichnis

2.1.	Röntgen- und kohärente Neutronenstreuulängen für verschiedene Elemente und Isotope. Während die Streulänge für Neutronen von der individuellen Kernkonfiguration abhängig ist [28, 91, 95], steigt diese im Falle von Röntgenstrahlung linear mit der Ordnungszahl.	10
2.2.	Schematische Darstellung eines Streuexperimentes.	11
2.3.	Vergleich der Streulänge $a^n(Q)$ für Neutronen- und $a^x(Q)$ für Röntgenstrahlung im Fall von Sauerstoff. Der Verlauf der Streulänge ist bei Röntgenstrahlung durch den Atomformfaktor gegeben. Für $Q \ll 1\text{\AA}^{-1}$ kann die Streulänge als konstant Zr_0 angenommen werden.	13
2.4.	Darstellung des differenziellen Wirkungsquerschnitts. Die einfallende ebene Wellenfunktion Ψ_i wird in ein Winkelsegment $\Delta\Omega$ gestreut und auf einer Detektorfläche A im Abstand r detektiert.	15
2.5.	Schematische Darstellung zur Beschreibung der transversalen Kohärenzlänge.	18
2.6.	Schematische Darstellung zur Beschreibung der transversalen Kohärenzlänge.	19
2.7.	Schematische Darstellung der Streugeometrie für Kleinwinkelstreuung (SAS).	20
2.8.	Darstellung der Vektoren \mathbf{Q} und \mathbf{R} im zylindereigenem Koordinatensystem unter Berücksichtigung einer beliebigen Ausrichtung des Zylinders.	22
2.9.	Vergleich von Teilchen-Formfaktoren für eine sphärische bzw. zylindrische Streulängendichteverteilung.	24
2.10.	Schematische Darstellung der Streugeometrie für Reflektometrie. Der Impulsübertrag ist aufgrund der Winkeleinschränkung senkrecht zur Oberfläche.	25
2.11.	Schematische Darstellung off-spekulärer Reflektometrie. Der Impulsübertrag ist aufgrund eines unterschiedlichen Ausfallwinkels nicht mehr senkrecht auf der Oberfläche und trägt somit zusätzlich laterale Information.	26
2.12.	Schematische Darstellung, der in einem Mehrschichtsystem erwarteten Wellenfunktionen. Es wird an jeder Grenzfläche von Brechung und Reflexion ausgegangen, jedoch nur für die Welle, die sich in negative z -Richtung ausbreitet.	29

2.13. Reflektierte Intensität normalisiert auf den kritischen Impulsübertrag Q_c , für eine einzelne Grenzfläche und für eine Schicht mit einer Dicke von 300 Å und einer Streulängendichte von $9 \cdot 10^{-6} \text{ Å}^{-2}$ über dem Substrat.	31
2.14. Geschwindigkeitsprofil zwischen zwei parallelen Platten im Abstand z . In dem skizzierten Fall bewegt sich die obere Platte mit der Geschwindigkeit \mathbf{u} durch die äußere Kraft F	33
2.15. Schematische Darstellung einer Kegel-Platte Anordnung.	34
2.16. Schematische Darstellung der einzelnen Randspannungen an der Drei-Phasengrenze (Luft, Festkörper, Flüssigkeit) für einen Wassertropfen auf einer hydrophilen (rechts) und hydrophoben (links) Oberfläche.	35
3.1. Chemisorption von Polymerketten aus der Lösung (<i>grafting-to</i>), dargestellt in zwei Schritten. Erst wird Cl durch OH unter Bildung von HCl substituiert (a). Anschließend bindet die Kette über eine Hydroxylgruppe an die Oberfläche. Dabei wird H_2O frei (b).	39
3.2. Teflonbehälter und Zange für die Beschichtung von Silizium-Blöcken. Durch die „inverse“ Beschichtung wird der Luftkontakt verringert und das für die Beschichtung benötigte Volumen minimiert.	40
3.3. Summenformel eines ternären Polyethers bestehend aus x Wiederholeinheiten PEO und y Wiederholeinheiten PPO.	41
3.4. Skizzierung der Mizellenbildung. Der Größenvergleich im oberen Teil gilt für eine Anordnung in <i>all-trans</i> -Konformation. Als Funktion der Temperatur bildet sich eine Mizelle mit PPO Kern und PEO Hülle durch Agglomeration mehrerer Unimere.	42
3.5. Darstellung der <i>all-trans</i> (a) und <i>trans-gauche-trans</i> (b) Konformation am Beispiel von PEO. Zur Verdeutlichung der <i>trans-gauche-trans</i> Konformation wurden zwei verschiedene Perspektiven skizziert. In der linken Darstellung ist die Blickrichtung parallel der Spiralachse, in der rechten dagegen senkrecht auf diese. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffe vernachlässigt und nur die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gezeichnet. . .	43
3.6. Darstellung der berechneten Röntgen Streulängendichten aus verschiedenen Literaturquellen. Die gemessenen scheinbaren Dichten des Drei-Block-Kopolymers L51 [108] wurden um den mit η gewichteten PEO [94] Beitrag korrigiert. Die Streulängendichte des Lösungsmittels D_2O [64] ist als Vergleichswert angegeben.	44
4.1. Schematische Darstellung der Scherzelle. Durch den angespitzten Scherkegel liegt an der Oberfläche des Substates eine konstante Scherrate an.	50

4.2. Konzeptzeichnung des Reflektometers PLATYPUS. Der einfallende Neutronenstrahl wird durch Chopper in Pulse zerlegt und an der Probe in den Detektor reflektiert (Bild aus [49]).	51
4.3. Reduziertes Reflektivitätsprofil gemessen bei einer Konzentration von 1 <i>wt%</i> und den Temperaturen 10 °C und 64 °C.	53
4.4. Spekuläre und Off-spekuläre Reflektivität einer 5 <i>wt%</i> P123 Probe bei 10 °C (links) und bei 48 °C (rechts) gemessen nach 1800 s Relaxation nach einer angelegten Scherrate von 400 s ⁻¹	54
4.5. KWS-2 Detektorbild für eine 2,72 <i>wt%</i> Lösung P123 gelöst in D ₂ O bei 34 °C. Auf der linken Seite sind die einzelnen Szintilator Platten gut zu erkennen. Die rechte Seite zeigt die Maske, welche für die Auswertung verwendet wurde. Die Maske blendet alle Bereiche nahe der Klebestellen der Szintilatorplatten aus.	55
4.6. PILATUS 100K Detektorbild einer in H ₂ O gelösten 5 <i>wt%</i> P123 Lösung bei 34 °C. Aufbaubedingt ist die linke Seite durch das Prinzip der Kratki Kamera abgeschattet und nur das „halbe“ Streubild ist sichtbar.	57
5.1. Viskosität als Funktion der Konzentration und Temperatur. Es existiert eine deutliche Hysterese in der Rheologie zwischen dem Aufheizen und dem Abkühlen, ab einer Konzentration von ca. 25 <i>wt%</i> . Die Feinstruktur innerhalb der Flüssigkristallphase wird mit einer Strukturumwandlung korreliert [104].	59
5.2. Gitterparameter von 28 <i>wt%</i> in D ₂ O errechnet aus der Lage des Bragg Peaks in Relation zu dem primären Strahl. Auch hier ist eine deutliche Hysterese sichtbar.	60
5.3. Vergleichende SAXS Messung bei 48 °C für 5 <i>wt%</i> in D ₂ O bzw. 5,54 <i>wt%</i> in H ₂ O.	61
5.4. Kleinwinkelstreukurven für alle Konzentrationen bei 10 °C (oben) und 18 °C (unten). Die Mizellenbildung zeigt sich für höhere Konzentrationen bei einer Temperatur von 18 °C deutlich.	63
5.5. Kleinwinkelstreukurven für alle Konzentrationen bei 34 °C (oben) und 48 °C (unten). Die Teilchenform entspricht einer Kern-Schale Kugel. Anhand der Intensitäten zeigt sich die deutliche Zunahme der Mizellenanzahl als Funktion der Temperatur.	65
5.6. Kleinwinkelstreukurven aller Konzentrationen bei 64 °C. Der steile Abfall bei kleinen <i>Q</i> zeigt deutlich die Änderung der Teilchenform zu länglicheren Agglomeraten.	66

5.7. Beispiel eines simulierten Streulängedichtenprofiles. Auf der linken Seite ist eine mögliche Erklärung für ein derartiges Streulängedichtenprofil aufgezeigt.	69
5.8. Statische Messung der Reflektivität (links) und simuliertes Streulängendichteprofil (rechts) von 1 wt% P123 auf Si Substrat. In Abhängigkeit von der Temperatur bildet sich ein Bragg-Reflex aus, der durch ein Mehrlagensystem gefittet werden kann (durchgezogene Linien in linkem Bild).	70
5.9. Zeitaufgelöste Entwicklung des Reflektivitätsprofil von 1 wt% P123 in D ₂ O für eine Scherrate von 50 s ⁻¹ (links) bzw. 400 s ⁻¹ (rechts) bei 64 °C.	71
5.10. Integrale Bragg-Intensität von 1 wt% P123 auf einem Si Substrat nach dem Abschalten der Scherung als Funktion der Zeit bei 48 °C (links) bzw. 64 °C (rechts). Die durchgezogene Linie ist der Fit mit einer logistischen Funktion.	71
5.11. Reflektivität und simulierte Streulängendichtevertteilung von 1 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 48 °C.	73
5.12. Reflektivität und simulierte Streulängendichtevertteilung von 1 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 64 °C.	73
5.13. Statische Messung der Reflektivität (links) und simuliertes Streulängendichteprofil (rechts) von 3 wt% P123 auf Si Substrat. In Abhängigkeit von der Temperatur bildet sich ein Bragg-Reflex aus der durch ein Mehrlagensystem gefittet werden kann (durchgezogene Linien in rechtem Bild).	75
5.14. Zeitaufgelöste Entwicklung des Reflektivitätsprofil von 3 wt% P123 in D ₂ O für eine Scherrate von 50 s ⁻¹ (links) bzw. 400 s ⁻¹ (rechts) bei 64 °C.	76
5.15. Integrale Bragg-Intensität von 3 wt% P123 auf einem Si Substrat nach dem Abschalten der Scherung als Funktion der Zeit bei 48 °C (links) bzw. 64 °C (rechts). Die durchgezogene Linie ist der Fit einer logistischen Funktion.	76
5.16. Reflektivität und simulierte Streulängendichtevertteilung von 3 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 48 °C.	78
5.17. Reflektivität und simulierte Streulängendichtevertteilung von 3 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 64 °C.	78
5.18. Statische Messung der Reflektivität (links) und simuliertes Streulängendichteprofil (rechts) von 5 wt% P123 auf einem Si Substrat. In Abhängigkeit der Temperatur bildet sich ein Bragg-Reflex aus der durch ein Mehrlagensystem gefittet werden kann.	80
5.19. Zeitaufgelöste Entwicklung des Reflektivitätsprofil für eine Scherrate von 50 s ⁻¹ (links) bzw. 400 s ⁻¹ (rechts) bei 48 °C.	81
5.20. Integrale Bragg-Intensität von 5 wt% P123 auf einem Si Substrat nach dem Abschalten der Scherung als Funktion der Zeit bei 34 °C (links) bzw. 48 °C (rechts). Die durchgezogene Linie ist der Fit einer logistischen Funktion.	81

5.21. Reflektivität und simulierte StreulängendichteVerteilung von 5 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 48 °C.	83
5.22. Statische Messung der Reflektivität der statischen Messung (links) und si- mulierte Streulängendichteprofil (rechts) von 10 wt% P123 auf einem Si Substrat. In Abhängigkeit der Temperatur bildet sich ein Bragg-Reflex aus der durch ein Mehrlagensystem gefittet werden kann.	84
5.23. Zeitaufgelöste Entwicklung des Reflektivitätsprofil für eine Scherrate von 50 s ⁻¹ (links) bzw. 400 s ⁻¹ (rechts) bei 64 °C. Direkt nach Abschalten der Scherung befindet sich schon ein adsorbiertes Mehrschichtsystem.	85
5.24. Integrale Bragg-Intensität von 10 wt% P123 auf einem Si Substrat nach dem Abschalten der Scherung als Funktion der bei 48 °C (links) bzw. 64 °C (rechts). Die durchgezogene Linie ist der Fit einer logistischen Funktion.	85
5.25. Reflektivität und simulierte StreulängendichteVerteilung von 10 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 48 °C.	87
5.26. Reflektivität und simulierte StreulängendichteVerteilung von 10 wt% P123 nach einer Relaxationszeit von 1800 s bei 64 °C.	87
5.27. Statische Messung der Reflektivität der statischen Messung (links) und si- mulierte Streulängendichteprofil (rechts) von 5 wt% P123 auf einem mit OTS beschichtetem Si Substrat. In Abhängigkeit der Temperatur bildet sich ein Bragg-Reflex, aus der durch ein Mehrlagensystem gefittet werden kann.	89
5.28. Zeitaufgelöste Entwicklung des Reflektivitätsprofil für eine Scherrate von 50 s ⁻¹ (links) bzw. 400 s ⁻¹ (rechts) bei 64 °C.	90
5.29. Erste und letzte Reflektivität nach Abschalten der Scherung von 50 s ⁻¹ für die Temperaturen 48 °C und 64 °C der Messung bei 1 wt% und 10 wt%.	92
5.30. Maximale Intensität I_0 und Halbwertszeit t_0 als Funktion der Scherrate und Konzentration für 34 °C.	93
5.31. Maximale Intensität I_0 und Halbwertszeit t_0 als Funktion der Scherrate und Konzentration für 48 °C.	95
5.32. Maximale Intensität I_0 und Halbwertszeit t_0 als Funktion der Scherrate und Konzentration für 64 °C.	96
5.33. Off-spekuläre Reflektivität von 3 wt% bei 64 °C nach einer Relaxation von 1800 s. Der grün markierte Bereich zeigt den Bragg-Reflex für eine Ordnung senkrecht zur Oberfläche, der orange markierte Bereich ein Kleinwinkelsignal.	97
5.34. Off-spekuläre Reflektivität von 5 wt% bei 64 °C nach einer Relaxation von 1800 s (links) und Vergleich der Reflektivität nach Abkühlen auf 10 °C (rechts). Es ist weder ein Bragg-Reflex noch ein Kleinwinkelsignal bei dieser Temperatur und Konzentration sichtbar.	98

Literaturverzeichnis

- [1] ABETZ, V. ; SIMON, P. F. W.: Phase behaviour and morphologies of block copolymers. In: *Adv. Polym. Sci.* 189 (2005), S. 125–212
- [2] ALEXANDRIDIS, P. ; HATTON, T. A.: Poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) block copolymer surfactants in aqueous solutions and at interfaces: thermodynamics, structure, dynamics, and modeling. In: *Colloid Surface A* 96 (1995), Nr. 1-2, S. 1–46
- [3] ALEXANDRIDIS, P. ; HOLZWARTH, J. ; HATTON, T. : Micellization of poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) triblock copolymers in aqueous solutions: thermodynamics of copolymer association. In: *Macromolecules* 27 (1994), Nr. 9, S. 2414–2425
- [4] ALEXANDRIDIS, P. ; NIVAGGIOLI, T. ; HATTON, T. : Temperature effects on structural properties of Pluronic P104 and F108 PEO-PPO-PEO block copolymer solutions. In: *Langmuir* 11 (1995), Nr. 5, S. 1468–1476
- [5] ALRIFAIY, A. ; LINDAHL, O. A. ; RAMSER, K. : Polymer-Based Microfluidic Devices for Pharmacy, Biology and Tissue Engineering. In: *Polymers* 4 (2012), Nr. 3, S. 1349–1398
- [6] ALS-NIELSEN, J. ; McMORROW, D. : *Elements of Modern X-ray Physics, Second Edition*. John Wiley & Sons, Ltd, 2011
- [7] ARMSTRONG, J. K. ; PARSONAGE, J. ; CHOWDHRY, B. ; LEHARNE, S. ; MITCHELL, J. ; BEEZER, A. ; LOEHNER, K. ; LAGGNER, P. : Scanning densitometric and calorimetric studies of poly (ethylene oxide)/poly (propylene oxide)/poly (ethylene oxide) triblock copolymers (poloxamers) in dilute aqueous solution. In: *J. Phys. Chem.* 97 (1993), Nr. 15, S. 3904—3909
- [8] BAHADUR, P. ; RIESS, G. : Block copolymers: a special class of surfactants. In: *Tenside* 28 (1991), Nr. 3, S. 173–179
- [9] BAILEY, F. ; KOLESKE, J. : *Poly(ethylene oxide)*. Academic Press Inc., 1976

-
- [10] BARRIGA, J. ; COTO, B. ; FERNANDEZ, B. : Molecular dynamics study of optimal packing structure of OTS self-assembled monolayers on SiO₂ surfaces. In: *Tribology International* 40 (2007), Nr. 6, S. 960–966
 - [11] BÄUMCHEN, O. ; FETZER, R. ; MÜNCH, A. ; WAGNER, B. ; JACOBS, K. : Comprehensive Analysis of Dewetting Profiles to Quantify Hydrodynamic Slip. In: ELLERO, M. (Hrsg.) ; HU, X. (Hrsg.) ; FRÖHLICH, J. (Hrsg.) ; ADAMS, N. (Hrsg.): *IUTAM Symposium on Advances in Micro- and Nanofluidics* Bd. 15. Springer Netherlands, 2009, S. 51–65
 - [12] BIERBAUM, K. ; GRUNZE, M. ; BASKI, A. A. ; CHI, L. F. ; SCHREPP, W. ; FUCHS, H. : Growth of Self-assembled n-alkyltrichlorosilane films on Si (100) investigated by atomic force microscopy. In: *Langmuir* 11 (1995), Nr. 6, S. 2143–2150
 - [13] BIGELOW, W. C. ; PICKETT, D. L. ; ZISMAN, W. A.: Oleophobic monolayers. I. Films adsorbed from solution in non-polar liquids. In: *J. Colloid Sci.* 1 (1946), Nr. 6, S. 513–538
 - [14] BROGLIE, L. de: Waves and quanta. In: *Nature* 112 (1923), Nr. 2815, S. 540
 - [15] BRONSTEIN, I. N. ; SEMENDJAJEW, K. A.: *Taschenbuch der Mathematik*. Verlag Harri Deutsch Zürich und Frankfurt/Main, 1973
 - [16] BRZOSKA, J. B. ; AZOUS, I. B. ; RONDELEZ, F. : Silanization of Solid Substrates: A Step Toward Reproducibility. In: *Langmuir* 10 (1994), Nr. 11, S. 4367–4373
 - [17] BUTT, H.-J. ; GRAF, K. ; KAPPL, M. : *Physics and Chemistry of Interfaces*. WILEY-VCH Verlag, 2006
 - [18] COTTIN-BIZONNE, C. ; CROSS, B. ; STEINBERGER, A. ; CHARLAIX, E. : Boundary slip on smooth hydrophobic surfaces: Intrinsic effects and possible artifacts. In: *Phys. Rev. Lett.* (2005), S. 056102
 - [19] CRUPI, V. ; JANNELLI, M. ; MAGAZU, S. ; MAISANO, G. ; MAJOLINO, D. ; MIGLIARDO, P. ; PONTERIO, R. : Raman spectroscopic study of water in the poly (ethylene glycol) hydration shell. In: *Journal of Molecular Structure* 381 (1996), Nr. 1–3, S. 207–212
 - [20] DAILLANT, J. ; GIBAUD, A. : *X-Ray and Neutron Reflectivity: Principles and Applications*. Springer, 1999
 - [21] DE BROGLIE, L. ; SILVA, J. A. E.: Interpretation of a Recent Experiment on Interference of Photon Beams. In: *Phys. Rev.* 172 (1968), S. 1284–1285

- [22] DEMTRÖDER, W. : *Experimentalphysik 1*. Springer Lehrbuch, 2006
- [23] DEMTRÖDER, W. : *Experimentalphysik 2*. Springer Lehrbuch, 2007
- [24] DESROSIERS, N. ; PERRON, G. ; MATHIESON..., J. : Thermodynamic properties of alkali halides. IV. Apparent molal volumes, expansibilities, compressibilities, and heat capacities in urea-water mixtures. In: *Journal of Solution ...* 3 (1974), Nr. 10, S. 789–806
- [25] DIANOUX, A.-J. ; LANDER, G. : *Neutron Data Booklet*. Institut Laue-Langevin, 2002
- [26] DOSHI, D. A. ; WATKINS, E. B. ; ISRAELACHVILI, J. N. ; MAJEWSKI, J. : Reduced water density at hydrophobic surfaces: Effect of dissolved gases. In: *PNAS* 102 (2005), Nr. 27, S. 9458–9462
- [27] ERNST, S. : *Synthese und Strukturierung mizellärer Systeme*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diplomarbeit, 2011
- [28] FERMI, E. ; MARSHALL, L. : Interference Phenomena of Slow Neutrons. In: *Phys. Rev.* 71 (1947), S. 666–677
- [29] FETZER, R. ; MÜNCH, A. ; WAGNER, B. ; RAUSCHER, M. ; JACOBS, K. : Quantifying hydrodynamic slip: a comprehensive analysis of dewetting profiles. In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 21, S. 10559–10566
- [30] FETZER, R. ; JACOBS, K. ; A MÜNCH, B. A. W. ; WITELSKI, T. P.: New Slip Regimes and the Shape of Dewetting Thin Liquid Films. In: *Phys. Rev. Lett.* 95 (2005), Nr. 12, S. 127801
- [31] FLATER, E. E. ; CORWIN, A. D. ; BOER, M. P. ; CARPICK, R. W.: In situ wear studies of surface micromachined interfaces subject to controlled loading. In: *Wear* 260 (2006), Nr. 6, S. 580–593
- [32] FOX, H. ; ZISMAN, W. : The spreading of liquids on low-energy surfaces. III. Hydrocarbon surfaces. In: *J. Colloid Sci.* 7 (1952), Nr. 4, S. 428–442
- [33] FREDRICKSON, G. ; BATES, F. : Dynamics of Block Copolymers: Theory and Experiment. In: *Annual Reviews in Materials Science* 26 (1996), S. 501–550
- [34] GERTH, S. : *Strukturen Polymer-dekorerter Grenzflächen*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diplomarbeit, 2008

-
- [35] GERTH, S. ; LESSEL, M. ; BÄUMCHEN, O. ; KLIMCZAK, M. ; STEINRÜCK, H. G. ; JACOBS, K. ; MAGERL, A. : *On The Structure of Self-Assembled Silane Coatings.* 2012. – To be published
 - [36] GLATTER, O. ; KRATKY, O. : *Small Angle X-ray Scattering.* Academic Press, 1982
 - [37] GOHY, J.-F. : Block copolymer micelles. In: *Adv. Polym. Sci.* 190 (2005), S. 65–136
 - [38] GOLDMINTS, I. ; GOTTBURG, F. K. ; SMITH, K. S. ; HATTON, T. A.: Small-Angle Neutron Scattering Study of PEO-PPO-PEO Micelle Structure in the Unimer-to-Micelle Transition Region. In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 14, S. 3659–3664
 - [39] GOOD, R. J. ; GIRIFALCO, L. A.: A theory for estimation of surface and interfacial energies. III. Estimation of surface energies of solids from contact angle data. In: *The Journal of Physical Chemistry* 64 (1960), Nr. 5, S. 561–565
 - [40] GUO, C. ; LIU, H. ; CHEN, J. : A Fourier transform infrared study of the phase transition in aqueous solutions of ethylene oxide-propylene oxide triblock copolymer. In: *Colloid Polym. Sci.* 227 (1999), Nr. 4, S. 376–381
 - [41] GUO, C. ; WANG, J. ; LIU, H. zhou ; CHEN, J. yong: Hydration and conformation of temperature-dependent micellization of PEO-PPO-PEO block copolymers in aqueous solutions by FT-Raman. In: *Langmuir* 15 (1999), Nr. 8, S. 2703–8
 - [42] GUTFREUND, P. ; BÄUMCHEN, O. ; GRINTEN, D. van d. ; FETZER, R. ; MACCARINI, M. ; JACOBS, K. ; ZABEL, H. ; WOLFF, M. : Surface Correlation Affects Liquid Order and Slip in a Newtonian Liquid. In: *Arxiv preprint arXiv:1104.0868v1* (2011), S. 1–5
 - [43] HAMILTON, W. A. ; PORCAR, L. : Local membrane ordering of sponge phases at a solid-solution interface. In: *Journal of Chemical Physics* 116 (2002), Nr. 19
 - [44] HIELSCHER, J. : *Temperaturverhalten spärischer Aggregate von ternären Polyethern,* Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Bachelorarbeit, 2012
 - [45] HO, C.-M. ; TAI, Y.-C. : MICRO-ELECTRO-MECHANICAL-SYSTEMS (MEMS) AND FLUID FLOWS. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 30 (1998), Nr. 1, S. 579–612
 - [46] ILAVSKY, J. : Nika - software for 2D data reduction. In: *J. Appl. Cryst.* 45 (2012), S. 324–328

- [47] ILAVSKY, J. ; JEMIAN, P. R.: Irena: tool suite for modeling and analysis of small-angle scattering. In: *J. Appl. Cryst.* 42 (2009), Nr. 2, S. 347–353
- [48] ISRAELACHIVILI, J. N.: *Intermolecular and Surface Forces, Third Edition*. Academic Press, 2011
- [49] JAMES, M. ; NELSON, A. ; HOLT, S. ; SAERBECK, T. : The multipurpose time-of-flight neutron reflectometer. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 632 (2010), S. 112–123
- [50] JANSSON, J. ; SCHILLÉN, K. ; NILSSON, M. ; SÖDERMAN, O. ; FRITZ, G. ; BERGMANN, A. ; GLATTER, O. : Small-Angle X-ray Scattering, Light Scattering, and NMR study of PEO-PPO-PEO triblock copolymer/cationic surfactant complexes in aqueous solution. In: *J. Phys. Chem. B* 109 (2005), S. 7073–7083
- [51] KLIMCZAK, M. : *Depletion at Non-Wetting Surfaces under Shear*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diplomarbeit, 2010
- [52] KLINE, R. J. ; MCGEHEE, M. D. ; TONEY, M. F.: Highly oriented crystals at the buried interface in polythiophene thin-film transistors. In: *Nat. Mat.* 5 (2006), Nr. 3, S. 222–228
- [53] LÉGER, L. : Friction mechanisms and interfacial slip at fluid–solid interfaces. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003), Nr. 1, S. S19–S29
- [54] LESSEL, M. ; BÄUMCHEN, O. ; FETZER, R. ; MARQUANT, L. ; KLOS, M. ; HÄHL, H. ; JACOBS, K. : *Self-assembled silane monolayers: A step-by-step recipe for high-quality, low energy surfaces*. 2012. – To be published
- [55] LIDE, D. R.: *Handbook of Chemistry and Physics*. CRC Press, 1996
- [56] MABOUDIAN, R. ; ASHURST, W. R. ; CARRARO, C. : Self-assembled monolayers as anti-stiction coatings for MEMS: characteristics and recent developments. In: *Sensors and Actuators* 82 (2000), S. 219–223
- [57] MACCARINI, M. ; STEITZ, R. ; HIMMELHAUS, M. ; FICK, J. ; TATUR, S. ; WOLFF, M. ; GRUNZE, M. ; JANECEK, J. ; NETZ, R. R.: Density Depletion at Solid-Liquid Interfaces: a Neutron Reflectivity Study. In: *Langmuir* 23 (2007), Nr. 2, S. 598–608
- [58] MALCOLM, G. ; ROWLINSON, J. : The thermodynamic properties of aqueous solutions of polyethylene glycol, polypropylene glycol and dioxane. In: *Trans. Faraday Soc.* 53 (1957), Nr. 0, S. 921–931

-
- [59] MALMSTEN, M. ; LINSE, P. ; ZHANG, K. : Phase behavior of aqueous poly (ethylene oxide)/poly (propylene oxide) solutions. In: *Macromolecules* 26 (1993), Nr. 11, S. 2905–2910
 - [60] MESCHEDE, D. : *Gerthsen Physik*. Springer Lehrbuch, 2006
 - [61] MEZGER, M. ; REICHERT, H. ; SCHÖDER, S. ; OKASINSKI, J. ; SCHRÖDER, H. ; DOSCH, H. ; PALMS, D. ; RALSTON, J. ; HONKIMÄKI, V. : High-resolution in situ x-ray study of the hydrophobic gap at the water-octadecyl-trichlorosilane interface. In: *PNAS* 103 (2006), Nr. 49, S. 18401–18404
 - [62] MEZGER, M. ; SCHÖDER, S. ; REICHERT, H. ; SCHRÖDER, H. ; OKASINSKI, J. ; HONIMÄKI, V. ; RALSTON, J. ; BILGRAM, J. ; ROTH, R. ; DOSCH, H. : Water and ice in contact with octadecyl-trichlorosilane functionalized surfaces: A high resolution x-ray reflectivity study. In: *J. Chem. Phys.* 128 (2008), S. 244705
 - [63] MIGLER, K. B. ; HERVET, H. ; LÉGER, L. : Slip transition of a polymer melt under shear stress. In: *Phys. Rev. Lett.* 70 (1993), Nr. 3, S. 287–290
 - [64] MILLERO, F. ; DEXTER, R. ; HOFF, E. : Density and viscosity of deuterium oxide solutions from 5-70. deg. In: *J. Chem. Eng. Data* 16 (1971), Nr. 1, S. 85–87
 - [65] MORTENSEN, K. ; BATSBERG, W. ; HVIDT, S. ren: Effects of PEO-PPO Diblock Impurities on the Cubic Structure of Aqueous PEO-PPO-PEO Pluronics In: *Macromolecules* 41 (2008), S. 1720–1727
 - [66] MORTENSEN, K. ; PEDERSEN, J. : Structural study on the micelle formation of poly (ethylene oxide)-poly (propylene oxide)-poly (ethylene oxide) triblock copolymer in aqueous solution. In: *Macromolecules* 26 (1993), Nr. 5, S. 805–812
 - [67] MORTENSEN, K. : Structural studies of aqueous solutions of PEO-PPO-PEO triblock copolymers, their micellar aggregates and mesophases; a small-angle neutron scattering study. In: *J. Phys.: Condens. Matter* 8 (1996), Nr. 25A, S. A103–A124
 - [68] MÜLLER, A. J. ; BALSAMO, V. ; ARNAL, M. L.: Nucleation and crystallization in diblock and triblock copolymers. In: *Adv. Polym. Sci.* 190 (2005), S. 1–63
 - [69] MURHAMMER, D. ; GOOCHEE, C. : Structural features of nonionic polyglycol polymer molecules responsible for the protective effect in sparged animal cell bioreactors. In: *Biotechnology progress* 6 (1990), Nr. 2, S. 142–148

- [70] NELSON, A. : Co-refinement of multiple-contrast neutron/X-ray reflectivity data using MOTOFIT. In: *Journal of Applied Crystallography* 39 (2006), Nr. 2, S. 273–276
- [71] NELSON, A. : Motofit—integrating neutron reflectometry acquisition, reduction and analysis into one, easy to use, package. In: *Journal of Physics: Conference Series* 251 (2010), S. 012094
- [72] OCKO, B. M. ; DHINOJWALA, A. ; DAILLANT, J. : Comment on "How water meets a hydrophobic surface". In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), Nr. 3, S. 039601
- [73] ONCLIN, S. ; RAVOO, B. J. ; REINHOUDT, D. N.: Engineering Silicon Oxide Surfaces Using Self-Assembled Monolayers. In: *Angew. Chem. Int. Ed.* 44 (2005), Nr. 39, S. 6282–6304
- [74] PARRATT, L. : Surface Studies of Solids by Total Reflection of X-Rays. In: *Physical Review* 95 (1954), Nr. 2, S. 359–369
- [75] PERREUR, C. ; HABAS, J.-P. ; PEYRELASSE, J. ; FRANÇOIS, J. : Rheological and small-angle neutron scattering studies of aqueous solutions of branched PEO-PPO-PEO copolymers. In: *Phys. Rev. E* 63 (2001), Nr. 3, S. 31505
- [76] PLANCK, M. : Ueber das Gesetz der Energieverteilung im Normalspektrum. In: *Annalen der Physik* 309 (1901), S. 553–563
- [77] POYNOR, A. ; HONG, L. ; ROBINSON, I. K. ; GRANICK, S. ; FENTER, P. A. ; ZHANG, Z. : Poynor *et al.* Reply:. In: *Phys. Rev. Lett.* 101 (2008), Nr. 3, S. 039602
- [78] POYNOR, A. ; HONG, L. ; ROBINSON, I. K. ; GRANICK, S. ; ZHANG, Z. ; FENTER, P. A.: How water meets a hydrophobic surface. In: *Phys. Rev. Lett.* 97 (2006), Nr. 26, S. 266101
- [79] RADULESCU, A. ; PIPICH, V. ; FRIELINGHAUS, H. ; APPAVOU, M.-S. : KWS-2, the high intensity / wide Q-range small-angle neutron diffractometer for soft-matter and biology at FRM II. In: *Journal of Physics: Conference Series* 351 (2012), S. 012026
- [80] RAHMAN, A. ; STILLINGER, F. : Molecular Dynamics Study of Liquid Water. In: *J. Chem. Phys.* 55 (1971), Nr. 1, S. 3336–3359
- [81] RICHTER, D. ; MONKENBUSCH, M. ; ARBE, A. ; COLMENERO, J. : *Neutron spin echo in polymer systems*. Bd. 174. Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2005, 2005

-
- [82] RICHTER, D. ; MONKENBUSCH, M. ; WILLNER, L. ; WISCHNEWSKI, A. ; ARBE, A. ; COLMENERO, J. : Experimental aspects of polymer dynamics. In: *Polym. Int.* 51 (2002), Nr. 11, S. 1211–1218
 - [83] RYE, R. R.: Transition temperatures for n-alkyltrichlorosilane monolayers. In: *Langmuir* 13 (1997), Nr. 9, S. 2588–2590
 - [84] SAGIV, J. : Organized monolayers by adsorption. 1. Formation and structure of oleophobic mixed monolayers on solid surfaces. In: *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980), Nr. 1, S. 92–98
 - [85] SALDITT, T. ; METZGER, T. ; PEISL, J. ; JIANG, X. : Diffuse X-ray scattering of amorphous multilayers. In: *Journal de Physique III France* 4 (1994), S. 1573–1580
 - [86] SANDELL, L. ; GORING, D. : Correlation between the temperature dependence of apparent specific volume and the conformation of oligomeric propylene glycols in aqueous solution. In: *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics* 9 (1971), Nr. 1, S. 115–126
 - [87] SASANUMA, Y. : Conformational analysis of poly (propylene oxide) and its model compound 1, 2-dimethoxypropane. In: *Macromolecules* 28 (1995), Nr. 25, S. 8629–8638
 - [88] SCHMATKO, T. ; HERVET, H. ; LÉGER, L. : Friction and slip at simple fluid-solid interfaces: The roles of the molecular shape and the solid-liquid interaction. In: *Phys. Rev. Lett.* 94 (2005), Nr. 24, S. 244501
 - [89] SCHMOLKA, I. : A review of block polymer surfactants. In: *Journal of the American Oil Chemists' Society* 54 (1977), S. 110–116
 - [90] SCHWABL, F. : *Quantenmechanik*. Springer Lehrbuch, 2006
 - [91] SEARS, V. F.: Neutron scattering lengths and cross sections. In: *Neutron News* 3 (1992), Nr. 3, S. 26–37
 - [92] SINHA, S. : X-ray diffuse scattering as a probe for thin film and interface structure. In: *Journal de Physique III France* 4 (1994), S. 1543–1557
 - [93] SIVIA, D. S.: *Elementary Scattering Theory: For X-ray and Neutron Users*. Oxford University Press, 2011
 - [94] SOMMER, C. ; PEDERSEN, J. ; STEIN, P. : Apparent Specific Volume Measurements of Poly(ethylene oxide), Poly(butylene oxide), Poly(propylene oxide), and Octadecyl

- Chains in the Micellar State as a Function of Temperature. In: *J. Phys. Chem. B* 108 (2004), Nr. 20, S. 6242–6249
- [95] SQUIRES, G. L.: *Thermal Neutron Scattering, Third Edition*. Cambridge University Press, 2012
- [96] STEINRÜCK, H. G.: *Structures of Chlorosilanes Self-Assembled on Oxide Surfaces*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diplomarbeit, 2011
- [97] STONE, H. A. ; STROOCK, A. D. ; AJDARI, A. : ENGINEERING FLOWS IN SMALL DEVICES. In: *Annual Review of Fluid Mechanics* 36 (2004), Nr. 1, S. 381–411
- [98] TADOKORO, H. ; CHATANI, Y. ; YOSHIHARA, T. ; TAHARA, S. ; MURAHASHI, S. : Structural studies on polyethers, $[-(\text{CH}_2-\text{m}-\text{O}-)]_n$. II. Molecular structure of polyethylene oxide. In: *Die Makromolekulare Chemie* 73 (1964), Nr. 1, S. 109–127
- [99] THOMPSON, A. ; ATTWOOD, D. ; GULLIKSON, E. ; HOWELLS, M. ; KIM, K.-J. ; KIRZ, J. ; KORTRIGHT, J. ; LINDAU, I. ; LIU, Y. ; PIANETTA, P. ; ROBINSON, A. ; SCOFIELD, J. ; UNDERWOOD, J. ; WILLIAMS, G. ; WINICK, H. : *X-Ray Data Booklet*. Center for X-Ray Optics and Advanced Light Source, 2009
- [100] TOLAN, M. : *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films: Materials Science and Basic Resarch*. Springer Tracts in Modern Physics, 1999
- [101] ULMAN, A. : Formation and structure of self-assembled monolayers. In: *Chem. Rev.* 96 (1996), Nr. 4, S. 1533–1554
- [102] VOSS, N. : *Der Einfluss von Salz auf mizellare Strukturen*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Diplomarbeit, 2007
- [103] WALZ, M. ; GERTH, S. ; FALUS, P. ; KLIMCZAK, M. ; METZGER, T. H. ; MAGERL, A. : Nanoscale structures and dynamics of a boundary liquid layer. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 23 (2011), S. 324102
- [104] WALZ, M. ; WOLFF, M. ; VOSS, N. ; ZABEL, H. ; MAGERL, A. : Micellar Crystallization with a Hysteresis in Temperature. In: *Langmuir* 26 (2010), Nr. 18, S. 14391–14394
- [105] WANKA, G. ; HOFFMANN, H. ; ULBRICHT, W. : The aggregation behavior of poly-(oxyethylene)-poly-(oxypropylene)-poly-(oxyethylene)-block-copolymers in aqueous solution. In: *Colloid Polym. Sci.* 268 (1990), Nr. 2, S. 101–117

-
- [106] WANKA, G. ; HOFFMANN, H. ; ULRICH, W. : Phase Diagrams and Aggregation Behavior of Poly (oxyethylene)-Poly (oxypropylene)-Poly (oxyethylene) Triblock Copolymers in Aqueous Solutions. In: *Macromolecules* 27 (1994), Nr. 15, S. 4145–4159
 - [107] WASSERMAN, S. R. ; TAO, Y. T. ; WHITESIDES, G. M.: Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates. In: *Langmuir* 5 (1989), S. 1074–1087
 - [108] WILLIAMS, R. K. ; SIMARD, M. A. ; JOLICOEUR, C. : Volume changes for thermally induced transitions of block copolymers of propylene oxide and ethylene oxide in aqueous solution as model systems for hydrophobic interaction. In: *J. Phys. Chem.* 89 (1985), Nr. 1, S. 178—182
 - [109] WILSON, A. J. C. (Hrsg.): *International Tables for Crystallography, Volume C*. Kluwer Academic Publishers, 1992
 - [110] WOLFF, M. ; AKGUN, B. ; WALZ, M. ; MAGERL, A. ; ZABEL, H. : Slip and depletion in a Newtonian liquid. In: *EPL* 82 (2008), Nr. 3, S. 36001
 - [111] WOLFF, M. ; MAGERL, A. ; ZABEL, H. : Structure of micelles at interfaces. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005), S. S3645–S3650
 - [112] WOLFF, M. ; MAGERL, A. ; ZABEL, H. : Structure of polymer micelles close to the solid interface. In: *Eur. PHys. J. E* 16 (2005), S. 141–145
 - [113] WOLFF, M. ; STEITZ, R. ; GUTFREUND, P. ; VOSS, N. ; GERTH, S. ; WALZ, M. ; MAGERL, A. ; ZABEL, H. : Shear Induced Relaxation of Polymer Micelles at the Solid–Liquid Interface. In: *Langmuir* 24 (2008), Nr. 20, S. 11331–11333
 - [114] WOLFF, M. ; HOCK, R. ; MAGERL, A. ; FRICK, B. ; ZABEL, H. : Liquids Under Shear Explored by Neutron Scattering: A Problem in Lubrication. In: *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 710 (2002), S. DD2.9.1–DD2.9.5
 - [115] WOLFF, M. ; MAGERL, A. ; FRICK, B. ; ZABEL, H. : Understanding of lubrication with neutrons. In: *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 34 (2003), S. 568–570
 - [116] YAO, D. ; KIM, B. : Simulation of the filling process in micro channels for polymeric materials. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 12 (2002), Nr. 5, S. 604–610
 - [117] YOKOYAMA, M. : Block copolymers as drug carriers. In: *Critical reviews in therapeutic drug carrier systems* 9 (1992), S. 213–248

- [118] YOUNG, T. : An essay on the cohesion of fluids. In: *Philos. Tras. Soc. London* 95 (1805), S. 65–87
- [119] ZHANG, H. ; ZHANG, Z. ; YE, H. : Molecular dynamics-based prediction of boundary slip of fluids in nanochannels. In: *Microfluidics and Nanofluidics* 12 (2011), Nr. 1-4, S. 107–115
- [120] ZHOU, Z. ; CHU, B. : Light-scattering study on the association behavior of triblock polymers of ethylene oxide and propylene oxide in aqueous solution. In: *Journal of colloid and interface science* 126 (1988), Nr. 1, S. 171–180

A. Auswertung der Reflektometriekurven

A.1. Analytischer Fit

Zur Eingrenzung der freien Parameter wurde für die Auswertung der Reflektometriekurven, im Gegensatz zu einem konventionellem Schichtsystem, ein analytischer Ansatz verfolgt. Es wird versucht ein Streulängendichtheprofil aus so wenigen Parametern wie möglich zu erstellen und diese Parameter anschließend zu verfeinern.

Ein wesentlicher Parameter ist die maximal angenommene Größe dieser analytischen Streulängendichtheverteilung. Im Folgenden wurden jene in $n = 500$, jeweils $s = 3 \text{ \AA}$ große Blöcke aufgeteilt. Daraus errechnet sich eine maximale Größe von 1500 \AA . Für die Berechnung der Streulängendichte des n -ten Blockes wird die Position

$$z_n = (n + 0,50) \cdot s \quad (\text{A.1})$$

in dessen Mitte verwendet.

Die verwendete Funktion zur Berechnung der Streulängendichte generiert maximal zwei Schichten mit einer anschließenden gedämpften periodischen Verteilung. Dabei gelten folgende Anschlussbedingungen:

Der Übergang zur Volumen Streulängendichte muss kontinuierlich sein, also $\rho^s(z \rightarrow z_{\max}) = \rho_{\text{bulk}}^s$. Dies ist wichtig, da sonst eine weitere unphysikalische 1500 \AA große Schicht in der Reflektometrie sichtbar wäre. Eine weitere wichtige Bedingung an die Funktion ist die Begrenzung der maximal möglichen Streulängendichte $\rho_{\max}^s \leq \rho_{\text{bulk}}^s$. Durch Zugabe von P123 ($\rho_{\text{P123}}^s = 0.46 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$, gerechnet für eine Dichte $\rho = 1 \text{ gcm}^{-3}$) in D_2O ($\rho_{\text{D}_2\text{O}}^s = 6.36 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$) kann ρ_{\max}^s niemals größere Werte annehmen als $\rho_{\text{bulk}}^s = p \cdot \rho_{\text{P123}}^s + (1 - p) \cdot \rho_{\text{D}_2\text{O}}^s$, wobei p für die prozentuale Zugabe von P123 steht. Zuletzt sollten Rauigkeiten zwischen den Schichten berücksichtigt werden und auch „funktionieren“ wenn eine der beiden Schichten eine Dicke $d = 0 \text{ \AA}$ hat.

Unter Berücksichtigung aller vorherigen Überlegungen lässt sich die Streulängendichte durch

$$\begin{aligned} \rho^s(z_n) = & \rho_1^s + \frac{\rho_2^s - \rho_1^s}{1 + e^{\left(-\frac{z-z_1}{\sigma_1}\right)}} \\ & + \frac{\rho_{\text{bulk}}^s - \rho_2^s}{1 + e^{\left(-\frac{z-z_1-z_2}{\sigma_2}\right)}} \\ & + \Theta(z - z_1 - z_2 - \delta) \cdot A \cdot \left(\cos\left(\frac{2\pi}{\Lambda}(z - z_1 - z_2 - \delta)\right) - 1 \right) \end{aligned} \quad (\text{A.2})$$

berechnen.

Die beiden Schichten $i = \{1, 2\}$ werden in Gleichung A.2 durch logistische Funktionen simuliert. Hierbei beschreibt ρ_i^s die Streulängendichte, z_i die Dicke und σ_i die Rauigkeit der jeweiligen Schicht. Der periodische Anteil mit Amplitude A , Periode Λ und Verschiebung δ wird durch die Sprungfunktion $\Theta(z - z_1 - z_2 - \delta)$ erst nach allen vorangegangenen Schichten berücksichtigt. Durch die Verschiebung der Kosinus Funktion um eins wird sichergestellt, dass die resultierende Streulängendichte niemals größer ist als die des Volumens ρ_{bulk}^s .

Die Verwendung von logistischen Funktionen für die Berechnung der Streulänge einer Schicht scheint etwas verwunderlich, da in der Reflektometrie Rauigkeit generell als normalverteilt angenommen wird. Das Streulängendichte Profil wären dann Summen mehrerer erf-Funktionen,

$$\text{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt, \quad (\text{A.3})$$

die analytisch nicht berechenbar sind. Eine Reihenentwicklung bis zur ersten nichtverschwindenden Ordnung der Ableitungen von erf- und logistischen-Funktionen führt zu folgendem Ergebnis:

$$f'(x) = \frac{1}{4\tau} \frac{A'}{1 + \frac{1}{4} \left(\frac{x-x_0}{\tau}\right)^2} \quad \text{Logistische-Funktion} \quad (\text{A.4})$$

$$g'(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{A}{1 + \frac{1}{2} \left(\frac{x-x_0}{\sigma}\right)^2} \quad \text{erf -Funktion} \quad (\text{A.5})$$

Durch Koeffizientenvergleich lassen sich beide ineinander überführen mit $\tau = \frac{\sigma}{\sqrt{2}}$ und $A' = \frac{2}{\sqrt{\pi}} A$. Dies lässt die Schlussfolgerung zu, dass logistische Funktionen für die analytische Berechnung von Streulängendichten Verteilungen eine gute Näherung sind. Aufgrund richtiger Koeffizientenwahl sind die bestimmten Rauigkeiten physikalisch interpretierbar.

A.1.1. Programmcode für IGOR-PRO

```

1 #pragma rtGlobals=1
2 #include "MOTOFIT_all_at_once"
3 #include "Pla_reduction"

5 function p123_layer(w, yy, xx):fitfunc
6 Wave w,yy,xx
7 variable ii, thickslice,zed,numlayers,c_surface,penetration,c_layer,c_water,period,inc,p_c
8
9 numlayers=500

11 //w[0] = scalefactor
12 //w[1] = SLDfronting
13 //w[2] = SLDbacking
14 //w[3] = background

16 //w[4] = thick1
17 //w[5] = SLD1
18 //w[6] = rough1

20 //w[7] =SLD2
21 //w[8] = thick2
22 //w[9] = rough2

24 //w[10] =SLD3
25 //w[11] =thick3
26 //w[12] =rough3

28 //w[13] =Subphase Roughness

30 //w[14] = amplitude
31 //w[15] = period
32 //w[16] =offset
33 //w[17] = damp

36 make/O/d/n=( 4 * ( numlayers + 1) + 6) funcoefs
38 thickslice=5

40 funcoefs[0] = numlayers + 1
41 funcoefs[1] = w[0]
42 funcoefs[2] = w[1]
43 funcoefs[3] = w[2]
44 funcoefs[4] = w[3]
45 funcoefs[5] = 0

47 funcoefs[6] = w[4]
48 funcoefs[7] = w[5]
49 funcoefs[8] = 0
50 funcoefs[9] = w[6]

52 for(ii = 0 ; ii < numlayers ; ii += 1)
54 zed= (ii+0.5)*thickslice

56 funcoefs[4 * (ii + 1) + 6] = thickslice
57 funcoefs[4 * (ii + 1) + 7] = SLD_surface2(zed,w[7],w[8],w[9],w[10],w[11],w[12],w[2],w[14],w
      [15],w[16],w[17])
58 funcoefs[4 * (ii + 1) + 8] = 0
59 funcoefs[4 * (ii + 1) + 9] = 0

61 if(!ii)
62   funcoefs[4 * (ii + 1) + 9] = w[13]
63 endif

65 endfor

67 motofit(funcoefs , yy, xx)

```

```

68  end function
69
70  function SLD_surface2(zed,SLD1,thickness,roughness,SLD2,thickness2,roughness2,SLDbacking,
71      amplitude,period,offset,damp)
72  Variable zed,SLD1,thickness,roughness,SLD2,thickness2,roughness2, SLDbacking,amplitude,period,
73      offset,damp
74
75  Variable SLD_layer1=logistic(zed,SLD1,SLD2,thickness,roughness)
76
77  Variable SLD_layer2=logistic(zed,0,SLDbacking-SLD2,thickness+thickness2,roughness2)
78
79  Variable SLD_layer3_mean=SLDbacking-SLD_layer1-SLD_layer2
80
81  if(zed>thickness+thickness2+offset )
82      return SLD_layer1+SLD_layer2+amplitude*(cos(2*pi/period*(zed-thickness-thickness2-offset))-1)*
83          exp(-(zed-thickness-thickness2-offset)/damp)
84  else
85      return SLD_layer1+SLD_layer2
86  endif
87
88  end function

```

A.2. Integration des Bragg-Reflexes

Zur Bestimmung der maximalen Bragg Intensität wird die Messung direkt nach Abschalten der Scherung in 30 Zeiteinheiten je einer Minute unterteilt. Als Referenz für eine „reine“ FRESNEL Reflektivität wird die erste Relaxationsmessung bei 10 °C verwendet und von jeder folgenden Reflektivität abgezogen. Das so erhaltene Differenzsignal zeigt die strukturelle Änderung durch adsorbierte Schichten. Nun kann in einem festen Bereich die Intensität aufsummiert werden. Diese Variante ist wesentlich stabiler als ein Gauß-Fit an dem Bragg-Reflex, da schon das frühe Wachstumsstadium berücksichtigt wird.

A.2.1. Programmcode für IGOR-PRO

```

1 #pragma rtGlobals=1
2 #include "MOTOFIT_all_at_once"
3 #include "Pla_reduction"
4
5 function int_peak(prefix,start,stop,r0)
6     string prefix
7     variable start, stop
8     string r0
9     variable i,j,dq,dq0
10    Variable V_FitMaxIters=200
11
12    Make/O/N=$(stop) $(Prefix+-A), $(Prefix+-E)
13    Wave sumwave=$(Prefix+-A)
14    Wave errwave=$(Prefix+-E)
15    sumwave=0
16    errwave=0
17
18    for(i=start;i<stop;i+=1)
19        Wave reflwave=$(root:packages:platypus:data:Reducer:SLIM_plot:"+prefix+"_"+num2str(i)+"_R")
20        Wave qwave=$(root:packages:platypus:data:Reducer:SLIM_plot:"+prefix+"_"+num2str(i)+"_Q")
21        Wave ewave=$(root:packages:platypus:data:Reducer:SLIM_plot:"+prefix+"_"+num2str(i)+"_E")
22        Wave firstrefl=$(root:packages:platypus:data:Reducer:SLIM_plot:"+r0+"_"+num2str(0)+"_R")
23        Wave firsterr=$(root:packages:platypus:data:Reducer:SLIM_plot:"+prefix+"_"+num2str(0)+"_E")
24        Wave firstq=$(root:packages:platypus:data:Reducer:SLIM_plot:"+prefix+"_"+num2str(0)+"_Q")

```

```

27  Duplicate/O reflwave $(Prefix + "_" + num2str(i) + "_NR")// $(Prefix + "_" + num2str(i) + "
28  _mask") $(Prefix + "_" + num2str(i) + "-fit")
29  Wave nrefl=$(Prefix + "_" + num2str(i) + "_NR")
30
31  nrefl=firstrfl
32
33  for(j=18;j<=31;j+=1)
34    dq=(qwave[j]-qwave[j-1])/2+(qwave[j+1]-qwave[j])/2
35    dq0=(firstrf[j]-firstrf[j-1])/2+(firstrf[j+1]-firstrf[j])/2
36
37    sumwave[i]+=nrefl[j]*dq
38    errwave[i]+=(ewave[j])^2*dq^2+(firstrerr[j])^2*dq0^2
39  endfor
40
41  errwave[i]=sqrt(errwave[i])
42  killwaves/Z nrefl
43  endfor
44  setscale/P x,60,60,$(Prefix+A")
45 end function
46
46 function plot_kin_run(run,number)
47   variable run,number
48   variable i
49   string runlist=""
50   svar source,dest
51   for(i=0;i<number;i+=1)
52     runlist+="PLP000"+num2str(run)+"_"++num2str(i)+".xml;"
53   endfor
54   slim_plot(dest,dest,runlist,2.8,18,1,expected_peak=cmplx(150, nan), rebinning=5, manual=0,
55             normalise=1, saveSpectrum = 0)
56 end
57
57 function plot_integrate(start,stop,r0)
58   Variable start,stop,r0
59
60   variable i
61   string prefix, prefix_r0
62
63   plot_kin_run(r0,30)
64   for(i=start;i<=stop;i+=2)
65     prefix="PLP000"+num2str(i)
66     prefix_r0="PLP000"+num2str(r0)
67     plot_kin_run(i,30)
68     int_peak(prefix,0,30,prefix_r0)
69   endfor
70 end

```


B. Event Based Data evaluation

```

1  function loadRun(runnumber,[dbrun,pfile])
2
3  Variable runnumber,dbrun,pfile
4  Variable i,PBint
5  String prefix,ename,pname,dbname
6
7  Prefix="REF_L_"
8  ename=Prefix + num2str(runnumber) + "_neutron_event.dat"
9  pname=Prefix + num2str(runnumber) + "_pulseid.dat"
10
11 if (paramisdefault(dbrun)!=1)
12   dbname=Prefix + num2str(dbrun) + "_neutron_event.dat"
13 endif
14
15 PathInfo DataPath
16 Print "Checking path to data Folder:"
17 if (V_flag==0)
18   Print "\tPath not found, please select new path:"
19   Newpath DataPath
20 else
21   Print "\tOk"
22 endif
23
24 print "\r-----"
25 print "Loaded: ",ename
26 print "Loaded: ",pname
27 print "-----"
28
29 GBLoadWave/O/Q/P=DataPath/L=64/B/T={32+64,4}/W=2/V/A=$( "e_" +num2str(runnumber)+"_") ename
30
31 if (paramisdefault(dbrun)!=1)
32   GBLoadWave/O/Q/P=DataPath/L=64/B/T={32+64,4}/W=2/V/A=$( "db_" +num2str(dbrun)+"_") dbname
33   duplicate/O $("db_" +num2str(dbrun)+"_0") PrimaryBeam_tstamp
34 endif
35
36 if (pfile==1)
37   GBLoadWave/O/Q/P=DataPath/L=64/B/T={32+64,4}/W=6/V/A=$( "p_" +num2str(runnumber)+"_") pname
38   GBLoadWave/O/Q/P=DataPath/L=64/B/T={4,4}/W=3/V/A=$( "p2_" +num2str(runnumber)+"_") pname
39   duplicate/O $("p2_" +num2str(runnumber)+"_2") $("pcharge_" +num2str(runnumber))
40 else
41   GBLoadWave/O/Q/P=DataPath/L=64/B/T={32+64,4}/W=4/V/A=$( "p_" +num2str(runnumber)+"_") pname
42   duplicate/O $("p_" +num2str(runnumber)+"_3") $("pcharge_" +num2str(runnumber))
43 endif
44
45 duplicate/O $("e_" +num2str(runnumber)+"_0") $("tstamp_" +num2str(runnumber))
46 duplicate/O $("e_" +num2str(runnumber)+"_1") $("pixid_" +num2str(runnumber))
47 duplicate/O $("p_" +num2str(runnumber)+"_0") $("itime_" +num2str(runnumber))
48 duplicate/O $("p_" +num2str(runnumber)+"_1") $("epoch_" +num2str(runnumber))
49 duplicate/O $("p_" +num2str(runnumber)+"_2") $("eoffset_" +num2str(runnumber))
50 duplicate/O $("p_" +num2str(runnumber)+"_2") $("eoffset1_" +num2str(runnumber))
51 duplicate/O $("p_" +num2str(runnumber)+"_3") $("eoffset2_" +num2str(runnumber))
52
53 killwaves/z $("e_" +num2str(runnumber)+"_0"), $("e_" +num2str(runnumber)+"_1")
54 killwaves/z $("p_" +num2str(runnumber)+"_0"), $("p_" +num2str(runnumber)+"_1"), $("p_" +num2str(runnumber)+"_2"),
55 killwaves/z $("p2_" +num2str(runnumber)+"_0"), $("p2_" +num2str(runnumber)+"_1"), $("p2_" +num2str(runnumber)+"_2")

```

```

56 killwaves/z $( "db_" +num2str(dbrun)+"_0") ,$( "db_" +num2str(dbrun)+"_1")
57
58 Wave pixid=$( "pixid_" +num2str(runnumber))
59 Wave tstamp=$( "tstamp_" +num2str(runnumber))
60 Wave itime=$( "itime_" +num2str(runnumber))
61 Wave epoch=$( "epoch_" +num2str(runnumber))
62 Wave eoffset=$( "eoffset_" +num2str(runnumber))
63 Wave eoffset1=$( "eoffset1_" +num2str(runnumber))
64 Wave eoffset2=$( "eoffset2_" +num2str(runnumber))
65 Wave pcharge=$( "pcharge_" +num2str(runnumber))

66 print "\r\r Converting two int32 to int64"
67 eoffset[p]=convdecbin(eoffset1[p],eoffset2[p])
68 killwaves $("eoffset1_" +num2str(runnumber)) $("eoffset2_" +num2str(runnumber))

69 Print "\r\rLooking for invalid entries in ",pname,":"

70 PrimaryBeam_tstamp=(PrimaryBeam_tstamp>=le6)? nan : PrimaryBeam_tstamp //this time of flight is
71           not possible and arises from invalid pulses
72 pixid=(tstamp>=le6)? nan : pixid //this time of flight is not possible and arises from invalid
73           pulses, also neglect the pixid from this event
74 tstamp=(tstamp>=le6)? nan : tstamp //this time of flight is not possible and arises from
75           invalid pulses
76 epoch=(epoch==0)? nan : epoch //epoch is 0 when no pulses hitting the target
77 epoch=(epoch>epoch[dimsize(epoch,0)])?nan : epoch //epoch should be an monotonic increasing
78           wave, so throw away all times bigger than the last time in a scan

79 if (paramisdefault(dbrun)!=1)
80 Print "\r\r Create TOF normalisation"
81 Make/O/N=((wavemax(PrimaryBeam_tstamp)-wavemin(PrimaryBeam_tstamp))/100) PB_norm //Create
82           Matrix with 10 us binning
83 Setscale/I x,wavemin(PrimaryBeam_tstamp)/10,wavemax(PrimaryBeam_tstamp)/10,Pb_norm //Create
84           Scaling in 1 us binning to get an easier axis to handle with

85 PB_norm=0 //resetting the matrix to 0 in the case it already existed

86 for (i=0;i<dimsize(PrimaryBeam_tstamp,0);i+=1)
87   PB_norm[x2pnt(PB_norm,PrimaryBeam_tstamp[i]/10)]+=1
88 endfor

89 PBint=sum(PB_norm)
90 PB_norm/=PBint
91 killwaves/Z PrimaryBeam_tstamp
92 endif

93 end function

94 function splitEvents(runnumber,timeset,[histo,old])

95 Variable runnumber,timeset,histo,old

96 Wave pixid=$( "pixid_" +num2str(runnumber))
97 Wave tstamp=$( "tstamp_" +num2str(runnumber))
98 Wave itime=$( "itime_" +num2str(runnumber))
99 Wave epoch=$( "epoch_" +num2str(runnumber))
100 Wave eoffset=$( "eoffset_" +num2str(runnumber))
101 Wave pcharge=$( "pcharge_" +num2str(runnumber))
102 Wave pcharge //only needed in the case of version 4.2 pulseid files
103 Wave epoch_charge //only needed in the case of version 4.2 pulseid files

104 Variable t0=epoch[0] //this is the first epoch time in your scan
105 Variable nfiles=ceil((epoch[dimsize(epoch,0)]-t0)/timeset) //calculates the number of slices
106           you want to produce
107 Variable StartOffset,Startpoint
108 Variable StopOffset,Stoppoint
109 Variable i

110 print/D t0
111 print "number of files to create:", nfiles
112 print "Start time:", time()

```

```

120 if ( histo==1)
121 Make/T/O/N=(nfiles) $("Ytof_" +num2str(runnumber)+"list")
122 Make/T/O/N=(nfiles) $("Xtof_" +num2str(runnumber)+"list")
123 Make/T/O/N=(nfiles) $("Det_" +num2str(runnumber)+"list")
124 Wave/T Ytof=$("Ytof_" +num2str(runnumber)+"list")
125 Wave/T Xtof=$("Xtof_" +num2str(runnumber)+"list")
126 Wave/T Det=$("Det_" +num2str(runnumber)+"list")
127 endif
128
129 for ( i=0;i<nfiles ;i+=1)
130
131 if( findstart(epoch ,t0+i*timeset ,t0+(i+1)*timeset )== -1)
132 do
133   i+=1
134   Print "Skipping" ,i
135   if ( i==nfiles )
136     break
137   endif
138   while ( findstart(epoch ,t0+i*timeset ,t0+(i+1)*timeset )== -1)
139   endif
140
141 startpoint=findstart (epoch ,t0+i*timeset ,t0+(i+1)*timeset )
142 stoppoint=findstop (epoch ,t0+i*timeset ,t0+(i+1)*timeset )
143 Startoffset=eoffset [Startpoint]
144 Stopoffset=eoffset [Stoppoint]
145
146 NewDataFolder/O root:events
147 SetDataFolder root:events
148
149 Make/O/N=(stopoffset-startoffset) $("pixid_" +num2str(( i)*timeset))
150 Make/O/N=(stopoffset-startoffset) $("tstamp_" +num2str(runnumber)+"_" +num2str(( i)*timeset))
151
152 SetDatafolder root:
153
154 Wave npixid=$("root:events :pixid_" +num2str(runnumber)+"_" +num2str(( i)*timeset))
155 Wave ntstamp=$("root:events :tstamp_" +num2str(runnumber)+"_" +num2str(( i)*timeset))
156
157 npixid []=pixid [p+startoffset]
158 ntstamp []=tstamp [p+startoffset]
159
160 if ( histo==1)
161 makehisto(runnumber,sum(pcharge ,startpoint ,stoppoint) ,settime=i*timeset)
162 Ytof [i]=num2str(i*timeset)
163 Xtof [i]=num2str(i*timeset)
164 Det [i]=num2str(i*timeset)
165 endif
166 if ( histo==1 && old==4.2)
167
168 Duplicate/O epoch_charge epoch_charge_temp
169 Duplicate/O pcharge pcharge_temp
170
171 epoch_charge_temp=(epoch_charge>epoch [startpoint]) && (epoch_charge<epoch [stoppoint])
172 pcharge_temp*=epoch_charge_temp
173
174 makehisto(runnumber,sum(pcharge_temp) ,settime=i*timeset)
175
176 killwaves/Z epoch_charge_temp , pcharge_temp
177
178 Ytof [i]=num2str(i*timeset)
179 Xtof [i]=num2str(i*timeset)
180 Det [i]=num2str(i*timeset)
181 endif
182 endfor
183 print "End time:", time()
184 End function
185
186 function makehisto(runnumber ,pcharge ,[ settime])
187
188 Variable runnumber ,pcharge
189
```

```

191  Variable settim
193  Variable pnx=256
194  Variable pny=304
195  Variable i
197  print time() // Print time at the start of the program for benchmarking reasons
200  NewDataFolder/O root:psd
202  SetDatafolder psd
205  if (paramIsDefault(settim))
207    Wave pixid=$((root:pixid_"${num2str(runnumber)}"))
208    Wave tstamp=$((root:tstamp_"${num2str(runnumber)}"))
210  make/O/N=$((pnx,pny) $(Det_"${num2str(runnumber)}) //Build the XY-Detector region
211  make/O/N=((wavemax(tstamp)-wavemin(tstamp))/100,pny) $(Ytof_"${num2str(runnumber)})
212  make/O/N=((wavemax(tstamp)-wavemin(tstamp))/100,pnx) $(Xtof_"${num2str(runnumber)})
```

```

215  Wave detmatrix=$(Det_"${num2str(runnumber)})
```

```

216  Wave Ytof=$(Ytof_"${num2str(runnumber)})
```

```

217  Wave Xtof=$(Xtof_"${num2str(runnumber)})
```

```

218 else
```

```

220  Wave pixid=$((root:events:pixid_"${num2str(runnumber)}"+_"${num2str(settim)}"))
221  Wave tstamp=$((root:events:tstamp_"${num2str(runnumber)}"+_"${num2str(settim)}"))
224  make/O/N=$((pnx,pny) $(Det_"${num2str(runnumber)}"+_"${num2str(settim)}) //Build the XY-Detector
225  region
225  make/O/N=((wavemax(tstamp)-wavemin(tstamp))/100,pny) $(Ytof_"${num2str(runnumber)}"+_"${num2str(
226  settim)})
```

```

226  make/O/N=((wavemax(tstamp)-wavemin(tstamp))/100,pnx) $(Xtof_"${num2str(runnumber)}"+_"${num2str(
227  settim)})
```

```

228  Wave detmatrix=$(Det_"${num2str(runnumber)}"+_"${num2str(settim)})
```

```

229  Wave Ytof=$(Ytof_"${num2str(runnumber)}"+_"${num2str(settim)})
```

```

230  Wave Xtof=$(Xtof_"${num2str(runnumber)}"+_"${num2str(settim)})
```

```

231 endif
```

```

233 Setscale/I x,wavemin(tstamp)/10,wavemax(tstamp)/10,Xtof,Ytof //the numbers in the tstamp wave
234      are in 100 ns so dividing by 10 gives you us
```

```

235 detmatrix=0
236 Xtof=0
237 Ytof=0
```

```

239 for (i=0;i<dimsize(pixid,0);i+=1)
240   detmatrix[cp2x(pixid[i],pnx)][cp2y(pixid[i],pnx)]+=1 //cp2x and cp2y returns the x and the y
241   value, respectively.
241   Ytof[x2pnt(Ytof,tstamp[i]/10)][cp2y(pixid[i],pnx)]+=1 //x2pnt returns the point number for a
242   given x value of the wave and again cp2y returns the y value for every point
242   Xtof[x2pnt(Xtof,tstamp[i]/10)][cp2x(pixid[i],pnx)]+=1 //x2pnt returns the point number for a
243   given x value of the wave and again cp2x returns the x value for every point
243 endfor
```

```

245 detmatrix/=pcharge
246 Ytof/=pcharge
247 Xtof/=pcharge
```

```

249 SetDatafolder root:
```

```

251 if (paramIsDefault(settim))
252   print time() // Print time after event file
253 endif
```

```

255 if (waveexists(PB_norm)==1)
256   Print "Normalizing"
257   Wave PB_norm
258
259   Xtof/=PB_norm(x)
260   Ytof/=PB_norm(x)
261
262   Xtof=(numtype(Xtof)>0)? 0 : Xtof
263   Ytof=(numtype(Ytof)>0)? 0 : Ytof
264 endif
265
266 if (exists(("Ytoflist"))==0)
267   String/G Ytoflist
268   String/G Xtoflist
269   String/G Detlist
270 else
271   Svar Ytoflist
272   Svar Xtoflist
273   Svar Detlist
274 endif
275
276 if ( WhichListItem(num2str(runnumber), Ytoflist)==-1)
277   Ytoflist+=num2str(runnumber) + ";"
278   Xtoflist+=num2str(runnumber) + ";"
279   Detlist+=num2str(runnumber) + ";"
280 endif
281
282 if (exists("PrefixListString")==0)
283   String/G PrefixListString="Ytof;Xtof;Det"
284   String/G gprefix="Ytof" //This is the default Prefix and can be changed to Xtof or Det for
285   example
286 else
287   svar PrefixListString
288   if ( WhichListItem("Ytof", PrefixListString)==-1)
289     PrefixListString+="Ytof;Xtof:Det"
290   endif
291 endif
292
293 end function
294
295 function reducescan(wname,startx,stopx,bgwidth,detang)
296   Wave wname
297   Variable startx,stopx,bgwidth,detang
298   Variable i,j,peak,bkg1,bkg2
299
300   make/O/N=(dimsize(wname,0)) $(nameofwave(wname)+"_R")
301   make/O/N=(dimsize(wname,0)) $(nameofwave(wname)+"_tof")
302   make/O/N=(dimsize(wname,0)) $(nameofwave(wname)+"_wl")
303   make/O/N=(dimsize(wname,0)) $(nameofwave(wname)+"_Q")
304   Wave rwave=$(nameofwave(wname)+"_R")
305   Wave tofwave=$(nameofwave(wname)+"_tof")
306   Wave wlwave=$(nameofwave(wname)+"_wl")
307   Wave Qwave=$(nameofwave(wname)+"_Q")
308
309   for (i=0;i<dimsize(rwave,0);i++)
310     j=startx
311     do
312       rwave[i]+=_wname[i][j]
313       j+=1
314     while(j<=stopx)
315       rwave[i]/=(stopx-startx+1)
316
317     j=startx
318     do
319       bkg1+=_wname[i][j]
320       j+=1
321     while(j<=startx+bgwidth)
322       bkg1/=(bgwidth+1)
323
324   j=stopx

```

```

325   do
326     bkg2+=wname[ i ][ j ]
327     j-=1
328   while(j>=stopx-bgwidth)
329   bkg2/=(bgwidth+1)

331   rwave[ i ]-=((bkg1+bkg2)/2)
332 endfor

334   tofwave=pnt2x(wname,p)
335   wLwave=getlambdafromtime(pnt2x(wname,p)*10^(-6))
336   Qwave=4*pi/wLwave*sin(detang*pi/360)
337 end function

339 function makeTimeLap(RunList,runnumber,sdur,filename)

341 Wave/T RunList //In this list every created subpicture is listed
342 Variable runnumber
343 Variable sdur
344 String filename

346 Variable i

348 PathInfo DataPath
349 Print "Checking path to data Folder:"
350 if (V.flag==0)
351   Print "\tPath not found, please select new path:"
352   Newpath DataPath
353 else
354   Print "\tOk"
355 endif

357 DoWindow/K TOFimg
358 Display/K=1/N=MovieIMG/W=(50,50,500,500)
359 ModifyGraph gbRGB=(0,1,13107)

361 Wave imgwave=$("root:psd:Ytof_" + num2str(runnumber) + "_" + RunList[0])
362 Duplicate/O imgwave detwave
363 detwave=log(detwave) //change between log scaling

365 AppendImage/T/W=MovieIMG detwave
366 ModifyImage detwave ctab={5.5,9,ColdWarm,0} //the ctab value changes the contrast in the image
367 SetAxis left 180,120 //here the size of the shown window can be adjusted
368 Label Top "ToF [us]"
369 Label left "Pixel"

372 NewMovie/F=(sdur)/L/O/P=DataPath as filename

374 do

376 if(strlen(RunList[i][0])==0) //in the case there is an empty string in the list the counter
377   increases by 1
378   do
379     i+=1
380     while(strlen(RunList[i][0])==0)
381   endif

383 Wave imgwave=$("root:psd:Ytof_" + num2str(runnumber) + "_" + RunList[i])
384 duplicate/O imgwave detwave
385 detwave=log(detwave)
386 TextBox/C/N=text0 "Between " + RunList[i] + " and " + Runlist[i+1] + "s"

388 DoUpdate
389 AddMovieFrame //add this picture to the movie
390 i+=1
391 while(i<dimsize(RunList,0))

393 CloseMovie //close the movie file
394 end Function

```

```

397 //All functions below are only small helping/conversion functions
399 function getLambdafromTime(tof)
401   Variable tof //in s
402   Variable d=15.1 //in m
403   Variable h=6.62606896*10^-34 //in kg m^2 /s
404   Variable m=1.674927211*10^-27 //in kg
406
407   return (h*tof)/(m*d)*1e10 // 1e10 to return wavelength in A
408 end function
409
410 function cp2y(pixid,dimx)
411   Variable pixid
412   Variable dimx
413   //convert pixid to y coordinate
414   return floor(pixid/dimx)
415 end function
416
417 function cp2x(pixid,dimx)
418   Variable pixid
419   Variable dimx
420   //convert pixid to x coordinate
421   return mod(pixid,dimx)
422 end function
423
424 function findstart(epoch,starttime,stoptime)
425   Wave epoch
426   Variable Starttime,Stoptime
427   //this function is looking for the point of a given value in the epoch time but only between
      starttime and stoptime
428
429   Duplicate/O epoch epoch_tmp
430   epoch_tmp=(epoch>=starttime) && (epoch<=stoptime) //creates a 1 if the statement is true
431
432   findvalue/V=1 epoch_tmp //findvalue saves the point of the first 1 in the waves to the variable
      v_value
433
434   return v_value
435   killwaves/Z epoch_tmp
436 end function
437
438 function findstop(epoch,starttime,stoptime)
439   Wave epoch
440   Variable Starttime,Stoptime
441
442   Duplicate/O epoch epoch_tmp
443   epoch_tmp=(epoch>=starttime) && (epoch<=stoptime) //creates a 1 if the statement is true
444   findlevels/Q epoch_tmp,1 //findlevels detects every slope in a file and stores this information
      in w_findlevels
445
446   Wave w_findlevels
447   if (v_levelsfound==0) //w_levelsfound is the number of levels found in the wave
448     return -1
449   else
450     return w_findlevels [dimsize(w_findlevels,0)-1] //returning the last value gives you the
      stoppoint
451   endif
452   killwaves/Z epoch_tmp, W_findLevels //get rid of intermediate created waves
453 end function
454
455 function convdecbin(int1,int2)
456   Variable int1,int2
457   Variable i,ii,int64,binlen
458   String bin1,bin2
459   bin1=""
460   bin2=""
461   i=31

```

```

463   do
464     bin1+=num2str(floor(int1/(2^i))) //divide the first number to convert by 2^i (i is going from
465     31 to 0 ), take the floor of the answer and add it to a string
466     bin2+=num2str(floor(int2/(2^i))) //divide the second number to convert by 2^i (i is going from
467     31 to 0 ), take the floor of the answer and add it to a string
468     int1-=floor(int1/(2^i))*2^i //subtracte the product of the result of the division and 2^i from
469     the first integer
470     int2-=floor(int2/(2^i))*2^i //subtracte the product of the result of the division and 2^i from
471     the second integer
472     i-=1
473   while(i>=0)
474     bin2+=bin1 //add the two strings together
475
476   binlen=strlen(bin2)-1 //calculate the length of the string
477
478   for (ii=binlen;ii>=0;ii -=1)
479     if(cmpstr(bin2[ ii ],"1")==0)
480       int64+=2^(binlen-ii)
481     endif
482   endfor
483
484   return int64
485 end function
486
487 function makeepoch(timestr)
488   Wave/T timestr
489
490   String expr="([[:digit:]]+) / ([[:digit:]]+) / ([[:digit:]]+) ([[:digit:]]+) : ([[:digit:]]+) : ([[:digit:]]+) . ([[:digit:]]+)"
491   String year, month, day, hour, minute, sec ,tsec
492   Variable i=0
493   Variable epoch
494   Make/D/O/N=(dimsize(timestr,0)) epoch_charge,itime_charge
495
496   do
497     Splitstring/E=expr timestr[i],year,month,day,hour,minute,sec ,tsec //splits the string with the
498     regular expression into all the given variables
499     epoch_charge[1]=date2secs(str2num(year),str2num(month),str2num(day))+str2num(hour)*3600+
500       str2num(minute)*60+str2num(sec)-date2secs(1990,1,1)
501     itime_charge[i]=str2num(tsec)
502     i+=1
503   while( i<=dimsize(timestr,0) )
504 end function

```

Veröffentlichungen, Vorträge und Lehre

Poster

- *Characterization of Functionalized Surfaces by X-Ray Reflectometry*; S. Gerth, M. Walz, N. Voss, P. Gutfreund, M. Wolff, H. Zabel und A. Magerl ; HERCULES - 2009 ; 1.3.2009 bis 4.4.2009 in Grenoble, Frankreich.
- *Interface Water Dynamics Investigated with a Triple Axis Spectrometer*; S. Gerth, M. Walz, N. Voss, P. Gutfreund, M. Wolff, H. Zabel und A. Magerl ; International Conference on Neutron Scattering ; 22.4.2009 in Knoxville, USA.
- *Investigation of Interface Water Dynamics with a Triple Axis Spectrometer*; S. Gerth, M. Walz, N. Voss, P. Gutfreund, M. Wolff, H. Zabel und A. Magerl ; N&M Workshop 2009 ; 29.7.2009-31.7.2009 in Bad Honnef, Deutschland.
- *Towards Neutron Spectroscopy in Grazing Incidence Geometry*; S. Gerth, M. Walz, N. Voss, P. Gutfreund, M. Wolff, H. Zabel und A. Magerl ; N&M Concluding Conference ; 21.2.2010-26.2.2010 in Norderney, Deutschland.
- *Near Surface Crystallization of Pluronic P123*; S. Gerth, M. Klimczak, A. Nelson and A. Magerl ; European Conference on Neutron Scattering ; 17.7.2011-22.7.2011 in Prag, Tschechien.
- *Near Surface Crystallization of Pluronic P123*; S. Gerth, H-G. Steinrück, M. Klimczak, A. Nelson and A. Magerl ; International Conference on Surface X-Ray and Neutron Scattering ; 25.7.2012-28.7.2012 in Kalkutta, Indien.

Veröffentlichungen in Zeitschriften

Bereits erschienen

- *Shear Induced Relaxation of Polymer Micelles at the Solid-Liquid Interface*; M. Wolff, R. Steitz, P. Gutfreund, N. Voss, S. Gerth, M. Walz, A. Magerl und H. Zabel; In: Langmuir 24 (2008), Nr. 20, S. 11331–11333.

- *Nanoscale structures and dynamics of a boundary liquid layer*; M. Walz, S. Gerth, P. Falus, M. Klimczak, T. H. Metzger und A. Magerl; In: Journal of Physics: Condensed Matter 23 (2011), S. 324102.
- *Depletion at solid/liquid interfaces: Flowing hexadecane on functionalized surfaces*; P. Gutfreund, M. Wolff, M. Maccarini, S. Gerth, J. F. Ankner, J. Browning, C. E. Halbert, H. Wacklin und H. Zabel; In: J. Chem. Phys. 134 (2011), Nr. 6, S. 064711.
- *Near Surface Crystallization of Pluronic P123*; S. Gerth, M. Klimczak, A. Nelson und A. Magerl, A; In: Journal of Physics: Conference Series 340 (2012), Nr. 1, S. 012088.

Zu Veröffentlichen

- *On The Structure of Self-Assembled Silane Coatings*; S. Gerth, M. Lessel, O. Bäumchen, M. Klimczak, H-G Steinrück, K. Jacobs und A. Magerl; To be published.
- *Nucleation and growth of CdS nanoparticles observed by ultrafast SAXS*; A. Magerl, T. Wlochowitz, S. Gerth, T. Unruh, A. Schiener, A. A. Rempel und H. Amenitsch; In: Journal of Crystal Growth (2012), submitted.
- *Structure of OTS-SAMs on Amorphous SiO₂, Quartz and Sapphire* H-G Steinrück, M. Klimczak, S. Gerth und A. Magerl; In: Thin Solid Films (2012), submitted.

Vorträge

- *Near Surface Depletion and Diffusion*; S. Gerth; Lehrstuhlseminar 2009; 10.2.2009 in Masserberg, Deutschland.
- *Investigation of Near-Surface Depletion and Diffusion of Simple Liquids*; S. Gerth; Scattering Weekend 2009; 21.2.2009 in Erlangen, Deutschland.
- *Why the Refraction Index for X-Rays becomes > 1* ; S. Gerth; Russian Traveling Seminar; 24.7.2009 in Erlangen, Deutschland.
- *Rocking Simulation - Experiment at TOF-TOF*; S. Gerth; Lehrstuhlseminar 2010; 2.3.2010 in Bischofsmais, Deutschland.
- *Surface Induced Crystallization of Micelles: Effect of Shear*; S. Gerth; Lehrstuhlseminar 2011; 12.2.2011-16.2.2011 in Flachau, Österreich.

- *Surface Analysis using Reflectometry*; S. Gerth und A. Magerl; Graduiertenkolleg in Saarbrücken (eingeladener Vortrag); 23.5.2011 in Saarbrücken, Deutschland.
- *Shear-Induced Micellar Organisation at Solid- Liquid Interfaces*; S. Gerth; Lehrstuhlsseminar 2012; 6.2.2012 in Flachau, Österreich.
- *Adsorption of P123 at the Solid/Liquid Interface*; S. Gerth, M. Klimczak, A. Nelson, H-G Steinrück und A. Magerl; Deutsche Physikalische Gesellschaft; 28.3.2012 in Berlin, Deutschland.

Betreuung von Diplom- und Bachelorarbeiten

- *Depletion at Non-Wetting Surfaces under Shear*; M. Klimczak; Diplomarbeit an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; 2010
- *Structures of Chlorosilanes Self-Assembled on Oxide Surfaces*; H-G Steinrück; Diplomarbeit an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; 2011
- *Synthese und Strukturierung mizellärer Systeme*; S. Ernst; Diplomarbeit an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; 2011
- *Zeitaufgelöste Röntgenkleinwinkelstreuung während des Entstehungsprozesses von CdS Nano-Partikeln*; T. Wlochowitz; Diplomarbeit an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; 2011
- *Temperaturverhalten sphärischer Aggregate von ternären Polyethern*; J. Hielscher; Bachelorarbeit an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg; 2012

Danksagung

Mein Dank für die Ermöglichung und Unterstützung dieser Dissertation gilt:

- Prof. Dr. Andreas Magerl für sein großes Interesse an allen von mir bearbeiteten Fragestellungen, die tatkräftige Unterstützung auf Messungen und den mir eingeräumten Freiraum bei der Durchführung dieser Arbeit.
- Dipl. phys. Nicole Voss, die mir die Faszination an dem Thema näher gebracht hat und durch viele Vorarbeiten erst die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht hat.
- Dr. Philipp Gutfreund und Prof. Dr. Max Wolff für die Unterstützung bei den vielen Messungen, die wir gemeinsam durchgeführt haben und die vielen Diskussionen.
- Dr. Andrew Nelson, der durch seine Engagement die zeitaufgelösten Messungen am ANSTO ermöglicht hat und durch sein Programmierwissen viel zu der Qualität der Auswertung beigetragen hat.
- Dr. John Francis Ankner und Dr. Jim Browning für die herzliche Betreuung während meiner Zeit in Oak Ridge.
- Prof. Dr. Tobias Unruh für die Unterstützung während meiner Messung am TOF-TOF in München.
- Dr. Marco Maccarini für das Interesse und die Hilfestellungen bei den Messungen an der IN11C in Grenoble.
- Dr. Arno Hiess und Dr. Karin Schmalzl für die Geduld und das Interesse an den Messungen an der IN12 und IN3 in Grenoble.
- Dr. Bulent Akgun für die Betreuung bei der Messung am NG-7 in Washington.
- Dr. Oliver Bäumchen, Dipl. phys. Matthias Lessel und Prof. Dr. Karin Jacobs für die Kollaboration mit der Universität Saarbrücken.
- Dem gesamten Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik für viele angelegten Diskussionen, Ideen und das angenehme Arbeitsklima. Im Besonderen den „Softies“, wie bei uns die Arbeitsgruppe für weiche Materie genannt wird.
- Herbert Lang und Jürgen Grasser für die Konstruktion diverser Probenumgebungen, auch wenn die Zeit manchmal ein wenig kalkuliert war.

- Dr. Mathias Weisser für die Unterstützung bei den Messungen in Australien und Frankreich.
- Martina Böhm, die mich während der Promotion immer unterstützt hat und immer ein offenes Ohr hatte.
- Meiner Familie, die es mir erst ermöglicht hat diese Arbeit durchzuführen und mich auf dem Weg dorthin stets begleitet hat.