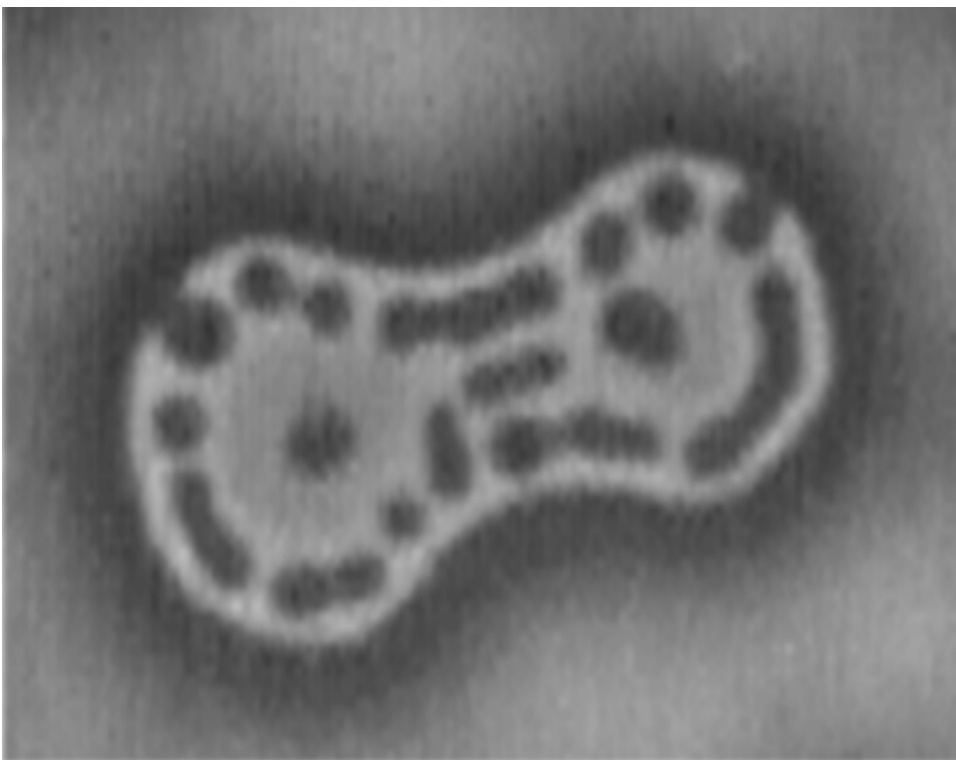


Die Benetzungsdynamik dünner flüssiger Filme aus einfachen und komplexen Flüssigkeiten

Untersuchungen an Metallschmelzen,
Flüssigkristallfilmen und
tensidgekapselten Metalloxidclustern



Dissertation zur Erlangung der Doktorwürde Dr. rer. nat.
der Fakultät für Naturwissenschaften der Universität Ulm

vorgelegt von
Stefan Schlagowski
geboren in Berlin

2002

Amtierender Dekan: Prof. Dr. Wolfgang Witschel

Erstgutachter: Prof. Dr. Stephan Herminghaus

Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter C. Hägele

Tag der Promotion: 24. Juni 2002

Das Titelbild zeigt einen Ausschnitt aus Abb. 5.29, einen Flüssigkristallfilm, der in einem mehrschrittigen Abkühlungsprozess insgesamt drei koexistierende Gleichgewichtsfilmstärken ausbildet.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	3
2.1	Vollständige und partielle Benetzung	3
2.2	Das effektive Grenzflächenpotenzial	4
2.3	Relevante Wechselwirkungen	6
2.4	Nukleation und spinodales Entnetzen	7
3	Experimentelle Techniken	11
3.1	Lichtmikroskopie	11
3.2	Ellipsometrie	12
3.3	Rasterkraftmikroskopie (AFM)	13
3.4	Röntgenstrukturaufklärung	14
3.4.1	Röntgenkleinwinkelstreuung	14
3.4.2	Röntgenbeugung bei streifendem Einfall	16
3.5	Spincoater	17
4	Goldfilme: Dünne Schichten einer einfachen Flüssigkeit	19
4.1	Einführung und Stand der Forschung	19
4.2	Präparation, Aufbau und Durchführung	19
4.3	Ergebnisse	21
4.3.1	Optische Mikroskopie	21
4.3.2	AFM	22
4.4	Auswertung	22
4.4.1	Paarkorrelationsfunktion	24
4.4.2	Fourier-Analyse	24
4.4.3	Minkowski-Funktionale	26
4.5	Strukturierte Filme	29
4.6	Diskussion	32

5	Flüssigkristall–Filme: Dünne Schichten einer komplexen Flüssigkeit	33
5.1	Einführung und Stand der Forschung	33
5.1.1	Was sind Flüssigkristalle?	33
5.1.2	Verwendete Substanzen	36
5.1.3	Vorarbeiten	38
5.2	Präparation	39
5.3	Verhalten am Phasenübergang nematisch/isotrop	40
5.3.1	Was steuert den Musterbildungsprozess?	40
5.3.2	Der Einfluss der Heizrate	48
5.4	Röntgenkleinwinkelstreuung an dünnen Flüssigkristallfilmen	52
5.4.1	Messungen an 5CB	52
5.4.2	Messungen an 8CB	57
5.5	Verhalten am Phasenübergang smektisch A/nematisch	61
5.6	Benetzungs–Übergang oberhalb von T_{NI}	63
5.7	Diskussion	65
5.7.1	Die Oberflächeninstabilität	65
5.7.2	Der Phasenübergang smA/N	68
5.7.3	Der Benetzungsübergang in der isotropen Phase	68
6	Tensidgekapselte Metalloxidcluster: Ein Modellsystem für einfache Flüssigkeiten?	69
6.1	Einführung	69
6.2	Probenpräparation und Experimente	70
6.2.1	Optische Mikroskopie	70
6.2.2	AFM	73
6.2.3	Röntgenkleinwinkelstreuung und GID	77
6.3	Diskussion — Tatsächlich ein einfaches Modellsystem?	77
7	Zusammenfassung	79
8	Summary	85
	Literaturverzeichnis	89
	Danke!	95
	Lebenslauf	97
	Publikationsnachweis	99

1 Einleitung

Unter Benetzungsphänomenen versteht man all das, was mit einer Flüssigkeit, die in Wechselwirkung mit einem Substrat tritt, passiert. Beispiele begegnen einem in vielen Bereichen des täglichen Lebens, in Industrie und Technik. Man denke zum Beispiel an Regen, der sich auf einem eingewachsenen Autodach in Tropfen sammelt oder an den gegenteiligen Fall, an eine Brille mit einer Antibeschlag-Beschichtung, auf der kondensierende Feuchtigkeit einen glatten und damit durchsichtigen Film bildet. Auch für Lackierungen ist es wünschenswert, dass der Untergrund die Bildung eines homogenen Lackfilms ermöglicht. Bei der Fertigung von Flachbildschirmen müssen Glasplatten, die durch die notwendige Ansteuerelektronik strukturiert sind, ohne jeden Fehler mit mikrometerdünnen Flüssigkristallfilmen beschichtet werden, wobei hier auch noch die Orientierung der Moleküle an der Grenzfläche genau kontrolliert werden muss. Letztes Beispiel sei der Ölfilm in den Zylindern eines Automotors, der über einen weiten Bereich von Betriebsparametern wie Temperatur und Druck aufrechterhalten werden muss.

Viele grundlegende Aspekte der Benetzung wurden seit den 1960er Jahren an einfachen Modellsystemen theoretisch und experimentell untersucht. Im Grundsatz geht dieser ganze Zweig der Physik bereits auf Arbeiten von Thomas Young [1] um 1800 zurück, der als Erster quantifizierte, ob und wie sich Tropfen einer Flüssigkeit auf einer Unterlage bilden und auf den auch das Konzept der Oberflächenspannung zurückgeht.

Die vorliegende Arbeit entstand, um einige Aspekte der Benetzung einfacher Systeme einer vertieften Analyse zu unterziehen und auf dieser Basis das Benetzungsverhalten auch komplexer Flüssigkeiten mit inneren Freiheitsgraden zu verstehen. Im Einzelnen ging es dabei um folgendes:

- Goldfilme stellen im aufgeschmolzenen Zustand ein Beispiel für eine einfache Flüssigkeit dar, die aufgrund der sehr hohen Oberflächenspannung von Metallen auf nahezu keiner Unterlage einen stabilen Flüssigkeitsfilm ausbildet. Dünne, flüssige Goldfilme sind das erste System, in dem der Mechanismus des spinodalen Entnetzens zweifelsfrei nachgewiesen werden konnte [2]. Teilziel dieser Arbeit war, mehr über die Dynamik dieses Prozesses in Erfahrung zu bringen, sowie ihn durch Strukturierung der Goldfilme während der Präparation zu beeinflussen.

- Dünne Filme aus Flüssigkristallen, durch deren Mesophasen und anisotrope intramolekulare Wechselwirkungen zusätzliche, über die von den einfachen Flüssigkeiten bekannten Benetzungsszenarien hinausgehende Phänomene auftreten. Hier hatten erste Experimente gezeigt, dass in dünnen Filmen eines bestimmten Typs Flüssigkristall ebenfalls eine Form spinodalen Entnetzens auftritt, das allerdings charakteristische Unterschiede zum Verhalten der Metallfilme aufweist [3]. In der vorliegenden Arbeit wurde untersucht, ob die in diesem System gefundenen Phänomene auch bei einer weiten Klasse von Flüssigkristallen auftreten. Dabei zeigte sich jedoch bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Flüssigkristallen ein nur auf den ersten Blick gleichartiges Verhalten. Der Mechanismus, der in den hier untersuchten Substanzen eine Oberflächeninstabilität auslöst, ist jedoch ein völlig anderer.
- Der dritte Teil der Arbeit beinhaltet Untersuchungen an Filmen aus supramolekularen Verbänden, die sich (vielleicht) als Modell für einfache Flüssigkeiten anbieten, und damit den Kreis zum Anfang dieser Arbeit schließen. Grundsätzliche Überlegung war hier, dass diese supramolekularen Verbände aufgrund ihrer im Vergleich zu Goldatomen riesigen Größe von ca. 5 nm relativ einfach einzeln abzubilden sein sollten und außerdem die prinzipielle Möglichkeit bieten, durch geeignete Funktionalisierung ihrer Oberfläche die Art der Wechselwirkung zu variieren.

2 Grundlagen

In diesem Kapitel sollen die allgemeinen theoretischen Grundlagen der Benetzungsphysik kurz umrissen werden. Details zu den einzelnen untersuchten Systemen finden sich in den entsprechenden Kapiteln. Weiterführende Darstellungen finden sich unter anderem in den Arbeiten von de Gennes [4], Brochard *et al.* [5] und Schick [6].

2.1 Vollständige und partielle Benetzung

Bringt man eine Flüssigkeit auf eine Unterlage, können sich abhängig von den verwendeten Substanzen verschiedene Gleichgewichtszustände einstellen. Bildet sich ein Film einheitlicher Dicke aus, spricht man von *vollständiger* Benetzung des Substrates durch die Flüssigkeit. *Partielle* Benetzung liegt vor, wenn die Flüssigkeit Tropfen auf einer ansonsten trockenen Unterlage bildet. Im idealisierten Extremfall ergeben sich kugelförmige Tropfen mit einem Kontaktwinkel von 180° . Man spricht von einem *nichtbenetzenden* System. In der Realität kommt dieser Fall jedoch so nicht vor, lediglich auf geeignet strukturierten Substraten lassen sich kugelförmige Tropfen beobachten („Lotuseffekt“, [7]). Abbildung 2.1 verdeutlicht die drei Fälle.

Die in einem solchen System vorkommenden Grenzflächen fest/gasförmig (sv), fest/flüssig (sl) und flüssig/gasförmig (lv) lassen sich durch Grenzflächenenergien σ (Einheit J/m^2) charakterisieren und die Form, die ein System aus fester Unterlage, aufgebrachtener Flüssigkeit und umgebendem Gas annimmt, ist dann durch das Minimum der Grenzflächenenergien gegeben. Unter Vernachlässigung des Gravitati-

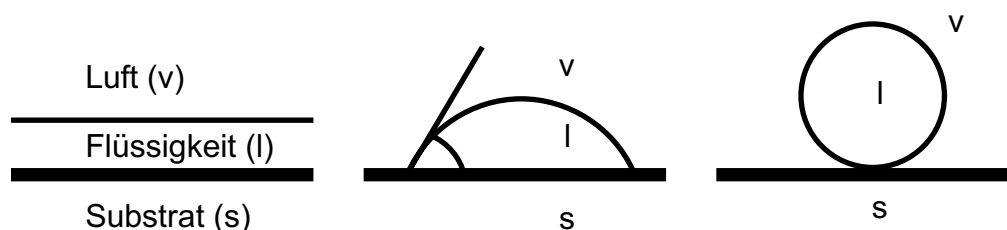


Abbildung 2.1: Gleichgewichtszustände einer Flüssigkeit auf einer festen Unterlage. Links: vollständig benetzend, Mitte: partiell benetzend, rechts: nicht benetzend. Θ bezeichnet den Kontaktwinkel.

onseinflusses sind die Tropfen kugelhappenförmig, denn innerhalb einer Flüssigkeit herrscht konstanter Druck. Es ergibt sich also gemäß der Laplace-Gleichung eine Fläche konstanter Krümmung $\sigma_{lv}(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2}) = p = \text{const.}$ (r_1 und r_2 sind die Krümmungsradien). Für einen Tropfen auf einem homogenen, ebenen Substrat ist aus Symmetriegründen $r_1 = r_2$ und die Tropfenoberfläche somit eine Kugelkappe. Erst bei Tropfenabmessungen oberhalb der Kapillarlänge $a = \sqrt{\frac{g\rho}{\sigma_{lv}}}$ (für Wasser ca. 2.5 mm) überwiegt der Einfluss der Gravitation über die Oberflächenkräfte und die Flüssigkeitstropfen nehmen eine an der Oberseite abgeplattete Form an.

Young formulierte 1805 den Zusammenhang zwischen den Grenzflächenenergien der in einem solchen System vorkommenden Substanzen und dem Kontaktwinkel Θ_Y , gegeben durch den Winkel zwischen dem Substrat und der Tangente an die Tropfenoberfläche an der Stelle, an der sie das Substrat berührt [1]:

$$\cos \Theta_Y = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}. \quad (2.1)$$

Eine weitere Größe, die dazu benutzt wird, das Benetzungsverhalten zu charakterisieren, ist der Spreitungskoeffizient S . Dieser ist als die Differenz der Oberflächenspannungen des unbedeckten Substrates und des von einem Flüssigkeitsfilm bedeckten Substrates definiert:

$$S = \sigma_{sv} - (\sigma_{sl} + \sigma_{lv}). \quad (2.2)$$

Positives S bedeutet vollständige, negatives unvollständige Benetzung.

In der Young-Gleichung nicht berücksichtigt ist die Dreiphasen-Wechselwirkung nahe der Kontaktlinie. Deren energetischer Beitrag kann durch die Einführung einer Kontaktlinienspannung τ der Dimension J/m in der modifizierten Young-Gleichung berücksichtigt werden, siehe z. B. Ref. [8]:

$$\cos \Theta = \cos \Theta_Y - \frac{1}{\sigma_{lv}} \tau \kappa. \quad (2.3)$$

Θ bezeichnet hier den realen, Θ_Y den Youngschen Kontaktwinkel (also den, der sich ohne den Einfluss der Kontaktlinienspannung einstellen würde). $\kappa = 1/r$ ist hier die Krümmung der Kontaktlinie, wobei r den Krümmungsradius bezeichnet. Da typische Kontaktlinienspannungen den Wert von einigen 10^{-10} J/m haben, sind die Abweichungen von der Young-Gleichung nur für sehr kleine Tropfen beobachtbar.

2.2 Das effektive Grenzflächenpotenzial

Youngs Betrachtungsweise der Benetzung ist makroskopisch und berücksichtigt nur kurzreichweitige Wechselwirkungen. Will man ein Benetzungsszenario auf der Grundlage der molekularen Wechselwirkungen der beteiligten Substanzen verstehen, betrachtet man das effektive Grenzflächenpotential $\Phi(h)$. Dieses ist definiert als die

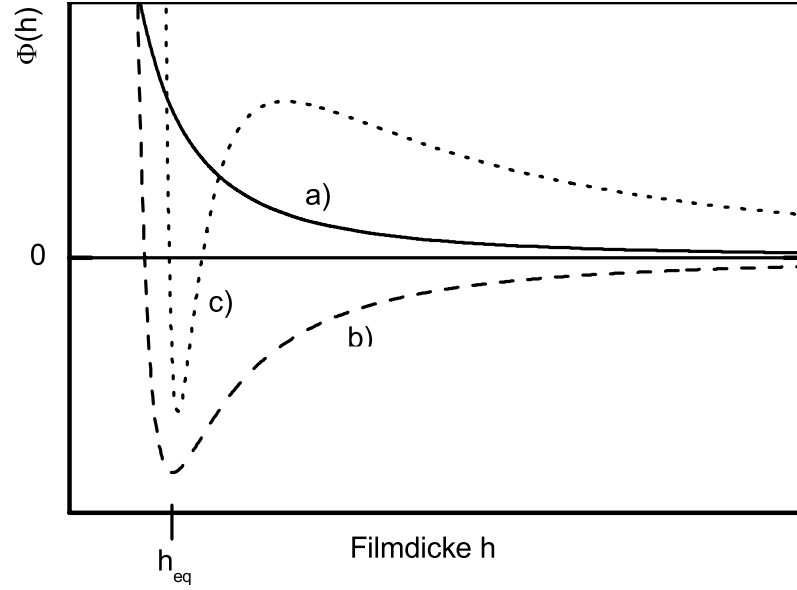


Abbildung 2.2: Der Verlauf des Grenzflächenpotenzials $\Phi(h)$ für ein a) vollständig und b) partiell benetzendes System; c) zeigt den Fall eines metastabilen Systems.

Änderung der freien Energie (pro Einheitsfläche), die durch das Zusammenbringen zweier Grenzflächen aus dem Unendlichen auf einen Abstand h (die Filmdicke) auftritt und beinhaltet sowohl kurz- als auch langreichweitige Wechselwirkungen. Welche Wechselwirkungen Beiträge zum Grenzflächenpotential liefern können, wird im nächsten Abschnitt diskutiert.

Aus dem Verlauf des Grenzflächenpotentials kann der Gleichgewichtszustand des Systems abgelesen werden. Auch wie das System das Gleichgewicht erreicht, lässt sich anhand des Grenzflächenpotenzials erkennen. Umgekehrt lässt sich der Verlauf des Grenzflächenpotentials zumindest abschnittsweise aus experimentellen Beobachtungen rekonstruieren, siehe z. B. Ref. [3].

Typische Verläufe für unterschiedliche Benetzungsszenarien zeigt die Abb. 2.2. Der Fall 2.2.a) entspricht vollständiger Benetzung: Das globale Minimum von Φ liegt bei unendlicher Filmdicke, ein Flüssigkeitsfilm ist in diesem Fall bei jeder Filmdicke stabil. Bei 2.2.b) liegt das globale Minimum von Φ bei einer endlichen Filmdicke h_{eq} , der Gleichgewichtszustand eines solchen Systems ist ein Film der Dicke h_{eq} , überschüssige Flüssigkeit sammelt sich in Tropfen auf diesem Film. Es lässt sich zeigen, dass für Filmdicken h , für die $\Phi''(h) < 0$ ist, ein solcher Film global instabil wird, dass also jede Störung der ursprünglichen Filmdicke verstärkt wird. In 2.2.c) gibt es sowohl ein lokales Minimum für unendliche Filmdicke als auch ein globales Minimum bei h_{eq} . Ein derartiges System ist metastabil für Filmdicken, bei denen $\Phi'' > 0$ ist und global instabil für Filmdicken mit $\Phi'' < 0$. Entnetzung kann im erstgenannten Filmdickenbereich durch Nukleation ausgelöst werden, indem ein Nukleationskeim

das Grenzflächenpotenzial lokal ändert, sodass die Potenzialbarriere überwunden werden kann. An dieser Stelle bildet sich ein Loch im Film. In realen Systemen kann es sich bei einem solchen Nukleationskeim z. B. um ein Staubkorn oder eine chemische Inhomogenität auf der Substratoberfläche handeln.

Wie ist $\Phi(h)$ mit makroskopischen Größen verknüpft? Für makroskopische Filmdicken wird die Energie des Systems durch die Grenzflächenenergien bestimmt, also $\Phi(h \rightarrow \infty) = \sigma_{lv} + \sigma_{sl}$. Durch die Gleichgewichtsfilmdicke ist weiterhin die Lage des globalen Minimums festgelegt. Der Kontaktwinkel ist mit der Tiefe des globalen Minimums verknüpft [9]:

$$\frac{\Phi(h_{eq})}{\sigma} = 1 - \frac{1}{\sqrt{1 + \tan^2 \Theta}} = 1 - \cos \Theta. \quad (2.4)$$

Eine mit dem Grenzflächenpotenzial zusammenhängende und in der Literatur häufig auftauchende Größe ist der Spalt- oder Trennungsdruck (engl. “disjoininig pressure”)

$$\Pi = -\frac{\partial \Phi}{\partial h}. \quad (2.5)$$

Dieser ist besonders für das Verständnis der Dynamik eines Benetzungssystems wichtig.

2.3 Relevante Wechselwirkungen

Im vorangehenden Abschnitt war das Grenzflächenpotenzial als vorgegeben angenommen worden. Tatsächlich beinhaltet es alle Wechselwirkungen zwischen den Atomen oder Molekülen von Substrat, Flüssigkeitsfilm und umgebenden Medium. Die wichtigsten Wechselwirkungen für die untersuchten Systeme sind:

- Sterische Wechselwirkung: Kommen sich Atome oder Moleküle so nahe, dass sich ihre Elektronenhüllen überlappen, bewirkt dies eine starke abstoßende Kraft, die darauf beruht, dass sich zwei Elektronen nicht in demselben Quantenzustand befinden können (Pauli-Prinzip). Diese Wechselwirkung tritt also bei allen Substanzen auf und bewirkt eine starke Abstoßung bei atomaren beziehungsweise molekularen Abständen (Lennard–Jones Potenzial).

Der Verlauf von $\Phi(h)$, der sich durch räumliche Integration dieser molekularen Wechselwirkungen ergibt, wird in diesem Fall mit einem Harte–Kugel–Potenzial oder einem $1/h^8$ –Verlauf beschrieben.

- Wechselwirkung bei Beteiligung von Molekülen mit permanentem Dipolmoment: Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment beeinflussen sich durch elektrostatische Wechselwirkung, wobei die Stärke der Wechselwirkung vom

Abstand und der Orientierung des Dipolmomentes abhängt. Für frei bewegliche Moleküle, deren Dipolmoment eine Zufallsbewegung ausführt, liefert die Keesom–Energie eine $1/d^6$ –Abstandsabhängigkeit. Für die Debye–Wechselwirkung zwischen einem permanenten und einem induzierten Dipol gilt dies ebenfalls.

- London’sche Dispersionskräfte: Auch Substanzen ohne permanentes Dipolmoment unterliegen der elektrostatischen Wechselwirkung, nämlich dadurch, dass sich durch Fluktuationen ihrer Ladungsverteilungen ein spontanes Dipolmoment einstellt. Die Wechselwirkungstärke zwischen zwei solchen induzierten Dipolen nimmt mit wachsendem Abstand d proportional zu $1/d^6$ ab. Für Abstände größer als ca. 100 nm, wenn Retardierungseffekte bedeutsam werden, gilt eine Abhängigkeit von $1/d^7$.
- Strukturelle Kräfte: Aufgrund sterischer Wechselwirkungen oder bei starken Dipolmomenten kann es zur Bildung geordneter Strukturen vor allem in Grenzflächennähe kommen, die energetisch besonders bevorzugt sind. Derartige strukturelle Kräfte sind vor allem im Zusammenhang mit der Betrachtung von Flüssigkristallen wichtig.

Die Kräfte, die durch die Wechselwirkung von induzierten und permanenten Dipolen verursacht werden, und die alle dieselbe $1/d^6$ –Abhängigkeit zeigen, fasst man als *van der Waals Wechselwirkung* zusammen. Die räumliche Integration dieser Wechselwirkungspotenziale über ein Schichtsystem liefert dann folgendes Grenzflächenpotenzial:

$$\Phi_{vdW} = -\frac{A}{12\pi h^2}. \quad (2.6)$$

A bezeichnet hierbei die sogenannte Hamaker–Konstante [10], in der die material-spezifische Stärke der Wechselwirkung enthalten ist. Typische Werte liegen in der Größenordnung von 10^{-20} J. A kann aus den optischen Konstanten der beteiligten Materialien bestimmt werden, siehe dazu z. B. Ref. [11]. Für $A < 0$ ergibt sich ein benetzendes System, für $A > 0$ entsprechend ein entnetzendes. Diese Vorzeichenkonvention ist in der Literatur leider nicht durchgängig beachtet.

2.4 Nukleation und spinodales Entnetzen

Bisher war von den Gleichgewichtszuständen eines Benetzungssystems die Rede. Wie verhält sich aber ein solches System, wenn es in einem Nichtgleichgewichtszustand präpariert wurde? Experimentell wäre so etwas durch Aufschleudern eines Films eines bei Raumtemperatur festen Materials aus der Lösung auf ein von diesem Material eigentlich nicht benetzbares Substrat mittels einer Lackschleuder (engl.

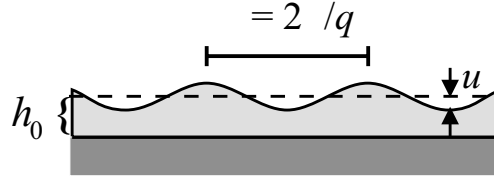


Abbildung 2.3: Schemazeichnung einer Kapillarwelle mit den für die Theorie spinodalen Entnetzens wichtigen Größen.

“Spincoater”) möglich. Der feste Film kann erst durch einen Entnetzungsprozess ins Gleichgewicht kommen, wenn er etwa durch Erwärmen verflüssigt wurde.

In einem metastabilen Film (Fall c) in Abb. 2.2) wird es dabei zur Bildung von Löchern an den Stellen kommen, an denen durch einen Nukleationskeim die Potenzialbarriere überwunden werden kann.

Für den Fall globaler Instabilität $\Phi''(h) < 0$ ergibt sich aus dem Grenzflächenpotenzial eine Kraft, durch die die Amplitude der Kapillarwellen auf der Flüssigkeitsoberfläche verstärkt wird. Dies ist der Fall spinodalen Entnetzens. Die verschiedenen Schwingungsmoden werden dabei unterschiedlich stark verstärkt. Für die Wellenlänge der am schnellsten anwachsenden Mode gilt [12]:

$$\lambda = \sqrt{\frac{8\pi^3\sigma_{sl}}{A}} h^2. \quad (2.7)$$

Für die Zeit, die benötigt wird, bis aus den anwachsenden Fluktuationen Löcher entstehen — die Aufbrechzeit — ergibt sich aus der gleichen Analyse:

$$\tau = \frac{48\pi^2\sigma_{lv}\eta h^5}{A^2}. \quad (2.8)$$

Die im Folgenden gegebene Herleitung lehnt sich an Arbeiten von Brochard et al. [5] und Wensink und Jérôme [13] an:

Man betrachtet eine kleine Fluktuation mit Wellenvektor q an der Flüssigkeitsoberfläche

$$h(x, t) = h_0 + u e^{iqx} e^{-t/\tau}. \quad (2.9)$$

Der im Film herrschende Druck setzt sich zusammen aus dem externen Druck, dem Poisson-Druck, der aus der fluktuationsbedingten Krümmung der Filmoberfläche resultiert und dem durch die Wechselwirkung der beiden Grenzflächen hervorgerufenen Spaltdruck

$$p(x, t) = p_0 - \sigma_{lv} \frac{\partial^2 h(x, t)}{\partial x^2} - \Pi(h). \quad (2.10)$$

Der so entstehende Druckgradient erzeugt einen Fluss $j(x, z)$, der sich gemäß den Navier-Stokes-Gleichungen beschreiben lässt. Für die hier angestellten Betrachtungen (langsamer, viskoser Fluss in einem dünnen Film) bleiben Trägheitsterme

unbeachtet. Die Bewegungsgleichung reduziert sich auf die sogenannte *Poiseuille-Gleichung*, wenn man dazu von laminarem Fluss ausgeht, $v_z = 0$, und nur geringe Variationen an der Filmoberfläche annimmt ($\partial^2 v_x / \partial x^2 \ll \partial^2 v_x / \partial z^2$):

$$-\frac{\partial p}{\partial x} + \eta \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2} = 0. \quad (2.11)$$

η bezeichnet hier die Viskosität. Löst man die Gleichung für die Randbedingungen $v_x(0) = 0$ ("no slip condition") sowie verschwindenden Scherstress an der Filmoberfläche, erhält man:

$$v_x(z) = \frac{1}{\eta} \frac{\partial p}{\partial x} \left(\frac{z^2}{2} - hz \right). \quad (2.12)$$

Die Integration über die Filmdicke liefert den Gesamtfluss J und mit (2.9) und (2.10) erhält man:

$$J = \frac{h^3}{3\eta} \left[\sigma_{lv} \frac{\partial^3 h}{\partial x^3} + \frac{\partial \Pi}{\partial x} \right]. \quad (2.13)$$

Betrachtet man ein System mit reiner van der Waals Wechselwirkung, gilt:

$$\Pi = \frac{\partial \Phi}{\partial h} = \frac{\partial}{\partial h} \frac{-A}{12\pi h^2}. \quad (2.14)$$

Betrachtet man weiterhin, wie wir es hier tun wollen, nichtflüchtige Flüssigkeiten, gilt Massenerhaltung, also die Kontinuitätsgleichung

$$\text{div} J + \frac{\partial h}{\partial t} = 0. \quad (2.15)$$

Linearisierung von (2.13) und (2.15) nach Einsetzen von (2.14) und die Lösung nach $h(x, t)$ liefert dann die Dispersionsrelation

$$\frac{1}{\tau} = \frac{h_0^3}{3\eta} \left[\sigma_{lv} q^4 - \frac{3A}{6\pi} \frac{q^2}{h_0^4} \right]. \quad (2.16)$$

Wenn $1/\tau_q$ negativ wird, werden die Fluktuationen verstärkt. Dies kann nur im Falle von Nichtbenetzung auftreten, also für positives A . Minimieren von τ in Abhängigkeit von q liefert dann den Ausdruck (2.8) für die Aufbrechzeit und aus dem zugehörigen Wert für q ergibt sich λ entsprechend (2.7). Abbildung 2.4 zeigt den Verlauf von $1/\tau$ über q .

Dieser Mechanismus beruht auf dem Einfluss der van der Waals Wechselwirkung und ist somit auf Filmdicken bis etwa 100 nm beschränkt, wobei für große Filmdicken noch Retardierungseffekte zu berücksichtigen wären, was in der oben stehenden Betrachtung unterblieb.

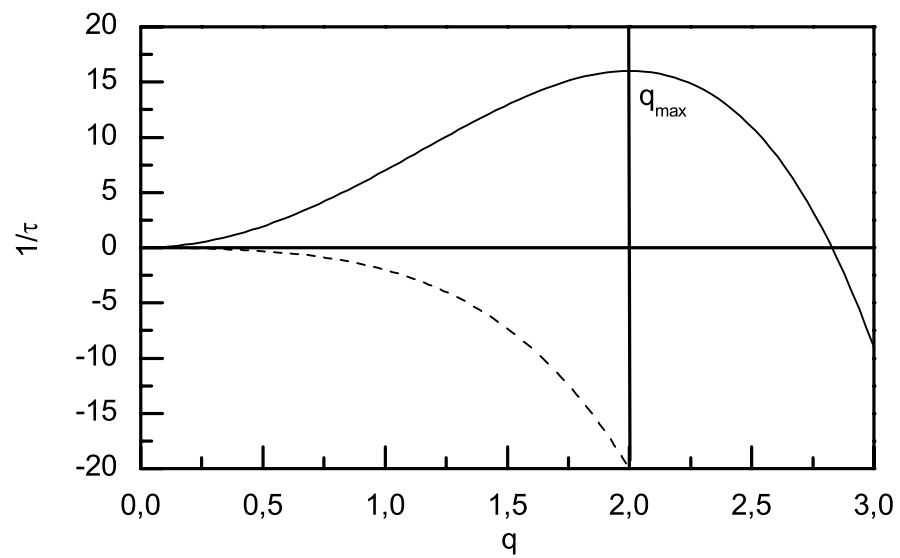


Abbildung 2.4: Kehrwert der Anstiegszeit über dem Wellenvektor q . Deutlich erkennbar ist, dass eine Benetzungsmode $q_{\max}$ mit minimaler Anstiegszeit, d. h. maximaler Verstärkung, existiert, sofern A positiv ist. Für negatives A (gestrichelte Linie) existiert kein solches Minimum.

3 Experimentelle Techniken

Hier sollen die verwendeten Geräte und experimentellen Techniken kurz beschrieben werden.

3.1 Lichtmikroskopie

Für die lichtmikroskopischen Aufnahmen in dieser Arbeit wurden drei verschiedene Mikroskope eingesetzt:

- Zeiss Axioskop mit Objektiven großer Brennweite und Vergrößerungen von 5fach bis 50fach. Mit diesem Gerät kann sowohl Durchlicht- wie Auflichtmikroskopie betrieben werden, auch Polarisationsmikroskopie ist möglich. Über einen C-Mount-Adapter konnten verschiedene Videokameras angeschlossen werden, deren Signal entweder auf S-VHS-Video aufgezeichnet wurde oder zur direkten digitalen Weiterverarbeitung in einen PC übertragen werden konnte.

Mit diesem Mikroskop wurden alle Untersuchungen an den entnetzten Goldfilmen vorgenommen (Kapitel 4).

- Zeiss Axioplan, ebenfalls ausgestattet mit langbrennweitigen Objektiven 5fach bis 50fach. Statt eines einfachen Objekthalters war dieses Gerät mit einem Heiztisch der Firma Linkam (THMSG 600) ausgestattet. Proben konnten damit bei Temperaturen von -80 °C bis $+400\text{ °C} \pm 0.1\text{ °C}$ beobachtet werden. Der zugehörige Temperaturcontroller erlaubte auch die Programmierung von Temperaturrampen mit 0.01 K/min bis 100 K/min . Die Beobachtung konnte im Auf- und Durchlicht sowie zwischen gekreuzten Polarisatoren durchgeführt werden. Auch die Beleuchtung mit monochromatischem Licht war durch Einführen eines Interferenzfilters in den Strahlengang möglich. An diesem Mikroskop konnte mittels einer angeschlossenen Videokamera Bildmaterial — je nach verwendeter Kamera in Schwarzweiß oder Farbe — auf S-VHS-Video mitgeschnitten werden.

Dieser Mikroskopaufbau wurde für die Mehrzahl der optischen Untersuchungen an Flüssigkristallfilmen verwendet.

- Das dritte verwendete Mikroskop war ein Leitz Laborlux, das mit einer digitalen Einzelbildkamera ausgerüstet war, deren Auflösung und Empfindlichkeit weit über das PAL-Format der übrigen verwendeten Kameras hinausging. Ein selbstkonstruierter Heiztisch ermöglichte ein Heizen der Proben auch an diesem Gerät. Einige der Aufnahmen dünner Flüssigkristallfilme wurden an diesem Aufbau gemacht.

3.2 Ellipsometrie

Zur Bestimmung der Schichtdicken aufgeschleuderter Flüssigkristallfilme kam ein Ellipsometer der Firma Optrel GbR, Berlin, zum Einsatz. Durch Einbau einer Mikroskopoptik mit CCD-Kamera ist mit diesem Gerät auch abbildende Ellipsometrie möglich.

Für eine detaillierte Beschreibung des Verfahrens sei etwa auf Ref. [14] verwiesen.

Grundsätzlich beruht Ellipsometrie auf der Tatsache, dass Licht bei der Reflexion an Grenzflächen in Abhängigkeit von der Polarisationsrichtung unterschiedlich ausgeprägte Phasenverschiebung erfährt und auch unterschiedlich stark reflektiert wird. Charakterisiert werden diese Änderungen durch die zwei ellipsometrischen Größen Δ und Ψ . Δ bezeichnet die Änderung der Phasenverschiebung zwischen den beiden Komponenten des Polarisationsvektors. Ψ hängt über die Gleichung $\tan \Psi = \frac{|R^P|}{|R^S|}$ mit der Änderung der Amplitude der parallel (P) beziehungsweise senkrecht (S) zur Einfallsebene stehenden Komponente des Polarisationsvektors zusammen.

Praktisch wird die Probe also mit elliptisch polarisiertem Licht beleuchtet, das durch die Kombination eines Polarisators und eines $\lambda/4$ -Plättchens erzeugt wird. Das reflektierte Licht wird detektiert (mit einem Photodetektor oder einfach mit dem Auge). Durch Verdrehen des Polarisators kann genau so elliptisch polarisiertes Licht erzeugt werden, dass nach der Reflexion linear polarisiertes Licht entsteht. Dieses kann dann durch Verdrehen eines weiteren Polarisators (Analysator genannt), der vor dem Detektor angebracht ist, zur Auslöschung gebracht werden. Aus den Winkeln von Polarisator und Analysator können dann Δ und Ψ bestimmt werden. Abbildung 3.1 verdeutlicht den Aufbau.

Kennt man die optischen Konstanten, also Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten des Schichtsystems Substrat-Film, kann man Δ und Ψ in Abhängigkeit von der Filmdicke berechnen und durch Vergleich mit den gemessenen Werten die Dicke der untersuchten Probe bestimmen. Das gilt ebenso für einen komplizierteren Aufbau mit mehreren Schichten, wobei dann natürlich Mehrfachreflexion zu berücksichtigen ist. Voraussetzung zur Anwendung des Verfahrens in dieser Form ist also, dass der Aufbau bzw. die chemische Zusammensetzung der Probe bekannt ist.

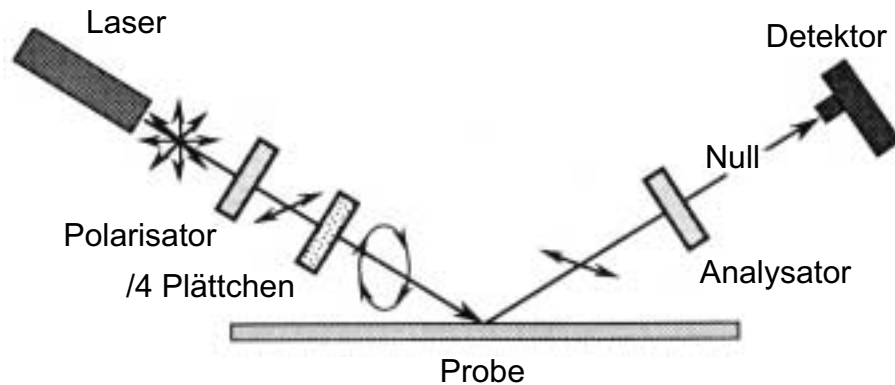


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau eines Ellipsometers, nach Ref. [14].

3.3 Rasterkraftmikroskopie (AFM)

Beginnend mit dem Rastertunnelmikroskop wurde eine ganze Klasse von Geräten entwickelt, die es ermöglichen, die Oberfläche einer Probe bis auf atomare Dimensionen zu charakterisieren. War das Tunnelmikroskop noch auf leitfähige Proben beschränkt, ergab sich mit dem Rasterkraftmikroskop [15] die Möglichkeit, nahezu beliebig beschaffene Proben an Luft mit Nanometerauflösung “abzubilden”. Das grundsätzliche Funktionsprinzip beruht darauf, dass die Wechselwirkung einer dünnen Spitze mit der Probe detektiert wird. Die Spitze ist hierzu an einem Federbalken befestigt, dessen Auslenkung mittels Lichtzeigertechnik hinreichend genau bestimmt werden kann. Rastert man die zu untersuchende Probe nun mit der Spitze ab, wird sich die Auslenkung durch lokal variierende Wechselwirkungen ändern und kann nur durch eine aktive Regelung des Spitzenabstandes von der Probe konstant gehalten werden. Die Stärke der jeweils erforderlichen Regelung kann dann zur Gewinnung eines Bildes genutzt werden, das die Topografie der Probe wiedergibt. Mittels TappingModeTM können sogar Flüssigkeitsoberflächen [16, 17, 3, 18], und auch Flüssigkristallfilme abgebildet werden. Hierbei wird die Spitze zu Schwingungen angeregt und die Regelung besteht darin, die Dämpfung der Schwingungsamplitude, die durch die Annäherung an die Probe zustande kommt, konstant zu halten. Im Gegensatz zum sogenannten “Contact Mode” kann in dieser Betriebsart verhindert werden, dass eine Deformation der flüssigen Oberfläche auftritt, indem Arbeitsparameter wie freie Amplitude, Dämpfung, bei der abgebildet wird, und Material der Spitze geeignet gewählt werden.

Verwendet wurde ein “Multimode”-AFM mit Nanoscope IIIa-Controller von Digital Instruments.

3.4 Röntgenstrukturaufklärung

Um die Änderungen der inneren Struktur der untersuchten Flüssigkristall- und SEC-Filme zu verfolgen, wurden im Rahmen zweier Messzeiten am ESRF, Grenoble, sowie dem BESSY-II Synchrotron, Berlin, Experimente mit Röntgenkleinwinkelstreuung durchgeführt. Darüber hinaus wurde bei den Proben im letzten Teil der Arbeit versucht, die laterale Struktur mittels Röntgenbeugung am kritischen Winkel (engl. “**G**razing **I**ncidence **D**iffraction”, GID) zu ermitteln. Der experimentelle Aufbau war stets so gewählt, dass die Proben während der Messungen geheizt werden konnten. Da die Brillianz der mit einem Synchrotron erzeugten Röntgenstrahlung um bis zu 10 Größenordnungen über der von Laborgeräten mit rotierender Anode liegt, sind die für eine Messung nötigen Zeiten entsprechend kurz. So war es möglich, die in den Filmen auftretenden Änderungen nahezu in Echtzeit zu verfolgen. Ein Reflektogramm lässt sich am ESRF in weniger als 5 Minuten aufzeichnen und der Versuchsaufbau am BESSY-II ermöglichte durch die Verwendung von weißem Röntgenlicht eine nochmalige Verkürzung der Messzeit um den Faktor 10.

3.4.1 Röntgenkleinwinkelstreuung

Eine gute Einführung in die Methoden der Röntgenstrukturaufklärung, speziell auch am Beispiel dünner Schichten geben z. B. die Bücher von Tolan [19] und Als-Nielsen und McMorro [20]. Hier sei nur kurz zusammengefasst, wie Röntgenkleinwinkelstreuung (engl. “**S**mall **A**ngle **X**-ray **S**cattering”, SAXS) grundsätzlich funktioniert:

Um die Struktur (genauer das Elektronendichteprofil senkrecht zur Oberfläche) einer Probe zu ermitteln, misst man ihre Reflektivität als Funktion des Einfallswinkels der Röntgenstrahlung. Ein- und Ausfallswinkel sind dabei gleich (spekulare Reflexion, Θ - Θ -Geometrie). Statt des Winkels werden solche Reflektogramme meist auf den Streuvektor $q_z = 4\pi/\lambda \sin \Theta$ bezogen, siehe Abb. 3.2.

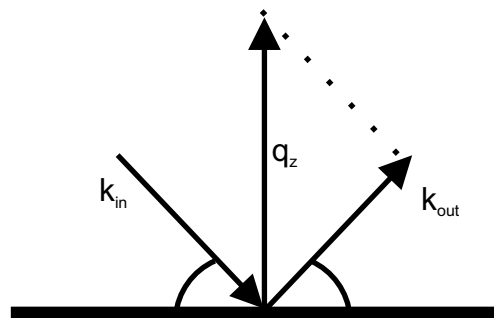


Abbildung 3.2: Röntgenkleinwinkelstreuung in Θ - Θ Geometrie.

Um den Verlauf der Reflektivität mit q_z zu bestimmen, kann entweder der Reflexionswinkel oder die Wellenlänge des verwendeten Röntgenlichtes variiert werden.

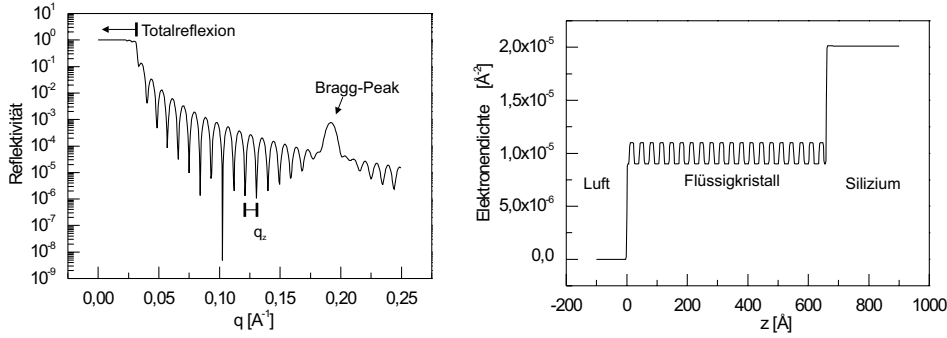


Abbildung 3.3: Links: Röntgenreflektivität für ein modelliertes Multischichtsystem aus 10 Doppellagen eines Flüssigkristalls auf Silizium; rechts: Das zugehörige Elektronendichteprofil. q ist dabei der Streuvektor, z bezeichnet den Abstand von der Grenzfläche Luft/Flüssigkristall.

Letzteres Verfahren liegt dem Messaufbau am BESSY-II zugrunde: Statt bei Beleuchtung mit monochromatischem Röntgenlicht Probe und Detektor mechanisch zu verfahren, um Θ zu variieren, wird "weißes" Röntgenlicht verwendet, dessen Reflexion mit einem energieauflösenden Detektor registriert wird. Somit kann ein ganzes q_z -Intervall *gleichzeitig* vermessen werden.

Ein Beispiel für eine typische Reflektivitätskurve ist in Abb. 3.3 gezeigt.

Wie interpretiert man nun eine solche Reflektivitätskurve? Zunächst ist der Brechungsindex eines Materials für Röntgenstrahlen gegeben durch:

$$n = 1 - \frac{\lambda^2 \rho_{el} r_0}{2\pi}$$

, wobei λ die Röntgenwellenlänge, ρ_{el} die Elektronendichte des Materials und $r_0 = 2.82 \times 10^{-15}$ m den klassischen Elektronenradius bezeichnen. Der Brechungsindex im Röntgenbereich ist also stets kleiner als 1. Daraus folgt, dass unterhalb eines kritischen Winkels Totalreflexion auftritt und dementsprechend ist die Reflektivität in Abb. 3.3, links, bis zu einem Wert von $q_z = 0.03 \text{\AA}^{-1}$ entsprechend dem kritischen Winkel für Silizium von 0.22° gleich eins. Oberhalb des kritischen Winkels nimmt die Reflektivität dann stark ab, da nun Strahlung durch die Grenzfläche Luft–Probe transmittiert werden kann. Die dann einsetzende Abfolge von Maxima und Minima, die Kiessig–Interferenzen, kommen durch konstruktive beziehungsweise destruktive Interferenz der an den Grenzflächen Luft/Probe und Probe/Substrat reflektierten Röntgenstrahlung zustande. Ihre Periodizität liefert ein direktes Maß für die Film-dicke: $d = 2\pi/\Delta q_z$. Das im gleichen Bild auftretende Maximum bei $q_z = 0.19 \text{\AA}^{-1}$ kommt durch Bragg–Reflexion an den einzelnen smektischen Schichten des untersuchten Films zustande. Die Dicke dieser Schichten beträgt im Beispiel $33 \text{\AA}$.

Für eine detaillierte Auswertung einer solchen Röntgenkurve wird ein Schichtmodell der Elektronendichteverteilung in der Probe aufgestellt, siehe Abb. 3.3, rechts, und dann in einem Rekursionsverfahren aus den Reflektivitäten der Einzelschichten die Gesamtreflektivität der Probe berechnet. Das Verfahren geht auf Parratt [21] zurück. Durch ein Iterationsverfahren wird die Abweichung der Modellkurve von der tatsächlich gemessenen Reflektivität minimiert. Dabei werden die für das Modell verwendeten Schichtdicken, Rauigkeiten der Grenzflächen und Elektronendichten variiert. Am Ende der Iteration steht ein Modell, das die gemessene Reflektivität bestmöglich wiedergibt, verschiedene Modellsysteme können allerdings durchaus gleiche Reflektivitätskurven ergeben. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein am Hahn–Meitner–Institut entwickeltes Programm verwendet (Parratt32).

3.4.2 Röntgenbeugung bei streifendem Einfall

Bei diesem Verfahren (engl. “**G**razing **I**ncidence **D**iffraction”, GID), erstmals beschrieben von Marra *et al.* [22], wird das Röntgenlicht knapp unterhalb des kritischen Winkels auf die Probe gestrahlt, man arbeitet also im Bereich der Totalreflexion. Unter dieser Bedingung wechselwirkt die Röntgenstrahlung nur im Bereich der exponentiell abklingenden (evaneszenten) Welle mit der Probe, deren Eindringtiefe auf etwa eine Monolage beschränkt ist. Dies ermöglicht es, selektiv die Oberfläche der zu untersuchenden Probe zu untersuchen und ihre laterale Ordnung zu bestimmen, indem man das seitlich aus der Strahlrichtung gestreute Röntgenlicht detektiert, siehe auch Abb. 3.4. Da die Projektion (engl. “footprint”) des Röntgenstrahls auf die Probe typischerweise im Bereich von Quadratzentimetern liegt, wird bei einer derartigen Messung über zahlreiche geordnete Domänen unterschiedlicher Orientierung gemittelt. Das Verfahren hat somit Ähnlichkeit mit Röntgendiffraktionsmessungen an Pulverproben — lediglich reduziert auf zweidimensionale Systeme.

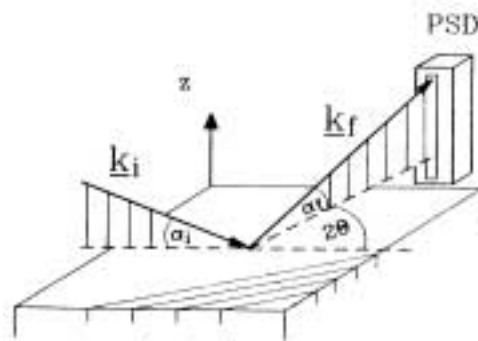


Abbildung 3.4: Schemazeichnung der Geometrie bei einer GID-Messung, nach Ref. [23].

Für die nur wenige Monolagen dicken Filme aus tensidgekapselten Clustern, siehe Kapitel 6, sollte mit dieser Technik untersucht werden, ob diese eine Ordnung in der

Ebene besitzen und ob sich diese beim Heizen ändert.

3.5 Spincoater

Kein Messgerät, aber unentbehrlicher Helfer bei der Präparation dünner Filme für alle Teile dieser Arbeit war der Spincoater der Laurell Technologies Corp. (Landsdale, PA, USA). Dieser ermöglicht es, Substrate, die mittels einer Saughalterung auf der Achse fixiert werden, in schnelle Rotation (bis 6000 min^{-1}) zu versetzen. Setzt man einen Tropfen (typischerweise $10 - 20 \mu\text{l}$) einer Lösung des als dünnen Films aufzubringenden Materials auf die rotierende Probe, wird dieser Tropfen durch die Fliehkraft zu einem dünnen, die Probe bedeckenden Film auseinandergezogen. Gleichzeitig verdampft das Lösungsmittel und zurück bleibt ein extrem glatter, homogener Film der gelösten Substanz. Die Dicke derartig präparierter Filme erweist sich experimentell als proportional zur Konzentration C der Lösung und dem Molekulargewicht der gelösten Substanz M_w sowie zum Kehrwert der Wurzel der Drehzahl ω [24]:

$$h \propto \frac{CM_w}{\sqrt{\omega}}.$$

Als Beispiel für den linearen Zusammenhang zwischen Konzentration und Filmdicke sind in Abb. 3.5 die ellipsometrisch bestimmten Filmdicken einiger der im Rahmen dieser Arbeit hergestellten Flüssigkristallfilme aufgetragen.

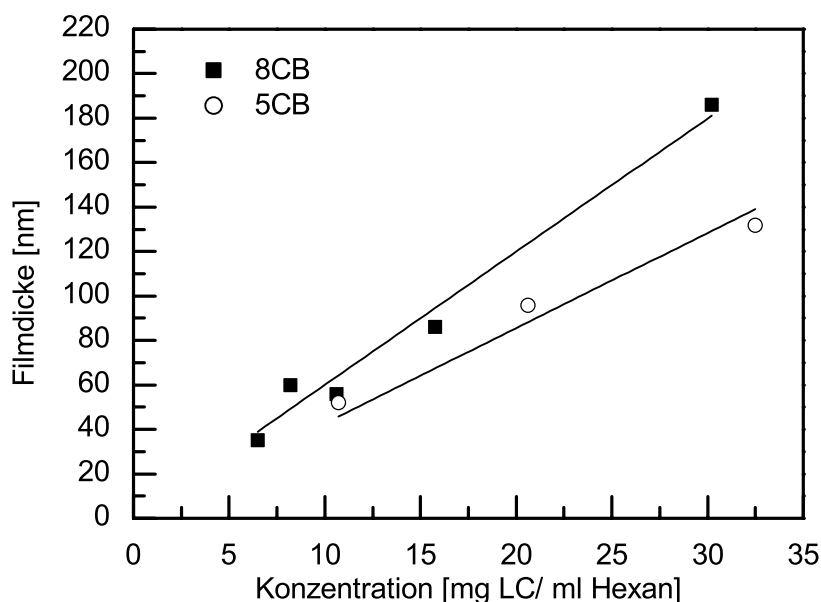


Abbildung 3.5: Durch Aufschleudern verschieden hoch konzentrierter Lösungen zweier Flüssigkristalle hergestellte Filme. Die Drehzahl des Spincoaters betrug stets 3000 min^{-1} .

4 Goldfilme: Dünne Schichten einer einfachen Flüssigkeit

In diesem Kapitel werden Versuche mit einem global instabilen System vorgestellt (siehe Abschnitt 2.2), nämlich mit dünnen Goldfilmen, die auf Quarzglasplättchen aufgebracht wurden. Diese stellen auch das erste System dar, in dem spinodales Entnetzen nachgewiesen werden konnte [2].

4.1 Einführung und Stand der Forschung

Die grundlegenden theoretischen Arbeiten zum spontanen Aufbrechen dünner Filme reichen mittlerweile mehr als 30 Jahre zurück und wurden von Vrij in Analogie zu Arbeiten von Cahn zur Entmischung von Flüssigkeiten zunächst für freistehende Filme entwickelt [25] und später für die Betrachtung von Filmen auf einer festen Unterlage modifiziert [5]. Erst viel später konnte das spinodale Entnetzen in verflüssigten Metallfilmen auf einer festen Unterlage nachgewiesen werden [2, 26]. Das Entnetzungsverhalten dünner Polymerfilme [27] erwies sich bei genauerer Analyse als ein Nukleationsphänomen [28] und erst in neuesten Untersuchungen konnte auch in diesem System unter bestimmten Bedingungen spontanes Aufbrechen bei sehr kleinen Filmdicken nachgewiesen werden [29]. Aufbauend auf den früheren Arbeiten an Metallfilmen, soll hier untersucht werden, inwieweit die für die Analyse von Entnetzungsmustern in Polymerfilmen erfolgreich verwendeten Minkowski-Maße zur Charakterisierung der in den Goldfilmen entstehenden Muster dienen können. Auch sollte versucht werden, durch Strukturierung der Goldfilme die entstehenden Entnetzungsmuster zu beeinflussen.

4.2 Präparation, Aufbau und Durchführung

Als Substrat wurden Objektträger aus Quarzglas verwendet (Fa. Bernhard Halle Nachf. GmbH, Berlin), die zunächst von anhaftendem Staub und organischen Verunreinigungen befreit wurden. Die für die Reinigung verwendete Oxidationslösung ist auch als Carot'sche Säure bekannt (Peroxischwefelsäure). Sie besteht aus 39 Massenteilen H_2SO_4 (96 %), 11 Massenteilen H_2O und 15 Massenteilen $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ (Kali-

umperoxodisulfat). Wird frische Lösung angesetzt, ist auf ausreichende Kühlung des Reaktionsgefäßes zu achten (Eisbad o. ä.), die Reinigung der Substrate erfolgt bei Raumtemperatur. Aufgrund ihrer starken Oxidationswirkung ist Carot'sche Säure gut geeignet, organische Verunreinigungen zu entfernen.

Die Substrat-Gläser waren typischerweise von der Größe eines halben Objektträgers ($1.6 \times 3.5 \text{ cm}^2$) und wurden nach einer groben Vorreinigung mit Seifenlösung (Mucosol) im Ultraschallbad für ca. 10 Stunden in Carot'sche Säure eingelegt. Anschließend erfolgte eine gründliche Reinigung durch wiederholtes Abspülen mit destilliertem Wasser (Millipore, Leitfähigkeit $18.2 \text{ M}\Omega/\text{cm}$). Unmittelbar nach dem Trocknen der Substrate mit Stickstoff (Reinheitsgrad 5.0) wurden diese in die Aufdampfanlage eingebaut (MiniCoater, Tectra GmbH, Frankfurt/M.) und mit einer 1-2 nm dicken Schicht aus Chrom bedampft, die als Haftvermittler für die unmittelbar anschließend aufgebrachte Goldschicht diente. Ohne diesen Haftvermittler platzt der Goldfilm im weiteren Verlauf des Experiments allzuleicht von seiner Unterlage ab. Mittels einer in die Aufdampfanlage integrierten Quarz-Mikrowaage konnten die Schichtdicken kontrolliert werden.

Die so hergestellten Proben wurden bis unmittelbar vor ihrer Verwendung im Vakuum gelagert, da Goldoberflächen an Luft aufgrund ihrer hohen Oberflächenenergie schnell verschmutzen.

Der Goldfilm einer so präparierten Probe muss nun verflüssigt werden, damit die Entnetzung stattfinden kann. Eine Beobachtung des ablaufenden Entnetzungsprozesses *in situ* ist aufgrund der Schnelligkeit der Entnetzung in diesem System schwer realisierbar. Mit folgender Methode gelang es jedoch, den noch ablaufenden Entnetzungsvorgang für eine Untersuchung *ex situ* anzuhalten:

Der Film wurde mit einem frequenzverdoppelten, gütegeschalteten Nd:YAG-Laser aufgeschmolzen (Modell Powerlite, Fa. Continuum, Santa Clara, Kalifornien). Auf diese Weise ist es möglich, binnen der Pulsdauer von 6.5 ns genügend Energie in den Goldfilm zu übertragen, dass dieser für die Dauer einiger Hundert Nanosekunden in den flüssigen Zustand übergeht. Auf diese Weise wird ein nahezu instantanes Schmelzen des Filmes erreicht, durch das definierte Anfangsbedingungen geschaffen werden. Aus früheren Untersuchungen ist bekannt, dass sich die Oberfläche von Metallfilmen auch schon unterhalb des Schmelzpunktes aufräuen kann [30]; durch das schnelle Heizen ist ein Einfluss der dort beschriebenen Agglomerationsvorgänge auf die Entnetzung auszuschließen. Ebenso wichtig ist aber die schlagartige Wiederverfestigung des Filmes, die dadurch zustande kommt, dass der nanometerdünne Metallfilm die aufgenommene Wärme extrem schnell an das viel größere Substrat abgeben kann. Dabei werden Kühlraten in der Größenordnung von 10^{10} K/sec erreicht [26]. Die Wiederverfestigung des Metalls kann damit schneller erfolgen, als die vollständige Entnetzung des Films und man erhält einen "Schnappschuss" des Entnetzungsvorgangs. Der verwendete Aufbau ist in Abbildung 4.1 skizziert.

Für die durchgeführten Experimente wurde der Laserstrahl mittels einer Sammellinse schwach auf die Probe fokussiert und die Pulsenergie für jede Probe (insbe-

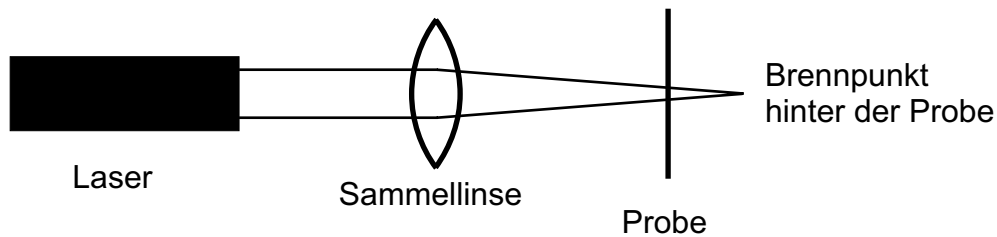


Abbildung 4.1: Experimenteller Aufbau.

sondere jede neue Goldfilmdicke) in mehreren Probeschüssen neu abgestimmt. Der Strahldurchmesser konnte bestimmt werden, indem die Probe gegen Photopapier ausgetauscht wurde, auf dem sich bei Laserbeschuss das Strahlprofil als Schwärzung abzeichnete. Der Strahldurchmesser wurde durch Verändern des Abstandes zwischen Sammellinse und Probe im Bereich von 1 bis 2 mm variiert. Für die Bestimmung der Pulsenergie stand ein Pyrometer (Molelectron PM 30 V1, Portland, Oregon) zur Verfügung. Typische verwendete Pulsenergien lagen im Bereich von 10 mJ.

Nach dem Laserbeschuss wurden die Filme mittels optischer und Rasterkraftmikroskopie charakterisiert.

4.3 Ergebnisse

Wie aus den Vorarbeiten und der Theorie bekannt, siehe Ref. [2, 26] und Kapitel 2.4, sollte nach dem Verflüssigen des Goldfilms folgendes passieren: Die Amplitude der Kapillarwellen auf der Flüssigkeitsoberfläche nimmt zu, wobei eine bestimmte Wellenlänge am schnellsten anwächst. Mit zunehmender Amplitude werden die Wellentäler dieser Undulationsmode schließlich bis auf die Substratoberfläche reichen, und an dieser Stelle werden sich Löcher im Film bilden. Je nach Aufschmelzdauer, also der Zeit, die der Goldfilm flüssig ist, werden unterschiedliche Zwischenstadien dieses Prozesses beim Erstarren konserviert. Die Aufschmelzdauer ist einerseits durch die Energie des Laserpulses gegeben, variiert aber auch mit dem Abstand vom Strahlzentrum.

4.3.1 Optische Mikroskopie

Ein typisches Entnetzungsmuster in einem Goldfilm zeigt die Abbildung 4.2.

Neben der im Mikroskopbild gut erkennbaren Filmdickenmodulation sind auch schon einzelne bis auf das Substrat durchgebrochene Löcher zu bemerken. Es fällt auf, dass es einen Typ kleiner Löcher gibt, die alle dieselbe Größe haben, während einige Löcher deutlich größer sind und voneinander abweichende Durchmesser aufweisen. Beim bloßen Betrachten des Undulationsmusters, glaubt man bereits, einen Vorzugsabstand erkennen zu können. Verschiedene Methoden, diesen Eindruck zu

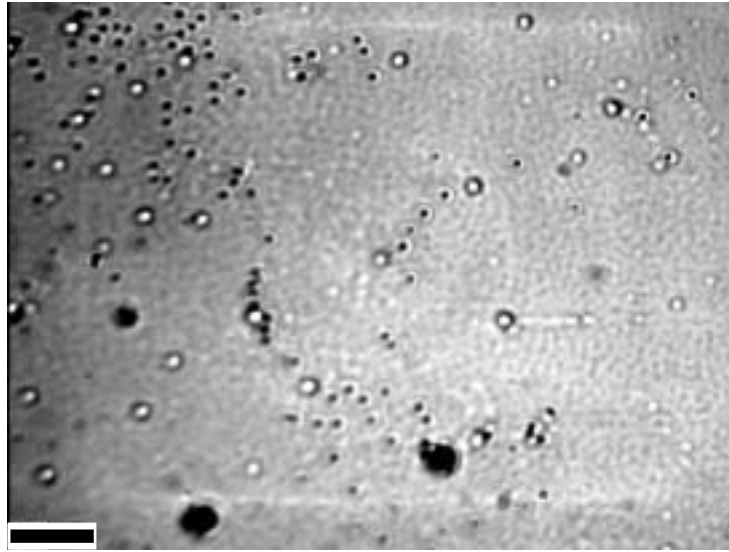


Abbildung 4.2: Entnetzungsmuster in einem Goldfilm nach Laserbeschuss. Optische Mikroskopie im Durchlicht. Gut erkennbar sind neben den bis auf das Substrat durchgebrochenen Löchern auch Modulationen in der Filmdicke. Das Bild wurde leicht defokussiert aufgenommen, dadurch sind die Undulationen deutlicher erkennbar. Der schwarze Balken entspricht $30\text{ }\mu\text{m}$.

quantifizieren, werden im Abschnitt 4.4 besprochen. Über die Anordnung der Löcher lässt sich zunächst keine Aussage treffen. Es liegt allerdings nahe, aufgrund der gleichen Durchmesser der kleinen Löcher eine gleichzeitige Entstehung zu vermuten. Sie bilden sich vermutlich dort, wo die Filmdickenmodulation bereits das Substrat erreicht hat. Die größeren Löcher sind vermutlich durch Nukleation verursacht.

4.3.2 AFM

Die Topografie der Entnetzungsstrukturen kann mittels Kraftmikroskopie quantitativ ermittelt werden. Dabei wird wie in Abb. 4.3 (links) deutlich, dass die im optischen Bild (Abb. 4.2) klar erkennbare Wellenstruktur zwischen den bereits durchgebrochenen Löchern nur eine äußerst kleine Amplitude besitzt, sie ist auf dem AFM-Bild praktisch nicht auszumachen und dass die schon durchgebrochenen Löcher in der Form ihres Profils den für spinodales Entnetzen simulierten Profilen gleichen. Siehe Abb. 4.4.

4.4 Auswertung

Der Vergleich zwischen AFM-Aufnahmen und den mittels optischer Mikroskopie aufgenommenen Bildern zeigt, dass das charakteristische Undulationsmuster nicht

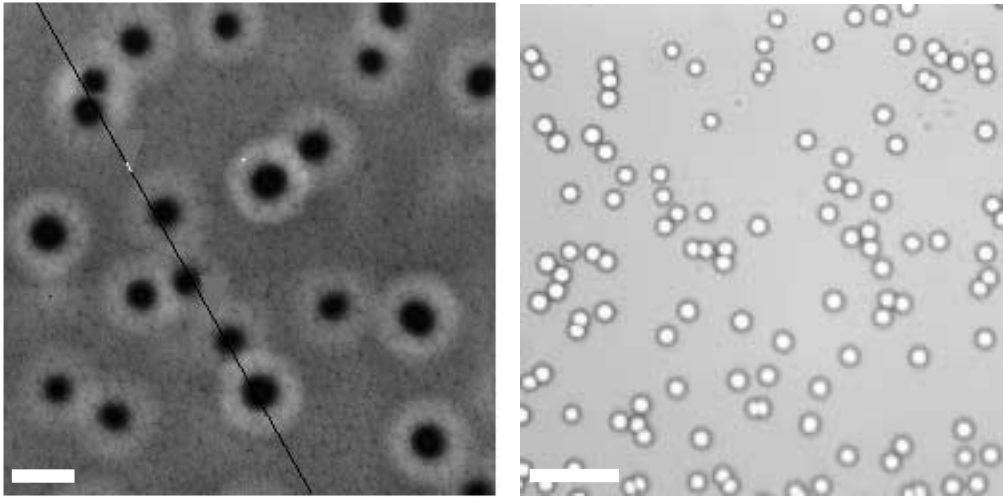


Abbildung 4.3: Links: AFM-Aufnahme eines entnetzenden Goldfilmes. Im Gegensatz zur optischen Mikroskopie sind Undulationen zwischen den Löchern hier nicht auszumachen. Der Querschnitt entlang der Linie ist in Abb. 4.4 a) gezeigt. Der weiße Balken entspricht 2 μm . Rechts: Lichtmikroskopische Aufnahme eines entnetzenden Polystyrolfilms. Ähnlich den AFM-Aufnahmen eines entnetzenden Goldfilmes erkennt man eine Verteilung von Löchern in einem glatten Film. Der weiße Balken entspricht hier 100 μm . Aus [31].

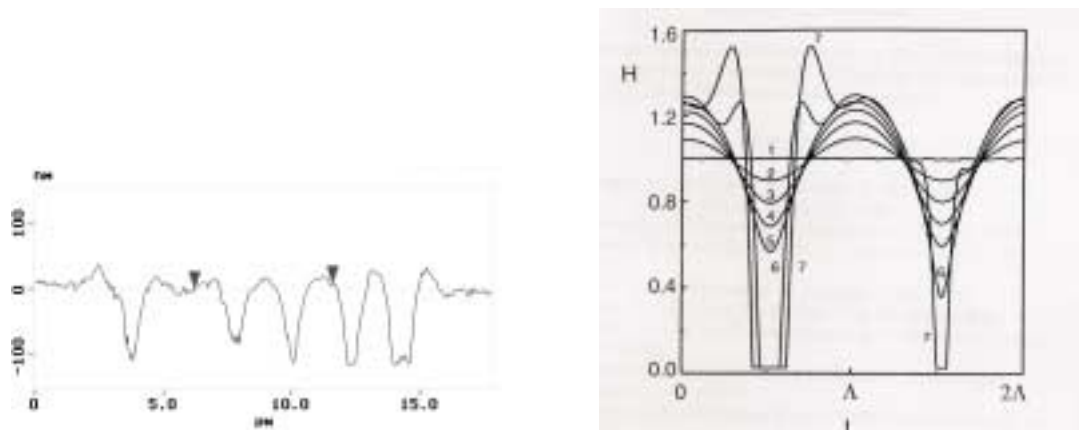


Abbildung 4.4: a) Lochprofile eines entnetzenden Goldfilmes, gewonnen aus AFM-Daten (Abb. 4.3), b) Simulation von Lochprofilen, nach [32]. Die Zahlen geben die Abfolge der simulierten Profile an. Zeit- und Längenangaben in dimensionslosen Einheiten.

unbedingt deutlich hervortritt. In diesem Fall sieht man nur ein Ensemble von auf der Probe verteilten Löchern, von denen nicht klar ist, ob sie nicht vielleicht durch einen Nukleationsprozess entstanden sind. Beim direkten Vergleich mit dem durch Nukleation entstandenen Lochmuster in einem Polymerfilm, erkennt man nicht unbedingt einen unterschiedlichen Entnetzungsmechanismus Abb. 4.3.

Wie erkennt man zuverlässig, ob es in den entstehenden Entnetzungsmustern räumliche Korrelationen gibt, wie sie gemäß der Theorie bei einem spinodal entnetzenden System auftreten sollen? Ist es insbesondere möglich, auch aus einem Teil des Musters, nämlich allein den Löchern in den Goldfilmen, herauszulesen, ob ihre Positionen korreliert sind oder nicht?

Im Folgenden wird kurz auf die beiden bekannten Verfahren Paarkorrelationsfunktion und Fourier-Analyse und ihre jeweiligen Schwächen eingegangen, um dann die Analyse mithilfe von Minkowski-Funktionalen ausführlicher zu beschreiben. Diese hat sich in jüngster Zeit bei einer Vielzahl von Anwendungen als geeignete Methode erwiesen. Eine Voronoi-Konstruktion [33], mit deren Hilfe bei einem Punktmuster die Abstände zwischen nächsten Nachbarn ermittelt werden können, ist eine weitere mögliche Analysemethode, sie wurde im Rahmen dieser Arbeit aber nicht verwendet.

4.4.1 Paarkorrelationsfunktion

Um festzustellen, ob es einen Vorzugsabstand zwischen den einzelnen, im entnetzenden Goldfilm auftretenden Löchern gibt, kann man die Wahrscheinlichkeit des Auftretens eines Loches in einem Abstand r von einem weiteren Loch für alle Löcher bestimmen.

Dies führt über den folgenden Zusammenhang zur radialen Paarkorrelationsfunktion $g(r)$:

$$N(r) = \rho \, 2\pi r \, dr \, g(r).$$

Es werden für jede Lochposition die Anzahl N der Löcher im Abstand r gezählt, wobei die Lochdichte ρ des zu untersuchenden Bereiches als bekannter Parameter eingeht. Der Verlauf von $g(r)$ gibt dann Aufschluss über etwaige Paarkorrelationen; gibt es einen bevorzugten Abstand zweier benachbarter Löcher, so wird $g(r)$ bei diesem ein Maximum aufweisen. Beachtenswert ist allerdings, dass bei diesem Verfahren nur Korrelationen zwischen nächsten Nachbarn Beachtung finden. Korrelationen höherer Ordnung werden nicht erkannt. Eine für die hier untersuchten Goldfilme typische Paarkorrelationsfunktion zeigt Abb. 4.5. Für ihre Ermittlung wurde ein bereits vorhandenes Programm verwendet [34].

4.4.2 Fourier-Analyse

Unterzieht man das Bild eines entnetzenden Goldfilmes einer Fourier-Analyse, kann man an der sich abzeichnenden Ringstruktur relativ deutlich einen Vorzugsabstand erkennen (Abb. 4.6).

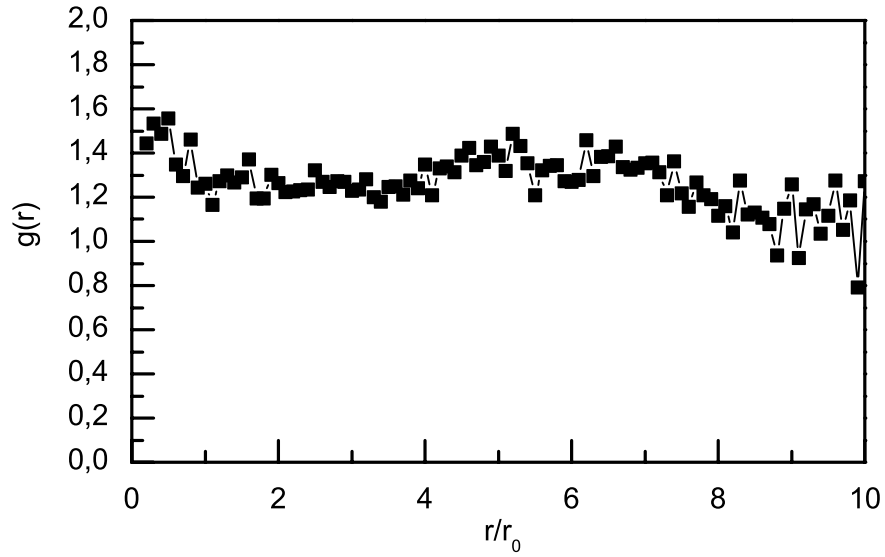


Abbildung 4.5: Paarkorrelationsfunktion $g(r)$ für den in Abb. 4.2 gezeigten Goldfilm. Ein Vorzugsabstand ist nicht klar erkennbar.

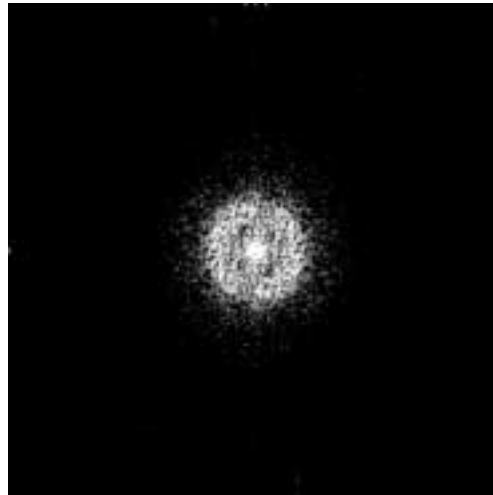


Abbildung 4.6: FFT-Analyse des in Abb. 4.2 gezeigten Goldfilms. Ein Vorzugsabstand von $4.8 \mu\text{m}$ ist aus dem mittleren Durchmesser des sich abzeichnenden Ringes abzulesen.

Man muss jedoch beachten, dass bei der Fourier-Transformation nicht zwischen Form- und Strukturfaktor unterschieden werden kann, so dass auch durch eine einheitliche *Form* der Löcher eine nicht vorhandene räumliche *Struktur* der Lochpositionen vorgetäuscht werden kann, sofern die Abmessungen in einem ähnlichen Größenbereich liegen. Darüber hinaus ist der Nachweis des Nichtvorhandenseins von Korrelationen schwierig. Dass eine beobachtete Struktur durch heterogene Nukleation entsteht, ist also mit diesem Verfahren nicht klar erkennbar.

4.4.3 Minkowski-Funktionale

Minkowski-Funktionale als Methode zur Charakterisierung von Strukturen haben in den letzten Jahren zunehmend Verwendung gefunden [35, 36, 37], beispielsweise zur Analyse von Galaxienverteilungen, der Struktur poröser Medien (Mineralien oder auch Knochengewebe), und der Entnetzungsmuster in Polymerfilmen [38]. Hier soll zunächst ein kurzer Überblick darüber gegeben werden, was Minkowski-Funktionale sind.

Bei den Minkowski-Funktionalen handelt es sich um Maße, die zur Charakterisierung von Morphologien verwendet werden können. Im n -dimensionalen Raum gibt es dabei $n + 1$ Minkowski-Funktionale. Für den zweidimensionalen Raum sind dies die Fläche F einer Struktur, die Länge ihres Umfangs U und die Euler-Charakteristik χ , die ein Maß für die Verbundenheit eines Objekts darstellt; sie entspricht der mittleren Krümmung entlang der Grenzlinie.

Im uns hier interessierenden zweidimensionalen Fall charakterisieren die Minkowski-Maße flächenhafte Strukturen; will man die Morphologie von Punktmustern — wie etwa die Positionen der Löcher im Film — auf diese Weise analysieren, müssen diese erst in flächige Strukturen überführt werden. Man dekoriert dazu jeden Punkt mit einer Kreisscheibe vom Radius r und bestimmt die Minkowski-Maße der so entstandenen Struktur, siehe Abb. 4.7. Variiert man nun r , so erhält man F , U , und χ als Funktionen von r , mit einem für die Anordnung des Punktmusters charakteristischen Verlauf, siehe Abb. 4.9.

Für poissonverteilte Löcher lautet die funktionale Abhängigkeit der Maße [38]:

$$\begin{aligned} F &= 1 - e^{-\pi r^2 N} \\ U &= 2\pi r \sqrt{N} e^{-\pi r^2 N} \\ \chi &= 1 - \pi r^2 N e^{-\pi r^2 N}. \end{aligned}$$

N bezeichnet die Gesamtzahl der Löcher und r den Scheibenradius.

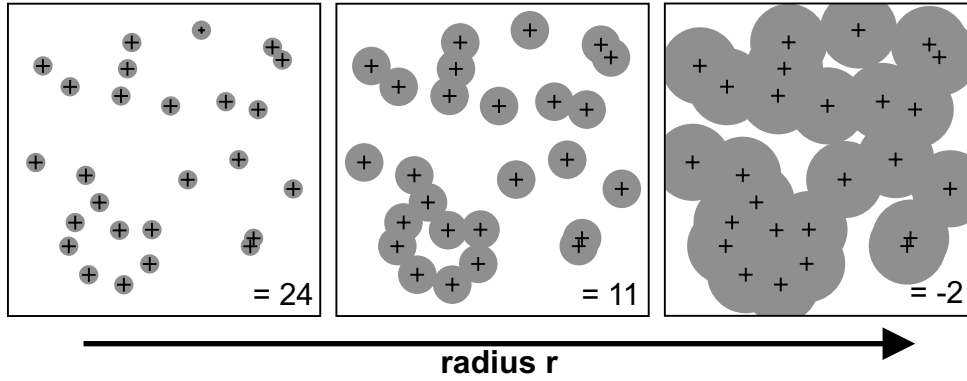


Abbildung 4.7: Ein Ensemble aus $N = 26$ mit Kreisen dekorierter Punkte. Nach rechts nimmt der Kreisradius zu, und damit ändert sich die Euler-Charakteristik χ der durch die Vereinigungsmenge der Kreise gegebenen Struktur (Die Zahl schwarzer Objekte abzüglich der Zahl weißer Objekte).

Daraus leitet sich die Normierung, die für die Auswertung verwendet wurde, her ($|\Omega|$ bezeichnet die Gesamtfläche des betrachteten Bildausschnitts):

$$\begin{aligned}
 F^* &= -\frac{|\Omega|}{\pi r^2 N} \ln \left(1 - \frac{F(x)}{|\Omega|} \right) \\
 U^* &= \frac{U(x)}{2\pi r N \left(1 - \frac{F(x)}{|\Omega|} \right)} \\
 \chi^* &= \frac{\chi(x)}{N \left(1 - \frac{F(x)}{|\Omega|} \right)}.
 \end{aligned}$$

Für poissonverteilte Löcher ist dann nämlich

$$F^* = 1, \quad U^* = 1 \quad \text{und} \quad \chi^* = 1 - \pi r^2,$$

und jede Abweichung einer Zufallsverteilung tritt deutlich zutage.

Die Anwendung dieses Auswerteverfahrens auf die Goldfilme zeigt deutliche Abweichung von einem Poisson-Prozess. Da für die Auswertung nur die Positionen der bereits bis auf das Substrat durchgebrochenen Löcher herangezogen wurden, lässt sich feststellen, dass auch dieser Teil des sich entwickelnden Entnetzungs-musters allein bereits genügend Information enthält, um den zugrunde liegenden Entnetzungsmechanismus erkennen zu können. Als Beispiel ist in Abb. 4.8 ein 80 nm dicker Goldfilm gezeigt, von dem die Positionen der bereits durchgebrochenen Löcher bestimmt wurden. Die Minkowski-Maße dieser Lochpositionen wurden dann nach dem beschriebenen Verfahren bestimmt und sind in Abb. 4.9 aufgetragen. Sie zeigen klare Abweichungen von einer Poisson-Verteilung, während die zum Vergleich eingezeichneten Daten der Lochpositionen in einem Polystyrolfilm dieser Zufallsverteilung sehr genau folgen.

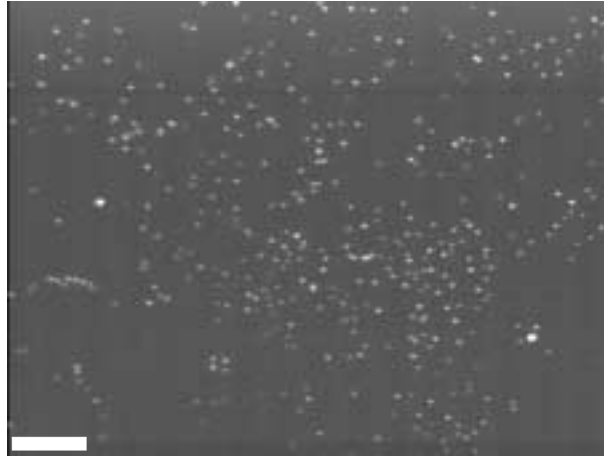


Abbildung 4.8: Lichtmikroskopisches Bild des mittels Minkowski-Maßen ausgewerteten Goldfilmes (Dicke 80 nm). Durchlichtaufnahme, d. h. die im Film aufgebrochenen Löcher sind als helle Punkte zu erkennen. Der weiße Balken ist 20 μm lang.

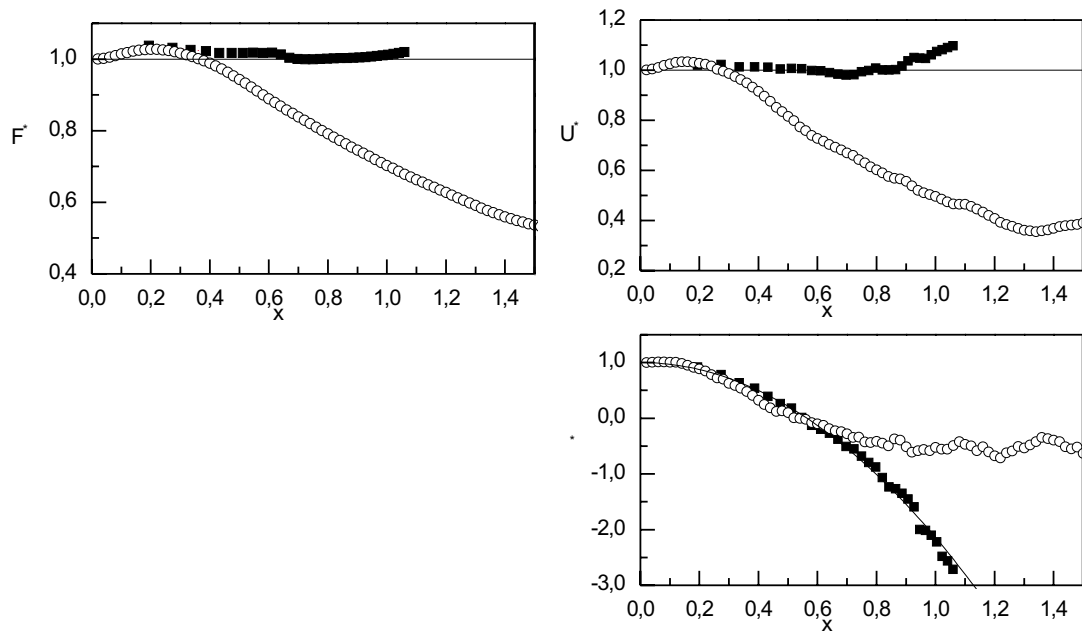


Abbildung 4.9: Die drei Minkowski-Funktionale F , U , χ in Abhängigkeit vom Scheibenradius r (siehe Text). r ist normiert auf den mittleren Lochabstand, die Maße U , F und χ wurden so normiert, dass der Verlauf für eine Poisson-Verteilung besonders einfach wird, siehe Text. Die durchgezogenen Linien entsprechen den berechneten Verläufen einer Poisson-Verteilung. Eingezeichnet sind die Daten für den entnetzenden Goldfilm aus Abb. 4.8 (offene Kreise) sowie die für einen entnetzenden Polystyrolfilm bestimmten Lochpositionen (gefüllte Quadrate); diese folgen klar einer Poisson-Verteilung.

4.5 Strukturierte Filme

Im Verlauf der Untersuchungen wurden nicht nur homogene Filme verwendet, sondern auch aufgedampfte Strukturen. Insbesondere war hier von Interesse, ob das spinodale Entnetzen durch eine eingeschränkte Geometrie beeinflusst wird. Zur Präparation einer solchen Probe wurde das Quarzglassubstrat vor dem Einbau in die Aufdampfanlage mit einer Maske abgedeckt, sodass die gewünschte Struktur als "Schattenwurf" erzeugt werden konnte. Bis auf diesen Schritt erfolgte die Präparation genau wie bei den unstrukturierten Filmen. Als Maske wurden Probenträger für Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) verwendet. Es handelt sich dabei um dünne Kupferplättchen (Durchmesser 2.5 mm) mit parallelen Schlitzen (Schlitzbreite beim verwendeten Typ: 63 μm). Legt man zwei dieser sogenannten TEM-Grids so übereinander, dass die Schlitze um einige Grad gegeneinander verdreht sind, erhält man nach dem Aufdampfen die in Abb. 4.10 erkennbaren rhombischen Goldinseln auf der Probe.

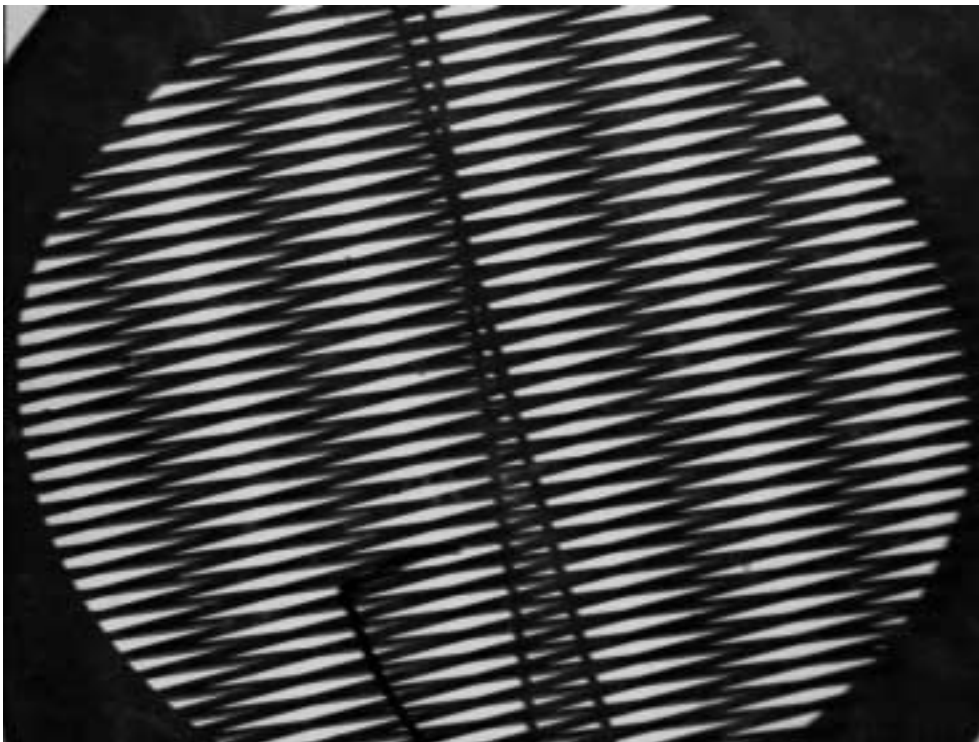


Abbildung 4.10: Probe mit strukturiert aufgedampftem Goldfilm (Dicke 50 nm). Optische Mikroskopie im Auflicht. Die hellen, rhombischen Bereiche sind aufgedampftes Gold. Bildgröße 1.6 x 1.2 mm.

Nach dem Schmelzen der Probe durch Laserbeschuss, durchgeführt genau wie bei den unstrukturierten Substraten, ergibt sich das folgende Bild (Abb. 4.11):

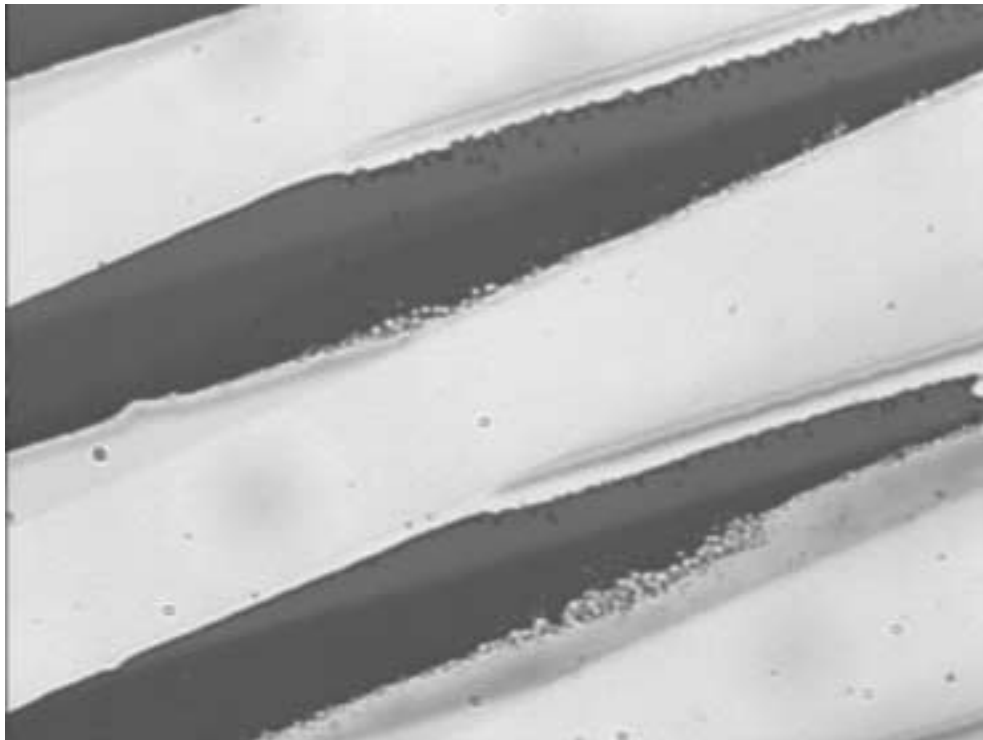


Abbildung 4.11: Probe mit strukturiert aufgedampftem Goldfilm (Dicke 50 nm), nach Laserbeschuss teilweise entlang der Ränder der Goldstruktur entnetzt. Optische Mikroskopie im Durchlicht, die dunklen Bereiche sind also von Gold bedeckt. Bildgröße 160 x 120 μm^2 .

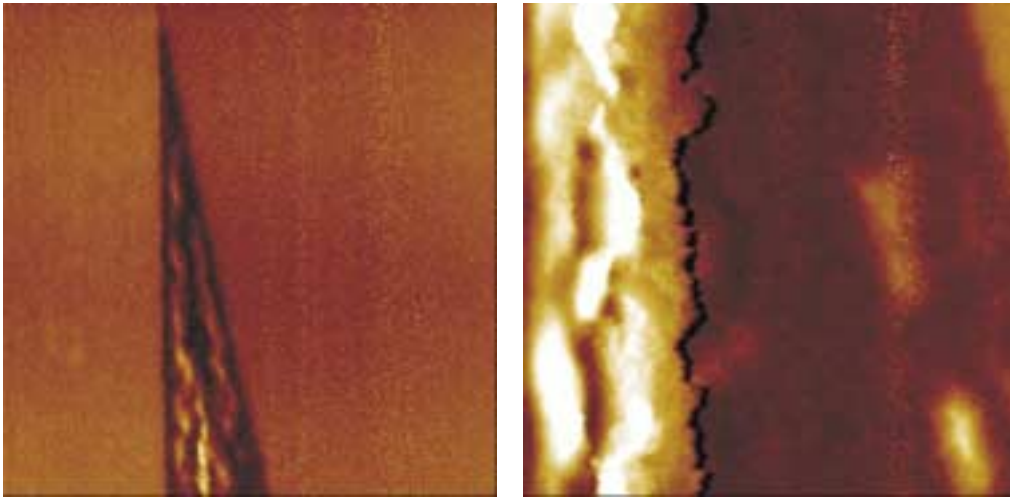


Abbildung 4.12: AFM–Aufnahmen eines dünnen Goldbereiches umgeben von einem dicken Goldfilm. Links: Seitenlänge des Bildes $30\ \mu\text{m}$, die keilförmig von unten ins Bild ragende Struktur ist der dünne Bereich. Rechts: Seitenlänge $10\ \mu\text{m}$. Man erkennt, wie sich der dünne Goldfilm aufwölbt und vom Rand her entnetzt.

Man erkennt, dass sich der Rand der aufgedampften Struktur deutlich von seiner Ursprungslage zurückgezogen hat. Dort ist auch die Bildung kleiner Löcher erkennbar. Der Rand der Struktur wirkt also als Nukleationskeim. Da die präparierte Struktur also nicht formstabil ist, erscheint es schwierig, den Einfluss, den sie auf das sich ausbildende spinodale Entnetzungsmuster hat, zu erkennen.

Als Alternative wurden Proben hergestellt, auf denen die rhombischen Goldbereiche von dicker aufgedampftem Gold umgeben waren. Erreicht wurde dies durch einen Aufdampfprozess in mehreren Schritten, bei dem zunächst eine homogene, dünne Schicht Gold aufgebracht wurde. Dann wurde die Probe mit einer TEM–Streifenmaske abgedeckt und erneut mit Gold bedampft. In einem letzten Schritt wurde eine TEM–Streifenmaske in spitzem Winkel zu den zuvor aufgedampften Streifen aufgelegt und die Probe wurde ein letztes Mal mit Gold bedampft. Die dünnen Goldbereiche entnetzen bei Laserbeschuss zuerst, während das umgebende dickere Gold nur oberflächlich anschmilzt; somit sollte der Rand der entnetzenden Goldinseln bei dieser Struktur festgehalten werden. Tatsächlich kam es jedoch dazu, dass der dünne Goldfilm auch hier von den Rändern der Struktur her entnetzt, siehe Abb. 4.12.

4.6 Diskussion

Goldfilme entnetzen spinodal; das war schon vorher bekannt [2]. Erste Löcher entstehen, bevor das Undulationsmuster insgesamt eine große Amplitude hat. Durch eine 2-Punkt-Paarkorrelationsfunktion kann noch nicht ermittelt werden, ob die Verteilung dieser Löcher zufällig ist, oder ob sie den Vorzugsabstand, der bei spinodalem Entnetzen auftritt, erkennen läßt. Eine Analyse ihrer Verteilung mittels Minkowski-Maßen erlaubt es jedoch eindeutig, eine zufällige Verteilung auszuschließen.

Den genauen zeitlichen Verlauf des Entnetzungs Vorgangs zu verfolgen, ist nicht gelungen, da die Zeitabläufe zu schnell sind und im Experiment nicht hinreichend präzise kontrolliert werden kann, zu welcher Zeit man einen Schnappschuss des Entnetzungsmusters macht.

Goldfilme können auch strukturiert hergestellt werden. Sie zeigen prinzipiell gleiches Verhalten wie homogene. Der Strukturrand einer Goldinsel erweist sich als Nukleationszentrum, sodass man nicht verfolgen kann, wie geometrische Einschränkungen das spinodale Entnetzen beeinflussen, wobei es keine Rolle spielt, ob der entnetzende Bereich von dickerem Film umgeben ist, oder freisteht.

5 Flüssigkristall–Filme: Dünne Schichten einer komplexen Flüssigkeit

In diesem Kapitel werden die Untersuchungen zum Benetzungsverhalten dünner Flüssigkristall-Filme vorgestellt. Im Gegensatz zu einfachen Flüssigkeiten, für die die Goldfilme im vorangegangenen Kapitel ein Beispiel darstellen, besitzen Flüssigkristalle eine innere Struktur. Diese ändert sich in Abhängigkeit von einem Ordnungsparameter, wobei das betrachtete System einen oder mehrere Phasenübergänge durchläuft. Es zeigt sich, dass das Benetzungsverhalten der sogenannten Mesophasen Unterschiede aufweist und dass während eines Phasenübergangs dynamische Instabilitäten auftreten können, deren Ursache noch Gegenstand aktueller Diskussion ist.

5.1 Einführung und Stand der Forschung

Zur Strukturbildung bei der Entnetzung einfacher Flüssigkeiten gibt es mittlerweile zahlreiche Untersuchungen. Die Arbeiten an Goldfilmen, siehe Kapitel 4, zeigten schließlich, dass dieses System aufgrund der schnellen Dynamik der Metallschmelzen nur eingeschränkt zu systematischen Untersuchungen geeignet ist. Als geeigneteres Modellsystem erwiesen sich Polystyrolfilme, für die ausgedehnte Untersuchungen im Rahmen der Dissertation von Ralf Seemann unternommen wurden [39].

Bei der Untersuchung der Be- oder Entnetzungsdynamik von Flüssigkristallfilmen kommen zusätzliche Wechselwirkungen ins Spiel, etwa das Zusammenspiel von Phasenverhalten und Benetzung. Die Dynamik des Systems ist jedoch wie bei Polymeren langsam und großräumig genug für einfache Beobachtung.

5.1.1 Was sind Flüssigkristalle?

Wie der Name schon sagt, handelt es sich um Substanzen, die sowohl Eigenschaften einer Flüssigkeit, als auch solche von kristallinen Festkörpern aufweisen. Es gibt eine Vielzahl sogenannter Mesophasen mit mehr oder weniger ausgeprägten Anteilen von

Festkörper- oder Flüssigkeitseigenschaften und zwei große Klassen von Flüssigkristallen (engl. “**Liquid Crystals**”, LC), lyotrope und thermotrope. Bei ersteren handelt es sich um Lösungen von tensidartigen Molekülen, deren Ordnungsparameter die Konzentration der Lösung ist. Die in dieser Arbeit untersuchten flüssigkristallinen Substanzen gehörten alle zur Klasse der thermotropen Flüssigkristalle. Hier handelt es sich um Reinsubstanzen, der Ordnungsparameter ist die Temperatur. Gemeinsames Merkmal aller thermotropen Flüssigkristalle ist ihr molekularer Aufbau: Es handelt sich um asymmetrische Moleküle, die eine eher harte Komponente mit einem flexiblen Molekülbestandteil, der bildlich gesprochen das Lösungsmittel der lyotropen LC ersetzt, vereinen. Die ursprünglich nur zwei bekannten Molekülformen, nämlich kalamitische (stäbchenförmige) und diskotische (scheibenförmige) Flüssigkristalle, wurden mittlerweile um spezielle Molekülgeometrien erweitert, etwa sogenannte “Banana LC”, deren Moleküle tatsächlich bananenförmig sind, und an denen etwa das Auftreten chiraler Phasen bei nichtchiralen Substanzen untersucht wird.

Die hier ausschließlich untersuchten kalamitischen Flüssigkristalle kann man sich als steife Stäbchen vorstellen. Je nach Mesophase sind diese mehr oder weniger geordnet, wobei sowohl Orientierungs- als auch Positionsordnung von Bedeutung ist, siehe Abb. 5.1. Die für die hier untersuchten Moleküle wichtigen Mesophasen sind (in der Reihenfolge zunehmender Ordnung):

- Isotrop: Entspricht einer einfachen Flüssigkeit. Weder die Orientierung noch die Position der Moleküle zeigt langreichweitige Ordnung.
- Nematisch: Die LC-Moleküle zeigen keine Positionsordnung, aber ihre Orientierung ist einheitlich, die Ausrichtung ihrer Längsachsen ist langreichweitig korreliert. Die mittlere Orientierung der Molekül-Längsachsen wird dabei durch den sogenannten Direktor beschrieben.
- Smektisch: Zusätzlich zur nematischen Orientierungsordnung zeigt der Flüssigkristall in dieser Mesophase eine Positionsordnung in einer Richtung. Anschaulich besteht er jetzt aus moleküldicken Schichten einer zweidimensionalen Flüssigkeit. Es gibt eine ganze Reihe von Unterkategorien smektischer Ordnung: Bei den hier untersuchten Substanzen tritt nur die sogenannte smektische A Phase auf, bei der die Moleküle aufrecht in den einzelnen smektischen Schichten angeordnet sind. Bei smektisch C besäßen ihre Längsachsen einen einheitlichen Verkipfungswinkel gegen die Normale der smektischen Lagen, dessen Projektion auf die Ebene sich bei smektisch C* in definierter Weise von Lage zu Lage ändern würde.
- Höher geordnete Phasen: Es gibt noch eine Reihe von Mesophasen, die verschiedene Formen von Positionsordnung in den smektischen Ebenen aufweisen.

Hier spricht man auch schon von plastischen Kristallen, da die Flüssigkeitseigenschaften mehr und mehr in den Hintergrund treten. Sie sollen hier nicht weiter beachtet werden.

- Kristallin: Entspricht einem kristallinen Festkörper. Sowohl Orientierung als auch Position der Moleküle ist langreichweitig geordnet.

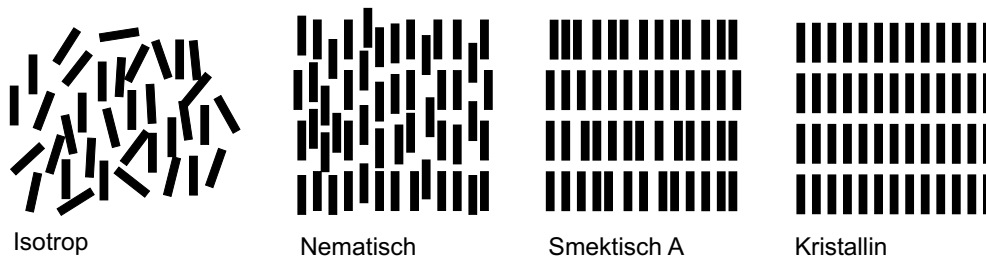


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der verschiedenen Mesophasen in der Reihenfolge zunehmender Ordnung, siehe Text.

Die Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkristallmolekülen und einem weiteren Medium an der Grenzfläche kann die Orientierung der Moleküle beeinflussen. Man spricht von der *Verankerung* (engl. *Anchoring*) der Moleküle an der Grenzfläche und definiert den Winkel zwischen dem Direktor und der Grenzflächennormalen als *Anchoring-Winkel*. Steht der Direktor senkrecht auf der Grenzfläche, spricht man von *homöotropem*, ist er parallel zur Grenzfläche von *planarem* Anchoring. Eine Schicht Flüssigkristall zwischen verschiedenen Medien kann auch *antagonistisches* Anchoring zeigen, wenn an der einen Grenzfläche planares und an der anderen homöotropes Anchoring vorherrscht. Abbildung 5.2 veranschaulicht die verschiedenen Fälle.

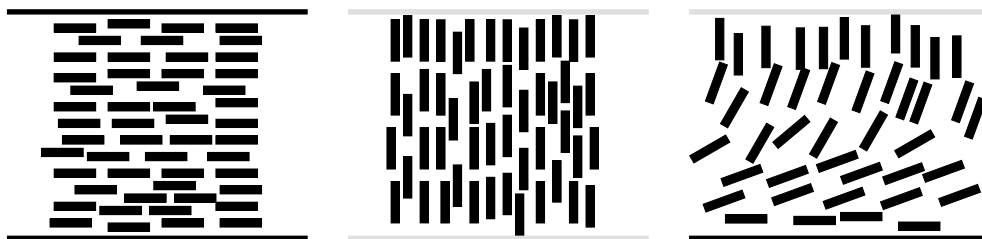


Abbildung 5.2: Schematische Darstellung der verschiedenen Möglichkeiten der Verankerung. Links planar, Mitte homöotrop, rechts antagonistisch.

Bei planarem Anchoring spielt auch die azimutale Orientierung des Direktors eine Rolle. Im ungestörten Fall werden sich Domänen ausbilden, in denen der Direktor in der Grenzflächenebene parallel orientiert ist. Für technische Anwendungen,

etwa in LC-Bildschirmen, werden die Moleküle durch entsprechende Oberflächenbehandlung über große Bereiche parallel ausgerichtet und die Domänenbildung somit unterdrückt. Einen ausführlichen Überblick über dieses Thema bietet die Arbeit von Jérôme [40].

5.1.2 Verwendete Substanzen

Für die im Folgenden beschriebenen Experimente wurden Flüssigkristalle aus der homologen Reihe der 4'-*n*-alkyl-4-cyanobiphenyle (*n*CB) verwendet, vorwiegend 5CB und 8CB. *n* bezeichnet die Anzahl der Kohlenstoffatome in der Alkylkette. Diese Molekülklasse ist einfach aufgebaut und schon lange bekannt. Sie ist außerdem kommerziell in hoher Reinheit erhältlich. Schließlich liegen die Phasenübergänge im experimentell gut zugänglichen Temperaturbereich zwischen 20 °C und 50 °C. Moleküle mit $n = 5$ bis $n = 12$ zeigen flüssigkristallines Verhalten, während kürzere Moleküle eine isotrope Flüssigkeit bilden und längere einen kristallinen Festkörper, beziehungsweise eine isotrope Schmelze. Abbildung 5.3 zeigt deren Aufbau, während Tabelle 5.1 die wichtigsten Eigenschaften auflistet. Wichtig ist noch, dass sich je zwei *n*CB Moleküle aufgrund des starken Dipolmoments der Cyanidgruppe aneinander anlagern [41], wie in Abb. 5.3, rechts, gezeigt. Diese Dimere sind im gesamten experimentell untersuchten Temperaturbereich stabil und bilden statt der einzelnen Moleküle die eigentliche Grundeinheit der hier betrachteten Flüssigkristalle, die sogenannte *mesogene* Gruppe. So bestehen die smektischen Lagen von 8CB jeweils aus einer Schicht solcher Dimere, weswegen man diese Phase als smektisch A_d bezeichnet (der Index *d* weist auf den *interdigitierten* Aufbau hin). Aus früheren Untersuchungen [42, 43, 44] ist bekannt, dass sich auf Silizium-Oberflächen eine durch den Substrateinfluss stabilisierte Dreifachlage von *n*CB-Molekülen bildet, die über einen ausgedehnten Temperaturbereich stabil ist. Diese besteht aus einer nahezu planar angeordneten Monolage der Moleküle und einer darauf befindlichen Lage der *n*CB-Dimere. An der Grenzfläche zu Luft hat *n*CB dagegen eine homöotrope Orientierung, es gelten also die Bedingungen antagonistischen Anchorings. Einige der im Folgenden beschriebenen Experimente wurden auch mit 9CB durchgeführt. Dieser weist dieselbe Abfolge von Mesophasen auf wie 8CB, lediglich die Phasenübergangstemperaturen sind verschieden ($T_{\text{smAN}} = 44.5$ °C und $T_{\text{NI}} = 47.5$ °C). Es zeigte sich, dass alle bei 8CB-Filmen beobachteten Phänomene auch bei 9CB auftreten. Für die weitere Diskussion bleiben diese Experimente daher unberücksichtigt.

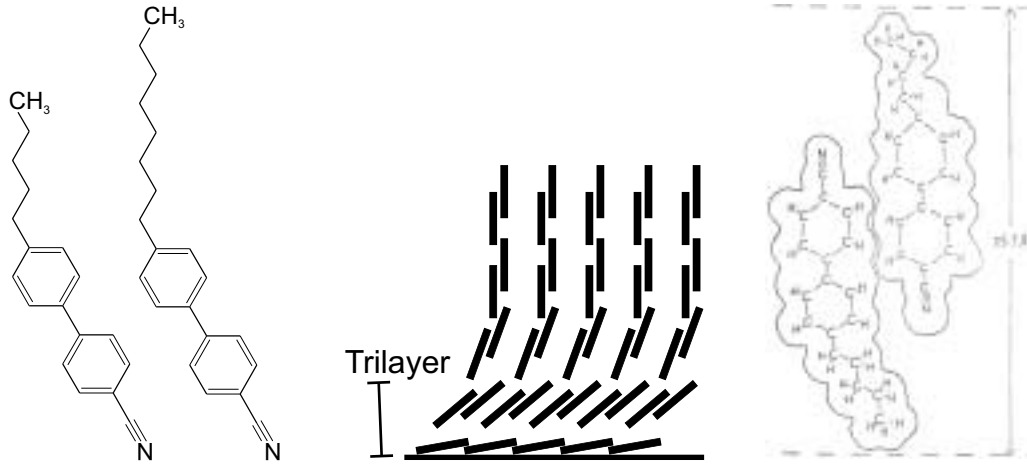


Abbildung 5.3: Links: Molekülstruktur der untersuchten Substanzen 5CB und 8CB. Mitte: Molekülorientierung in einem Film auf einer Silizium-Oberfläche, es gibt einen Substratstabilisierten Trilayer und antagonistisches Anchoring. Rechts: ein 5CB Dimer, nach [41], siehe Text.

	5CB	8CB
T_{smAN}	—	32.5 °C
T_{NI}	35 °C	40 °C
Brechungsindex	1.621 (29 °C)	1.595 (27 °C) 1.593 (37 °C)
σ_{lv}	— 28 mN/m (N) 29 mN/m (I)	28 mN/m (SmA) 25.6 mN/m (N) 26.2 mN/m (I)
Molekulargewicht	249	291
Moleküllänge	1.87 nm	2.1 nm
Länge des Dimers	2.6 nm	3.3 nm

Tabelle 5.1: Übersicht über die wichtigsten physikalischen Eigenschaften der verwendeten Flüssigkristalle.

5.1.3 Vorarbeiten

Verschiedene Aspekte des Benetzungsverhaltens von n CB-Flüssigkristallen wurden bereits untersucht. So gibt es etwa eine Reihe von Untersuchungen zum Spreiten von Tropfen auf einem Si-Substrat und der Organisation der Moleküle an der fest-/flüssig-Grenzfläche [42, 43, 45, 44, 46].

Ausgangspunkt zu den hier vorgenommenen Experimenten mit n CB waren Untersuchungen, die Andreas Fery im Rahmen seiner Doktorarbeit an dünnen Filmen aus 5AB4 vorgenommen hat [47, 3]:

5AB4 ist ein dem 5CB sehr ähnliches Molekül, siehe Ref. [48]. Der Hauptunterschied besteht darin, dass die Alkylkette bei dieser Substanz an ihrem Ende eine Siloxangruppe trägt. Durch die Größe dieser Endgruppe wird die flüssigkristalline Ordnung so weit gestört, dass 5AB4 im Volumen keine Mesophasen ausbildet und einen Phasenübergang vom kristallinen in den isotropen Zustand bei 18 °C zeigt. Auf der Wasseroberfläche können jedoch smektisch geordnete Multilagen erzeugt werden. Auf der Wasseroberfläche im kristallinen Zustand hergestellte Filme mit Dicken im Bereich von 50 nm wurden mittels Langmuir-Blodgett-Transfer auf Silizium-Wafer übertragen, und ihr Verhalten bei Raumtemperatur mittels optischer Mikroskopie und AFM untersucht.

Auf Silizium entnetzen die Filme über zwei konkurrierende Mechanismen: Einerseits bildeten sich Löcher im Film, die offenbar durch Nukleation entstanden und bis auf das Substrat reichten, gleichzeitig bildete sich jedoch auch ein Wellenmuster an der Filmoberfläche, das gleichzeitig im ganzen Film auftrat und als spinodales Entnetzen erklärt werden konnte. Bemerkenswert dabei ist, dass die Amplitude der Spinodalwelle nicht anwuchs, bis die Wellentäler das Substrat erreichten, sondern vorher in Sättigung gingen, siehe Abbildung 5.4.

Aus der Spinodalwellenlänge λ , den Minima der Filmdicke h_1 und h_2 und der ursprünglichen Filmdicke h_0 können Teile des Grenzflächenpotenzials über die im Theoriekapitel eingeführten Zusammenhänge rekonstruiert werden: Die stabilen Filmdicken sind durch die Positionen der Minima des Potenzials festgelegt. Im Beispiel 5AB4 sind das $h_1 = 5$ und $h_2 = 28$ nm. Die Wellenlänge der Undulation liefert über die Beziehung

$$\lambda = \sqrt{\frac{8\pi^3\sigma}{A}}h_0^2$$

aus der Theorie des spinodalen Entnetzens den Wert des Potenzials bei der Ausgangsfilmdicke, sofern man eine reine van der Waals Wechselwirkung annimmt; denn dann ist

$$\Phi(h_0) = -\frac{A}{6\pi h_0^2}.$$

Die Tiefe des globalen Minimums ist durch den Kontaktwinkel Θ über diese Bezie-

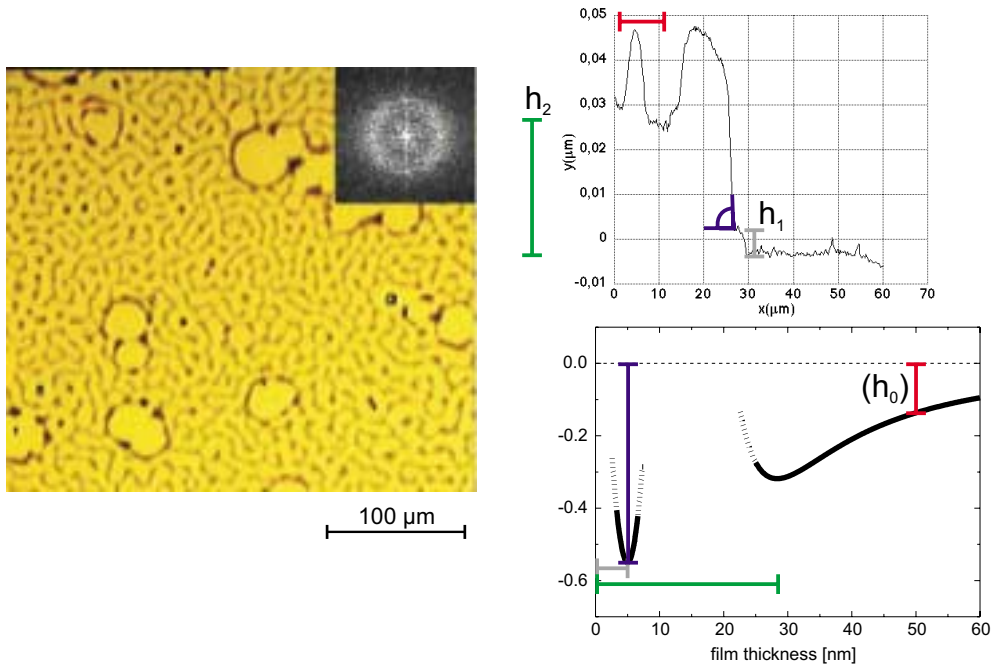


Abbildung 5.4: Links: Entnetzungsmuster eines Films aus 5AB4. Rechts oben: Mittels AFM aufgezeichnetes Profil eines entnetzenden 5AB4-Films. Rechts unten: Teilrekonstruktion des Grenzflächenpotenzials des Systems Silizium/5AB4/Luft. Nähere Erläuterungen im Text.

hung gegeben:

$$\tan \Theta = \sqrt{\frac{2|\Phi_{min}|}{\sigma}}.$$

Nach dieser Beobachtung stellte sich die Frage, ob ein solches Verhalten allgemein charakteristisch für Flüssigkristalle ist, wenigstens für Vertreter der Klasse der Cyano-Biphenyle, oder ob es vielleicht seinen Ursprung in der speziellen Form der 5AB4 Moleküle hat und ohne die Siloxangruppen nicht auftritt. Daher wurden weitere Experimente mit den im vorangegangenen Abschnitt vorgestellten *n*CB-Molekülen vorgenommen.

5.2 Präparation

Die Bezugsquellen für die verwendeten Substanzen waren die Firma Merck KGaA (Darmstadt) für 5CB sowie die Frinton Laboratories (Vineland, NJ, USA) für 8CB. Die Substanzen wurden ohne weitere Reinigungsschritte verwendet, wobei zur Herstellung dünner Filme die Reinsubstanzen in *n*-Hexan (Merck, Darmstadt) gelöst

und dann mittels Spin-Coating auf die Substrate aufgeschleudert wurden. Durch Variation der Konzentration der Lösungen und in geringerem Maße durch die beim Aufschleudern gewählte Rotationsgeschwindigkeit und Beschleunigung kann die Filmdicke in einem weiten Bereich eingestellt werden. Bei den hier vorgestellten Experimenten variierte sie typischerweise von 50–200 nm, wobei eine feste Rotationsgeschwindigkeit von 3000 Umdrehungen pro Minute gewählt wurde. Als Substrat wurden etwa 1 cm² große Stücke aus p-(Bor)-dotiertem Silizium in (100)-Orientierung mit einer natürlichen Oxiddicke von 2 nm verwendet, die von Wacker Chemitronics, Burghausen, zur Verfügung gestellt wurden. Diese wurden durch Abblasen mit einem SnowJetTM (Tectra GmbH, Frankfurt/M.) von anhaftenden Partikeln und organischen Verunreinigungen befreit und in einem weiteren Schritt im Ultraschallbad in Ethanol, Aceton und Hexan weiter gereinigt. Dieser letzte Reinigungsschritt sowie das unmittelbar anschließende Aufschleudern der Filme wurden zur Vermeidung erneuter Probenkontamination unter einer laminar Werkbank (entsprechend einem Reinraum der Klasse 100) bei Raumtemperatur durchgeführt. Anschließend wurde die Filmdicke mit einem Ellipsometer (Optrel GbR, Berlin) bestimmt.

5.3 Verhalten am Phasenübergang nematisch/isotrop

Bei Raumtemperatur erwiesen sich alle untersuchten Filme über Stunden hinweg als stabil, beim Heizen jedoch entwickelt sich in der Nähe des nematisch/isotropen Phasenübergangs eine Instabilität, die eine Vorzugswellenlänge aufweist, siehe Abb. 5.5. Die Ähnlichkeit zu den bei Goldfilmen (Abb. 4.2) und in 5AB4 (Abb. 5.4) beobachteten Strukturen ist offensichtlich.

Die Probertemperatur wurde dabei mit einem Heiztisch (Modell Linkam THMSG 600) variiert, der in den Objektisch eines Zeiss Axiophot Mikroskops integriert war. Das Mikroskopbild wurde mittels einer angeschlossenen Videokamera aufgezeichnet. Die Temperatur ließ sich mit einer Genauigkeit von ± 0.1 °C kontrollieren.

5.3.1 Was steuert den Musterbildungsprozess?

Erste Erklärungsversuche [49] gingen davon aus, dass der LC-Film spinodal entnetzt, nachdem sich seine Benetzungseigenschaften durch den Phasenübergang entsprechend geändert haben. Andere Autoren vermuteten Pseudo-Casimir-Kräfte als Antrieb des Entnetzungs Vorganges [50, 51, 52, 53, 54]. Die Annahme hierbei ist, dass Fluktuationen des nematischen Direktors eine Wechselwirkung zwischen den beiden Grenzflächen des Flüssigkristallfilms hervorrufen, analog zum Casimir-Effekt, bei dem zwischen zwei Metallplatten im Vakuum eine attraktive Wechselwirkung auftritt, die dadurch verursacht wird, dass das Modenspektrum der Vakuumfluktuationen des elektromagnetischen Feldes zwischen den Platten eingeschränkt wird

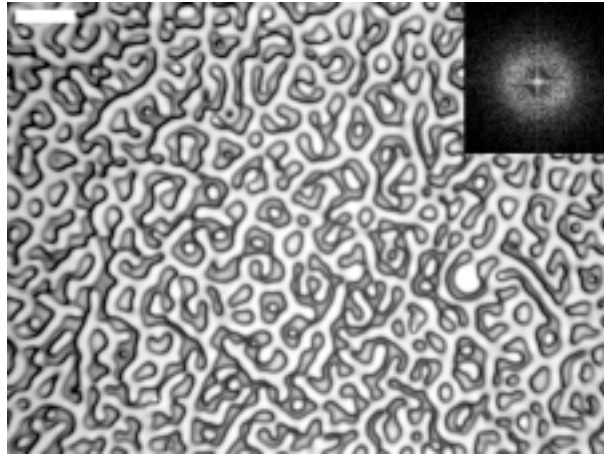


Abbildung 5.5: Lichtmikroskopische Aufnahme der Oberflächeninstabilität eines 86 nm dicken 8CB Filmes bei einer Temperatur von 39.9 °C. Der weiße Balken bezeichnet eine Länge von 100 μm . Per Fast-Fourier-Transformation lässt sich eine Wellenlänge von 40 μm bestimmen, siehe Inset rechts oben. Die Grauwerte geben die unterschiedlichen Filmdicken wieder: Weiß repräsentiert die dünnsten Bereiche, dunkelgrau die dicksten. Die schwarzen Linien im Bild resultieren aus dem nichtmonotonen Zusammenhang zwischen dem eigentlich farbigen Bild und seiner Aufzeichnung mit einer schwarz-weiß Kamera.

[55]. Bei dieser Deutung ändert sich der Beitrag dieser Pseudo-Casimir-Kraft zum Grenzflächenpotenzial in der Nähe des Phasenübergangs nematisch/isotrop, und in der Folge wird der Film global instabil und entnetzt spinodal.

Verblüffenderweise ist das in den $n\text{CB}$ -Filmen gefundene Undulationsmuster allerdings transienter Natur: Die Amplitude der Undulation klingt wieder ab, ohne dass der Film entnetzt und es bildet sich ein glatter, isotroper Film. Ein solcher transienter Durchgang ist in Abb. 5.6 verdeutlicht. Wie in diesem Bild zu erkennen ist, bildet sich beim Abkühlen des Films eine vergleichbare transiente Instabilität, an deren Ende wieder ein glatter nematischer Film steht. Durch periodisches Heizen und Kühlen der Probe kann ein solcher Zyklus viele Male hintereinander durchlaufen werden. Während der Experimente zeigte sich auch nach mehr als 10 solcher aufeinander folgender Zyklen keine Veränderung im Verhalten des Films.

Die lokale Variation der Filmdicke während des Auftretens der Undulation, ließ sich mit AFM-Messungen bestimmen, die während des Heizens eines solchen Filmes aufgenommen wurden, siehe Abb. 5.7. Hierzu wurde ein kleines Peltier-Element als AFM-Probenhalter verwendet, das es erlaubte, die Probertemperatur während der Aufnahme eines AFM-Bildes zu verändern. Da die Heizrate beim AFM-Aufbau nicht hinreichend präzise kontrolliert werden konnte, durchlief die Probe die Instabilität so schnell, dass ein zeitlich hochaufgelöstes Verfolgen der Entwicklung nicht möglich war. Die später erfolgten Röntgenmessungen belegen ebenfalls, dass es sich tatsächlich um veränderte Oberflächentopographie handelt (siehe Kapitel 5.4).

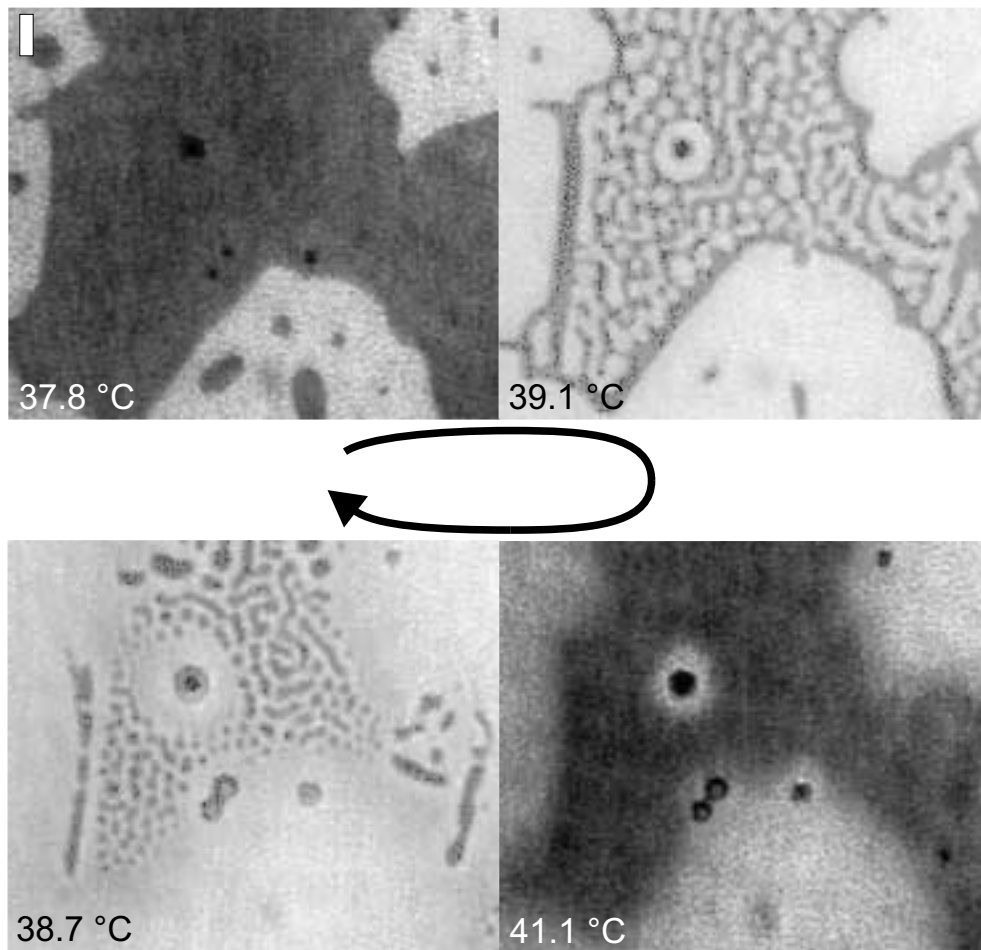


Abbildung 5.6: Verlauf der Undulation in einem 8CB-Film, der weiße Balken ist 25 μm lang.

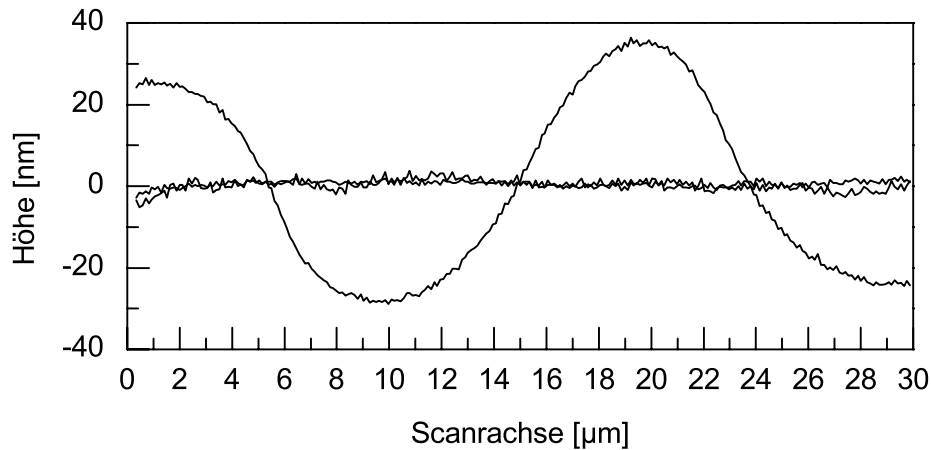


Abbildung 5.7: AFM-Profile der Oberfläche eines 8CB Filmes während des nematisch/isotropen Phasenübergangs, deutlich erkennbar ist die Undulation. Die beiden horizontalen Linien zeigen das Oberflächenprofil vor bzw. nach dem Auftreten der Undulation.

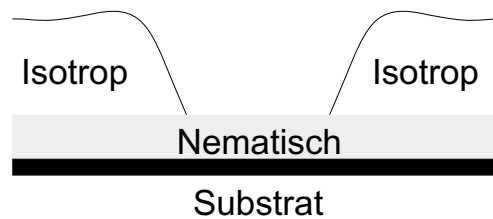


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung eines LC-Films, der aufgrund des Marangoni-Effekts eine Oberflächenundulation ausbildet: Die isotrope Phase hat eine höhere Oberflächenspannung als die darunterliegende nematische und zieht sich von dieser zurück. Nach Ref. [56].

Dieser transiente Charakter der Oberflächeninstabilität ließ zunächst an den Marangoni-Effekt als Antriebsmechanismus denken [56]. Bei dieser Vorstellung wäre die nematische Phase in der Nähe des Substrates durch dessen Einfluss stabilisiert worden, während die oberen Bereiche des Filmes bereits isotrop sind. Da schon seit längerem bekannt ist, dass die hier untersuchten Flüssigkristalle in der isotropen Phase eine höhere Oberflächenspannung besitzen als in der nematischen [57, 58, 59] — im Gegensatz zu den meisten Flüssigkeiten, bei denen die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur abnimmt — wäre eine solche Anordnung dynamisch instabil, Fluktuationen der freien Oberfläche des Filmes würden verstärkt werden und es käme zu einem Fluss in Bereiche höherer Oberflächenspannung, siehe Abb. 5.8. Nachdem der Film komplett isotrop geworden ist, würde die Undulation wieder abklingen, da dann der Gradient der Oberflächenspannung verschwinden würde.

Beobachtet man das Auftreten der Undulation unter gekreuzten Polarisatoren, so erkennt man, dass sie tatsächlich von der Koexistenz von nematischer und iso-

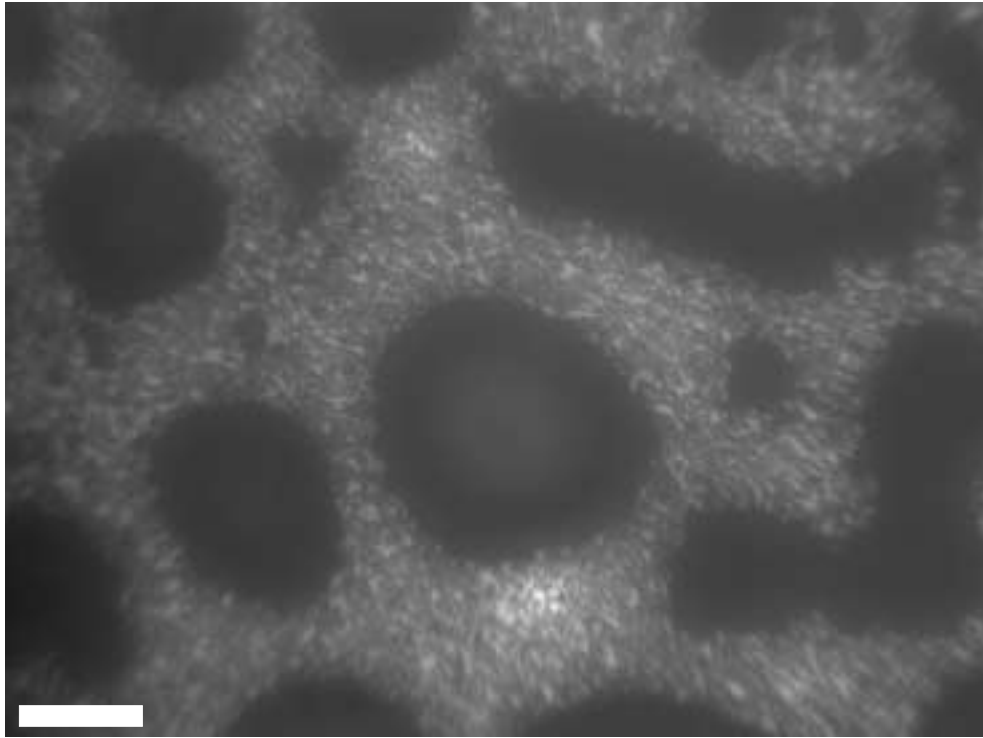


Abbildung 5.9: Ein 5CB-Film mit einer Dicke von 95 nm durchläuft die transiente Instabilität; Temperatur zum Zeitpunkt der Aufnahme 34.5 °C. Der weiße Balken ist 25 μm lang. Lichtmikroskopische Aufnahme unter gekreuzten Polarisatoren. Man erkennt die nematischen Filmbereiche daran, dass sie aufgrund der Drehung der Polarisationsrichtung des Lichtes durch die substratnächsten, noch fast planar ausgerichteten LC-Moleküle heller erscheinen, als die isotrope Phase, die keine Doppelbrechung mehr zeigt.

troper Phase begleitet wird. Gleichzeitig mit dem Beginn der Undulation entstehen isotrope Bereiche im Film, die unter gekreuzten Polarisatoren als schwarze Flecken erkennbar werden (Abb. 5.9). Anders als bei der Marangoni-Vermutung fallen die Bereiche dünnen Films mit den als isotrop zu erkennenden Bereichen zusammen. Außerdem sieht man, dass nematische und isotrope Phase nebeneinander und nicht übereinander liegen.

Ebenfalls unverständlich im Rahmen der Marangoni-Vermutung ist, dass diese Muster nur auftreten, wenn die Temperatur mit einer gewissen Rate verändert wird. Hält man eine Probe auf einer festen Temperatur nahe bei T_{NI} , so kann man das beim Heizen bis dahin entstandene Dickenmuster fixieren. Bei konstanter Temperatur zeigt es nur eine sehr langsame Vergrößerung. Dies gilt für alle untersuchten Proben bei allen Filmdicken. Lediglich auf den Temperaturbereich, innerhalb dessen die Undulation sichtbar ist, hat die Filmdicke einen Einfluss: Mit steigender Dicke wird dieser kleiner, siehe Abb. 5.10.

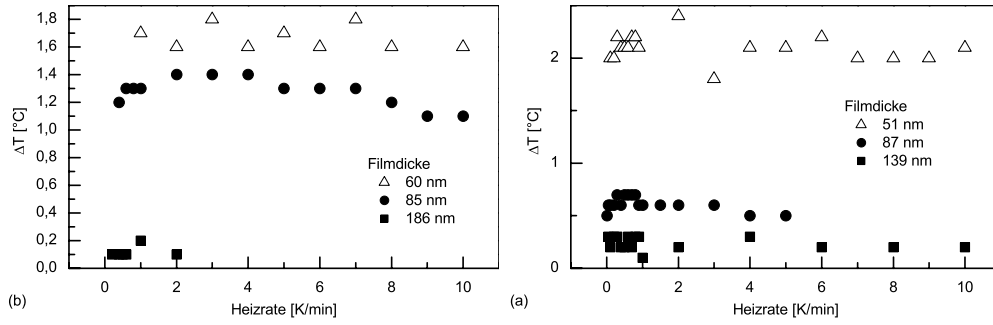


Abbildung 5.10: Temperaturintervall $\Delta T = T_h - T_l$, in dem die Undulationen sichtbar sind, aufgetragen gegen die Heizrate. a) 5CB, b) 8CB.

Effenterre *et al.* [60] berichten über das gleichzeitige Auftreten von nematischer und isotroper Phase bei Temperaturen knapp unterhalb des nematisch/isotropen Phasenübergangs in dünnen 5CB-Filmen, wobei beide Phasen jeweils ihre eigene Gleichgewichtsfilmdicke annehmen. Es ist demnach energetisch günstiger, verschiedene Filmdicken auszubilden, da durch Bilden der dünnen isotropen Bereiche die Energie die für die Verbiegung des Direktors in den noch nematischen Bereichen aufgewendet werden muss, verringert werden kann, indem diese dicker werden. Hinweise darauf, dass die Gleichgewichtsfilmdicke in nematischen 5CB-Filmen mit steigender Temperatur zunimmt, wurden bereits in einer früheren Arbeit gefunden [61] und ebenfalls durch den Energiebeitrag erklärt, der aus der Verbiegung des Direktors durch die unterschiedlichen Anchoring-Bedingungen des Flüssigkristalls im System Luft/LC/Silizium resultiert.

Auch bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten dynamischen Experimenten könnte dies die Dickenmodulationen antreiben, zumal sich unsere auf andere Weise gewonnenen Daten bei geeigneter Auftragung gut in die in Ref. [60] veröffentlichten einfügen. Siehe dazu die Ausführungen über die Röntgenexperimente in Abschnitt 5.4.

Sollte die beobachtete Oberflächemodulation auf den Zerfall des Films in Bereiche verschiedener Filmdicke zurückzuführen sein, wäre das in der Abb. 5.7 gezeigte wellenförmige Oberflächenprofil darauf zurückzuführen, dass sich die beiden Gleichgewichtsfilmdicken im Moment der Aufnahme erst noch bilden und sich der eigentlich zu erwartende stufenförmige Verlauf noch nicht entwickelt hat.

Bis hierher haben die Untersuchungen gezeigt, dass der Flüssigkristallfilm nicht entnetzt, sondern ab einer gewissen Temperatur unterhalb von T_{NI} eine transiente Modulation der Filmdicke zeigt. Spätestens mit Erreichen der isotropen Phase bildet sich jedoch wieder eine einheitliche Filmdicke. Nicht geklärt ist jedoch, wie sich die Bereiche verschiedener Filmdicke lateral anordnen:

Mehrfaches Heizen und Kühlen um T_{NI} führt jeweils zu nahezu identischen Undulationsmustern. Dieser Befund führt zu der Annahme, dass ein irgendwie gearteter

Nukleationsprozess dem beobachteten Muster zugrunde liegt, wobei die Nukleationskeime von der Temperaturänderung unbeeinflusst bleiben und so bei jedem Heiz-/Kühlzyklus in gleicher Weise wirken. Experimentell konnte dies bei der Verwendung eines strukturierten Substrates, das künstlich vorgegebene Nukleationskeime aufwies, bestätigt werden: Abbildung 5.11 zeigt einen 8CB-Film, der auf einem Silizium-Wafer präpariert wurde, dessen Oberfläche mit einem $30\text{ }\mu\text{m}$ -Raster von 40 nm hohen Silizium-Türmen überzogen war. Die sich auf diesem Substrat ausbildende Instabilität ist in ihrer Form ganz eindeutig von diesem Raster geprägt, die isotropen Bereiche entstehen an den Silizium-Türmen.

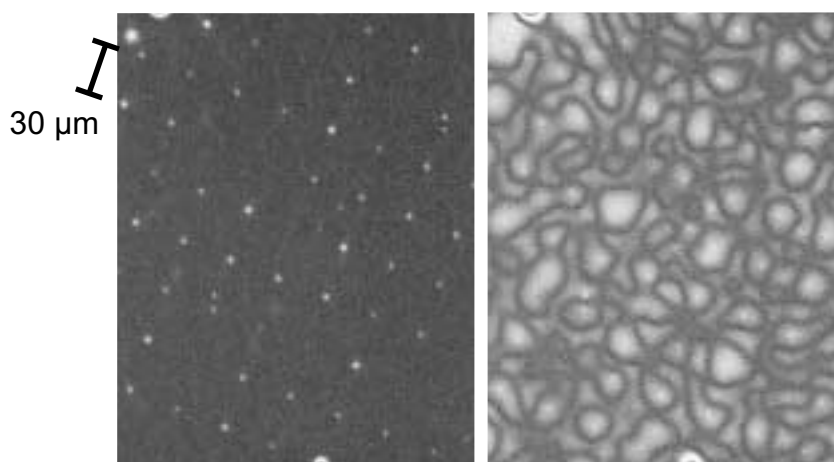


Abbildung 5.11: Ein 85 nm dicker 8CB-Film auf einem Silizium-Substrat, das mit einem quadratischen Raster von 40 nm hohen Silizium-Türmen strukturiert ist. Links: Bei $38.7\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist der Film noch nematisch, die Silizium-Türme zeichnen sich als helle Flecken ab. Rechts: Bei $40.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ (Heizrate 10 K/min) ist die Instabilität gut ausgeprägt. Man kann deutlich erkennen, dass die dünnen isotropen Bereiche (im Bild hell) überwiegend an den Türmen nukleieren.

Die Nukleationskeime, die in Filmen auf homogenen Substraten wirksam sind, konnten tatsächlich gefunden werden: Es handelt sich um die Grenzlinien zwischen Domänen im nematischen Film, die auch oberhalb von T_{NI} bestehen bleiben, siehe Abb. 5.12. Im Abschnitt 5.1.1 wurde bereits die azimutale Orientierung der LC-Moleküle an der Substratoberfläche angesprochen. Dieser Befund zusammen mit der von den $n\text{CB}$'s bekannten Ausbildung eines über weite Temperaturbereiche stabilen 3-Layers, in dem diese azimutale Orientierung konserviert wird, liefert den Nukleationskeim. Zu beachten ist dabei, dass es in der Mitte einer solchen Domäne einen weiteren Nukleationskeim gibt, nämlich dort, wo die radial nach aussen orientierten Flüssigkristalle zusammenlaufen. Auch hier gibt es einen Defekt in der nematischen Ordnung, an dem sich die isotrope Phase bevorzugt bilden kann.

Diese Aufnahmen wurden an einem Leitz-Mikroskop durchgeführt, da die in diesen Aufbau integrierte digitale Kamera eine erheblich bessere Bildqualität aufgrund

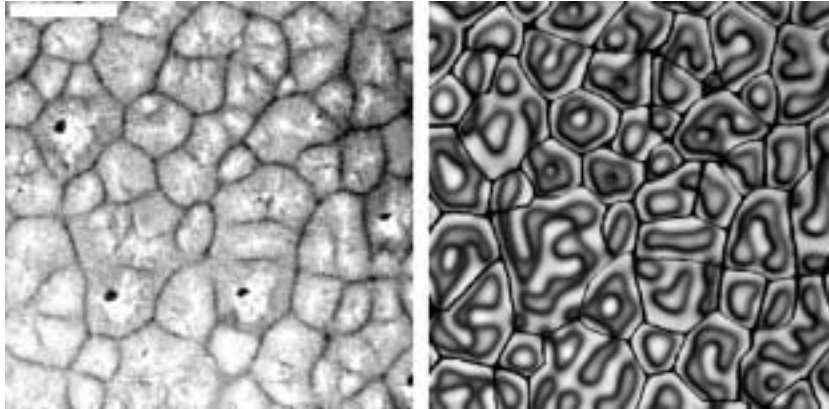


Abbildung 5.12: Links: 86 nm dicker 8CB-Film in der nematischen Phase (35 °C), Abbildung kontrastverstärkt. Die Grenzen der nematischen Domänen erscheinen dunkel. Rechts: Überlagerung des Netzwerks der Domänengrenzen mit der Oberflächenundulation, die an derselben Probenregion bei 39.9 °C aufgenommen wurde. Die Undulationen folgen sehr deutlich den Domänengrenzen. Der weiße Balken entspricht 100 μm .

ihrer höheren Auflösung und Lichtstärke bot, und es so erst ermöglichte, die Domänenstruktur klar zu erkennen. Abbildung 5.13 zeigt die Domänen schematisch.

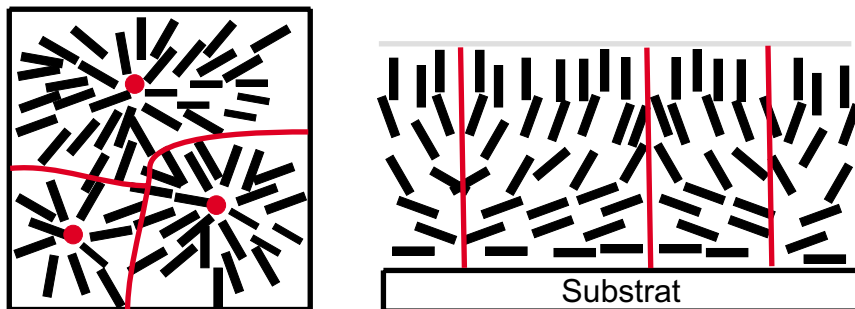


Abbildung 5.13: Links: Schematische Aufsicht auf die substratnächste Lage eines planar angeordneten Flüssigkristalls. Die Domänengrenzen und –zentren, die als Nukleationskeime für die isotrope Phase wirken, sind als Linien eingezeichnet. Rechts: Schnitt durch den links in Aufsicht gezeigten Film, auch hier sind die Domänengrenzen als Linien eingezeichnet.

In 8CB-Filmen kann man die Ausbildung dieser nematischen Domänen am SmA/N-Übergang mitverfolgen, 5CB-Filme sind bereits bei der Präparation nematisch, das Domänenmuster ist hier weniger klar erkennbar, aber dennoch vorhanden.

5.3.2 Der Einfluss der Heizrate

Wie oben angemerkt, ist das Auftreten des Undulationsmusters an eine Temperaturvariation gebunden, siehe auch Abb. 5.14, daher wurde untersucht, wie sich die Heizrate auf die Form der Undulation auswirkt.

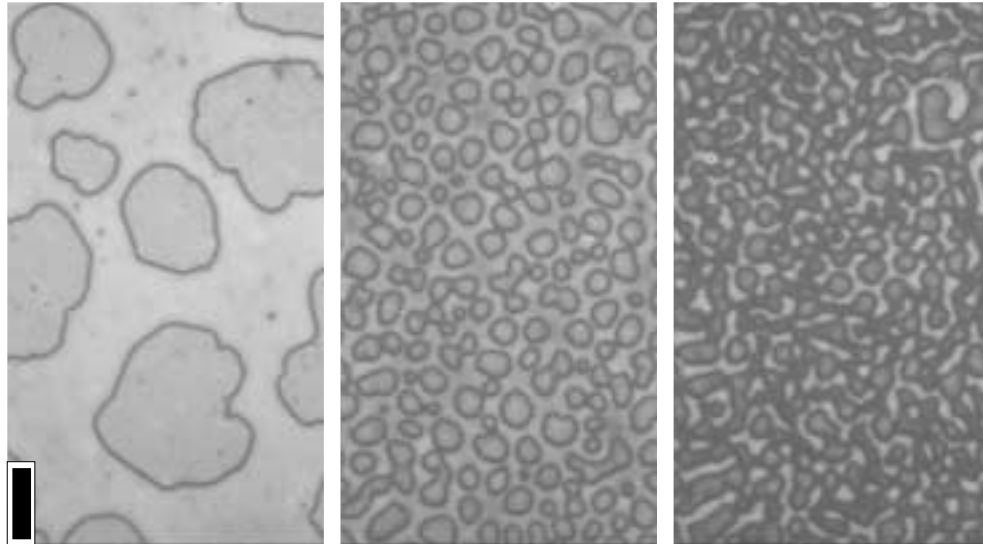


Abbildung 5.14: Ein 87 nm dicker 8CB-Film, aufgenommen bei 34.6 °C bei drei verschiedenen Heizraten. Links 0.01 K/min, Mitte 0.6 K/min und rechts 1 K/min. Deutlich erkennbar ist die unterschiedlich ausgeprägte “Wellenlänge”. Der schwarze Balken entspricht 100 μm .

Bei kleinen Heizraten wird in Abb. 5.14 auch der Eindruck deutlich, dass der Film in Bereiche zweier verschiedener Dicken zerfällt, während bei schnellem Heizen der Anschein einer Undulation vorherrscht, da sich hier die Filmdicken nicht vollständig separieren können, bevor der Film beginnt, wieder eine einheitliche Dicke anzunehmen. Sehr deutlich wird auch, dass die scheinbare Wellenlänge des Undulationsmusters mit steigender Heizrate stark abnimmt.

Das Auftreten der Undulationsmuster wurde bei Heizraten zwischen 0.01 K/min und 10 K/min mittels Videomikroskopie bei 5CB und 8CB Filmen für jeweils 3 Filmdicken aufgezeichnet. Die Wellenlänge des Musters wurde mittels Fast-Fourier-Transformation ermittelt. Der Fehler in der Wellenlänge ergibt sich aus der Halbwertsbreite des Fourier-Ringes zu etwa 30 %. Je höher die Heizrate gewählt wurde, desto kleiner ist die Wellenlänge. Abbildung 5.15 zeigt das Ergebnis im Detail.

Bereits im vorangegangenen Abschnitt wurde deutlich, dass das Undulationsmuster durch die Nukleation isotroper Bereiche im nematischen Film hervorgerufen wird, die eine geringere Gleichgewichtsfilmdicke haben als der umgebende Film und an den Grenzen zwischen nematischen Domänen verschiedener Direktorausrichtung nukleieren.

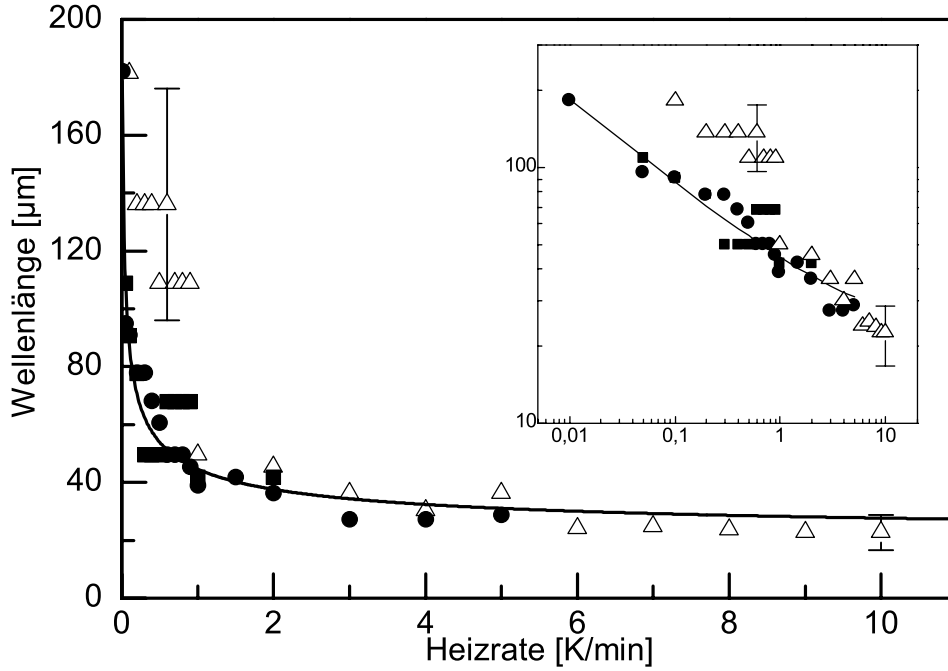


Abbildung 5.15: Abhängigkeit der Undulationswellenlänge von der Heizrate und Filmdicke h für 5CB: 51 nm ($\triangle$), 87 nm ($\bullet$) und 139 nm ($\blacksquare$). Kleines Bild: Doppeltlogarithmische Auftragung und Fit der Daten für $h=87$ nm, siehe Text.

Den ausgeprägten Einfluss der Heizrate auf die scheinbare Wellenlänge, die nach diesem Modell eigentlich der mittlere Abstand der isotropen Bereiche ist, kann man durch folgendes Modell erklären:

Die Undulation bildet sich innerhalb eines Temperaturfensters $T_l < T < T_h$ aus, das mit abnehmender Filmdicke größer wird und sich zu tieferen Temperaturen verschiebt, siehe dazu auch Abb. 5.10. In dicken Filmen fällt T_h mit dem Phasenübergang im Volumen zusammen, was auch in [62, 60] beschrieben wird. Den im Film vorhandenen Nukleationskeimen sei jeweils eine spezifische Temperatur T_s aus dem Temperaturintervall $\Delta T = T_h - T_l$ zugeordnet, bei deren Erreichen in ihrer Umgebung die isotrope Phase nukleiert, was dann eine lokale Modulation der Filmdicke auslöst. Der isotrope Bereich wächst in der Folge mit einer radialen Geschwindigkeit v und Nukleationskeime, die sich innerhalb seines Umfangs befinden, können ihrerseits keine isotrope Phase mehr nukleieren. Die absolute Anzahl isotroper Bereiche D , die in einem Film nukleiert wird, bestimmt dann die Periodizität der Undulation, da $\lambda \approx 1/\sqrt{D}$.

Ist $n(T_s)$ die Zahl der bei der Temperatur T_s nukleierten isotropen Bereiche, dann folgt für D :

$$\frac{dD}{dt} = \alpha n(T(t)) e^{-A(t)} \quad (5.1)$$

mit der Heizrate α und dem isotropen Flächenanteil $A(t)$, wobei die entstehenden isotropen Bereiche als kreisförmig angesehen werden. Durch die Exponentialfunktion ist ihr gegenseitiger Überlapp bereits berücksichtigt [63]. Vereinfachend sei angenommen, dass $n(T_s) = n_0 = \text{const.}$, für $T_l \leq T_s \leq T_h$ und Null außerhalb dieses Intervalls. Wird weiterhin $v = dr/dt$ als konstant angenommen, ergibt sich:

$$\frac{d^2 A}{dt^2} = 2\pi v^2 D. \quad (5.2)$$

Löst man Gleichung (5.1) nach A auf und leitet zweimal nach t ab, erhält man:

$$\frac{d^2 A}{dt^2} = \frac{(D'')^2 - D''' D'}{(D')^2}. \quad (5.3)$$

Durch Gleichsetzen von (5.2) und (5.3) ergibt sich dann

$$2\pi v^2 D(D')^2 + D' D''' - (D'')^2 = 0. \quad (5.4)$$

Um den Einfluss einer Temperaturrampe $T = T_l + \alpha t$ zu ermitteln, muss Gl. 5.4 mit den Anfangsbedingungen $D(0) = 0$, $D'(0) = \alpha n_0$ und $D''(0) = 0$ gelöst werden. Numerisch erhält man folgende Gleichung:

$$D_{\max} = N \frac{3(\alpha/\alpha_0)^{2/3}}{1 + 3(\alpha/\alpha_0)^{2/3}}, \quad (5.5)$$

die für $\alpha \rightarrow 0$ und $\alpha \rightarrow \infty$ das korrekte Verhalten liefert. $N = n_0 \Delta T$ ist die absolute Zahl an Nukleationskeimen und $\alpha_0 = \sqrt{2N\pi v^2 \Delta T^2}$.

Gleichung (5.5) beschreibt für eine gegebene Heizrate α die sich maximal ausbildende Zahl isotroper Bereiche im Film und gibt damit auch die scheinbare Wellenlänge an. Durch Variation von N und α_0 kann sie an die in Abb. 5.15 angepasst werden.

Wie aus dem Inset von Abb. 5.15 zu entnehmen ist, wird die Heizratenabhängigkeit der Wellenlänge gut wiedergegeben. Die Streuung der berechneten Werte für N und v ist zu groß, um eine systematische Variation mit der Filmdicke feststellen zu können, wie für einen Nukleationsprozess, der auf Inhomogenitäten beruht, nicht anders zu erwarten ist. Die absoluten Werte sind allerdings physikalisch sinnvoll; für den 87 nm dicken 5CB-Film ergeben sich etwa $v \approx 40 \mu\text{m/s}$ und $N \approx 10000$ Nukleationskeime pro Quadratmillimeter, was gut zu der Größenskala der nematischen Domänen in diesem Film passt.

Spezifische Unterschiede zwischen 5CB und 8CB, die vielleicht aufgrund der unterschiedlichen Entstehungsgeschichte der nematischen Domänen zu erwarten wären, konnten ebenfalls nicht gefunden werden.

Die folgende Abbildung 5.16 fasst das Nukleationsmodell nochmals zusammen:

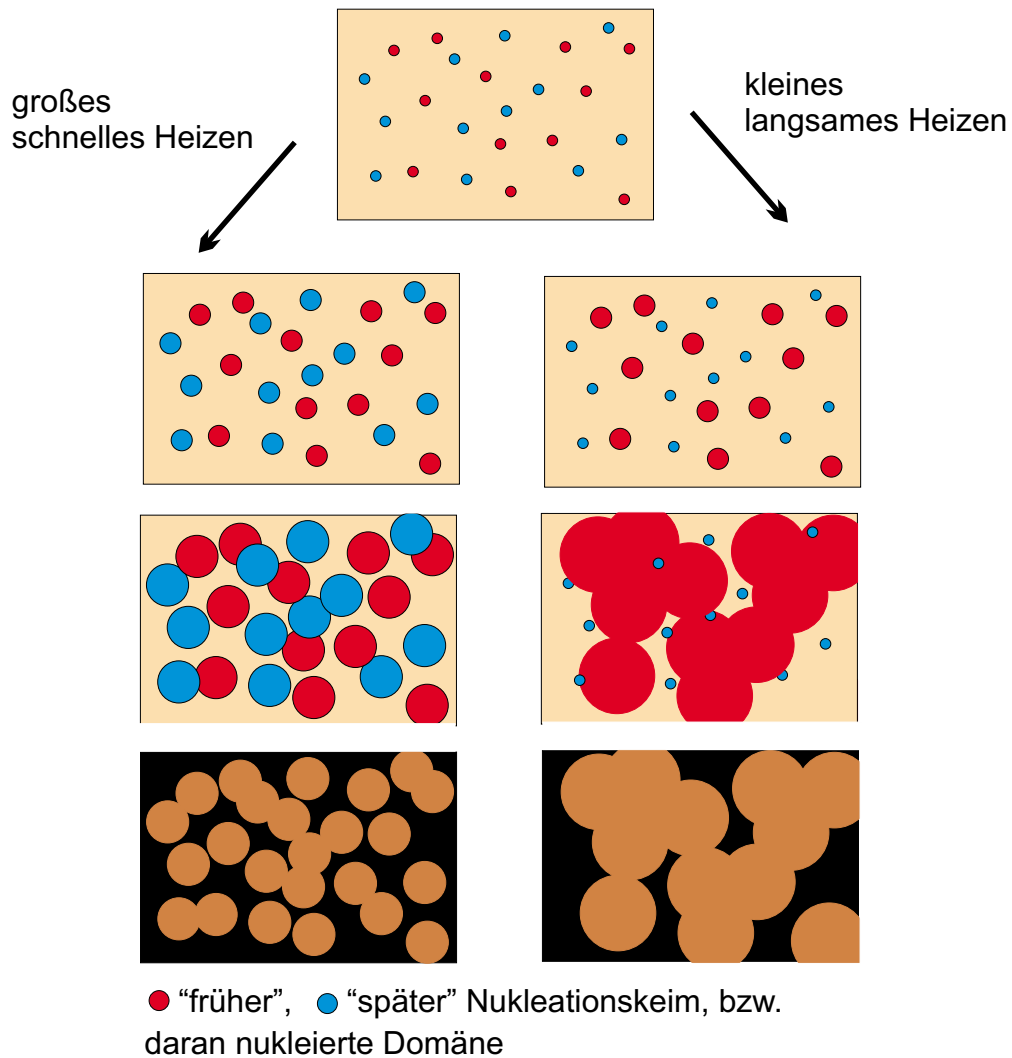


Abbildung 5.16: Grafische Veranschaulichung des Nukleationsmodells mit verschiedenen Aktivierungstemperaturen. Bei schnellem Heizen können auch die erst bei höheren Temperaturen aktiven Nukleationskeime aktiv werden, da die bei tieferen Temperaturen nukleierten Domänen noch nicht stark wachsen konnten. Die resultierende Struktur (unterste Bildzeile) ist fein. Bei langsamem Heizen sind die bei höheren Temperaturen aktiven Keime von den früher nukleierten Domänen “verschluckt” worden, ehe sie aktiv werden. Das resultierende Muster ist gröber.

5.4 Röntgenkleinwinkelstreuung an dünnen Flüssigkristallfilmen

Im Rahmen je eines Aufenthaltes an der ID10-B-Beamline des ESRF-Synchrotrons in Grenoble und der EDF-Beamline des BESSY-II in Berlin konnten Röntgenreflektivitätsmessungen an dünnen Flüssigkristallfilmen durchgeführt werden, während diese *in situ* geheizt wurden. Es war somit möglich, Probendicke und inneren Aufbau der Filme zu studieren, während die Phasenübergänge vonstatten gingen. Verwendet wurde dabei derselbe Linkam-Heizer, der auch für die lichtmikroskopischen Untersuchungen zum Einsatz kam.

Die Grundlagen der Röntgenkleinwinkel-Reflektometrie wurden bereits in Kapitel 3.4.1 beschrieben. Dort wurde auch schon darauf hingewiesen, dass der hohe Fluss an Röntgenquanten, der an einer Synchrotron-Strahlungsquelle zur Verfügung steht, eine schnelle Folge von Messungen ermöglicht.

5.4.1 Messungen an 5CB

Für die hier beschriebenen Untersuchungen am ESRF wurde die Probertemperatur mit kleinen Heizraten von 0.05 K/min oder 0.1 K/min verändert, während eine kontinuierliche Folge von Reflexionskurven aufgezeichnet wurde. Da die Aufzeichnung einer solchen Messkurve 5 Minuten in Anspruch nahm, konnte eine Temperaturauflösung von 0.25 °C beziehungsweise 0.5 °C erreicht werden. Durch Vergleichsmessungen an verschiedenen Stellen der Probe konnte ausgeschlossen werden, dass die Messungen durch Strahlenschäden verfälscht wurden.

Abbildung 5.17 zeigt beispielhaft drei Reflektogramme, die bei verschiedenen Temperaturen an einem ursprünglich 40 nm dicken 5CB-Film aufgezeichnet wurden, während dieser mit 0.05 K/min von 30 °C auf 35 °C geheizt wurde. Unter- sowie oberhalb des Temperaturbereiches, in dem die Oberflächeninstabilität auftritt, zeigt der Film eine einfache Abfolge von Kiessig-Interferenzen, aus denen sich die genannte Filmdicke bestimmen lässt. Dazwischen ist das Reflektogramm komplizierter strukturiert. Diese Struktur lässt sich allerdings gut durch die Überlagerung zweier berechneter Reflektogramme mit unterschiedlicher Filmdicke beschreiben. Da bei der Röntgenmessung über einen großen Teil der Probe integriert wird, entspricht dieses Ergebnis genau dem optisch beobachteten Auftreten von Bereichen großer und kleiner Filmdicke in diesem Temperaturbereich.

Der Flächenanteil, den Bereiche einer Filmdicke auf der Probe einnehmen, bestimmt auch den relativen Anteil, den die Reflexionskurve für diese Filmdicke an der gemessenen Reflexionskurve hat. Umgekehrt kann versucht werden, aus dem gemessenen Signal auf diese Flächenanteile zurückzuschließen:

Im Kapitel 3.4.1 wurde darauf hingewiesen, dass aus der Periodizität der Kiessig-Interferenzen auf die Filmdicke geschlossen werden kann, dass also die *Frequenz* des

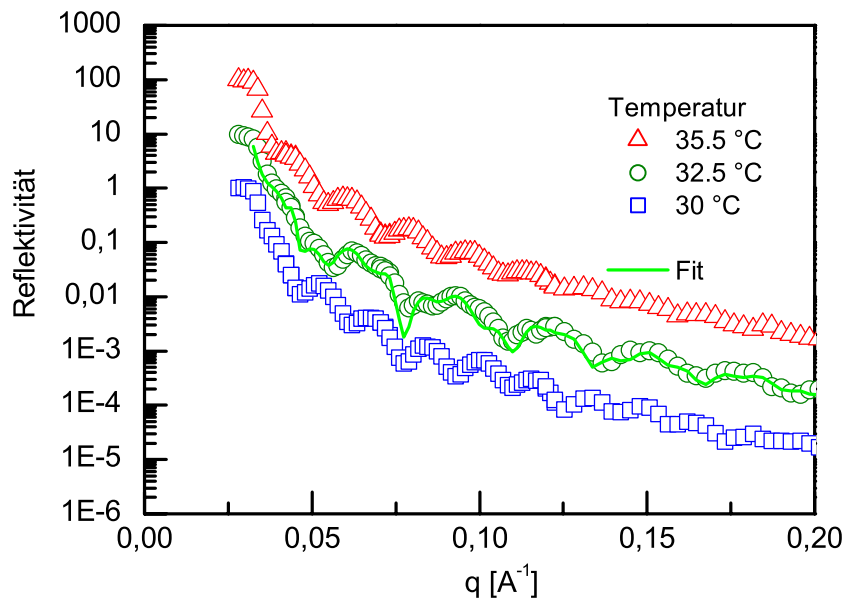


Abbildung 5.17: Reflektogramm eines 40 nm dicken 5CB-Filmes, der während der Röntgenmessungen getempert wurde. Die mittlere Kurve lässt sich als Überlagerung der Reflektogramme zweier verschiedener Filmdicken deuten. Der eingezeichnete Fit beruht auf der Überlagerung von Reflektivitätskurven für einen 21 nm und einen 55 nm dicken Film mit einem relativen Flächenanteil von 25 bzw. 75 %. Nähere Erläuterungen im Text.

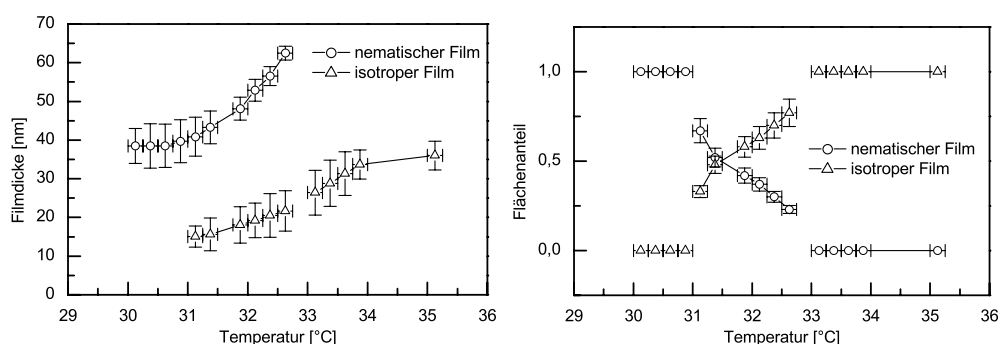


Abbildung 5.18: Links: Änderung der Filmdicke und Aufspaltung in Bereiche verschiedener Filmdicke bei einem ursprünglich 40 nm dicken 5CB-Film über der Temperatur. Rechts: Bestimmung der Flächenanteile der verschiedenen Filmdicken desselben 5CB-Films über der Temperatur. Die Zuordnung der unterschiedlichen Filmdicken zu den beiden Mesophasen gelingt durch den Vergleich mit den optischen Untersuchungen, siehe Abschnitt 5.3.1

Streusignale die Filmdicke liefert. Wenn man also mehrere gleichzeitig auftretende Filmdicken aus einer Streukurve extrahieren will, ist eine Fourier-Analyse das geeignete Mittel. Im Fourier-Spektrum der Reflexionskurve sollten sich dann mehrere Maxima zeigen, deren Positionen direkt die entsprechende Filmdicke angeben. Die Intensität dieser Maxima, gemessen als das Integral unter dem Kurvenverlauf im Bereich des Maximums, liefert gleichzeitig ein Maß für den Flächenanteil der entsprechenden Filmdicke. Dies wurde durch Testauswertungen mit simulierten Reflektogrammen überprüft, wobei sich ein Fehler für die Bestimmung des Flächenanteils von 10 Prozent ergab, der sich auf die beschränkte Auflösung der Daten und den verwendeten Algorithmus (verwendet wurde die FFT-Routine des Programms Origin 6.0 von Microcal, Northampton, MA, USA) zurückführen lässt. Die Reflektogramme wurden vor der Auswertung noch durch die Referenzkurve eines unbeschichteten Silizium-Wafers geteilt, um die Periodizität des Signals klarer hervortreten zu lassen.

Unterzieht man die Daten des oben beschriebenen 5CB-Films dieser Auswertung, zeigen die Fourier-Spektren für Temperaturen unterhalb von 31 °C und oberhalb von 33 °C jeweils ein Maximum, das einer Filmdicke von 40 nm entspricht. Im dazwischenliegenden Temperaturbereich gibt es zwei Maxima, deren Lage und relative Intensität sich mit der Temperatur ändert. Abbildung 5.18 fasst diese Daten zusammen. Für die Bestimmung des Flächenanteils der verschiedenen Filmdicken wurde jeweils über die beiden Maxima im Fourier-Spektrum integriert und die Summe zu 1 gesetzt.

Man erkennt, wie beide auftretenden Filmdicken mit der Temperatur ansteigen, bevor sich wieder eine einheitliche Filmdicke einstellt, und wie der Flächenanteil der dünnen Filmbereiche anwächst, bevor sich erneut ein homogener Film ausbildet.

Das Experiment wurde mit einem gleichdicken 5CB-Film wiederholt, der auf einem mit einer dünnen Lage aus **P**olyethylen-**I**min (PEI) beschichteten Substrat

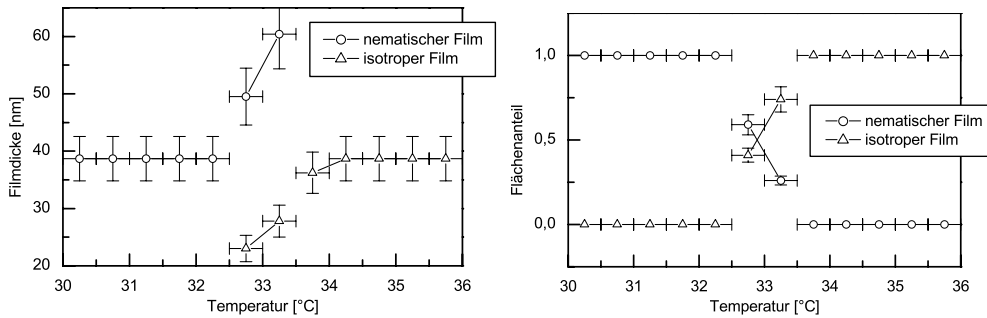


Abbildung 5.19: Links: Änderung der Filmdicke und Aufspaltung in Bereiche verschiedener Filmdicke bei einem ursprünglich 40 nm dicken 5CB-Film, der auf einem PEI-beschichteten Silizium-Wafer präpariert war, über der Temperatur. Rechts: Bestimmung der Flächenanteile der verschiedenen Filmdicken desselben 5CB-Films über der Temperatur.

präpariert war (0.7 bis 1 nm, ellipsometrisch bestimmt, [64]). PEI ist ein Polyelektrolyt, das eine homöotrope Orientierung der Flüssigkristall-Moleküle an der Substratoberfläche induzieren sollte.

Experimentell zeigt sich bei dieser Probe kein anderes Verhalten als bei der mit unmodifiziertem Silizium präparierten. Die Heizrate war hier zu 0.1 K/min gewählt, daraus resultiert auch die geringere Temperaturentauflösung. Abbildung 5.19 fasst diese Messdaten zusammen.

Nach der Studie von van Effenterre *et al.* [60] soll die Instabilität dadurch zustande kommen, dass während der Koexistenz der nematischen und isotropen Phase zwei Gleichgewichtsfilmdicken auftraten — eine dünnere in den isotropen Bereichen und eine dickere in den noch nematischen Bereichen. In dieser Arbeit wurden die koexistierenden Filmdicken bei verschiedenen Temperaturen bestimmt, wobei ebenfalls Röntgenkleinwinkel-Reflektometrie verwendet wurde. Allerdings wurden die Messungen statisch bei konstanter Temperatur durchgeführt. In Abbildung 5.20 sind die dort beschriebenen sowie die im Rahmen dieser Arbeit entstandenen Daten zusammengefasst.

Der Verlauf der Begrenzungslinien des instabilen Bereiches lässt sich gut mit einer $1/h^2$ -Abhängigkeit beschreiben. Eine solche Abhängigkeit wurde schon früher für die Abnahme der Phasenübergangstemperatur bei abnehmender Filmdicke gefunden [62]. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten dynamischen Messungen liegen in diesem Diagramm entlang senkrechter Linien bei der präparierten Filmdicke, die je nach Heizrate verschieden schnell durchlaufen werden. Die Punkte aus den optischen Messungen sind dabei über alle verwendeten Heizraten gemittelt; sie lassen den Schluss zu, dass die Lage der Instabilitätszone von der Heizrate unabhängig ist. Die Heizrate beeinflusst offenbar nur die Flächenanteile der auftretenden Filmdicken.

Messungen an weiteren 5CB-Proben verschiedener Filmdicke am BESSY-II, die eine wesentlich bessere Temperaturentauflösung versprochen, da mit der dort verfü-

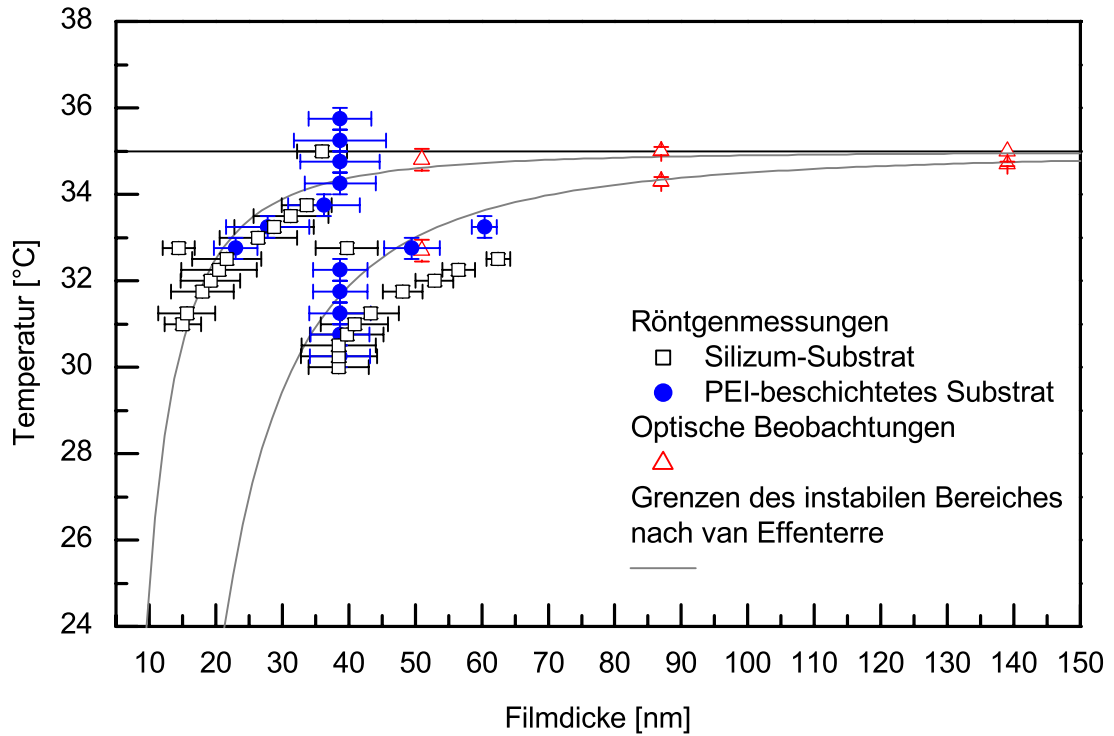


Abbildung 5.20: Stabilitätsdiagramm für dünne 5CB-Filme auf einem Silizium-Substrat. Für gewisse Kombinationen von Temperatur und Filmdicke existieren keine stabilen, homogenen Filme. Dieser Bereich liegt zwischen den durchgezogenen Kurven, die sich durch Fitten der Daten aus van Effenterres Untersuchungen ergeben [60]. Ein homogener 5CB-Film, der z.B. durch Heizen in diese “verbotene Zone” gerät, zerfällt in Bereiche, deren Dicken der rechten bzw. linken Berandung dieser Zone entsprechen. Zusammengestellt sind Messungen aus den im Text beschriebenen dynamischen Röntgenmessungen und weitere Daten aus lichtmikroskopischen Untersuchungen.

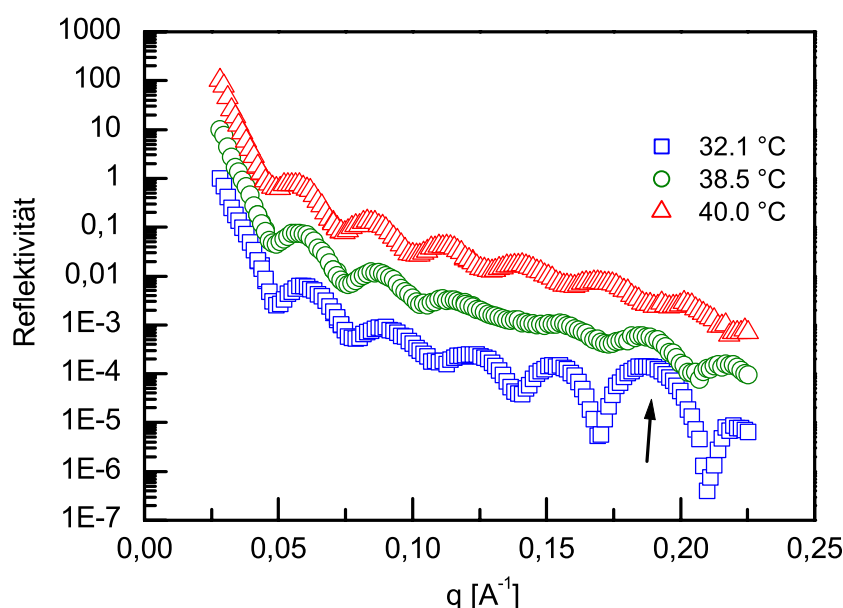


Abbildung 5.21: Auswahl der Reflektogramme, die beim Heizen eines 20 nm dicken 8CB-Films auf unbehandeltem Silizium aufgezeichnet wurden. An der abnehmenden Amplitude des Signals erkennt man die zunehmende Rauigkeit der Probenoberfläche. Eine Aufspaltung des Films in Bereiche verschiedener Dicke ist nicht zu beobachten. Das Bragg-Maximum ist bis 38 °C erkennbar.

baren energieauflösenden Messmethode Reflexionskurven in nur etwa 30 Sekunden aufgezeichnet werden konnten (siehe Kapitel 3.4.1), scheiterten leider genau an diesem Aufbau: Die 5CB-Proben wurden durch das “weiße” Röntgenlicht in Sekundenbruchteilen zerstört, obwohl der Strahl stark abgeschwächt wurde. Hier könnte allenfalls sorgfältige Anpassung des verwendeten Röntgenspektrums weiterhelfen.

5.4.2 Messungen an 8CB

Am ESRF wurden auch Messungen an zwei 8CB-Filmen durchgeführt, von denen je einer auf unmodifiziertem Silizium sowie auf PEI-beschichtetem Silizium präpariert wurde. Beide Filme waren nach der Präparation 20 nm dick und wurden mit einer Heizrate von 0.1 K/min geheizt, während die Reflektogramme aufgezeichnet wurden. Gut verfolgen lässt sich die Abnahme des Bragg-Maximums der zunächst smektischen Filme, die mit dem Verschwinden der smektischen Lagen einhergeht. Reste smektischer Ordnung sind aber bis weit in die nematische Phase, nämlich bis etwa 38 °C nachweisbar. Abbildung 5.21 zeigt die Messkurven.

Die 8CB-Filme, die alle im Dickenbereich von etwa 20 nm lagen, zeigen in deutlicher Abweichung von den 5CB-Proben keine Aufspaltung in Bereiche verschiedener Dicke.

Wie auch für 5CB kann nun versucht werden, die Daten aus den optischen Messungen zur Undulation mit den Röntgendaten zu vereinen und daraus ein Stabilitätsdiagramm abzuleiten. Die Röntgenmessungen liefern dabei eine untere Grenze für die Filmdicke, unterhalb derer die Instabilität nicht mehr auftritt, denn anscheinend tritt die Instabilität bei sehr dünnen Filmen nicht mehr auf; darauf weist ja auch der Verlauf des instabilen Bereichs bei 5CB hin. Optische Messungen an Filmen von 60 nm bis 186 nm zeigen wie die 5CB Filme eine Aufspaltung in verschiedene Dicken beim Durchlaufen der Temperatur. Dünnere Filme liegen teilweise komplett in der "verbotenen Zone". Ein mit einer Dicke von 35 nm präparierter Film beispielsweise zeigt schon unmittelbar nach der Präparation eine Aufspaltung der Filmoberfläche in Bereiche verschiedener Dicke. Ein 40 nm dicker Film ist zunächst noch homogen, er zeigt beim Heizen das typische Verhalten der transienten Instabilität, wird aber beim Abkühlen bis in die smektische Phase nicht wieder glatt wie dickere Filme. Diese Filmdicke legt damit die obere Grenze des instabilen Bereiches bei dieser Temperatur fest. Die Daten dieser Filme sind in Abb. 5.22 als ausgefüllte Punkte dargestellt.

Von den 8CB-Proben ließen sich am BESSY-II Reflektivitätskurven aufnehmen. Anders als bei den 5CB-Proben traten Strahlenschäden nur in vermindertem Maße auf und waren dadurch beherrschbar, dass die Probe nach jeder Messung um 1 mm quer zum Strahl verschoben wurde. Auf diese Weise war es möglich, Heizzyklen mit Raten von 1–2 K/min an 8CB-Proben zu verfolgen, da alle 30 Sekunden ein Reflektogramm aufgezeichnet werden konnte. Die zum Zeitpunkt der Messungen verwendeten Steuerungs- und Aufzeichnungsgeräte verursachten allerdings eine Totzeit von ca. 30 Sekunden zwischen zwei Messungen, während der der Heizzyklus gestoppt wurde. Abbildung 5.23 zeigt eine Übersicht über die Messungen an einem 27 nm dicken 8CB-Film.

Auch bei diesem Film ist keine Aufspaltung in Bereiche verschiedener Dicke zu erkennen, gut erkennbar ist jedoch, dass nach dem Entnetzen der Probe, die bei diesem bei etwas niedrigeren Temperaturen einsetzt als üblich, was wohl auf den Einfluss der Röntgenstrahlung zurückzuführen ist, ein dünner, etwa 4.6 nm dicker Film zurückbleibt. Die Dicke dieses Films entspricht mit großer Genauigkeit der eines Trilayers aus 8CB, dessen Dicke in der Literatur mit 4.5 nm angegeben wird [44]. Es bestätigt sich also, dass diese substratstabilisierte Lage auch nach dem eventuellen Entnetzen auf der Probe zurückbleibt. Der weiter unten beschriebene Benetzungsübergang spielt sich also auch auf dieser Lage ab. Die unterste Kurve dieser Messreihe entstand, nachdem der Film wieder auf Raumtemperatur abgekühlt war, wobei sich wieder ein in smektische Lagen geordneter Film gebildet hat. Diese Endfilmdicke ist dabei etwas geringer als die ursprüngliche, was entweder auf Materialverlust durch Strahlenschäden zurückzuführen ist, oder daran liegt, dass der zwischenzeitlich entnetzte Film keinen völlig homogenen Film mehr bildet.

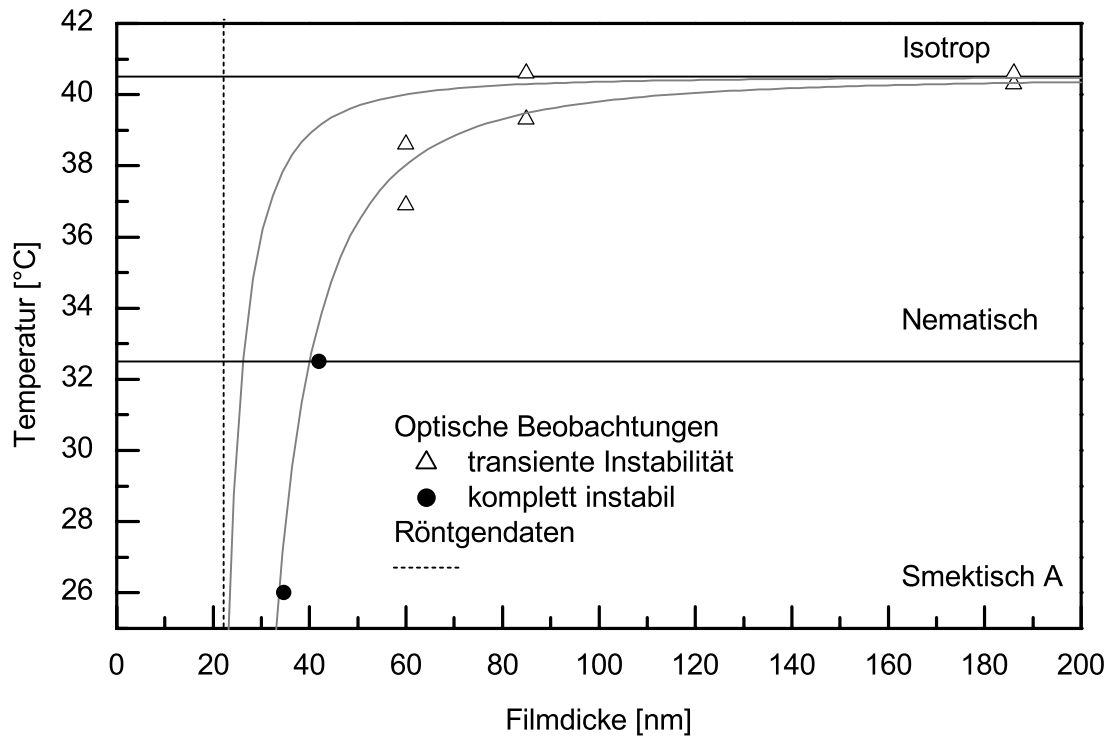


Abbildung 5.22: Stabilitätsdiagramm für dünne 8CB-Filme auf einem Silizium-Substrat. Wie bei 5CB existieren für gewisse Kombinationen von Temperatur und Filmdicke keine stabilen, homogenen Filme. Dieser Bereich liegt zwischen den durchgezogenen Kurven. Ein homogener 8CB-Film, der z.B. durch Heizen in diese “verbotene Zone” gerät, zerfällt in Bereiche, deren Dicken der rechten bzw. linken Berandung dieser Zone entsprechen. Zusammengefasst sind Daten aus lichtmikroskopischen Untersuchungen und Röntgenmessungen (gestrichelte Linie). Die durchgezogenen Kurven sind nur als Anhaltspunkt zu verstehen, sie sind nicht gefittet.

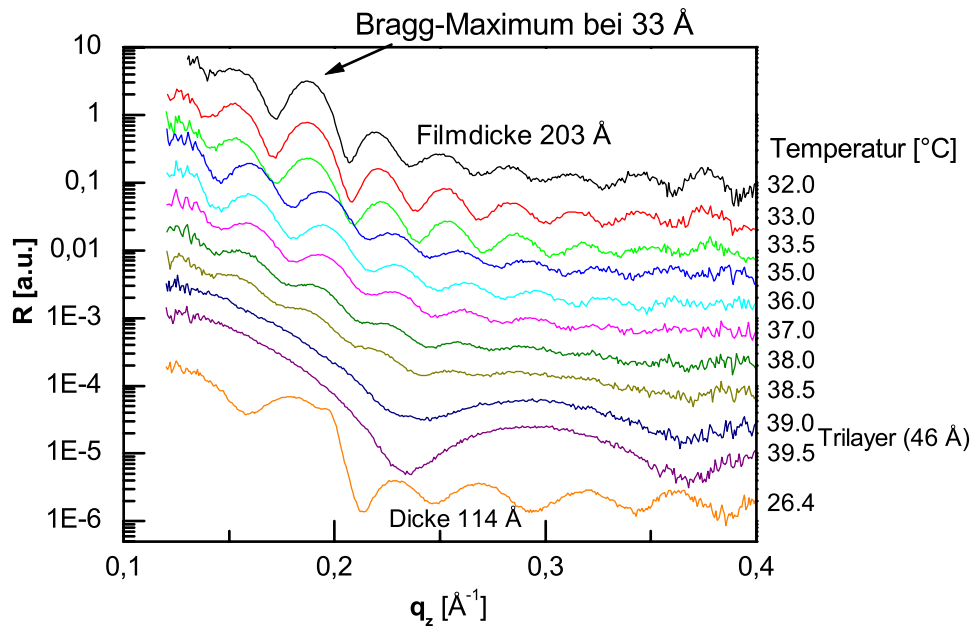


Abbildung 5.23: Reflektogramme eines 20 nm dicken 8CB Filmes bei verschiedenen Temperaturen. Unterhalb von $T_{\text{SmA/N}}$ ist ein Bragg-Peak erkennbar, der die smektische Ordnung widerspiegelt. Bei höheren Temperaturen ist eine Aufrauung und schließlich das Entnetzen bis auf einen dünnen Film zu erkennen.

5.5 Verhalten am Phasenübergang smektisch A/nematisch

Die im vorangegangenen Abschnitt beschriebenen Filme waren nach der Präparation zunächst glatt. Auch in der nematischen und isotropen Phase ist ihre Oberfläche glatt — abgesehen von der Undulation während des Phasenübergangs. Lässt man einen solchen 8CB-Film jedoch wieder in die smektische Phase abkühlen, zeigt sich, dass sich die Filmoberfläche dabei wie in Abb. 5.24 aufräut. Der ursprünglich präparierte Film war also nicht im Gleichgewicht.

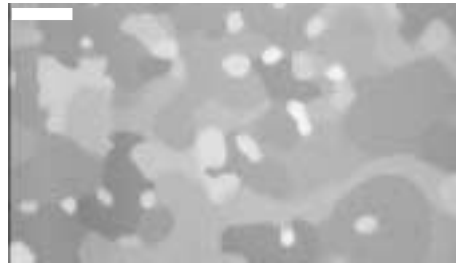


Abbildung 5.24: 8CB-Film (ursprünglich 98 nm dick) in der smektischen Phase (31.7 °C). Der ursprünglich glatte Film bildet unterschiedliche Dicken aus. Der Film wird mit zunehmender Dicke heller und der weiße Balken ist 100 μm lang.

Verfolgt man den Vorgang unter dem Mikroskop, kann man beobachten, wie sich von der Substratseite her einzelne smektische Lagen ausbilden, auf denen das noch nematische Material entnetzt.

Zur genaueren Klärung wurde ein Silizium-Wafer nicht komplett mit 8CB beschichtet, sodass AFM-Aufnahmen an der Filmkante möglich waren, während die Probe getempert wurde. Die so gewonnenen Profile des Filmes erlauben es, genau mitzuverfolgen, wie der Phasenübergang vor sich geht. Eine Abfolge der Profile ist in Abb. 5.25 dargestellt. Wie bei den AFM-Messungen im Abschnitt über die Oberflächeninstabilität, erlaubte der verwendete Aufbau auch hier keine präzise Kontrolle der Heizrate, sodass die dargestellten Profile entstanden, während sich die Filmkante bewegte und somit keine Gleichgewichtskontaktwinkel darstellen.

Tatsächlich lässt sich genau beobachten, wie vom Substrat her einzelne Lagen entstehen. Deren Dicke entspricht genau der Länge eines 8CB-Dimers, sodass es naheliegt, sie als smektische Lagen zu deuten. Auf der Oberseite dieser Lagen zieht sich der noch nematische Restfilm unter Zurücklassung weiterer smektischer Lagen zurück. Dass der obere Filmteil noch nematisch ist, lässt sich an der unveränderten Rauigkeit seiner Oberfläche erkennen.

Man gewinnt den Eindruck, dass der Kontaktwinkel mit steigender Dicke der smektischen Schicht leicht zunimmt, siehe Abb. 5.26.

Sollte es gelingen, gleichartige Messungen statisch durchzuführen, wäre dies eine

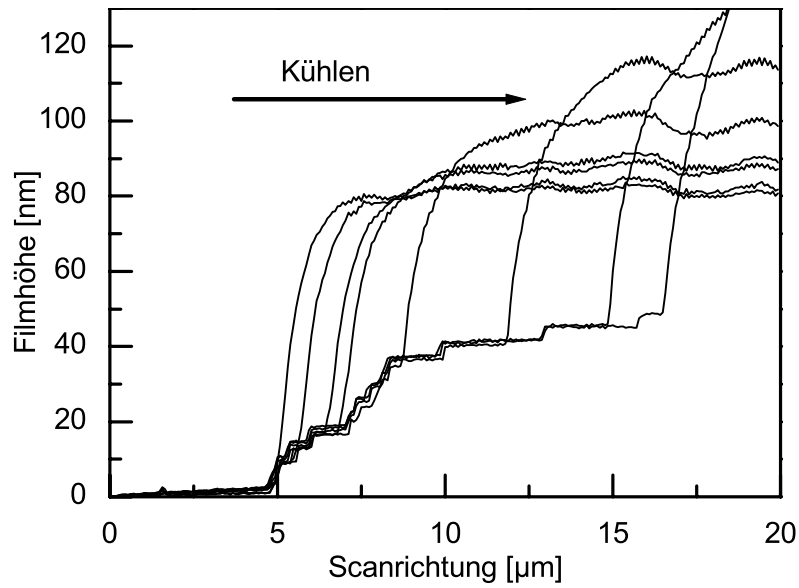


Abbildung 5.25: AFM-Aufnahmen der Kante eines nematischen 8CB-Films, während der Abkühlung in die smektische Phase. Die Filmdicke ist 100fach überhöht dargestellt.

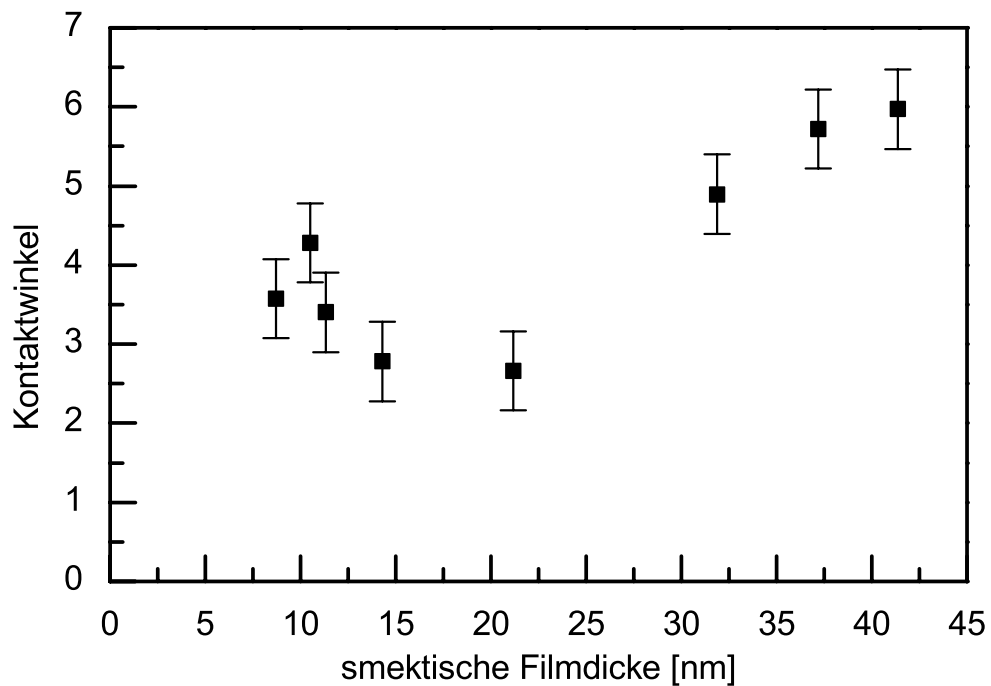


Abbildung 5.26: Kontaktwinkel des nematischen Restfilmes, aufgetragen über der Dicke des darunterliegenden smektischen Films.

interessante Möglichkeit, das effektive Grenzflächenpotential aus der Variation des Kontaktwinkels mit der Zahl der darunterliegenden smektischen Lagen zu bestimmen.

5.6 Benetzungs–Übergang oberhalb von T_{NI}

Nachdem zunächst festgestellt worden war, dass die untersuchten Flüssigkristallfilme nach Durchlaufen des nematisch/isotropen Phasenübergangs und der damit verbundenen Oberflächeninstabilität wieder einen glatten Film bilden, zeigte sich, dass es bei Temperaturen deutlich oberhalb dieses Phasenübergangs doch noch zu einer vollständigen Entnetzung kommt, in deren Verlauf sich einzelne Tropfen mit definiertem Kontaktwinkel bilden. Lässt man die Proben wieder abkühlen, spreiten diese wieder und es kann sich erneut ein einheitlich dicker Film ausbilden.

Zur Untersuchung dieses Benetzungsübergangs wurden zunächst wieder Filme aus 5CB und 8CB hergestellt und diese dann mit der im vorangehenden Abschnitt beschriebenen Versuchsanordnung getempert, bis Entnetzen einsetzte. An den entstehenden Tropfen wurden dann während des Heizens und Kühlens bei verschiedenen Raten die Kontaktwinkel bestimmt. Folgendes Verfahren wurde hierbei verwendet:

Die Mikroskopbeleuchtung wurde mit Hilfe eines Interferenzfilters monochromatisiert (Wellenlänge $\lambda = 632 \text{ nm}$) und die Tropfenhöhe h durch Auszählen der Interferenzringe bestimmt [65]:

$$h = \left(m + \frac{1}{2}\right) \frac{\lambda}{2n}, \quad (5.6)$$

n bezeichnet den Brechungsindex, m die Zahl der Intensitätsminima.

Der Tropfenradius a kann über die bekannte Mikroskopvergrößerung bestimmt werden. Aus diesen Größen lässt sich unter Annahme eines kugelkappenförmigen Tropfens der Kontaktwinkel Θ bestimmen:

$$\Theta = 90^\circ - \cos^{-1} \left(\frac{2ah}{a^2 + h^2} \right). \quad (5.7)$$

Abbildung 5.27 zeigt die Ergebnisse für einen typischen 5CB–Film, Abb. 5.28 die für einen 8CB–Film. Auffällig ist, dass die Entnetzung bei 8CB wenige Grad oberhalb der Phasenübergangstemperatur nematisch/isotrop einsetzt, während 5CB erst etwa 30°C oberhalb von T_{NI} zu entnetzen beginnt. Der hier wirkende stabilisierende Einfluss ist noch unverstanden. Beim Abkühlen beginnen beide Systeme mit Erreichen des Phasenübergangs zu spreiten, folglich ist die Hysterese in 5CB deutlich ausgeprägter.

Trägt man die Messdaten doppeltlogarithmisch auf, kann aus der Steigung der kritische Exponent des hier beobachteten Benetzungsübergangs ermittelt werden. Für diese in den Abb. 5.27 und 5.28 jeweils rechts gezeigten Diagramme, wurden die

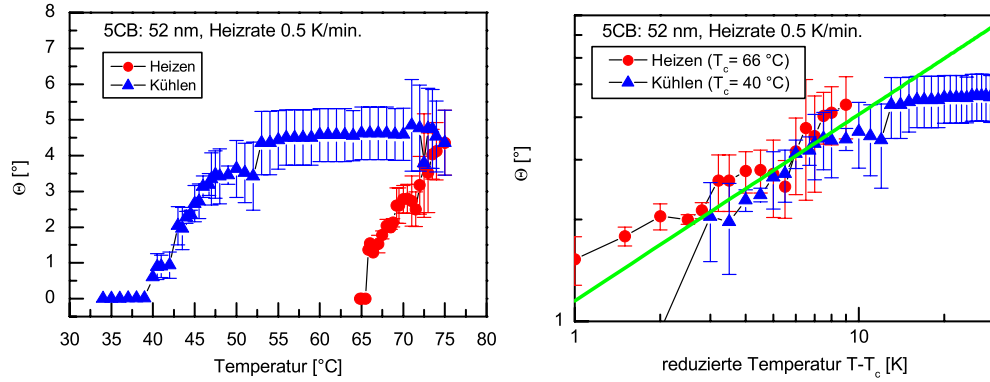


Abbildung 5.27: Kontaktwinkel über der Temperatur bei 5CB-Tropfen, links Messdaten — man beachte die große Hysterese, rechts log-log-Plot zur Bestimmung des kritischen Exponenten. Die eingezeichnete Linie hat eine Steigung von 0.5.

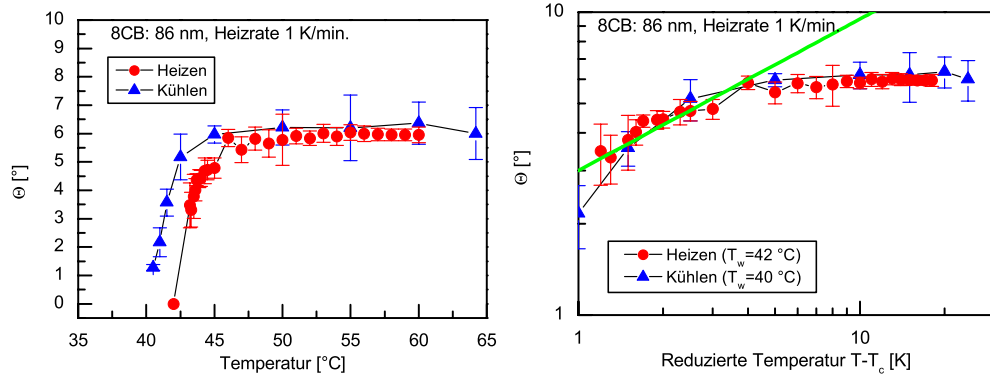


Abbildung 5.28: Kontaktwinkel über der Temperatur bei 8CB-Tropfen, links Messdaten, rechts log-log-Plot zur Bestimmung des kritischen Exponenten. Auch hier zeigt die Linie eine Steigung von 0.5 an.

Daten für den Kontaktwinkel über der reduzierten Temperatur aufgetragen. Diese ist auf die Temperatur, bei der die Entnetzung beziehungsweise im Falle des Kühlens das erneute Spreiten des Filmes beginnt, bezogen. Mit in diesen Diagrammen eingezeichnet ist eine Gerade der Steigung 0.5, die sich im Fall eines Benetzungsübergangs 1. Ordnung ergeben sollte. Man erkennt, dass die gemessenen Werte mit dieser Annahme verträglich sind.

Aus Tropfen verschiedenen Durchmessers kann versucht werden, die Linienspannung von 8CB zu bestimmen, indem man untersucht, wie sich der Kontaktwinkel der Tropfen mit ihrer Größe und damit in Abhängigkeit vom Krümmungsradius ändert. Trägt man den Kosinus des Kontaktwinkels über der Krümmung des Tropfens auf, kann man die modifizierte Young-Gleichung aus Kapitel 2.1,

$$\cos \Theta = \cos \Theta_Y - \frac{1}{\sigma_{lv}} \tau \kappa, \quad (5.8)$$

an die Daten anpassen und erhält so einen Wert für die Kontaktlinienspannung τ .

Für eine 8CB-Probe, auf der einige Tropfen verschiedener Größe zu beobachten waren, wurde versucht, auf diese Weise τ zu bestimmen. Man erhält Werte in einer “vernünftigen” Größenordnung von $5 \cdot 10^{-10}$ J/m. Es ist jedoch zu beachten, dass dieser Wert mit einer erheblichen Ungenauigkeit behaftet ist, da nur vergleichsweise wenige Messpunkte zur Verfügung standen und gerade die kleinsten Tropfen, bei denen der Einfluss der Linienspannung besonders deutlich wird, mit der hier verwendeten optischen Methode zur Kontaktwinkelbestimmung kaum noch ausgewertet werden können.

5.7 Diskussion

5.7.1 Die Oberflächeninstabilität

Die Beobachtung dünner Filme aus n CB-Flüssigkristallen zeigt, dass diese in der Nähe des nematisch/isotropen Phasenübergangs eine Oberflächeninstabilität ausbilden, die eine Regelmäßigkeit in Form eines Vorzugsabstandes der dünnen und dicken Filmbereiche voneinander aufweist. Insoweit gleichen die Beobachtungen den an anderen Systemen (Gold und vor allem dem chemisch verwandten Flüssigkristall 5AB4) gemachten. Weitergehende Beobachtungen schließen einen solchen Entnetzungsmechanismus jedoch aus: Wichtigstes Gegenargument ist, dass die Undulation nur auftritt, wenn die Proben temperatur kontinuierlich geändert wird; dabei beobachtet man gleichzeitig, dass gar keine echte Entnetzung stattfindet, denn die Oberflächeninstabilität verschwindet oberhalb einer bestimmten Temperatur wieder und zurück bleibt ein glatter LC-Film in der isotropen Phase. Am Beginn der Undulation steht die Bildung von isotropen Bereichen im Film, wie sich durch Beobachtung unter gekreuzten Polarisatoren feststellen lässt. Die Undulation beruht

also auf der Koexistenz der isotropen Phase, die eine kleinere Filmdicke bildet und der nematischen Phase, mit der eine größere Filmdicke einhergeht. Während sich die Temperatur ändert, verändern sich die Flächenanteile der beiden Phasen, was dann den Eindruck der transienten Instabilität hervorruft. Weiteres auffälliges Merkmal ist, dass sich die Muster der transienten Undulation bei mehrmaligem Durchlaufen des Zyklus weitgehend gleichen. Dies deutet bereits auf einen Nukleationsmechanismus hin, dessen Keime nicht von der Temperatur beeinflusst werden. Diese Nukleationskeime konnten tatsächlich gefunden werden, es sind die Grenzlinien zwischen Domänen verschiedener azimuthaler Ausrichtung des Direktors.

In den untersuchten dünnen Flüssigkristallfilmen bilden sich in der nematischen Phase Domänen mit unterschiedlicher Ausrichtung des nematischen Direktors, die ihren Ursprung möglicherweise in Verunreinigungen des Ausgangsmaterials haben. In 5CB entstehen sie bereits während der Filmpräparation, in 8CB erst beim ersten Heizen über den smektisch/nematischen Phasenübergang. Einmal entstanden, sind diese Domänen im gesamten untersuchten Temperaturbereich stabil. Eine Stabilisierung der molekularen Orientierung in der Nähe von Grenzflächen ist aus anderem Zusammenhang bekannt. Kočevár *et al.* [66] konnten zeigen, dass die erste Molekülschicht an der Substratoberfläche bis zu 20 °C oberhalb der Phasenübergangstemperatur nematisch/isotrop noch smektische Ordnung zeigt. Die Grenzen zwischen den Domänen agieren dann als Nukleationskeime für die isotrope Phase, wenn die Proben weiter erwärmt werden. Wenn sich die Domänengrenzen in einer dünnen, substratstabilisierten Lage ausbilden, die für Filme aller Dicken gleich ist, ist auch verständlich, dass es keinen Einfluss der Filmdicke auf das Undulationsmuster gibt.

Die scheinbare Wellenlänge der Undulation ist abhängig von der Heizrate. Eine Erklärung für dieses Verhalten liefert das in Abschnitt 5.3.2 vorgestellte Modell verschieden "starker" Nukleationskeime: Zwar ist die Gesamtzahl der Nukleationskeime, an denen sich die isotrope Phase bildet von der Heizrate unabhängig, wenn jedoch einzelne Nukleationskeime bei verschiedenen Temperaturen aktiv werden, und einen anwachsenden isotropen Bereich um sich herum nukleieren, kann durch die Heizrate Einfluss darauf genommen werden, wieviele dieser Bereiche sich bilden können. Bei langsamem Heizen haben nämlich die bei niedrigerer Temperatur nukleierten Bereiche überproportional viel Zeit zu wachsen. Benachbarte Nukleationskeime, die erst bei höheren Temperaturen aktiv werden, kommen dann nicht mehr zum Zuge, da sie bereits in einem isotropen Bereich liegen und das entstehende Undulationsmuster zeigt eine grobe Struktur. Bei schnellem Heizen hingegen können mehr Keime ihre eigenen isotropen Bereiche nukleieren, da die "früher gestarteten" noch nicht genügend Zeit hatten, anzuwachsen. Hieraus resultiert dann eine feinere Struktur des Undulationsmusters. Es können natürlich nie mehr isotrope Domänen entstehen als überhaupt Nukleationskeime verfügbar sind, und tatsächlich zeigt sich in Abb. 5.15 eine Sättigung bei hohen Heizraten.

Der Einfluss von Oberflächenmodifikationen des Substrates durch Beschichtung mit PEI, das das Anchoring der Flüssigkristalle verändern soll, ist nicht erkennbar.

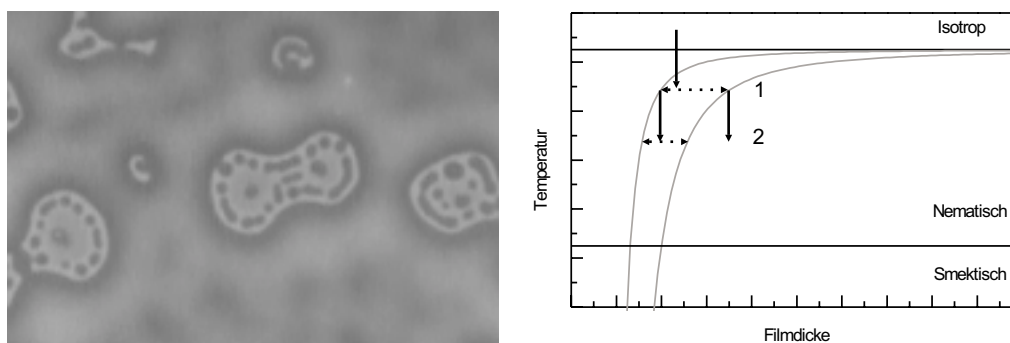


Abbildung 5.29: Links: Lichtmikroskopische Aufnahme eines 8CB-Films der beim Abkühlen eine Instabilität ausbildete (Breite des Bildes: $150\ \mu\text{m}$). Die Kühlung wurde in diesem Moment angehalten und das Muster damit stabilisiert. Beim weiteren Kühlen durchläuft der dünnere Teil des Films erneut eine Instabilität, während der dickere davon unbeeinflusst bleibt. Rechts: Schematische Veranschaulichung des Vorgangs: Bei 1 entsteht die Filmdickenseparation auf großer Längenskala im Bild links, und bei 2 separiert die Filmdicke erneut in den dünnen Bereichen, während das umgebende Material unverändert bleibt.

Der Vergleich bei 5CB-Proben ergab keinen qualitativen Unterschied im Verhalten der Filme, während bei 8CB-Proben auf PEI-beschichteten Substraten eine etwas geringere Rauigkeit an der Filmoberfläche beobachtet wurde. PEI scheint also die Oberflächenanbindung der n CB-Moleküle nicht zu verändern. Man kann das Verhalten dünner LC-Filme durchaus durch Modifikation des Substrats verändern, wie einige Versuche mit 8CB auf Siliziumsubstraten zeigen, die mit einer selbstorganisierten Monolage Octadecyl-Trichlorosilan (OTS) beschichtet waren: Auf diesen stark hydrophoben Substraten ließen sich keine geschlossenen Filme mehr präparieren, die mit Flüssigkristall bedeckten Bereiche waren jedoch perfekt glatt und zeigten unter gekreuzten Polarisatoren keine Struktur, was auf durchgehend homöotropes Anchoring schließen läßt. Hier entnetzte der Flüssigkristallfilm sofort zu Tropfen, sobald er nematisch und damit hinreichend flüssig geworden war. Weitere systematische Versuche sind jedoch notwendig, um entscheiden zu können, ob und inwieweit das Anchoring am Substrat einen Einfluss auf die hier beschriebene Oberflächeninstabilität hat.

Mithilfe des Stabilitätsdiagramms wird sogar eine zunächst verblüffende Struktur wie die in Abb. 5.29 gezeigte erklärbar:

Das hier sichtbare Undulationsmuster entstand in einem zweistufigen Prozess, bei dem ein glatter, isotroper Film beim Kühlen die typische Undulation ausbildete. Der Kühlvorgang wurde unterbrochen und die entstandene Struktur somit zunächst konserviert. Beim weiteren Kühlen gerät der dünne innere Bereich des gezeigten Filmausschnitts erneut in die Instabilitätszone und spaltet sich wiederum in zwei Filmdicken auf. Der umgebende dickere Film bleibt dagegen stabil. Auffällig ist, wie

diese erneute Filmdickenseparation dem Rand der vorangehenden Instabilität folgt. Anscheinend wirkt dieser als Nukleationskeim.

5.7.2 Der Phasenübergang smA/N

Auch am Phasenübergang nematisch/smektisch A kann eine Instabilität beobachtet werden, ein glatter nematischer Film raut sich auf und der entstehende smektische Film ist nicht einheitlich dick, sondern zeigt Bereiche mit verschiedenen vielen smektischen Lagen. Verfolgt man den Phasenübergang mit dem AFM mit, so kann man an der Kante eines LC-Filmes beobachten, wie dieser von der Substratseite her smektische Lagen ausbildet, auf denen der darüberliegende, noch nematische Film zurückweicht. Versuchsweise wurde dabei der dynamische Kontaktwinkel des nematischen Materials in Abhängigkeit von der Dicke des darunterliegenden smektischen Films bestimmt und es zeigte sich, dass bei einer Dicke des smektischen Films von etwa 25 nm der Kontaktwinkel anzusteigen beginnt.

Bei diesem Versuch konnte die Temperatur nicht hinreichend genau stabilisiert werden, um den Gleichgewichtskontaktwinkel auf jeder neu entstandenen smektischen Lage zu messen. Für zukünftige Experimente wäre dies jedoch eine faszinierende Möglichkeit, Zugang zum Grenzflächenpotenzial des Films zu erhalten.

5.7.3 Der Benetzungsübergang in der isotropen Phase

Die hier untersuchten Flüssigkristallfilme sind in der isotropen Phase zunächst stabil, entnetzen jedoch, sobald die Temperatur hinreichend weit über die Phasenübergangstemperatur gesteigert wird, zu Tropfen. Kühlt man die Tropfen wieder bis zum isotrop/nematischen Phasenübergang ab, so beginnen sie zu spreiten und bilden wieder einen glatten Film. 5CB und 8CB unterscheiden sich dabei erheblich in der Hysterese dieses Benetzungsübergangs. Während 8CB bereits wenige Grad oberhalb von T_{NI} entnetzt, beträgt die Hysterese bei 5CB mehr als 30 °C. Worin dieser Unterschied begründet ist, ist noch unklar. Die im Rahmen dieser Arbeit gewonnenen Daten deuten auf einen Benetzungsübergang 1. Ordnung hin. Versuchsweise wurde die Kontaklinienspannung für Tropfen aus 8CB bestimmt, es ergibt sich sogar ein realistischer Wert von $5 \cdot 10^{-10}$ J/m.

6 Tensidgekapselte Metalloxidcluster: Ein Modellsystem für einfache Flüssigkeiten?

Dieses Kapitel behandelt den Versuch, einen bestimmten Typ supramolekularer Verbände, sogenannte tensidgekapselte Metalloxidcluster (engl.: **S**urfactant **E**ncapsulated **C**lusters, SEC) als Modellsystem für eine einfache Flüssigkeit zu verwenden.

6.1 Einführung

Ausgangspunkt für die Untersuchung dünner Filme aus SEC ist die Idee, dass solche supramolekularen Verbände groß genug sind, um sie vergleichsweise einfach einzeln sichtbar machen zu können — etwa mittels Rasterkraftmikroskopie oder elektronenmikroskopischen Techniken. Das Wechselwirkungspotenzial könnte durch verschiedene Funktionalisierungen der Cluster–Außenhülle einfach verändert werden. Im Gegensatz zu Kolloiden, die häufig als “Modellatome” verwendet werden, könnte bei den SEC ohne Lösungsmittel gearbeitet werden. Eine Schmelze dieser Cluster würde somit die Beobachtung einer einfachen Flüssigkeit und ihres Benetzungsverhaltens erlauben, deren Atome einzeln sichtbar wären.

Interessant wären diese SEC auch als Modell für granulare Medien. Verschiedene Fragestellungen aus diesem Themenkreis, etwa zum Packungsverhalten [67], die bisher eher an Kolloidkristallen untersucht wurden [68], könnten auch an solchen Systemen untersucht werden.

Auch unabhängig von ihrer Eignung als Modellsystem ist diese Substanzklasse interessant, etwa als Schmiermittelzusatz [69] oder, da die hier untersuchten SEC die Form von Hohlkugeln besitzen (siehe Abb. 6.1), als Hülle für medizinische Wirkstoffe. Für diese Anwendung könnte dann die Tensidhülle so funktionalisiert werden, dass die Cluster gezielt an Rezeptoren eines bestimmten Gewebetyps “andocken” und der in ihnen enthaltene Wirkstoff direkt an dem Ort, an dem er wirken soll, freigesetzt wird [70].

Bei den hier untersuchten SEC handelt es sich um kugelförmige Molekularverbände von 4.5 nm Durchmesser, die in einem selbstorganisierten Prozess aus Molybdänoxidclustern und einem Tensid (**D**imethyldioctadecyl**a**mmonium, DODA) entstehen, siehe Ref. [71]. Der schematische Aufbau und die Anordnung in Monoschichten ist in Abb. 6.1 dargestellt. Variationen dieses Aufbaus sind leicht möglich, z. B. wird ein ähnliches Material mit kleineren Clusterabmessungen in Ref. [72] beschrieben. Auf die Synthese der Molybdat-Cluster, die den Kern der SECs bilden wird in Ref. [73] näher eingegangen. Bedingt durch die Tensidhülle sind die SEC hydrophob.

6.2 Probenpräparation und Experimente

Die SEC sind in Toluol löslich. Aus dieser Lösung können durch Spincoating dünne Filme auf einem Silizium-Substrat präpariert werden. Reinigung der Substrate und und Präparation der Filme entsprechen den in Kapitel 5.2 vorgestellten Verfahren für die Präparation dünner Flüssigkristallfilme.

Auf diesem Wege ist allerdings nur die Präparation von Filmdicken bis etwa 30 nm möglich, da bei dem Versuch, höher konzentrierte Toluol-Lösungen der SEC herzustellen, die Lösung übersättigt und die SEC wieder ausfallen. Es ist auch nur begrenzt möglich, die Filmdicke durch Reduzieren der Rotationsgeschwindigkeit des Spincoaters zu erhöhen, denn für Umdrehungszahlen unter ca. 2000 min^{-1} bildet sich keine hinreichend glatte Filmoberfläche. Dickere Filme konnten aber hergestellt werden, indem ein Tropfen der Lösung auf dem Substrat abgelegt wurde, den man darauf eintrocknen ließ. Beim Verdampfen des Lösungsmittels entstehen immer wieder ausgedehnte Bereiche einheitlicher Filmdicke, siehe Abb. 6.2, oben, bis hin zu Dicken von einigen Hundert nm. Ganz ähnliche Trocknungsmuster wie sie auf unmodifiziertem Silizium entstehen, lassen sich auch beim Trocknen von Kolloid-Lösungen beobachten [74]. Für einige der Versuche wurde das Silizium-Substrat mit einer selbstorganisierten Monolage aus Octadecyl-Trichlorosilan beschichtet, die von Toluol nicht benetzt wird. Die Kontaktlinie eines Tropfens aus in Toluol gelösten SEC wird beim Eintrocknen instabil. Es bildet sich ein fein verästeltes Trocknungsmuster, siehe Abb. 6.2. Auf solchen Proben wurde versucht, mittels AFM einzelne SEC zu finden.

6.2.1 Optische Mikroskopie

Die so hergestellten Filme wurden zunächst unter einem optischen Mikroskop getempert, um ein etwaiges Entnetzen zu beobachten. Tatsächlich bilden sich Löcher im Film, wenn dieser auf Temperaturen von etwa 160°C geheizt wird, siehe Abb. 6.3. Das Material sammelt sich in Tropfen, wobei deren Anordnung von der nicht ganz gleichmäßigen Filmdicke beeinflusst wird, die sich während des Trocknungsprozesses gebildet hat (siehe die "Speichenmuster" im oberen Teil des Bildes bei 25°C). Bei

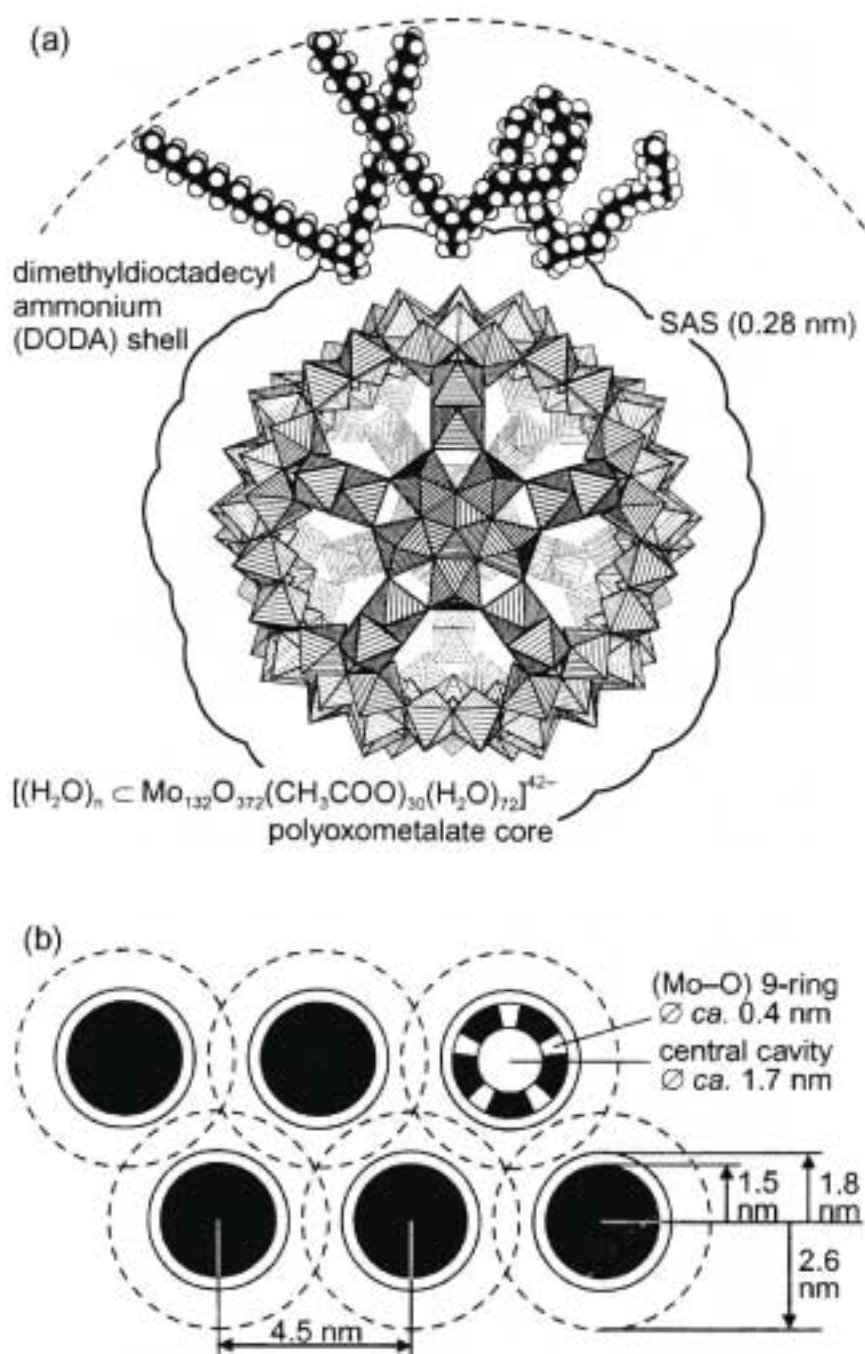


Abbildung 6.1: (a) Aufbau eines einzelnen SEC, (b) Anordnung der SEC in der Ebene, rekonstruiert nach Daten aus Transmissions-Elektronenmikroskopie und Simulationsrechnungen. Die Tensidhüllen benachbarter Cluster durchdringen sich. Die Zeichnungen sind Ref. [71] entnommen.

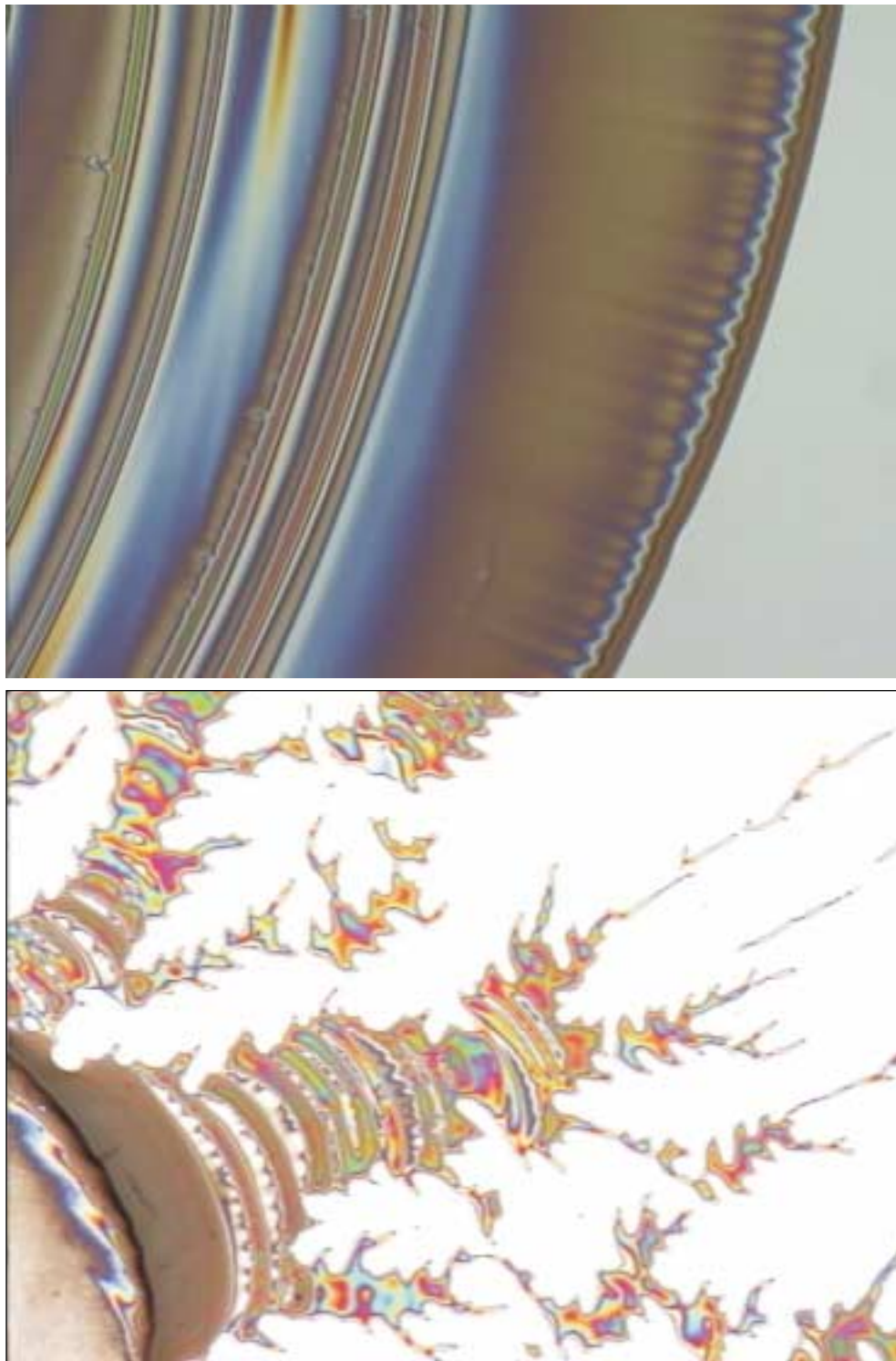


Abbildung 6.2: Lichtmikroskopische Aufnahme zweier eingetrockneter Tropfen aus SEC/Toluol-Lösung, oben auf unmodifiziertem Silizium (Bildbreite 1.3 mm), unten auf durch eine OTS-Beschichtung hydrophobisiertem Silizium (Bildbreite 650 μm). Auf dieser Unterlage benetzt Toluol nicht, während des Verdampfens wird die zurückweichende Kontaktlinie des Tropfens instabil, und es ergibt sich ein auch ästhetisch ansprechendes Muster aus deponierten SEC.

290 °C kann ein nochmaliges Entnetzen beobachtet werden. Man erkennt wie ein unter den Tropfen liegender Film, der bei geringeren Temperaturen noch stabil war, entnetzt (siehe Pfeil). Bei noch höheren Temperaturen verändert sich das Material deutlich sichtbar und irreversibel. AFM-Bilder von derartig hoch erhitzten Filmen zeigen dann auch eine Kristallitstruktur, die sich wohl aus Bruchstücken der thermisch zersetzten SEC gebildet hat. Bis auf 400 °C erhitzte Filme lassen sich auch nicht mehr mit Toluol vom Substrat abwaschen.

Dünnere Filme, die mittels Spincoaten hergestellt wurden, zeigten keine mit optischer Mikroskopie erkennbaren Veränderungen.

Um einen genaueren Eindruck von den Veränderungen an der Filmoberfläche zu erhalten, wurden die getemperten SEC-Filme mit dem AFM abgebildet.

6.2.2 AFM

Um den Temperatureinfluss zu untersuchen, wurden die auf Silizium-Substraten präparierten Filme bei stetig höheren Temperaturen getempert und dazwischen immer wieder mit dem AFM abgebildet. Abbildung 6.4 zeigt denselben Filmausschnitt einmal nach der Präparation und erneut nach ausgedehntem Tempern bei 100 °C. In weiteren Versuchen wurde ermittelt, dass die Aufrauung der Oberfläche bereits nach etwa 10 Minuten einsetzt und sich bei längeren Temperzeiten nicht merklich verändert.

Beim Tempern bei höheren Temperaturen bildet sich eine auffällige Terrassenstruktur an der Filmoberfläche, siehe Abb. 6.5: Diese Strukturänderung vollzieht sich offenbar im Bereich von 150–180 °C, an Filmen, die bei Temperaturen bis 140 °C getempert wurden, waren keine derartigen Veränderungen zu erkennen.

Diese Bilder vermitteln den Eindruck, dass sich beim Heizen des Films die ursprünglich ungeordneten SEC im Zuge der Oberflächenaufrauung lagenweise anordnen und bei höheren Temperaturen lagenweise entnetzen. Erstes Anzeichen dieses Entnetzungsprozesses wäre dann die Bildung der Facetten an der Filmoberfläche und die dazwischenliegenden Löcher in Abb. 6.5, links. Beim Fortschreiten der Entnetzung bilden sich dann ausgedehntere Bereiche einheitlicher Dicke mit daraufliegenden Tropfen, im selben Bild rechts.

Beim Tempern über 300 °C entsteht tatsächlich eine neue Kristallstruktur (siehe Abb. 6.6), die anscheinend aus Bruchstücken der SEC entsteht, wenn diese sich thermisch zersetzen.

Bei den hier gezeigten SEC-Filmen gelang es nicht, einzelne SEC abzubilden — weder bei den getemperten, noch bei direkt nach der Präparation abgebildeten. Es wurde daher versucht, Proben so herzustellen, dass einzelne SEC auf der Oberfläche zu finden sind, die dann auch abzubilden wären. Dazu wurden die Silizium-Substrate mittels einer selbstorganisierten Monolage aus Octadecyl-Trochlorosilan stark hydrophobisiert, wodurch ein Tropfen SEC-Lösung beim Eintrocknen eine stark verästelte Struktur und vielleicht auch an deren Rand einzelne SEC zurückläßt. Auf

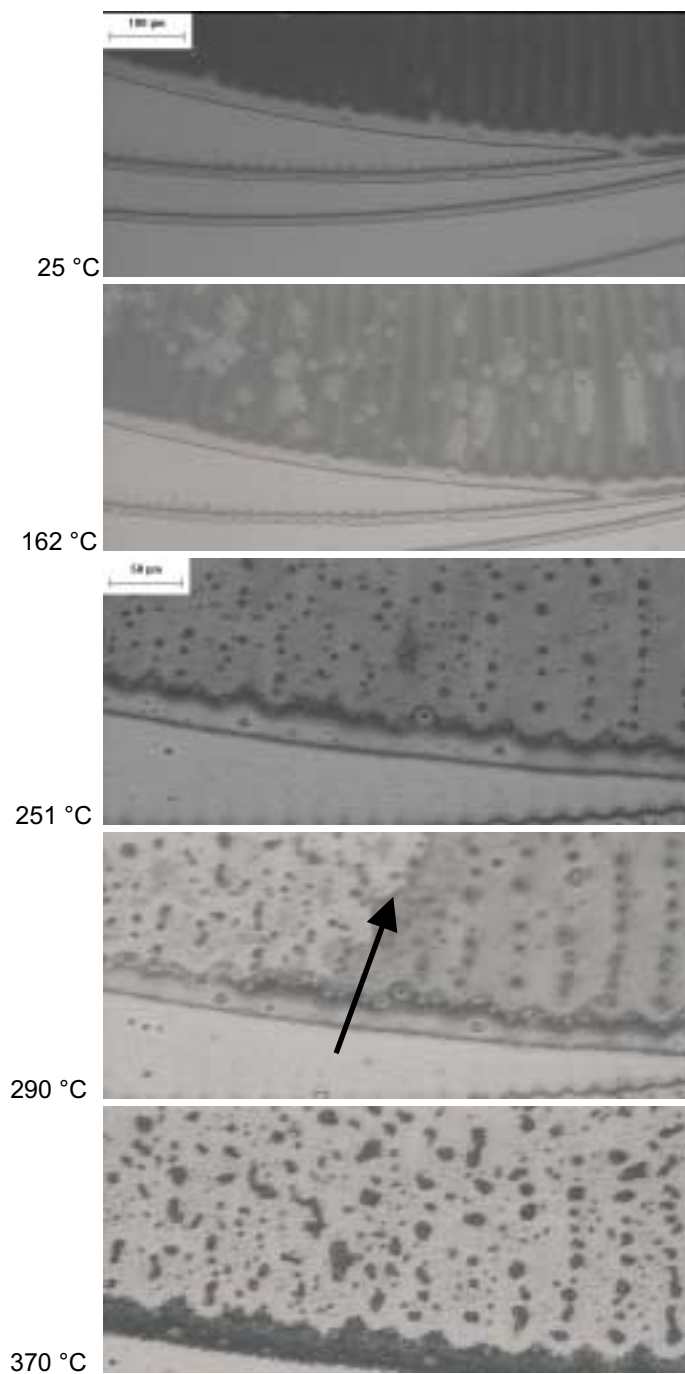


Abbildung 6.3: Veränderungen eines SEC-Films beim Tempern: Es kommt zur Bildung von Löchern und Tropfen; bei höheren Temperaturen entnetzt ein zuvor noch stabiler dünnerer Film (Pfeil). Schließlich zersetzt sich das Material.

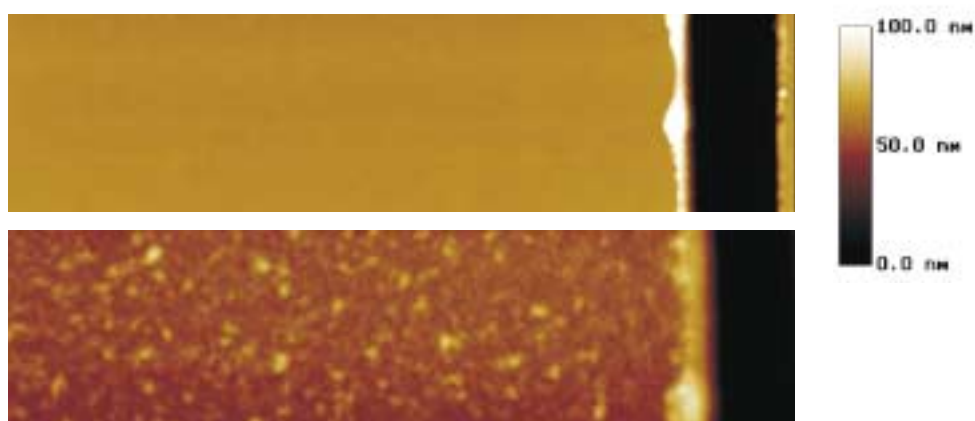


Abbildung 6.4: Im oberen Bildteil ist ein SEC-Film unmittelbar nach der Präparation durch Eintrocknen zu sehen. Unten ist derselbe Filmbereich gezeigt, nachdem der Film 20 Stunden bei 100 °C geheizt wurde. Deutlich erkennbar ist die Aufrauung an der Oberfläche. AFM-Aufnahmen $10 \times 2.5 \mu\text{m}^2$. Der am rechten Bildrand sichtbare Kratzer wurde in den Film geritzt, um die Dicke anhand der AFM-Profile bestimmen zu können, sie betrug 75 nm.

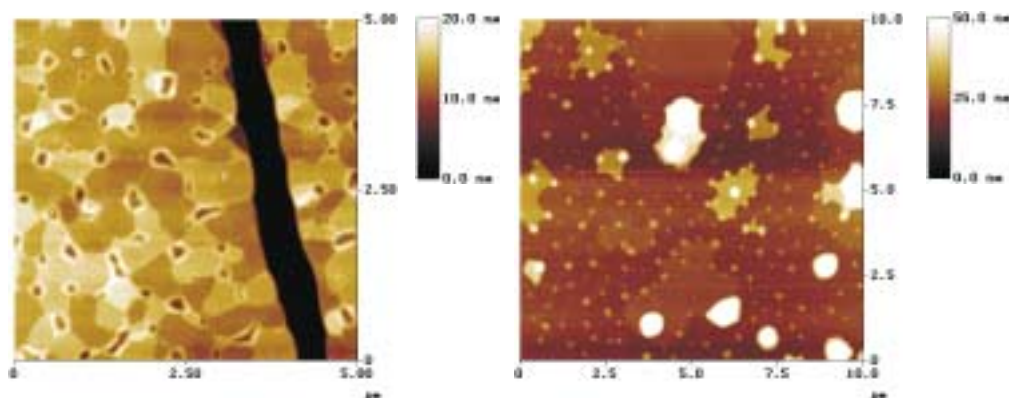


Abbildung 6.5: Diese beiden AFM-Aufnahmen zeigen die Oberfläche zweier SEC-Filme, die drei Minuten auf 170 °C (links), beziehungsweise 20 Minuten auf 150 °C geheizt wurden (rechts). Der Riss im Bild links wurde vor dem Tempern künstlich herbeigeführt. Die ursprüngliche Dicke dieses Films betrug 50 nm.

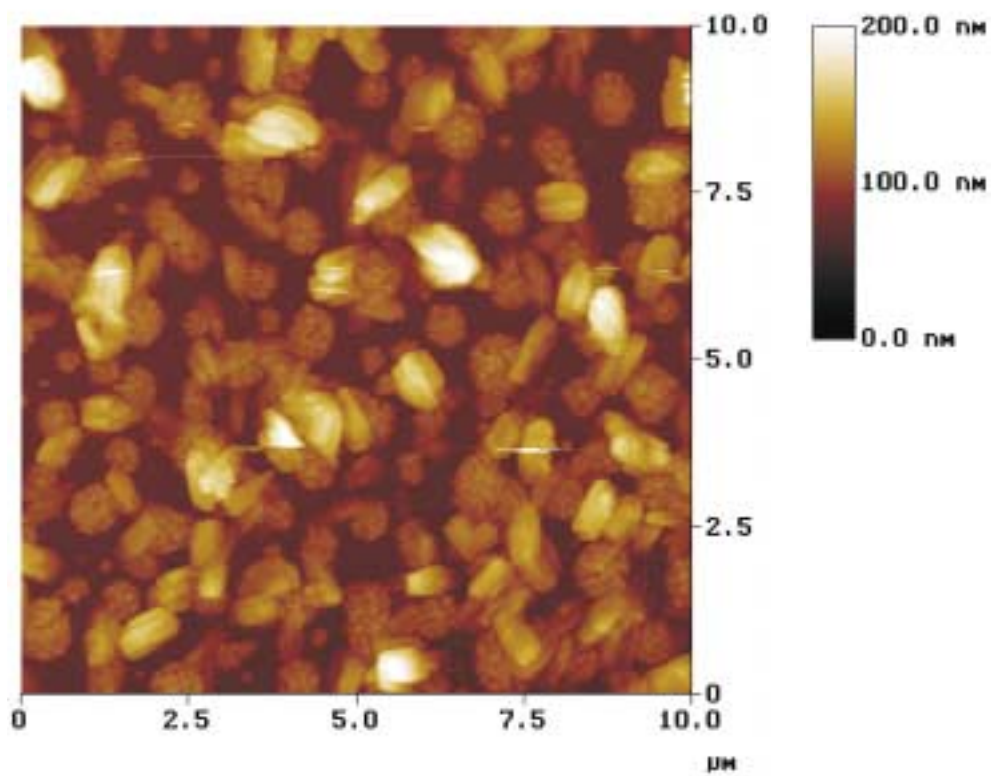


Abbildung 6.6: Die Oberfläche eines bis auf 400 °C geheizten SEC-Films nach dem Abkühlen. AFM-Bild im “Contact mode”.

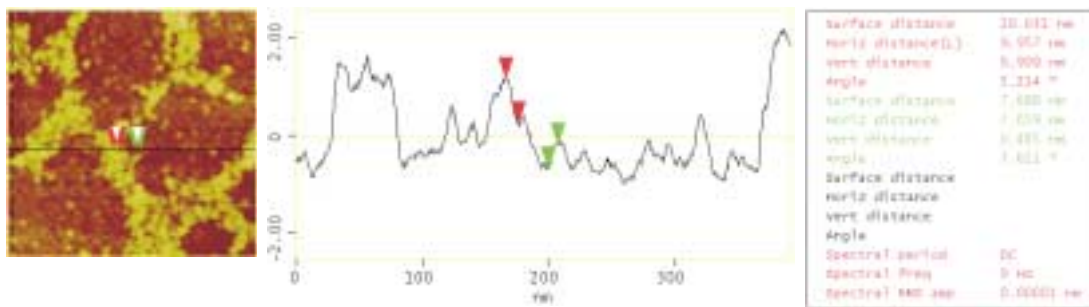


Abbildung 6.7: Ein dünner SEC-Film auf OTS-beschichtetem Silizium präpariert, lässt einzelne Ansammlungen von SEC finden, deren Abmessungen jedoch nicht zu denen passen, die nach dem vorgestellten Modell zu erwarten sind.

derart präparierte Proben fanden sich jedoch keine einzelnen SEC. Es wurde dann versucht, die für das Aufschleudern der Filme verwendeten Lösungen soweit zu verdünnen, dass sich nur noch eine Submonolage der SEC auf dem Substrat bildet. Hier fanden sich dann tatsächlich einzelne kugelförmige Strukturen, deren Abmessungen jedoch nicht zu den nach dem SEC-Modell (Abb. 6.1) erwarteten passen, siehe Abb. 6.7.

6.2.3 Röntgenkleinwinkelstreuung und GID

In Experimenten am ESRF in Grenoble wurden bei verschiedenen Temperaturen getemperte SEC-Proben mittels Grazing Incidence Diffraction vermessen; die entsprechenden Reflektogramme sind in Abb. 6.8 zusammengefasst. Bei Raumtemperatur kann man noch zwei schwache Maxima erkennen, denen Strukturen mit Abmessungen von 4.4 nm und 1.9 nm entsprechen. Dies passt gut zum Außendurchmesser der SEC und dem Durchmesser des inneren Hohlraums. Schon ab 100 °C verschwinden diese Maxima, was möglicherweise auf den Zerfall der SEC hindeutet, während gleichzeitig ein scharfes Maximum erscheint, das einer Strukturgröße von 0.9 nm entspricht, und wahrscheinlich durch freies Tensid verursacht wird, ein weiterer Hinweis auf den Zerfall der SEC.

6.3 Diskussion — Tatsächlich ein einfaches Modellsystem?

Entnetzungsprozesse lassen sich in SEC-Filmen beobachten. Die weiterführenden Untersuchungen zeigen einen verblüffenden Strukturierungsprozess an der Oberfläche der getemperten Filme. Insgesamt aber gibt es starke Hinweise darauf, dass sich die SEC, bei den Temperaturen, die nötig sind, um Dynamik in das System zu bekommen, zersetzen. Man hat es also mit irreversiblen Umordnungsprozessen des

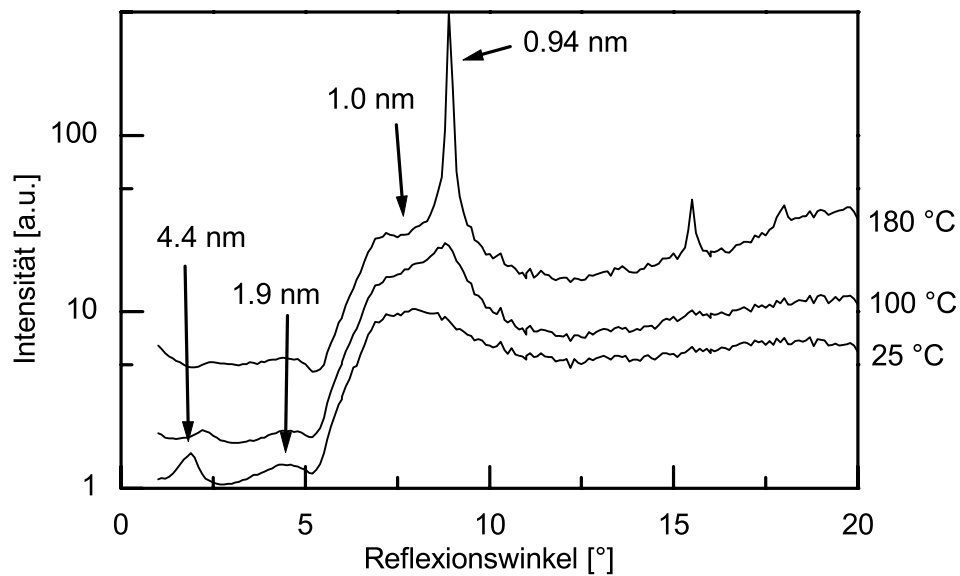


Abbildung 6.8: GID-Daten eines nacheinander bei drei Temperaturen getemperten SEC-Filmes. Die Kurven sind auf der Intensitätsachse gegeneinander verschoben. Insbesondere das stark anwachsende Maximum bei einer Strukturgröße von 0.94 nm deuten auf das Freiwerden von Tensid und damit den Zerfall der SEC hin.

sich verändernden Materials zu tun, und nicht um Benetzung im eigentlichen Sinne. Die Abbildung einzelner SEC erwies sich als schwieriger als erwartet, einzelne SEC konnten nicht zweifelsfrei identifiziert werden.

7 Zusammenfassung

Im Mittelpunkt dieser Arbeit standen Studien zur Benetzungsdynamik dünner Filme aus einfachen und komplexen Flüssigkeiten. **Gold** hatte sich in der Literatur schon als gutes Modellsystem für eine **einfache Flüssigkeit** herausgestellt und bot somit einen guten Ausgangspunkt für Entnetzungsexperimente an dünnen Filmen. Es war das erste System, bei dem ein **spinodaler Entnetzungsprozess** festgestellt werden konnte. Ziel war, diesen Prozess genauer zu charakterisieren und festzustellen, ob man im Lochmuster des Films den Entnetzungsprozess ablesen kann. Ausserdem galt es herauszufinden, ob durch gezielte Begrenzung der lateralen Ausdehnung ("confinement") des Films der Entnetzungsprozess beeinflusst werden kann. **Höhere Komplexität** des Benetzungsverhaltens war von **dünnen Flüssigkristallfilmen** zu erwarten, da neben den Wechselwirkungen des Filmes mit der Umgebung die intramolekularen Wechselwirkungen das Benetzungsverhalten beeinflussen können. In der Literatur findet man Studien, die zeigen, dass Flüssigkristallfilme durch einen spinodalen Prozess von der Unterlage entnetzen können. Ziel war hier, solche Filme herzustellen, einen spinodalen Prozess zu bestätigen und zu versuchen, aus der Wellenlänge der Spinodalen und anderen Systemparametern das effektive Grenzflächenpotential des Systems zu rekonstruieren. Die Kenntnis des Potentials könnte benutzt werden, die Stabilität von Flüssigkristallfilmen auf unterschiedlichen Substraten vorherzusagen. Ein weiteres komplexes System wurde untersucht, Filme aus **tensidgekapselten Metalloxidclustern**. Solche supramolekularen Verbände stellen einerseits ein sehr komplexes System dar. Es besteht jedoch wegen ihrer Größe, die im Nanometerbereich liegt, die Chance, dass nur langreichweitige Kräfte die Cluster gegenseitig beeinflussen. Der Film könnte sich also wieder wie eine einfache Flüssigkeit verhalten. Dies galt es herauszufinden.

- Es konnte bestätigt werden, dass **Goldfilme** spinodal entnetzen. Die Dynamik des Vorgangs ist allerdings so schnell, dass sie mit den vorhandenen Mitteln nicht systematisch verfolgt werden konnte: Die Aufschmelzdauer konnte durch Verändern von Laserleistung und Fokussierung nicht hinreichend präzise kontrolliert werden, um damit gezielt verschiedene Stadien der Entnetzung festzuhalten. Anhand der gewonnenen Daten lässt sich allerdings ablesen, dass das Durchbrechen der Minima der sich aufschaukelnden Oberflächenwelle sehr schnell und uneinheitlich geschieht: Inmitten einer noch kaum ausgeprägten

Undulation finden sich bereits einheitlich große Löcher, die sozusagen aus einer ersten Generation von Undulationsminima hervorgegangen sind. Mit Hilfe der Kraftmikroskopie konnte das Profil dieser Löcher ausgemessen und mit Simulationen verglichen werden. Die statistische Analyse der Verteilung der Löcher wurde mittels Paarkorrelationsfunktion, Fourier-Transformation und Minkowski-Maßen durchgeführt. **Minkowski-Maße** stellen eine relativ neue Methode der Bildanalyse dar und konnten in diesem Fall ihre besondere Eignung beweisen. Als Vergleich zu einem Goldfilm wurde ein entnetzender Polymerfilm analysiert. Sowohl Paarkorrelationsfunktion als auch Fourier-Transformation konnten in der statistischen Verteilung der Lochpositionen in beiden Systemen keinen signifikanten Unterschied feststellen. Mit Hilfe der Minkowski-Maße konnte jedoch zweifelsfrei gezeigt werden, dass die Löcher im Goldfilm — im Gegensatz zu dem untersuchten Polymerfilm — nicht zufallsverteilt sind, sondern dass Abstandskorrelationen vorhanden sind. Dies zeigt, dass die Löcher nicht durch Nukleation generiert worden sind. Zusammen mit weiteren Kriterien (z.B. der Abhängigkeit der Spinodalwellenlänge von der Filmdicke) kann bewiesen werden, dass selbst diese so “vereinzelten” Löcher durch einen spinodalen Prozess entstanden sind. Diese Auswertung ist veröffentlicht in: S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj, S. Schlagowski, “Spinodal Dewetting in Liquid Crystal and Liquid Metal Films”, *Science*, **282**, 916 (1998).

Die Goldfilme konnten beim Aufdampfen durch die Verwendung von Masken in verschiedener Weise strukturiert werden. Zum Beispiel wurden rautenförmige Goldbereiche hergestellt. Die Spitzen dieser Rauten wirken als laterale Begrenzung des dünnen Films. Bei den anschließenden Experimenten wirkte die Berandung der Goldstruktur als starker Entnetzungskeim, sodass der Film entnetzt war, bevor die Amplitude der Spinodalwelle die Größenordnung der Goldfilmdicke erreichen konnte. Selbst das Einbetten dünner, rautenförmiger Goldbereiche innerhalb eines dicken Goldfilmes konnte die “Nukleationsstärke” des Randes nicht beeinflussen, auch hier entnetzte der Film von den Rändern her.

- Die Untersuchungen an den **Flüssigkristallfilmen** stellen den Hauptteil dieser Arbeit dar: Es konnte gezeigt werden, dass der in der Literatur propagierte Entnetzungsmechanismus für die hier untersuchten Flüssigkristallfilme aus der n CB-Reihe auf festen Substraten, die spinodale Entnetzung, nicht zutrifft. Die Fourier-Analyse eines entnetzenden Flüssigkeitsfilmes kann zwar einen Vorzugsabstand der Entnetzungsstruktur aufweisen, weitere Kriterien, die einen spinodal entnetzenden Film kennzeichnen, konnten jedoch nicht gefunden werden, im Gegenteil:
 - Die Spinodalwellenlänge ist unabhängig von der präparierten Dicke des

Flüssigkristallfilmes.

- Die Entnetzungsstruktur mit der Vorzugswellenlänge ist nur transient, die eigentliche Entnetzung setzt erst bei höherer Temperatur ein, wobei sich der Film dann von den Rändern her und von vereinzelt, im optischen Mikroskop sichtbaren Nukleationskeimen aus zurückzieht. Erste Überlegungen zum Antriebsmechanismus der transienten Struktur sind veröffentlicht in: S. Herminghaus, A. Fery, S. Schlagowski, K. Jacobs, R. Seemann, H. Gau, W. Mönch, T. Pompe, “Liquid microstructures at solid interfaces”, J. Phys.: Condens. Matter, **11**, A57 (1999).
- Eine Vorzugswellenlänge ist überhaupt nur bei einer gewissen Heizrate festzustellen, das Halten einer konstanten Temperatur in der Nähe des Phasenübergangs provoziert kein “Wellenmuster”.
- Genaue Studien der Ausgangssituation, des nematischen Filmes, zeigen, dass die nematischen Domänen, genauer gesagt deren Grenzen, das Entnetzungsmuster prägen. Das heisst, die Keime, die die Entnetzung treiben, sind somit identifiziert.

Weitere Experimente konnten klären, weshalb ein Nukleationsprozess dennoch zu einer Vorzugswellenlänge führt und wie die Abhängigkeit dieser Wellenlänge von der Heizrate zu erklären ist. Letzteres konnte anhand eines einfachen Modells theoretisch nachvollzogen werden: die Domänengrenzen und die Zentren der Domänen wirken als Nukleationskeime für die neu entstehende isotrope Phase, jedoch wirken nicht alle Grenzen gleich “stark”. Bei niedriger Heizrate sind nicht alle Keime gleich “aktiv”, nur die “starken” induzieren die isotrope Phase. Da dies nur eine kleine Zahl aller vorhandenen Keime ist, ist die Vorzugswellenlänge des transienten Entnetzungsmusters entsprechend groß. Ab einer bestimmten Heizrate zieht eine weitere Erhöhung der Rate keine weitere Verkleinerung der Vorzugswellenlänge nach sich, offensichtlich sind nun alle Nukleationskeime aktiv.

Warum man bei diesem Nukleationsprozess überhaupt eine Vorzugswellenlänge beobachten kann, wird beantwortet, wenn man das nematische Domänenmuster betrachtet (Abb. 5.12 links): Die Domänen haben alle ungefähr dieselbe Größe mit einem zentralen Keim in der Mitte. Der mittlere Radius der Domänengrenze entspricht nach dem Überschreiten der nematisch/isotropen Phasenübergangstemperatur genau der Wellenlänge der transienten Undulation, da diese Grenzen und der Keim in der Mitte, wie oben erwähnt, als Nukleationskeime wirken.

Dünne Flüssigkristallfilme aus der nCB -Reihe entnetzen also durch Nukleation, weshalb eine Rekonstruktion des Grenzflächenpotentials nicht möglich ist, da keine Spinodalwellenlänge beobachtet werden kann. Neuere Untersuchungen anderer Gruppen bestätigen die Resultate dieser Arbeit und stellen

ebenfalls publizierte Resultate zur spinodalen Entnetzung in diesen Systemen in Frage [75]. Diese Analyse des Entnetzungsprozesses ist veröffentlicht: S. Schlagowski, K. Jacobs, S. Herminghaus, “Nucleation-induced undulative instability in thin films of n CB liquid crystals”, *Europhys. Lett.*, **57**, 519 (2002).

Dieser Nukleationsprozess wurde noch eingehender durch Röntgenstreuung untersucht. Da diese Untersuchungsmethode in der Abteilung Angewandte Physik keine Standard-Methode ist, musste zunächst mit den beiden Strahlquellen, bei denen Messzeit zur Verfügung stand, Erfahrung gesammelt werden: Am BESSY-II in Berlin und am ESRF in Grenoble. Bei beiden Strahlquellen gelang es, den Phasenübergang *in situ* zu verfolgen und das transiente Entnetzungsmuster mit einer Höheninformation zu belegen. Die Messungen zeigten, dass das “weisse” Röntgenlicht der BESSY-II Lichtquelle zwar eine um einen Faktor 10 schnellere Messzeit und damit eine bessere Zeitauflösung ermöglicht als am ESRF, der Stahlschaden, den das weisse Röntgenlicht besonders bei 5CB anrichtet, jedoch so groß ist, dass dort keine Messung an 5CB möglich war. Die Messungen erbrachten folgende Ergebnisse:

- Ein n CB-Film mit einer präparierten Filmdicke h_0 , der mit einer bestimmten Rate zu sukzessiv höheren Temperaturen gebracht wird, behält diese Dicke bis zu einer bestimmten Temperatur T_l ungefähr bei (von thermischer Expansion abgesehen), ab T_l und bis T_h können mit der Röntgenkleinwinkelstreuung zwei Filmdicken festgestellt werden, eine kleiner als h_0 , eine größer. Im Ortsraum ist das die Situation, in der die oben beschriebene transiente Undulation auftritt. Oberhalb von T_h tritt zunächst wieder die präparierte Filmdicke h_0 auf. Beim Überschreiten der Phasenübergangstemperatur T_{NI} setzt die Entnetzung des gesamten Filmes ein.
- Die Röntgenstreuexperimente ermöglichen die Bestimmung der Flächenanteile der beiden Filmdicken innerhalb des “Undulationsgebietes” zwischen T_l und T_h : zunächst bilden sich flächenmäßig kleine Bereiche mit geringerer Filmdicke als h_0 aus. (Ein Vergleich mit Mikroskopbildern unter gekreuzten Polarisatoren zeigt, dass es sich dabei um isotrope Bereiche handelt, die in einer Umgebung aus nematischem Film anwachsen.) Mit steigender Temperatur nimmt die Fläche dieser isotropen Bereiche zu, im Gegenzug schrumpfen die nematischen Bereiche.

Basierend auf diesen Ergebnissen lässt sich das transiente Entnetzen von Flüssigkristallfilmen wie folgt erklären: Keime im System, wie die Domänengrenzen der nematischen Phase, setzen lokal die Phasenübergangstemperatur bis auf T_l herunter. Beim Überschreiten von T_l entstehen die ersten isotropen Domänen in einer Matrix von nematischem Film. Die nematischen Bereiche sind dabei dicker als die isotropen Domänen, weil es im nematischen Film, bedingt durch

das antagonistische Anchoring (Abb. 5.2), eine zusätzliche, aus der Verbiegung des Direktors resultierende Kraft gibt, die eine große Filmdicke begünstigt.

- Die Untersuchungen an **tensidgekapselten Clustern** zeigten verschiedene Umordnungsprozesse in den präparierten Filmen. Beim Aufschleudern aus der Lösung bildet sich ein amorpher Film, der eine lagenweise Ordnung ausbildet, wenn er auf Temperaturen von etwa 100 °C erhitzt wird. Bei höheren Temperaturen (im Bereich von 150–180 °C) beginnt der Film lagenweise zu entnetzen, wobei seine Oberfläche einzelne Terrassen ausbildet. Bei Temperaturen oberhalb von 300 °C lässt sich klar erkennen, dass die Grundbausteine des Films, die einzelnen Cluster, offensichtlich zerfallen und aus den Bruchstücken neue Aggregate entstehen. Einzelne SEC konnten nicht zweifelsfrei abgebildet werden.

Der Temperaturbereich, in dem die Filme dieser Cluster ein typisches Entnetzungsverhalten zeigen, ist bedauerlicherweise gleichzeitig der Temperaturbereich, in dem sie thermisch degradieren, sodass sich die Erwartung nicht erfüllt, die hier untersuchten SEC als Modellsystem einer einfachen Flüssigkeit zu verwenden.

8 Summary

This work focusses on the dewetting dynamics of thin films of simple and complex fluids. In literature, **gold** has been shown to be a good model system for a **simple fluid** and was a good starting point for further dewetting studies. Also, it was the first system in which a spinodal dewetting scenario was found. Still, there are many open questions: Is it e.g. possible to determine the dewetting mechanism just by analyzing the hole pattern? Can the spinodal wavelength be influenced by a confinement of the fluid film? A more **complex dewetting behavior** was expected for thin liquid crystalline films, since here not only interactions of the film with the surrounding have to be taken into account, but also intramolecular forces that might influence dewetting. In literature, studies exist showing spinodally dewetting liquid crystalline films. Here, the goal was to prepare such films, confirm a spinodal mechanism and to reconstruct the effective interface potential from the spinodal wavelength and other system parameters.

Another complex liquid was studied, films consisting of **surfactant encapsulated clusters**. These supramolecular assemblies are on the one hand a very complex system, but on the other hand might be a good model system for a simple liquid, since the clusters are so large that only long-range forces might have an impact on their dewetting behaviour. A hypothesis to be confirmed.

- For the **gold films**, a spinodal dewetting mechanism could be confirmed. A systematic observation of the dynamics of the dewetting process, though, was impossible with the instruments used since the laser power and focus could not be controlled precisely enough. Optical and scanning force microscopy revealed that not all valleys in the undulation lead finally to a hole in the gold film. A statistical analysis of the position of the holes was performed by a radial pair correlation function, by a Fourier transform and by Minkowski measures. **Minkowski measures** are a rather new method for analyzing images and were found here to be a very powerful tool: Neither a pair correlation function nor a Fourier transform were able to find significant differences between the two systems, but the Minkowski measures showed that the hole positions in the gold film are correlated, whereas in the polymer film analyzed, they were randomly distributed. In combination with other findings, the proof of the existence of correlations between the positions of the holes in the gold film showed that the holes were generated by a spinodal process.

Confined gold films were realized by a thermal evaporation of gold through copper masks onto quartz substrates. That way, e.g. rhombic film patches were prepared. After annealing, the films dewetted only from the edges of the rhombic patches. Obviously, the edges act as strong nuclei for dewetting. Moreover, dewetting proceeded so quickly from the edges that the spinodal amplitude had no time to reach the substrate and generate holes. The confinement has hence impact on the dominant dewetting mode, nucleation dominated over spinodal dewetting, whereas in the film without confinement, it was vice versa. An impact on the spinodal wavelength in a confined film could therefore not be studied.

- The main part of this work was dedicated to the dewetting behavior of liquid crystalline films. It was demonstrated that the dewetting mechanism for the n CB–liquid crystalline films proposed in literature — spinodal dewetting — does not apply. Although a dominant wavelength could be found, other necessary criteria for a spinodal mechanism could not be confirmed, on the contrary:
 - The spinodal wavelength is independent of the liquid crystalline film thickness.
 - The dewetting pattern exhibiting the dominant wavelength is only transient, actual dewetting takes place at a higher temperature where the film just retracts from the edges and from large nucleation spots.
 - A dominant wavelength could only be observed if a certain heating rate was applied. Holding the temperature constant did not generate an undulative pattern.
 - Thorough studies of the initial state, the nematic domains, exhibit that the boundaries of the domains coin the dewetting pattern. Hence, the nuclei driving the dewetting process were identified.

Further experiments clarified why a nucleation process is capable to generate an undulative pattern with a dominating wavelength. Moreover, a theoretical model was proposed to explain the dependence of the dominating wavelength on the heating rate.

Thin liquid crystalline films of the n CB–series hence dewet by nucleation. Therefore, a reconstruction of the effective interface potential is impossible since no spinodal wavelength can be observed. Recent results of other groups corroborate these findings and, too, are in contrast to published studies [75].

The analysis of the dewetting process described in this work is published: S. Schlagowski, K. Jacobs, S. Herminghaus, “Nucleation–induced undulative instability in thin films of n CB liquid crystals”, *Europhys. Lett.*, **57**, 519 (2002).

The nucleation process during the nematic/isotropic phase transitions in thin films was furthermore studied by X-ray scattering. The following additional information was gained:

- A n CB-film of a prepared film thickness h_0 , that is taken to successively higher temperatures, keeps about this thickness (disregarding thermal expansion) until a temperature T_l is reached. Between T_l and T_h , two different film heights can be observed by X-ray scattering, one larger than h_0 and one smaller. In real space, this is the state where the transient undulation described above can be observed. Above T_h , again the prepared film thickness h_0 can be measured. Heating above the nematic/isotropic phase transition temperature T_{NI} , dewetting of the entire film takes place.
- X-ray measurements enabled us to determine the area fraction the respective film thickness within the undulative regime between T_l and T_h : first, small areas of a film thickness less than h_0 pop up. (A comparison with micrographs and crossed polarizers reveals that these areas are patches of isotropic film within a nematic matrix.) Then, with increasing temperature, the area of the isotropic patches increases, too, whereas simultaneously the size of the nematic areas decreases.

Based on these results the transient dewetting of n CB-liquid crystalline films can be explained as follows: Nuclei within the system, e.g. the domain boundaries in the nematic phase of the film, locally decrease the phase transition temperature to a temperature T_l . Heating above T_l , first isotropic domains appear within an otherwise nematic matrix. The film thickness in the nematic area is larger than that of the isotropic patches since in a nematic film — due to the antagonistic anchoring — an additional force acts on the film that favors a thicker film (Fig. 5.2).

- Studies of **surfactant encapsulated clusters** revealed various processes of rearrangement in the prepared films. After spincoating from solution, an amorphous film could be observed that exhibits a layer by layer structure upon heating to ca. 100 °C. At higher temperatures (150-180 °C) the film starts to dewet layer by layer, while its surface forms terraces. At temperatures above 300 °C the films consisting of clusters that show a typical dewetting behavior and might be handled like a supramolecular liquid. Unfortunately, these are the temperatures, at which the clusters start to decompose. Thus, expectations to use these clusters as a model system for a simple liquid could not be fulfilled.

Literaturverzeichnis

- [1] T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Seiten 65–87 (1805).
- [2] J. Bischof, D. Scherer, S. Herminghaus und P. Leiderer. Dewetting Modes of Thin Metallic Films: Nucleation and Spinodal Dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:1536–1539 (1996).
- [3] S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj und S. Schlagowski. Spinodal Dewetting in Liquid Crystal and Liquid Metal Films. *Science*, **282**:916–919 (1998).
- [4] P. G. de Gennes. Wetting: Statics and Dynamics. *Rev. Mod. Phys.*, **57**:827–863 (1985).
- [5] F. Brochard Wyart und J. Daillant. Drying of solids wetted by thin liquid films. *Can. J. Phys.*, **68**:1084–1088 (1990).
- [6] M. Schick. Introduction to wetting phenomena. In J. Charvolin, J. F. Joanny und J. Zinn-Justin, Herausgeber, *Les Houches, Session XLVIII, 1988 — Liquids at Interfaces*, Seiten 415–498. Elsevier (1990).
- [7] W. Barthlott und C. Neinhuis. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta*, **202**:1–8 (1997).
- [8] T. Getta und S. Dietrich. Line tension between fluid phases and a substrate. *Phys. Rev. E*, **57**:655–671 (1998).
- [9] A. N. Frumkin. *J. Phys. Chem. USSR*, **12**:337 (1938).
- [10] H. C. Hamaker. The London–Van der Waals Attraction between Spherical Particles. *Physica IV*, **10** (1937).
- [11] J. Israelachvili. *Intermolecular & Surface Forces*. Academic Press, 2. Auflage (1991).
- [12] E. Ruckenstein und R. K. Jain. Spontaneous Rupture of Thin Liquid Films. *J. Chem Soc., Faraday Transactions II*, **70**:132–147 (1974).

- [13] K. D. F. Wensink und B. Jérôme. Dewetting Induced by Density Fluctuations. *Langmuir*, **18**:413–416 (2002).
- [14] H. G. Tompkins. *A User's Guide to Ellipsometry*. Academic Press, Inc. (1993).
- [15] G. Binnig, C. F. Quate und C. Gerber. Atomic Force Microscope. *Phys. Rev. Lett.*, **56**:930–933 (1986).
- [16] S. Herminghaus, T. Pompe und A. Fery. Scanning force microscopy investigation of liquid structures and its application to fundamental wetting research. *J. Adhesion Sci. Technol.*, **14**:1767–1782 (2000).
- [17] A. Fery, T. Pompe und S. Herminghaus. Nanometer resolution of liquid surface topography by scanning force microscopy. *J. Adhesion Sci. Technol.*, **13**:1071–1083 (1999).
- [18] T. Pompe, A. Fery und S. Herminghaus. Imaging Liquid Structures on Inhomogeneous Surfaces by Scanning Force Microscopy. *Langmuir*, **14**:2585–2588 (1998).
- [19] M. Tolan. *X-Ray Scattering from Soft-Matter Thin Films*, Band 148 von *Springer Tracts in Modern Physics*. Springer-Verlag (1999).
- [20] J. Als-Nielsen und D. McMorrow. *Elements of Modern X-Ray Physics*. John Wiley & Sons, Ltd (2001).
- [21] L. G. Parratt. Surface studies of solids by total reflection of x-rays. *Phys. Rev.*, **95**:359–369 (1954).
- [22] W. C. Marra, P. Eisenberger und A. Y. Cho. *J. Appl. Phys.*, **50**:6927 (1979).
- [23] H. Dosch, B. W. Batterman und D. C. Wack. Depth-Controlled Grazing-Incidence Diffraction of Synchrotron X Radiadion. *Phys. Rev. Lett.*, **56**:1144–1147 (1986).
- [24] K. Jacobs. *Stabilität und Dynamik flüssiger Polymerfilme*. Dissertation, Universität Konstanz (1996). UFO Atelier für Gestaltung & Verlag GbR, ISBN 3-930803-10-0.
- [25] A. Vrij. Possible Mechanism for the Spontaneous Rupture of Thin, Free Liquid Films. *Disc. Faraday Soc.*, **42**:23–33 (1966).
- [26] J. Bischof. *Metallische Dünnsfilmschmelzen nach Puls laser-Bestrahlung: Phasenumwandlungen und Instabilitäten*. Dissertation, Universität Konstanz (1996).

- [27] G. Reiter. Dewetting of Thin Polymer Films. *Phys. Rev. Lett.*, **68**:75 (1992).
- [28] K. Jacobs, S. Herminghaus und K. R. Mecke. Thin Liquid Polymer Films Rupture via Defects. *Langmuir*, **14**:965–969 (1998).
- [29] R. Seemann, S. Herminghaus und K. Jacobs. Dewetting Patterns and Molecular Forces: A Reconciliation. *Phys. Rev. Lett.*, **86**:5534–5537 (2001).
- [30] D. J. Srolovitz und M. G. Goldiner. The Thermodynamics and Kinetics of Film Agglomeration. *Journal of Metals*, Seiten 31–36, 76–77 (1995).
- [31] D. Podzimek. *Stressrelaxation und Entnetzung in dünnen viskoelastischen Filmen*. Diplomarbeit, Universität Ulm (2001).
- [32] R. Khanna und A. Sharma. Pattern Formation in Spontaneous Dewetting of Thin Apolar Films. *J. Coll. Interf. Sci.*, **195**:42–50 (1997).
- [33] G. J. Voronoi. Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. *J. Reine Angew. Math.*, **134**:198 (1908).
- [34] K. Froböse (1996). Programm (MS-DOS) zur Bestimmung der Paarkorrelationsfunktion.
- [35] K. R. Mecke, T. Buchert und H. Wagner. Robust morphological measures for large-scale structure in the Universe. *Astron. Astrophys.*, **288**:697–704 (1994).
- [36] K. R. Mecke. Morphological characterization of patterns in reaction-diffusion systems. *Phys. Rev. E*, **53**:4794–4800 (1996).
- [37] K. R. Mecke. Integral Geometry and Statistical Physics. *Int. J. Mod. Phys. B* (in press).
- [38] K. Jacobs, R. Seemann und K. Mecke. Dynamics of Structure Formation in Thin Liquid Films: A Special Spatial Analysis. In K. Mecke und D. Stoyan, Herausgeber, *Statistical Physics and Spatial Statistics*, Seiten 72–91. Springer (2000).
- [39] R. Seemann, W. Mönch und S. Herminghaus. Liquid Flow in Wetting Layers on Rough Substrates. *EPL* (2001, submitted).
- [40] B. Jérôme. Surface effects and anchoring in liquid crystals. *Rep. Prog. Phys.*, **54**:391–451 (1991). LC Theory.
- [41] A. J. Leadbetter, R. M. Richardson und C. N. Colling. The Structure of a number of Nematogens. *Journal de Physique*, **36**:C1–37–C1–43 (1975).

- [42] R. Barberi, N. Scaramuzza, V. Formoso, M. P. Valignat, R. Bartolino und A. M. Cazabat. Conventional and non-conventional spreading of a mesogenic material. *Europhys. Lett.*, **34**:349–354 (1996).
- [43] M. P. Valignat, S. Vilette, J. Li, R. Barberi, R. Bartolino, E. Dubois-Violette und A. M. Cazabat. Wetting and Anchoring of a nematic Liquid Crystal on a Rough Surface. *Phys. Rev. Lett.*, **77**:1994–1997 (1996).
- [44] S. Bardon, R. Ober, M. P. Valignat, F. Vandenbrouck, A. M. Cazabat und J. Daillant. Organization of cyanobiphenyl liquid crystal molecules in prewetting films spreading on silicon wafers. *Phys. Rev. E*, **59**:6808–18 (1999).
- [45] S. Bardon, M. P. Valignat, A. M. Cazabat, W. Stocker und J. P. Rabe. Study of Liquid Crystal Prewetting Films by atomic Force Microscopy in Tapping Mode. *Langmuir*, **14**:2916–2924 (1998).
- [46] L. Xu, M. Salmeron und S. Bardon. Wetting and Molecular Orientation of 8CB on Silicon Substrates. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:1519–22 (2000).
- [47] A. Fery. *Arbeiten zur Rasterkraftmikroskopie auf Flüssigkeiten und ihre Anwendung zur Charakterisierung des Benetzungsverhaltens dünner Flüssigkristallfilme*. Dissertation, Universität Potsdam (1999).
- [48] M. Ibn-Elhaj, H. Möhwald, M. Z. Cherkaoui und R. Zniber. Effect of Intermolecular and Interfacial Interactions on the Three- and Two-Dimensional Structure and Phase Behaviour of Three-Block Liquid-Crystalline Siloxane Derivatives. *Langmuir*, **14**:504–516 (1998).
- [49] F. Vandenbrouck, M. P. Valignat und A. M. Cazabat. Thin Nematic Films: Metastability and Spinodal Dewetting. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:2693–2696 (1999).
- [50] A. Ajdari, L. Peliti und J. Prost. Fluctuation-Induced Long-Range Forces in Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, **66**:1481–1484 (1991).
- [51] P. Ziherl, R. Podgornik und S. Žumer. Casimir Force in Liquid Crystals Close to the Nematic-Isotropic Phase Transition. *Chem. Phys. Lett.*, **295**:99–104 (1998).
- [52] P. Ziherl, R. Podgornik und S. Žumer. Wetting-Driven Casimir Force in Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, **82**:1189–1192 (1999).
- [53] P. Ziherl, R. Podgornik und S. Žumer. Pseudo-Casimir Structural Force Drives Spinodal Dewetting in Nematic Liquid Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:1228–31 (2000).

- [54] P. Ziherl und D. Kamien. Soap Froths and Crystals Structures. *Phys. Rev. Lett.*, **85**:3528–3531 (2000).
- [55] H. B. G. Casimir. *Proc. Kon. Ned. Akad. Wet.*, **11**:793 (1948).
- [56] S. Herminghaus, A. Fery, S. Schlagowski, K. Jacobs, R. Seemann, H. Gau, W. Mönch und T. Pompe. Liquid microstructures at solid interfaces. *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**:A57–A74 (1999).
- [57] M. G. J. Gannon und T. E. Faber. The surface tension of nematic liquid crystals. *Philosophical Magazine A*, **37**:117–135 (1978).
- [58] A. K. George und K. P. Mohandas. Interfacial tension of a polymesomorphic liquid crystal bounded by an isotropic liquid. *J. Phys.: Condens. Matter*, **4**:7691–7698 (1992).
- [59] K. Mohandas und A. K. George. Thermal variation of surface tension at liquid crystal–isotropic liquid interface. *J. Chem. Phys.*, **96**:4779–4781 (1992).
- [60] D. van Effenterre, R. Ober, M. P. Valignat und A. M. Cazabat. Binary Separation in Very Thin Nematic Films: Thickness and Phase Coexistence. *Phys. Rev. Lett.*, **87**:125701 (2001).
- [61] F. Vandenbrouck, S. Bardon, M. P. Valignat und A. M. Cazabat. Wetting Transition and Divergence of the Extrapolation Length near the Nematic–Isotropic Transition. *Phys. Rev. Lett.*, **81**:610–3 (1998).
- [62] M. M. Wittebrood, D. H. Luijendijk, S. Stallinga, T. Rasing und I. Mušević. Thickness-dependent phase transition in thin nematic films. *Phys. Rev. E*, **54**:5232–5234 (1996).
- [63] K. R. Mecke und H. Wagner. unknown. *J. Stat. Phys.*, **64**:843 (1991).
- [64] T. Pfohl. persönliche Mitteilung.
- [65] E. Hecht. *Optics*, Kapitel 9, Seite 353. Addison–Wesley, 2. Auflage (1987).
- [66] K. Kočevár, R. Blinic und I. Mušević. Atomic force microscope evidence for the existence of smecticlike surface layers in the isotropic phase of a nematic liquid crystal. *Phys. Rev. E*, **62**:R3055–R3058 (2000).
- [67] S. Torquato, T. M. Truskett und P. G. Debenedetti. Is Random Close Packing of Spheres Well Defined. *Phys. Rev. Lett.*, **84**:2064–2067 (2000).
- [68] P. Pieranski, L. Strzelecki und B. Pansu. Thin Colloidal Crystals. *Phys. Rev. Lett.*, **50**:900–903 (1983).

- [69] S. Chen und W. Liu. Preparation and Characterization of Surface-Coated ZnS Nanoparticles. *Langmuir*, **15**:8100–8104 (1999).
- [70] D. G. Kurth. persönliche Mitteilung.
- [71] D. Volkmer, A. Du Chesne, D. G. Kurth, H. Schnablegger, P. Lehmann, M. J. Koop und A. Müller. Toward Nanodevices: Synthesis and Characterization of the nanoporous Surfactant-Encapsulated Keplerate $\{(\text{DODA})_{40}(\text{NH}_4)_2\dots\}$. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**:1995–1998 (2000).
- [72] D. G. Kurth, P. Lehmann, D. Volkmer, H. Cölfen, M. J. Koop, A. Müller und alexander Du Chesne. Surfactant Encapsulated Clusters (SECs): $(\text{DODA})_{20}(\text{NH}_4)[\dots]$. *Chem. Eur. J.*, **6**:385–393 (2000).
- [73] A. Müller, E. Krickemeyer, H. Bögge, M. Schmidtman und F. Peters. Materielle Organisationsformen: ein anorganisches Superfulleren und Keplerat auf Molybdänsauerstoffbasis. *Angew. Chem.*, **110**:3567–3571 (1998).
- [74] L. Shmuylovich, A. Q. Shen und H. A. Stone. Surface Morphology of Drying Latex Films: Multiple Ring Formation. *Langmuir*, **18**:3441–3445 (2002).
- [75] D. van Effenterre. persönliche Mitteilung.

Danke!

Viele haben dazu beigetragen, dass diese Arbeit zu einem Abschluss gekommen ist, und allen bin ich dafür sehr dankbar:

Zuallererst meinem Doktorvater Stephan Herminghaus für seine ausdauernde Betreuung und seine unerschöpfliche, ansteckende Begeisterung für die Physik.

Karin Jacobs für ihr bereitwillig geteiltes Wissen über Entnetzung — nicht nur von Polymeren — und ihr stets offenes Ohr bei allen Sorgen und Problemen.

Klaus Mecke, jetzt an der Universität Stuttgart, für die Urbarmachung der Minkowski-Funktionale für bloße Experimentalphysiker.

Dirk Kurth vom MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung in Golm für die Bereitstellung der SEC-Proben.

Hans Riegler und Hauke Schollmeyer, die meine ersten Schritte in die Welt der Röntgenstrukturanalyse begleiteten, auch sie vom MPI KGF.

Bernd Struth vom ESRF und Robert Lauter vom BESSY II für ihre Unterstützung bei den dort vorgenommenen Messungen.

Prof. Mohammed Zaki Ewiss und Ghada Nabil von der Universität Kairo für die interessante Zusammenarbeit bei der Untersuchung des Benetzungsübergangs der Flüssigkristalle.

Allen ehemaligen Kollegen vom MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung für die gute Zusammenarbeit und die angenehme Zeit dort, aber natürlich auch allen neuen und alten angewandten Physikern in Ulm — insbesondere Alex Otten und Thomas Pfohl, die die langen Nächte am Synchrotron ebenso produktiv wie unterhaltsam haben werden lassen und Renate Konrad, ohne die viele der Diagramme lange nicht so schön wären.

Meinem Bruder und allen Berliner Freunden und Freundinnen, die immer noch glauben, in Ulm scheine jeden Tag die Sonne.

Meinen Eltern für ihre nie nachlassende Unterstützung in jeder Hinsicht.

Conny...

Danke!

Lebenslauf

Stefan Schlagowski, geboren am 18. August 1969 in Berlin

Schule:

1976–1980	Mühlenau Grundschule in Berlin
1980–1989	Gymnasium Steglitz in Berlin

Studium:

10/1989–02/1992	Physik–Grundstudium an der Technischen Universität Berlin
02/1992–04/1992	Studium an der Universität Århus in Dänemark im Rahmen des ERASMUS–Austauschprogramms
10/1992–11/1995	Physik–Hauptstudium an der Technischen Universität Berlin, Thema der Diplomarbeit: Lasereigenschaften von Er:YAG– und Cr,Er:YSGG

Wehrdienst:

07/1996–04/1997	Stabsdienstsoldat im Kraftfahrausbildungszentrum Hagenow
-----------------	--

Promotion:

05/1997–03/1999	Max–Planck–Institut für Kolloid–und Grenzflächenforschung in Berlin–Adlershof in der Arbeitsgruppe von Stephan Herminghaus Umzug der Arbeitsgruppe nach Ulm
04/1999–06/2002	Universität Ulm in der Abteilung Angewandte Physik, Titel der Arbeit: Das Benetzungsverhalten dünner Filme aus einfachen und komplexen Flüssigkeiten

Publikationsnachweis

Teile dieser Arbeit sind bereits in folgenden Publikationen veröffentlicht:

- S. Herminghaus, K. Jacobs, K. Mecke, J. Bischof, A. Fery, M. Ibn-Elhaj, S. Schlagowski, “Spinodal Dewetting in Liquid Crystal and Liquid Metal Films”, *Science*, **282**, 916 (1998)
- S. Herminghaus, A. Fery, S. Schlagowski, K. Jacobs, R. Seemann, H. Gau, W. Mönch, T. Pompe, “Liquid microstructures at solid interfaces”, *J. Phys.: Condens. Matter*, **11**, A57 (1999)
- S. Schlagowski, K. Jacobs, S. Herminghaus, “Nucleation-induced undulative instability in thin films of *n*CB liquid crystals”, *Europhys. Lett.*, **57**, 519 (2002)

Außerdem wurden Teile dieser Arbeit auf folgenden Konferenzen präsentiert:

- “Entnetzungsmechanismen in dünnen flüssigen Filmen”, Poster, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 1998
- “Entnetzungsdynamik von Flüssigkristallfilmen”, Vortrag, Herbstschule des MPI für Kolloid- und Grenzflächenforschung, Karthago 1998
- “Wetting and Dewetting of Liquid Crystal Films”, Poster, DPG-Frühjahrstagung, Münster 1999
- “Wetting and Dewetting of Liquid Crystal Films”, Poster, ECLC (European Conference on Liquid Crystals), Kreta 1999
- “Hydrodynamic Instabilities and Structure Formation upon Dewetting”, Poster, Workshop des Graduiertenkollegs “Molecular Organization and Dynamics at Interfaces”, Ulm 1999
- “Thin Film Morphology of a New Type of Complex Fluid”, Poster, EPS-CMD 18, Montreux 2000
- “Thin Film Morphology of a New Type of Complex Fluid”, Poster, DPG-Frühjahrstagung, Regensburg 2000
- “A Transient Surface Instability in Thin Films of 8CB at the Nematic-Isotropic Phase Transition”, Poster, ECLC, Halle 2001