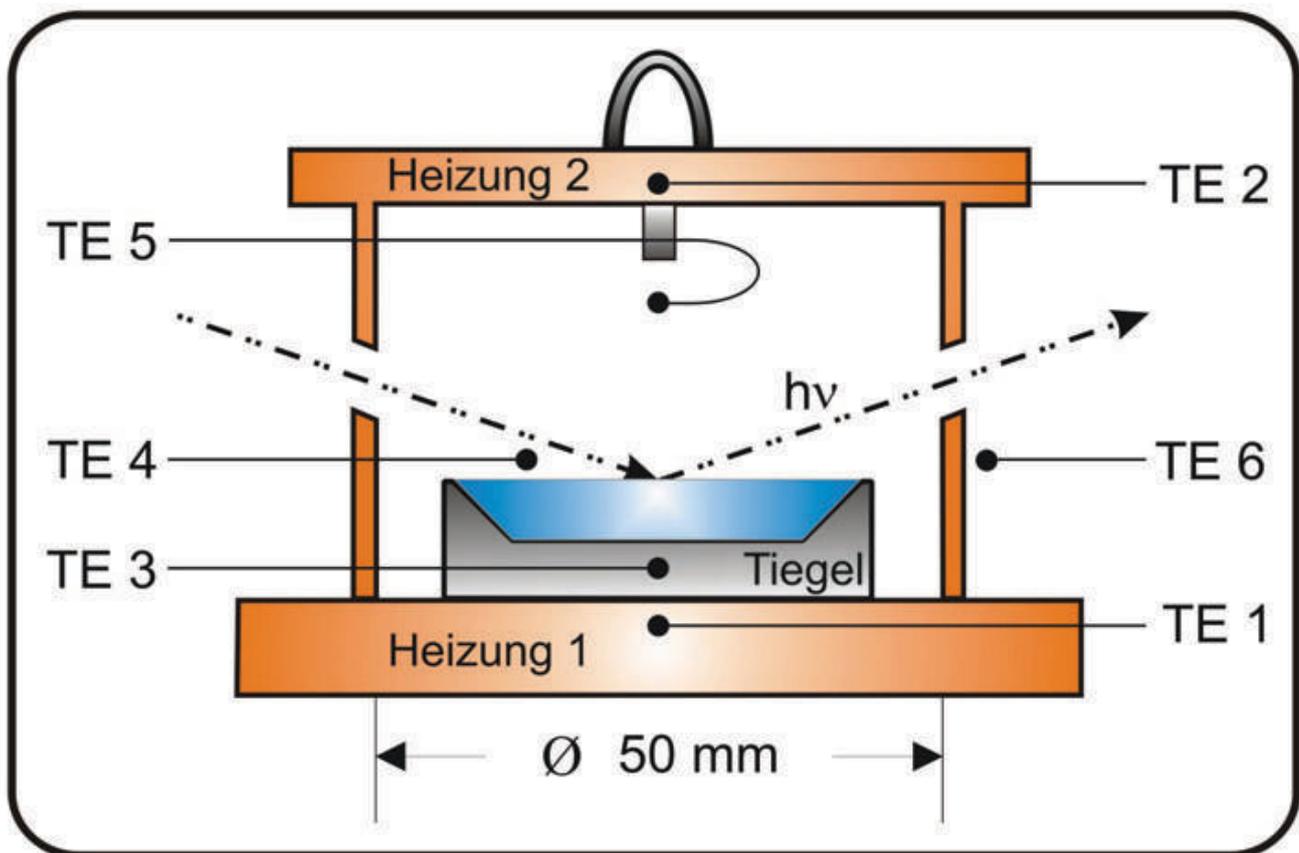

**Spektroellipsometrische Untersuchungen zum
Grenzflächenerstarren der fluiden Legierungssysteme
Gallium / Bismut, Gallium / Blei und Gallium / Thallium**



**Spektroellipsometrische Untersuchungen zum Grenzflächenerstarren
der fluiden Legierungssysteme**

Gallium / Bismut, Gallium / Blei und Gallium / Thallium

Zur Erlangung des akademischen Grades eines

DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

der Fakultät für Chemie und Biowissenschaften der
Universität Karlsruhe (TH)
angenommene

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker Kai Bartel

aus Lörrach (Baden)

Dekan: Prof. Dr. H. Puchta

Referent: Prof. Dr. W. Freyland

Korreferent: PD Dr. P. Weis

Tag der mündlichen Prüfung: 13.02.2007

Bibliografische Information Der Deutschen Bibliothek

Die Deutsche Bibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.ddb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2007

Zugl.: (TH) Karlsruhe, Univ., Diss., 2007

978-3-86727-206-3

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2007

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2007

Gedruckt auf säurefreiem Papier

978-3-86727-206-3

Meinen Eltern gewidmet

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2003 bis Januar 2007 am Institut für Physikalische Chemie der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH) unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. W. Freyland angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis.....	I
Akronyme.....	V
Zusammenfassung.....	1
Abstract	3
1. Einleitung und Zielsetzung.....	5
1.1 Benetzungsphasenübergänge.....	7
1.2 Grenzflächen- oder Oberflächenerstarren („Surface Freezing“).....	12
2. Theoretische Grundlagen	15
2.1 Komplexer Brechungsindex und dielektrische Funktion	15
2.2 Elliptisch polarisiertes Licht.....	17
2.3 Die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie	18
2.4 Grundlagen der Messmethode	19
2.5 Drude-Modell der freien Elektronen und Lorentz-Oszillator-Modell.....	21
3. Experiment	25
3.1 Die UHV-Kammer	25
3.1.1 Thermische Abschirmung der Probe („Kappe“).....	26
○ Konstruktion der Kappe.....	26
○ Einfluss der Kappe auf die thermischen Verhältnisse	27
3.1.2 Vorbereitung und Herstellung der Proben.....	29
○ Reinigung der eingesetzten Metalle.....	29
○ Reinigung der Tiegel	30
○ In-situ-Reinigung der Proben	31

3.2 Messung.....	34
3.2.1 Das Ellipsometer.....	34
3.2.2 Justierung und Kalibrierung	34
3.2.3 Durchführung der Messungen	35
4. Ergebnisse	37
4.1 Optische Eigenschaften der reinen Metalle.....	37
4.1.1 Bismut.....	38
4.1.2 Blei.....	40
4.1.3 Thallium.....	41
4.1.4 Drude-Lorentz-Parameter für reines Thallium	44
4.2 Die Legierungssysteme Gallium/Bismut, Gallium/Blei und Gallium/Thallium....	46
4.2.1 Das System Gallium/Bismut.....	48
○ Oberflächenerstarren der Legierungen $Ga_{1-x}Bi_x$	49
○ Einfluss von Temperaturgradienten auf das Surface Freezing.....	53
○ Emissivitätseffekt	57
○ Auflösen der Erstarrungsfilme.....	60
○ Zusammenfassung für das System Gallium/Bismut.....	63
4.2.2 Das System Gallium/Blei	65
○ Oberflächenerstarren der Legierungen $Ga_{1-x}Pb_x$	66
○ Langzeitstabilität der Erstarrungsfilme.....	68
○ Temperaturhysterese / Auflösen der Filme.....	72
○ Einfluss von Tiegelform und -größe.....	73
4.2.3 Das System Gallium/Thallium	75
○ $Ga_{0,99835}Tl_{0,00165}$	77
○ $Ga_{0,9962}Tl_{0,0038}$	78
○ $Ga_{0,9924}Tl_{0,0076}$	80
○ $Ga_{0,99}Tl_{0,01}$ / $Ga_{0,987}Tl_{0,013}$	82
○ $Ga_{0,9994}Tl_{0,0006}$ (eutektische Zusammensetzung).....	85
4.3 Ergebnisse der Röntgenreflexions- und Diffraktionsmessungen	86

5. Fehleranalyse.....	91
5.1 Probenkonzentration.....	91
5.2 Genauigkeit der Temperaturmessungen.....	91
5.3 Präzision der ellipsometrischen Messungen.....	93
5.3.1 Kinetische Messungen.....	93
5.3.2 Spektroskopische Messungen.....	95
6. Diskussion.....	99
6.1 Modell zur Nukleation der Oberflächenerstarrungsfilme.....	99
6.2 Dicke und Zusammensetzung der Oberflächenerstarrungsfilme.....	102
6.2.1 Verwendete Modelle.....	102
○ Zwei- und Drei-Phasen-Modell.....	102
○ Effective Medium Approximation (EMA) nach Bruggeman.....	104
6.2.2 Auswertung der spektroskopischen Messungen.....	106
○ Gallium/Bismut.....	109
○ Gallium/Blei.....	113
○ Gallium/Thallium.....	116
6.2.3 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten.....	120
6.3 Thermodynamische Besonderheiten des Oberflächenerstarrens.....	123
○ Detektion der Liquiduskurve im System Gallium/Blei.....	123
○ Unterscheidung zwischen Oberflächen- und Bulkerstarren.....	125
○ Emissivitätseffekt im System Gallium/Bismut.....	127
7. Anhang.....	129
7.1 Tabellen.....	129
7.2 Bibliographie.....	139

Akronyme

(in alphabetischer Reihenfolge)

3PM	3-Phasen-Modell
CCD	Charge Coupled Device
χ^2	mittlere quadratische Abweichung
CNT	klassische Nukleationstheorie
ΔT	Temperaturdifferenz der beiden Heizungen
EMA	Effective Medium Approximation
GID	Grazing Incidence Diffraction
Makro	Makroskopisches Mischen
ML	Monolage
RT	Raumtemperatur
SF	Surface Freezing
SHG	Second Harmonic Generation
STM	Scanning Tunneling Microscopy
TE	Thermoelement
T_{eut}	eutektische Temperatur
T_{HK}	Temperatur Kappenheizung
T_{HT}	Temperatur Tiegelheizung
T_{liq}	Liquidustemperatur
T_{Melt}	Schmelztemperatur
T_{Min}	minimale Probertemperatur während eines Messzyklus
T_{Mono}	monotektische Temperatur
T_{SF}	Erstarrungstemperatur
T_{T}	Tiegeltemperatur
T_{W}	Benetzungstemperatur
UHV	Ultra-Hoch-Vakuum
XPS	Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden spektroellipsometrische Untersuchungen zum Oberflächenerstarren binärer, galliumreicher Legierungen mit Konzentrationen zwischen monotektischem und eutektischem Punkt vorgestellt. Im Besonderen stand die Frage im Vordergrund, wie das Oberflächenerstarren von den an der Oberfläche herrschenden Temperaturverhältnissen beeinflusst wird. Die ausgesuchten Legierungssysteme sollten dabei alle den gleichen Typ von Phasendiagramm mit ausgeprägter Mischungslücke aufweisen und die jeweiligen Reinkomponenten sich hinreichend in ihren optischen Eigenschaften voneinander unterscheiden. Auf dieser Grundlage wurden die binären Systeme Gallium/Bismut, Gallium/Blei und Gallium/Thallium ausgewählt, bei denen das Oberflächenerstarren bei relativ niedrigen Temperaturen unterhalb 300°C untersucht werden kann.

Bei den Experimenten fand ein Phasen-Modulations-Ellipsometer Verwendung, welches fest an einem UHV-Rezipienten angebracht war. Für die Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Oberflächenerstarrs wurde eine spezielle Vorrichtung („Kappe“) entwickelt, die zum einen eine zusätzliche Beheizung von oben, zum anderen die nahezu vollständige thermische Abschirmung der Proben und damit homogene und definierte Temperaturverhältnisse sowie eine Minimierung der auftretenden Temperaturgradienten an der Oberfläche gewährleistete. Das Oberflächenerstarren wurde so an einer Vielzahl von Proben im Hinblick auf die Variation von Temperaturgradient, Abkühlrate, Konzentration und System untersucht werden. Besondere Aufmerksamkeit wurde ebenfalls der Sauberkeit der verwendeten Metalloberflächen sowie deren Reinigung unter Vakuum gewidmet.

Die wesentlichen Ergebnisse dieser Arbeit lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei allen Proben konnte das Oberflächenerstarren als neuartiger Grenzflächenphasenübergang einige Kelvin oberhalb der jeweiligen Liquidustemperatur durch das spontane Auftreten eines festen Films auf der Oberfläche und der damit verbundenen diskontinuierlichen Änderung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ identifiziert werden.
- Ein Einfluss der Abkühlrate oder der vertikal zur Probe anliegenden Temperaturdifferenz auf das Entstehen der Filme konnte bei keiner der untersuchten Konzentrationen nachgewiesen werden. Die Erstarrungsfilme bildeten sich noch unter Bedingungen, bei denen die Temperatur oberhalb der Probe höher war, als die der Probe selbst

- Unter der Annahme, dass die optischen Konstanten der Erstarrungsfilme mit denen der Volumenphase vergleichbar sind, bzw. aus getrennten Messungen an aufgedampften Filmen zugrunde gelegt werden können, ergibt sich unter Verwendung des 3-Phasen-Modells eine untere Grenze der Filmdicken von etwa 400 Å. Für die Gallium / Blei-Legierungen wurden die optischen Konstanten an das experimentelle Spektrum angepasst, was zu einer konsistenten Beschreibung bei Filmdicken von $80 \text{ Å} \leq d \leq 400 \text{ Å}$ führt.
- Bei systematischen Untersuchungen wurde eine Abhängigkeit der Schmelztemperatur der Erstarrungsfilme von der minimalen Probertemperatur während eines Messzyklus festgestellt. Für das System Gallium / Blei konnte so eine Abschätzung der Liquiduskurve vorgenommen werden.
- Das Langzeitverhalten der Filme wurde ebenfalls in Abhängigkeit der Minimaltemperatur während eines Messzyklus untersucht. Dabei konnte im Fall der Blei- und Thallium-Legierungen eine Drift des ellipsometrischen Signals, bei ersteren nach längerer Zeit auch mit bloßem Auge sichtbare Inhomogenitäten („Löcher“) beobachtet werden. Für beide Systeme wird ein Modell zur Beschreibung der optischen Eigenschaften der veränderten Erstarrungsfilme vorgeschlagen.
- Für alle untersuchten Systeme konnten zusätzlich zu den oben beschriebenen weitere Hinweise auf die Metastabilität der Erstarrungsfilme bzw. des Übergangs gefunden werden.

Zusätzlich erlaubten die in der Kappe angebrachten Thermoelemente im Fall der Gallium / Bismut-Legierungen die Detektion der während des Übergangs auftretenden Wärmetönung. Unter Berücksichtigung der verschiedenen Emissivitäten der Komponenten und einer Modellierung des Filmwachstums war eine qualitative Beschreibung der sich dabei verändernden Wärmeabstrahlung möglich.

Abstract

In this work spectroellipsometric investigations on the surface freezing of binary, gallium-rich alloys with concentrations between the eutectic and monotectic point will be presented. In particular the influence of the temperature conditions across the sample on the surface freezing has been of special interest. The chosen binary metallic alloys thereby should all exhibit the same type of phase diagram with a mixing gap and the optical properties of the pure components should differ sufficiently from each other. On this basis the binary alloys gallium / bismuth, gallium / lead and gallium / thallium were selected, where the surface freezing can be observed at relatively low temperatures below 300°C. With the experiments a phase modulation ellipsometer found use, which was firmly attached to a special UHV-recipient. For the investigation of the temperature dependence of the surface freezing a special device (“cap”) has been developed, which allowed heating from above as well as the complete thermal screening of the sample and thus ensured homogeneous and well-defined temperature conditions and a minimization of the arising temperature gradients across the surface. In such a way the surface freezing could be examined at a multiplicity of samples with respect to the variation of the temperature gradients, cooling rate, concentration and system. Special attention was likewise dedicated to the cleanliness of the used metal surfaces as well as their cleaning under ultra-high-vacuum-conditions.

The substantial results of this work can be summarized as follows:

- With all samples the surface freezing could be identified as a new kind of surface phase transition some Kelvin above the respective liquidus temperature by the spontaneous occurrence of a solid film on the surface and the associated intermitted change of the ellipsometric angles Ψ and Δ .
- An influence of the cooling rate or the temperature difference fitting vertically to the sample on the developing of the films could not be proven with any of the examined concentrations. The surface freezing films still formed under conditions, with which the temperature was higher above the sample, as those for the sample itself.
- On the assumption that the optical constants of the surface freezing films are comparable with those of the volume phase, and /or from separate measurements of vapour-deposited

films could be put as basis, a lower limit of the film thicknesses of approximately 400 Å using the 3-phase-modell results. For the gallium / lead alloys the optical constants were adapted to the experimental spectrum, which leads to a consistent description with film thicknesses of $80 \text{ Å} \leq d \leq 400 \text{ Å}$.

- Through systematic investigations a dependence of the melting temperature of the surface freezing films of the minimum sample temperature during one measurement cycle was determined. So, for the system gallium / lead an estimation of the only inaccurately known liquidus curve could be made.
- The long-term behaviour and -stability of the films were likewise examined in dependence of the minimum temperature during a single measurement cycle. In case of the lead and thallium alloys a drift of the ellipsometric signal could be observed, for the first after longer time with the naked eye visible inhomogeneities („holes“) appeared. For both systems a model for the description of the optical properties of the changed surface freezing film is suggested.
- For all examined systems additional to the further to the above referring to the metastability of the surface freezing films and / or the transition could be found.

Additionally the thermocouples attached in the cap permitted in the case of the gallium / bismuth alloys the detection of the heat of reaction arising during the transition. With consideration of the different emissivities of the components and a modelling of film growth a qualitative description itself of the thermal radiation changing thereby was possible.

Kapitel 1:

Einleitung und Zielsetzung

Eine Grenzfläche lässt sich ganz allgemein als die Kontaktfläche zweier verschiedener Phasen auffassen, die sich in ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften deutlich unterscheiden. Innerhalb der einzelnen Phase sind dabei keine sprunghaften Änderungen irgendeiner physikalischen Größe zu beobachten. *Phasen-* oder *Zustandsdiagramme* beschreiben anschaulich, wie eine vorliegende Phase von Druck, Temperatur und Zusammensetzung (bei Mischungen) abhängt und nehmen bei den nachfolgenden Betrachtungen eine zentrale Rolle ein.

Phasenübergänge an flüssigen und festen Grenzflächen haben in den vergangenen Jahren, auch bedingt durch die Entwicklung neuer Methoden, die einen Zugang zu Objekten mit Größen im Nanometerbereich ermöglichen, zunehmend Aufmerksamkeit auf sich gezogen. Im Besonderen die Phasenbildung und Phasenübergänge in reduzierten Dimensionen (2-dimensional) sind bisher nicht bis ins Detail verstanden. In der Praxis spielen derartige Grenzflächenphänomene z.B. beim Korngrenzenschmelzen, bei der Herstellung metallischer Legierungen, in der Katalyse und bei der Verwendung grenzflächenaktiver Substanzen eine wichtige Rolle.

Angeregt wurden systematische Untersuchungen von *Grenzflächenphasenübergängen* durch eine grundlegende Arbeit von Cahn [Cahn77], in der das Auftreten eines *Benetzungspahsenübergangs* im Zwei-Phasen-Gebiet einer flüssigen Mischung bei Annäherung an den kritischen Punkt vorhersagt wurde. Zu den Spezialfällen der Benetzungspahsenübergänge können unter anderem das *Oberflächenschmelzen* („Surface Melting“) [Löwen94] sowie in einem weiteren Sinne das die Grundlage dieser Arbeit bildende *Oberflächen- oder Grenzflächenerstarren* („Surface Freezing“) hinzugezählt werden. Bei ersterem wird die

Grenzfläche zwischen Festkörper und Gasphase bereits vor Erreichen des Schmelzpunkts der Volumenphase vollständig von einer flüssigen Phase benetzt. Nähert man sich dem Tripelpunkt eines reinen Stoffs entlang der Phasengrenze fest / gasförmig (Sublimationslinie), so steigt die Dicke dieses Films kontinuierlich an, um am Tripelpunkt makroskopische Werte zu erreichen. Besonders intensiv wurden dieses Phänomen an Eis, Edeltgaskristallen und Metallen studiert [Frenken86, Dash88, Dosch91].

Das Oberflächenerstarren äußert sich im Fall von langkettigen Alkanen (C_nH_{2n+2} , mit $14 < n < 50$) durch das Auftreten eines geordneten Films von der Dicke einer Monolage an der Grenzfläche flüssig / gasförmig bereits einige Kelvin oberhalb der Liquidustemperatur [Earnshaw92, Earnshaw93, Ocko97]. Es konnte gezeigt werden, dass dieser aus einer Monolage bestehende Film eine hexagonale Struktur aufweist, in der die einzelnen Moleküle (nahezu) senkrecht zur Oberfläche orientiert sind. Neben Alkanen zählen Alkohole, Diole, Flüssigkristalle und fluoridierte Alkane zu den am besten untersuchten Substanzklassen [Chao97, Chao99, Ocko90, Gang98]. In jüngerer Vergangenheit wurden dazu ebenfalls Studien an ionischen Flüssigkeiten vorgenommen [Halka05, Rice05].

In Metallen, die sich durch kurzreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen charakterisieren lassen, ist dieses Phänomen bis jetzt hingegen nur wenig untersucht. Zu den Systemen, bei denen das Oberflächenerstarren bereits beobachtet wurde, zählen neben Gallium / Bismut [Turchanin02, Pershan03] verdünnte Gallium / Blei- [Yang99, Issanin04] und Gallium / Thallium-Legierungen [Bartel03, Rice03, Rice05]. Im System Gallium / Bismut wurde das Auftreten von Erstarrungsfilmern zwischen eutektischem und monotektischem Punkt bei Annäherung an die Liquiduskurve von hohen Temperaturen unter anderem mittels Erzeugung der Zweiten Harmonischen („SHG“) beobachtet [Turchanin01]. Dabei konnte beim Auflösen der Filme eine *Temperaturhysterese* beobachtet werden, die auf einen Phasenübergang erster Ordnung hindeutet. Einen Hinweis auf einen Übergang von der ungeordneten flüssigen zu einer geordneten festen Oberfläche erhält man ebenfalls aus Lichtstreuungsexperimenten [Ayyad02]. Diese Messungen zeigten eine plötzliche Änderung der relativen Oberflächenentropie - $\partial\sigma/\partial T$ bei Erreichen der *Erstarrungstemperatur*. Auch erlaubten diese Versuche eine erste experimentelle Beobachtung des im folgenden Abschnitt 1.1 näher beschriebenen *Vorbenetzungsübergangs* [Freyland03]. Neben neueren Ergebnissen von XPS- und Auger-Messungen [Issanin06] existieren jedoch nur wenige Informationen, die Aussagen über die Dicke, Struktur und Zusammensetzung von Erstarrungsfilmern oder den Einfluss der thermischen Verhältnisse während deren Bildung erlauben.

Zielsetzung dieser Arbeit war es nun, durch ellipsometrische Messungen der optischen Konstanten, das Phänomen des Oberflächenerstarrens anhand verschiedener binärer, galliumreicher Legierungen im Hinblick auf die Variation von Konzentration, Abkühlrate und im Speziellen die an der Oberfläche der Probe herrschenden Temperaturdifferenzen bzw. -gradienten zu untersuchen. Dazu war die Konstruktion einer UHV-tauglichen Vorrichtung erforderlich, die eine gut definierte und thermisch möglichst homogene Umgebung um die Probe gewährleistete und damit Aussagen über die thermodynamische Stabilität der Erstarrungsfilme ermöglichen sollte. Die drei Systeme Gallium / Bismut, Gallium / Blei und Gallium/Thallium wurden anhand folgender Kriterien ausgewählt:

- Das Volumenphasendiagramm der binären Legierungen, von denen die eine Randkomponente stets Gallium ist, sollte eine ausgeprägte Mischungslücke mit oberem kritischem, sowie eutektischem und monotektischem Punkt aufweisen.
- Die optischen Eigenschaften der Randkomponenten sollten sowohl in festem, als auch flüssigem Aggregatzustand deutlich unterschiedlich sein, um den spektroskopischen und kinetischen Nachweis des erwarteten Oberflächenerstarrens zu erleichtern.

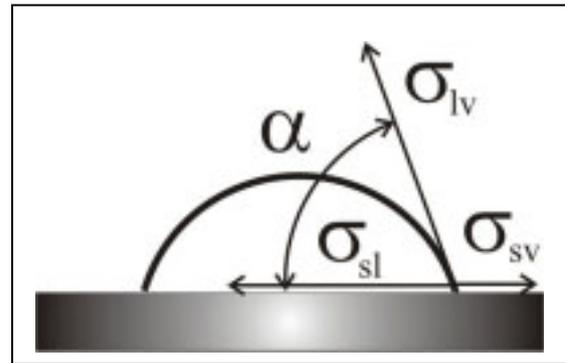
Die folgenden Abschnitte sollen dazu dienen, die den Benetzungsphasenübergängen und im Besonderen dem Oberflächenerstarren zugrunde liegenden theoretischen Hintergründe kurz näher zu erläutern. Eine weitergehende Betrachtung findet im Rahmen der in Kapitel 6 folgenden Diskussion der Ergebnisse statt.

1.1 Benetzungsphasenübergänge

Betrachtet man einen Tropfen einer Flüssigkeit auf einem festen Substrat, so unterscheidet man die verschiedenen *Benetzungszustände* anhand des *Kontakt-* oder *Randwinkels* α (Abb.1.1):

- a.) $0^\circ < \alpha < 90^\circ$ - partielle Benetzung b.) $90^\circ < \alpha < 180^\circ$ - partielle Entnetzung
 c.) $\alpha = 0^\circ$ - vollständige Benetzung d.) $\alpha = 180^\circ$ - vollständige Entnetzung

Abb. 1.1: Benetzungszustand eines flüssigen Tropfens auf einem festen Substrat am Beispiel teilweiser Benetzung; α = Kontaktwinkel, σ_{ik} = Grenzflächenspannungen



Im Fall teilweiser Benetzung lässt sich der Kontaktwinkel α folgendermaßen durch die Youngsche Gleichung ausdrücken [Young55]:

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}}, \quad (1.1)$$

in der die σ_{ik} die Grenzflächenspannungen zwischen den einzelnen Phasen (die Indizes s, l, v entsprechen dabei den Aggregatzuständen fest, flüssig, gasförmig) darstellen. Durch die Veränderung einer thermodynamischen Variablen wie z.B. Druck, Temperatur oder Zusammensetzung lassen sich die Oberflächenspannungen und damit auch der Benetzungszustand beeinflussen. Als Benetzungsphasenübergang ist dabei der Übergang von teilweiser zu vollständiger Benetzung definiert. Die Temperatur, bei der dieser Übergang stattfindet, bezeichnet man als *Benetzungstemperatur* T_w .

Zur Klassifizierung eines solchen Benetzungsphasenübergangs wählt man als Ordnungsparameter den der Filmdicke proportionalen Oberflächenüberschuss Γ_i , der flächenbezogen als Exzessdichte n der Komponente i pro Oberfläche A definiert ist:

$$\Gamma_i = \frac{n_i}{A}, \quad n_i = N_{Ges} - N_B. \quad (1.2)$$

N_{Ges} bezeichnet darin die Gesamtzahl aller Teilchen, N_B die Anzahl der Teilchen der Volumenphase.

Die folgende Abbildung 1.2 verdeutlicht anhand dreier Schemazeichnungen anschaulich das Verhalten des Oberflächenüberschuss Γ_i bei unterschiedlichen thermodynamischen Zustandsänderungen [Freyland02].

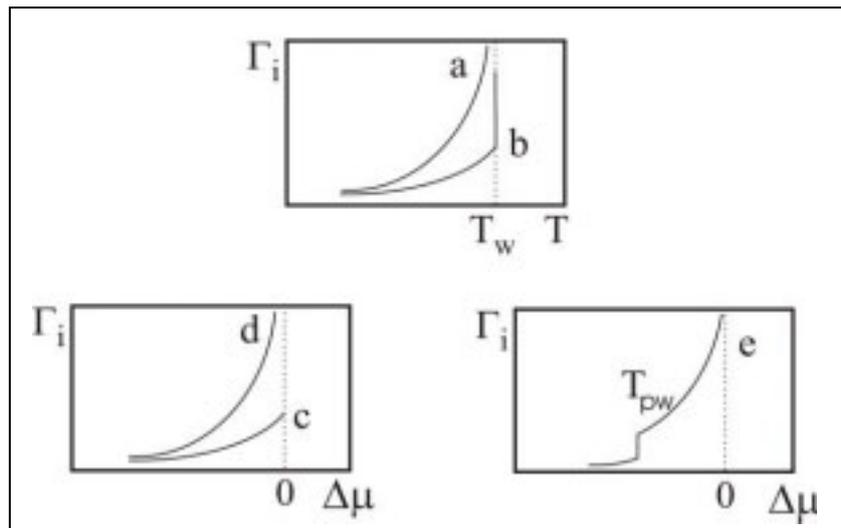


Abb. 1.2: Verlauf von Γ_i bei Veränderung der Temperatur entlang der Koexistenzlinie (oben) und bei Annäherung an diese bei $T = \text{konst.}$ (unten); $\Delta\mu$: chem. Potential bezogen auf das bei Koexistenz (l/v); T_w = Benetzungstemperatur, T_{pw} = Vorbenetzungstemperatur [Freyland02]

Dabei sind die folgenden beiden Grenzfälle von besonderem Interesse:

- bei Änderung der Temperatur entlang der Koexistenzlinie:

Steigt der Oberflächenexzess Γ_i für $T < T_w$ stetig an und divergiert bei T_w , dann handelt es sich um einen *kritischen Benetzungsphasenübergang zweiter Ordnung* (Pfad a in Abb. 1.2). Ist Γ_i endlich klein für $T < T_w$ und ändert er sich bei T_w diskontinuierlich auf einen unendlichen Wert, spricht man von einem *Benetzungsphasenübergang erster Ordnung*. (Pfad b)

- bei Annäherung an das Koexistenzgebiet aus der homogenen Phase bei konstanter Temperatur:

Für $T < T_w$ besitzt Γ_i kleine Werte entsprechend der *Gibbs Adsorption* (Pfad c). Bei $T > T_w$ divergiert Γ_i und entspricht einem Übergang zu *vollständiger Benetzung* (Pfad d) dem unter bestimmten Bedingungen ein *Vorbenetzungsübergang* (Pfad e) vorausgehen kann.

Erste indirekte experimentelle Hinweise auf Benetzungsphasenübergänge im System Gallium / Bismut, wie sie in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt sind, gehen zurück auf Perepetzko et al. [Perepetzko82], welche die Morphologie abgeschreckter Legierungstropfen untersuchten. Später konnten sie unter anderem durch ellipsometrische und kapillarwellenspektroskopische Messungen bestätigt werden [Müller94, Nattland95, Ayyad03]. Ein weiterer Nachweis für einen Benetzungsphasenübergang bei Koexistenz konnte ebenfalls für das System Gallium/Blei erbracht werden [Chatain95].

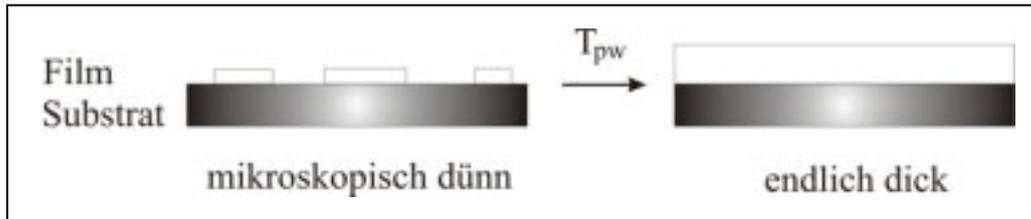


Abb. 1.3: Schematische Darstellung des Vorbenetzungsübergangs bei T_{pw} ; die Dicke des aus flüssigem Bi, Pb oder Tl bestehenden Films beträgt nach dem Übergang etwa 2 Monolagen [Issanin06, Turchanin03]

Besondere Aufmerksamkeit soll hierbei nochmals dem Pfad e aus Abbildung 1.2 gewidmet werden. Befindet man sich unterhalb einer kritischen Benetzungstemperatur T_{cpw} , so findet entlang Pfad e bei T_{pw} (Vorbenetzungstemperatur) ein weiterer Übergang statt, noch bevor der Zustand kompletter Benetzung erreicht wird. Bei diesem erfährt der Benetzungsfilm eine sprunghafte Änderung seiner Dicke von mikroskopisch dünn auf endlich dick (Abb.1.3) [Dietrich97].

Veranschaulichen lässt sich das oben Beschriebene, wenn man das Oberflächenphasendiagramm, bestehend aus Vorbenetzungslinie (1, „prewetting line“), Oberflächenerstarrungslinie (2, „surface freezing line“) und dem Übergang zu vollständiger Benetzung (3, „complete wetting line“) in Relation zum Volumenphasendiagramm betrachtet (Abb. 1.4). Auf das Oberflächenphasendiagramm soll im folgenden Abschnitt 1.2 und der in Kapitel 6 folgenden Diskussion ebenfalls nochmals zurückgegriffen werden.

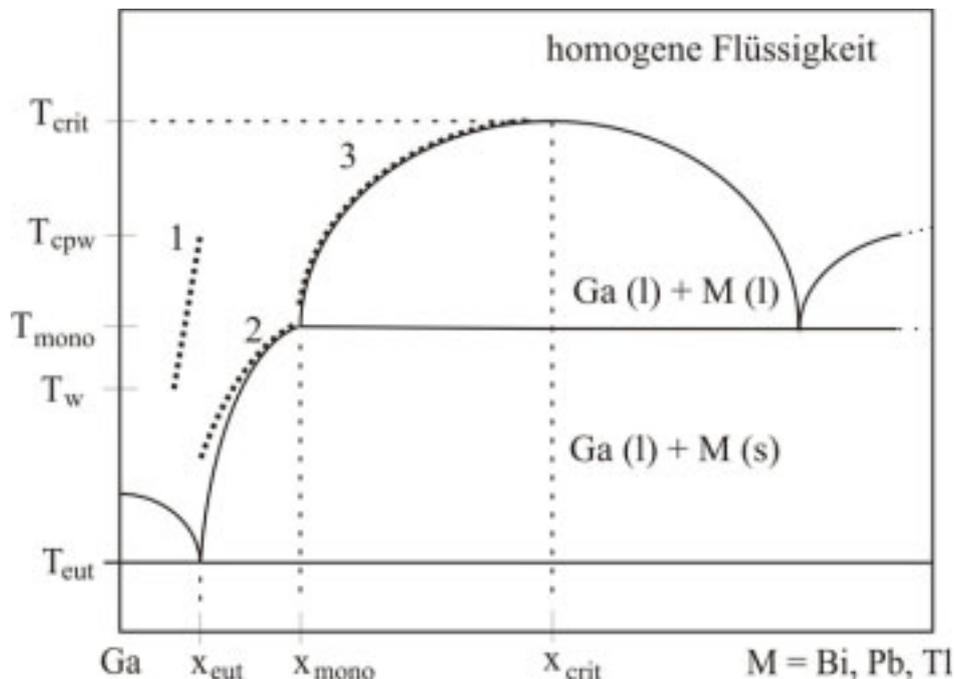


Abb. 1.4: Schematisches Volumen- (durchgezogene Linien) und Oberflächenphasendiagramm (gepunktete Linien) der binären Legierungen Gallium / Metall, mit $M = \text{Metall} = \text{Bi, Pb, Tl}$; 1: Vorbenetzungslinie, 2: Oberflächenerstarrungslinie; 3: Übergang zu vollständiger Benetzung

Bereits bei Temperaturen oberhalb der Liquiduskurve existiert also ein Vorbenetzungsfilm endlicher Dicke, die unter anderem von Issanin et al. und Turchanin et al. auf etwa zwei Monolagen bestimmt werden konnte [Issanin06, Turchanin03]. Die Stelle dieser Änderung definiert die von Cahn, bzw. Ebner und Sahn unabhängig voneinander vorhergesagte Vorbenetzungslinie, die sich tangential mit der Koexistenzlinie (homogene Flüssigkeit / Zwei-Phasen-Gebiet) vereinigt [Cahn77, Ebner77]. Diese ist in Abbildung 1.4 eingezeichnet (1) und endet bei der kritischen Benetzungstemperatur T_{cpw} , oberhalb derer sich dieser Übergang nicht mehr beobachten lässt. Des Weiteren lässt sich zeigen, dass derartige Vorbenetzungsübergänge nur auf einer Seite der Mischungslücke auftreten können [Rowlinson82].

Wichtig bei dieser Betrachtung ist die Unterscheidung zwischen Van-der-Waals-Systemen und Coulomb-Flüssigkeiten: Bei Coulomb-Flüssigkeiten, wie den in dieser Arbeit betrachteten metallischen Legierungen, nehmen die attraktiven Wechselwirkungen bei zunehmendem Abstand der Teilchen deutlich schneller ab als in Van-der-Waals-Flüssigkeiten.

Einen Ansatz für eine quantitative Beschreibung derartiger Benetzungsfilme liefert die statistische Thermodynamik [Schick90, Dietrich88, Croxton86]. Die oben beschriebenen Benetzungsphänomene können im Rahmen der so genannten van-der-Waals-Theorie verstanden werden. Darin spielt das effektive Grenzflächenpotential Ω^{eff} eine wichtige Rolle, das für zwei Phasen α (benetzend) und β (nicht benetzend) in Kontakt mit einem Substrat γ folgendermaßen ausgedrückt werden kann [Dietrich88]:

$$\Omega^{eff}(d, T, \mu) = \sigma_{\alpha\beta} + \sigma_{\alpha\gamma} + d\Delta\mu - \omega(d). \quad (1.3)$$

Darin stellt $\Delta\mu$ die Veränderung des chemischen Potentials in der Volumenphase relativ zu dem bei Koexistenz dar, die σ_{ij} beschreiben die entsprechenden Oberflächenenergien. $\omega(d)$ trägt der endlichen Dicke d des Benetzungsfilms bei Berücksichtigung der Gewichtskraft Rechnung und hängt von der Art der flüssigen Phase ab. Für eine Flüssigkeit, in der die Wechselwirkung $\omega(d)$ der Phasen hauptsächlich durch van-der-Waals-Wechselwirkungen bestimmt ist, ergibt sich nach mit der Hamaker-Konstanten H [Israelachvili95]:

$$\omega(d) = -\frac{H}{d^2}. \quad (1.4)$$

Daraus folgt durch Minimierung von Ω^{eff} die Gleichgewichtsdicke d_0 :

$$d_0 = \left(\frac{2H}{\Delta\mu} \right)^{1/3} . \quad (1.5)$$

Für den Fall mit dem Abstand exponentiell abnehmender Wechselwirkungen kurzer Reichweite kann $\omega(d)$ durch

$$\omega(d) = -\sigma_0 \exp(-\lambda d) \quad (1.6)$$

angenähert werden [Widom78]. Die entsprechende Gleichgewichtsdicke ist dann gegeben durch [Pandit82]:

$$d_0 = \frac{1}{\lambda} \ln \left(\frac{\lambda \sigma_0}{\Delta\mu} \right), \quad (1.7)$$

wobei $1/\lambda$ der Abschirmlänge entspricht. Effekte wie zum Beispiel die Diffusion durch die Grenzfläche, die in realen Systemen eine wichtige Rolle spielen kann, werden in den Gleichungen (1.6) und (1.7) allerdings nicht berücksichtigt.

1.2 Grenzflächen- oder Oberflächenerstarren („Surface Freezing“)

Das in dieser Arbeit untersuchte Grenzflächen- oder Oberflächenerstarren lässt sich wie bereits erwähnt in einem weiteren Sinn als eine besondere Art von Benetzungsphasenübergang an der Grenzfläche kondensierter Phasen auffassen [Löwen94], dessen Beschreibung sich jedoch als deutlich komplizierter erweist. Dabei entsteht ein fester Film an der Grenzfläche flüssig-gasförmig bereits oberhalb der Liquidustemperatur. Die zugehörige Erstarrungslinie ist in Abbildung 1.4 eingezeichnet. Die thermodynamische Größe, mit Hilfe derer man entscheiden kann, ob eine Oberfläche bei gegebener Temperatur erstarrt oder nicht, ist die freie Oberflächenenergie σ :

$$\Delta\sigma = \sigma_{lv} - \sigma_{sv} - \sigma_{sl} , \quad (1.8)$$

unter der Voraussetzung, dass der sich bildende Film makroskopische Dicke hat. Für positive Werte von $\Delta\sigma$, d.h. die Grenzflächenenergie der Grenzfläche flüssig/gasförmig ist größer als die eines festen Films, sollte nach dieser Annahme also ein Grenzflächenphasenübergang einsetzen. Eine semi-empirische Abschätzung von $\Delta\sigma$ für metallische Systeme liefert jedoch

vorwiegend negative Werte, so dass für diese keine Filmbildung oberhalb der Liquidustemperatur erwartet wird [Pluis90].

Monte-Carlo-Simulationen von Rice et al. für flüssige Metalle legen jedoch nahe, dass es an der Grenzfläche flüssig/gasförmig zu einer schichtweisen Ordnung kommt, die mit zunehmender Dicke in Richtung der Volumenphase abnimmt [Rice97]. Röntgenreflektionsmessungen von Pershan et al. zeigen in Übereinstimmung hiermit eine oszillierende, zur Volumenphase hin abnehmende Elektronendichte an der Grenzfläche von flüssigem Gallium [Pershan96].

Betrachtet man die Youngsche Gleichung (1.1) nun unter der Voraussetzung, dass beim Erstarren der Oberfläche $\Delta\sigma > 0$ gelten muss, erhält man die folgende Ungleichung für den Kontaktwinkel α :

$$\cos \alpha = \frac{\sigma_{sv} - \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} < \frac{\sigma_{sv} + \sigma_{sl}}{\sigma_{lv}} < 1. \quad (1.9)$$

Ein Mechanismus für die Filmbildung wurde von Freyland et al. vorgeschlagen. Dabei wird angenommen, dass der stets anwesende Benetzungsfilm (vgl. Abschnitt 1.1) an der Grenzfläche flüssig-gasförmig aus unterkühltem Bi (Pb, Tl) besteht (das Legierungssystem befindet sich bei Auftreten der Filme bereits weit unterhalb der entsprechenden Schmelzpunkte der reinen Komponenten), der mit der galliumreichen Legierung im thermodynamischen Gleichgewicht steht [Ayyad02]. Bei einer Unterkühlung von $\Delta T' = T_{\text{Melt}}(\text{Bi}) - T_{\text{SF}}$ (T_{SF} = Oberflächenerstarrungstemperatur) beginnt sich genau dann ein fester Film zu bilden, wenn dessen Dicke d einen kritischen Keimbildungsradius R_c überschreitet:

$$R_c = \frac{2\sigma_{sl}}{n\Delta\mu}. \quad (1.10)$$

Eine Abschätzung liefert $R_c \sim 10 \text{ \AA}$ bei einer Temperaturdifferenz ΔT von 200 K [Adamson97]. In Abschnitt 6.1 wird hierauf nochmals zurückgegriffen. In das zu betrachtende chemische Potenzial μ des Bismuts wird hierbei ein Korrekturterm eingebracht, der diesen Film berücksichtigt. Als physikalische Ursache für die Stabilisierung eines endlich dicken Films wird dabei der repulsive Anteil der intermolekularen Wechselwirkung identifiziert, die im Rahmen einer Pseudopotentialnäherung mit einem einfachen abgeschirmten Coulombpotential beschrieben werden. Als Ergebnis dieser Rechnung wird das in Abbildung 6.2 gezeigte Grenzflächen- oder Oberflächenphasendiagramm für die

Grenzfläche flüssig/gasförmig erhalten, das mit den beschriebenen experimentellen Beobachtungen für dieses System qualitativ in Einklang steht [Tsekov03].

Nach diesem Modell wurde das folgende Phänomen des Oberflächenphasendiagramms bei kleinen Bismut-Konzentrationen vorhergesagt: der Übergang von einer galliumreichen zu einer bismutreichen Adsorptionsmonolage an der Grenzfläche. Das Oberflächenerstarren wenige Kelvin oberhalb der Liquidustemperatur und schließlich die vollständige Benetzung der galliumreichen Volumenphase durch einen bismutreichen Film makroskopischer Dicke konnten experimentell nachgewiesen werden [Turchanin02, Dogel05].

Die Bildung des Films, ein quasi-zweidimensionales laterales Wachstum auf der flüssigen Oberfläche, wurde als schnell vorhergesagt, da die zu überwindende Energiebarriere für den Fall kompletter Benetzung verschwindet [Freyland03]. Die Schnelligkeit dieses Übergangs, d.h. die hohe Nukleationsgeschwindigkeit, konnte unter anderem durch ellipsometrische Messungen bestätigt werden [Bartel06] und sollte sich ebenfalls auf die Dicke und Zusammensetzung der Erstarrungsfilme auswirken.

Abschließend ist an dieser Stelle festzuhalten, dass für das Grenzflächenerstarren im Vergleich zu Benetzungsphasenübergängen noch keine quantitative Beschreibung existiert, entwickelt wurden bisher lediglich Modellvorstellungen (s.o.). Im Besonderen liegen für mikroskopisch dünne Filme keine thermodynamischen Beschreibungen vor, die Aussagen über die Natur des Übergangs und die Kinetik des Filmwachstums zulassen. Unter diesen Voraussetzungen sind gerade genauere Untersuchungen zum Dickenverhalten der Filme, ihrer thermodynamischen Stabilität und Kinetik von besonderem Interesse.

Kapitel 2:

Theoretische Grundlagen

Die Beschreibung von Licht als elektromagnetische Wellen und die Wechselwirkung von polarisiertem Licht mit Materie wird in einer Vielzahl von Lehrbüchern ausführlich behandelt. Aus diesem Grund soll in diesem Kapitel nur auf die Sachverhalte näher eingegangen werden, die für das Verständnis der folgenden Kapitel unmittelbar erforderlich sind. Die in den nachfolgenden Abschnitten beschriebenen theoretischen Grundlagen finden sich ebenfalls in vergleichbarer Form in [Dogel04, Müller94, Tompkins93] und darin zitierter Literatur.

2.1 Komplexer Brechungsindex und dielektrische Funktion

Wird ein Material einer harmonischen elektromagnetischen Welle ausgesetzt, so besteht für kleine Feldstärken eine lineare Beziehung zwischen dem angelegten Feld $E(\omega)$ und der Antwort des Materials darauf:

$$P(\omega) = \chi \varepsilon_0 E(\omega), \quad (2.1)$$

worin χ die dielektrische Suszeptibilitätskonstante bezeichnet, ε_0 die Dielektrizitätskonstante des Vakuums und $P(\omega)$ die Polarisation.

Mit Hilfe der frequenzabhängigen, elektrischen Verschiebung $D(\omega)$ lässt sich das innere Feld beschreiben zu:

$$D(\omega) = \varepsilon_0 E(\omega) + P(\omega) = (1 + \chi(\omega)) \cdot \varepsilon_0 E(\omega). \quad (2.2)$$

Die im Allgemeinen komplexe, frequenzabhängige *dielektrische Funktion* $\varepsilon(\omega)$ (auch dielektrische Konstante), welche die optischen Eigenschaften eines Materials beschreibt, kann damit aus Gleichung 2.2 definiert werden:

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega). \quad (2.3)$$

ε_1 und ε_2 stellen hierin den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion dar¹. Diese werden in Kapitel 4 zur Darstellung der spektroskopischen Messungen in Form von $\varepsilon_1 / \varepsilon_2$ -Energie-Diagrammen verwendet.

Ein ebenfalls üblicher Weg zur Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit einem Medium ist der mittels des *komplexen Brechungsindex* N . Dieser ist über die folgende Beziehung mit der dielektrischen Funktion verknüpft:

$$N = \sqrt{\varepsilon} = n + ik, \quad (2.4)$$

in der n den Brechungsindex und k den Extinktionskoeffizienten des Mediums darstellt. Kombiniert man nun die Gleichungen 2.3 und 2.4 lassen sich Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion mit n und k wie folgt verknüpfen:

$$\varepsilon_1 = n^2 - k^2 \quad \text{und} \quad \varepsilon_2 = 2nk. \quad (2.5, 2.6)$$

Durch einfaches Umformen erhält man die entsprechenden Gleichungen für den Brechungsindex n und den Extinktionskoeffizienten k :

$$n = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1)} \quad \text{und} \quad k = \sqrt{\frac{1}{2}(\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1)}. \quad (2.7, 2.8)$$

Die oben eingeführten optischen Eigenschaften sind generell Funktionen der Photonenenergie. Um diese auch *Dispersion* genannte Eigenschaft interpretieren zu können, reicht es in vielen Fällen aus, für die Beschreibung von Elektronen in freien und gebundenen Zuständen auf das *Drude-Lorentz-Oszillatormodell* zurückzugreifen. Auf dieses wird in Abschnitt 2.5 sowie 4.2.4 ausführlicher eingegangen.

¹ auch als ε_R und ε_I bezeichnet

2.2 Elliptisch polarisiertes Licht

Die Grundlage der spektroskopischen Reflexionsellipsometrie bildet die wellenlängenabhängige Änderung des Polarisationszustands bei Reflexion an einer Oberfläche oder Grenzfläche. Um diese Änderung zweifelsfrei bestimmen zu können ist die genaue Kenntnis des Polarisationszustands des einfallenden sowie des reflektierten Lichts erforderlich.

Elliptisch polarisiertes Licht entsteht, wenn zwei linear polarisierte Lichtstrahlen, deren elektrische Feldvektoren E unterschiedliche Amplituden besitzen und orthogonal zueinander stehen, phasenverschoben kombiniert werden. Bei einem Phasenunterschied beider Wellen von 90° entsteht zirkular polarisiertes, bei einem Phasenunterschied von 0° linear polarisiertes Licht. In der Praxis gibt es verschiedene Wege um elliptisch polarisiertes Licht zu erhalten, als Beispiel sei die Verwendung so genannter Quarter-Wave-Plates (Viertel-Wellen-Plättchen) genannt [Tompkins93].

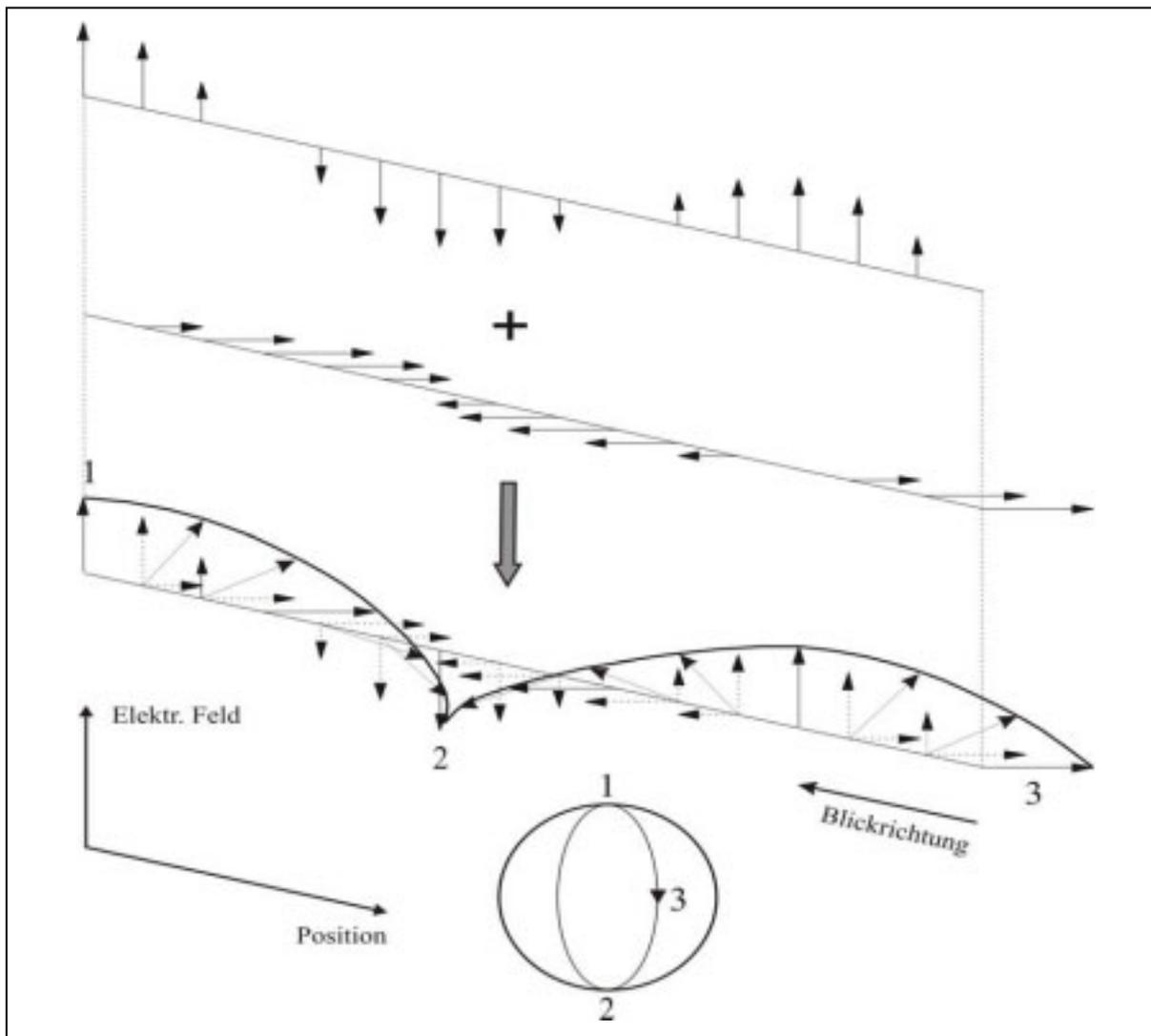


Abb. 2.1: Kombination zweier linear polarisierter Wellen zu elliptisch polarisiertem Licht

Die Feldvektoren der einfallenden Wellen (i: incident), die senkrecht (s) beziehungsweise parallel (p) zur Einfallsebene liegen bezeichnet man mit E_{is} und E_{ip} , die der reflektierten (r) entsprechend mit E_{rs} und E_{rp} . Einfalls- und Reflektionsebene sind in Abbildung 2.2 definiert.

2.3 Die Fundamentalgleichung der Ellipsometrie

Einfallende und reflektierte Welle sind über die komplexen *Fresnelschen Reflektionskoeffizienten* miteinander verknüpft:

$$r_p = \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \quad \text{und} \quad r_s = \frac{E_{rs}}{E_{is}} \quad (2.9, 2.10)$$

Verzichtet man auf die absoluten Werte der Amplituden und Phasenverschiebung der orthogonalen Komponenten, lässt sich ein beliebiger Polarisationszustand für die Reflexion an der Grenzfläche zweier isotroper Medien auch durch eine komplexe Polarisationsvariable ρ darstellen:

$$\rho = \frac{\vec{r}_p}{\vec{r}_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \cdot e^{i(\delta_p - \delta_s)}. \quad (2.11)$$

Führt man nun noch den *Azimuth* Ψ [°, deg] und die *Phasenverschiebung* Δ [°, deg] mit

$$\tan \Psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} \quad \text{und} \quad \Delta = \delta_p - \delta_s \quad (2.12, 2.13)$$

ein, erhält man damit die sogenannte *Fundamentalgleichung* der Ellipsometrie [Azzam87]:

$$\boxed{\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta}} \quad (2.14)$$

2.4 Grundlagen der Messmethode

Die folgende Abbildung zeigt den prinzipiellen Aufbau eines Reflexionsellipsometers mit seinen wesentlichen Bestandteilen, wie es in dieser Arbeit Anwendung fand. Die entscheidenden Komponenten und deren Funktionen sollen im folgenden Abschnitt eingehender beschrieben werden. Ein ausführlicherer Überblick über die verschiedenen Arten von Ellipsometern findet sich unter anderem in [Azzam87], [Aspnes75] und [Jasperson69]. Eine Übersicht über neuere Entwicklungen findet sich im Konferenzband zur „3rd Int. Conference on Spectroscopic Ellipsometry“ [Fried04].

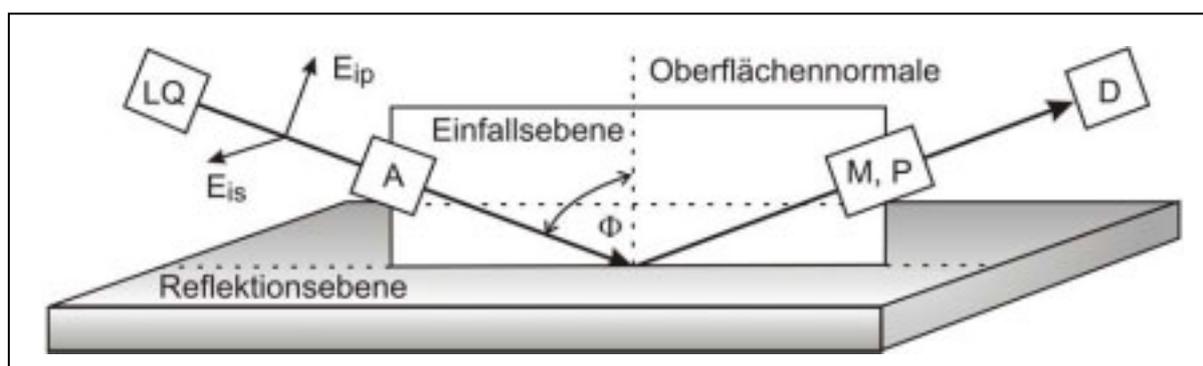


Abb. 2.2: Schematische Darstellung des ellipsometrischen Experiments (LQ = Xenon-Lichtquelle; A = Analysator; P = Polarisator; M = Modulator; D = Detektor; Φ = Einfallswinkel)¹

In der vorliegenden Arbeit wurde die so genannte *Phasen-Modulations-Ellipsometrie* angewandt [JobinYvonManual]. Erstmals beschrieben wurde diese Art der Ellipsometrie von Jasperson und Schnatterly im Jahr 1969 [Jasperson69]. Bei dieser Methode wird der an der Probe reflektierten elliptisch polarisierten Welle durch einen photoelastischen Modulator M eine zusätzliche Phasenverschiebung der beiden orthogonalen Eigenpolarisationen aufgeprägt. Dies geschieht durch einen mit einer Frequenz von 50 kHz schwingenden Quarzkristall im Modulatorkopf des Ellipsometers.

Die relative Phasenverschiebung der beiden Eigenpolarisationen lässt sich ausdrücken als

$$\delta(t) = A_m \cdot \sin(\omega t), \quad (2.15)$$

wobei ω die Resonanzfrequenz des Quarzkristalls und A_m die Amplitude der Modulation darstellt, die proportional zur an den Kristall angelegten Anregungsspannung und umgekehrt proportional zur Wellenlänge des durchstrahlenden Lichts ist.

¹ Mit den Buchstaben A, P und M werden ebenfalls die relativen Winkelpositionen der Komponenten bezeichnet

Die Intensität des Lichts nach Durchgang durch die Anordnung Analysator-Probe-Modulator-Polarisator (A-Pr-M-P) ist nach Drevillon in allgemeiner Form gegeben zu [Drevillon82]:

$$I(t) = I_0 + I_S \cdot \sin \delta(t) + I_C \cdot \cos \delta(t), \quad (2.16)$$

bei der die Koeffizienten I_0 , I_S und I_C mit den ellipsometrischen Winkeln folgendermaßen verknüpft sind:

$$I_0 = \frac{r_p^2 + r_s^2}{4} (1 - \cos(2A) \cos(2\Psi)) \quad (2.17)$$

$$I_S = \frac{r_p^2 + r_s^2}{4} (\cos(2A) \cos(2\Psi) \sin(\Delta)) \quad (2.18)$$

$$I_C = \frac{r_p^2 + r_s^2}{4} (\sin(2M) \cdot (\cos(2\Psi) - \cos(2A)) + \cos(2M) \sin(2A) \sin(2\Psi) \cos(\Delta)) \quad (2.19)$$

In den Gleichungen 2.17 bis 2.19 bezeichnen A und M nun die Winkelpositionen der entsprechenden Komponenten des Ellipsometers aus Abbildung 2.2.

Zur Vereinfachung sind die obigen Gleichungen in einer Form angegeben, die einen direkten Bezug zur Winkelkonfiguration des Ellipsometers hat: $M - P = 45^\circ$. Im verwendeten Gerät werden Modulator (M) und Polarisator (P) voneinander abhängig gesteuert und damit die Genauigkeit ihrer relativen Winkelposition erhöht. Die Fourier-Reihen für $\sin \delta(t)$ und $\cos \delta(t)$ sind gegeben durch die Ausdrücke:

$$\sin \delta(t) = 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m+1}(A_m) \cdot \sin((2m+1)\omega t) \quad (2.20)$$

$$\cos \delta(t) = J_0(A_m) + 2 \sum_{m=0}^{\infty} J_{2m}(A_m) \cdot \cos(2m \cdot \omega t), \quad (2.21)$$

in denen die $J_v(A_m)$ Bessel-Funktionen der Ordnung v zum Argument A_m bezeichnen. Die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ wiederum können aus der Messung der Verhältnisse R_ω und $R_{2\omega}$, die der fundamentalen und zweiten harmonischen Komponente der Gleichstromkomponente entsprechen, erhalten werden:

$$R_\omega = \frac{2J_1(A_m) \cdot I_S}{I_0 + J_0(A_m) \cdot I_C} \quad (2.22)$$

$$R_{2\omega} = \frac{2J_2(A_m) \cdot I_S}{I_0 + J_0(A_m) \cdot I_C}. \quad (2.23)$$

Die Gleichungen vereinfachen sich, wenn A_m so gewählt wird, dass $J_0(A_m)$ verschwindet. Wählt man jetzt die Orientierungen der optischen Elemente in Bezug auf die Einfallsebene so, dass $I_0=1$ wird, ergeben sich zwei Winkel-Positionen bei denen Messungen durchgeführt werden können:

- Konfiguration 1: $M - P = 45^\circ$, $M = 0^\circ$, $A = 45^\circ$

$$I_0 = 1$$

$$R_\omega = 2J_1(A_m) \cdot \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \quad (2.24)$$

$$R_{2\omega} = 2J_2(A_m) \cdot \sin(2\Psi) \cos(\Delta) \quad (2.25)$$

- Konfiguration 2: $M - P = 45^\circ$, $M = 45^\circ$, $A = 45^\circ$

$$I_0 = 1$$

$$R_\omega = 2J_1(A_m) \cdot \sin(2\Psi) \sin(\Delta) \quad (2.26)$$

$$R_{2\omega} = 2J_2(A_m) \cdot \cos(2\Psi) \quad (2.27)$$

Alle spektroskopischen Messungen wurden jeweils bei beiden Einstellungen durchgeführt, die kinetischen Messungen erfolgten bei Konfiguration 1 (s.a. Kap. 3).

2.5 Drude-Modell der freien Elektronen und Lorentz-Oszillator-Modell

Zur Auswertung der Messungen der reinen Metalle (in einigen Fällen auch für die der Filme, siehe Kapitel 4.1 und 6) wurden das *Drude-Modell* (Flüssigkeit) sowie das *Lorentz-Oszillator-Modell* (Festkörper) herangezogen. Beim klassischen Drude-Modell der freien Elektronen [Drude00] geht man davon aus, dass eine Wechselwirkung zwischen der elektrischen Komponente der einfallenden elektromagnetischen Welle und den Elektronen des Materials vorliegt. Liegen die Elektronen „frei“, d.h. in ungebundenen Zuständen vor, lässt sich ihre Bewegung klassisch durch

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{e\vec{E}}{m_e} \quad (2.28)$$

beschreiben, wobei m_e und e die Masse bzw. die Ladung eines Elektrons und \vec{E} das elektrische Feld bezeichnet. Diese Bewegung wird allerdings im realen Fall z.B. durch Gitterfehlstellen, Leerstellen o.ä. gedämpft. Diese Dämpfung ist der Geschwindigkeit der Elektronen proportional, wobei der Proportionalitätsfaktor Γ_D gegeben ist zu [Hummel71]:

$$\Gamma_D = \frac{N_{FE} e^2}{\sigma_{DC}}, \quad (2.29)$$

mit σ_{DC} = Gleichstromleitfähigkeit, N_{FE} = Zahl der freien Elektronen (Elektronendichte). Damit ergibt sich die Bewegungsgleichung in x-Richtung:

$$\frac{d^2 \vec{x}}{dt^2} + \Gamma_D \frac{d\vec{x}}{dt} = \frac{e\vec{E}}{m_e}. \quad (2.30)$$

Die x-Koordinate kann dabei durch die Polarisation P , mit $P = N_{FE} \cdot \epsilon \cdot x$ ersetzt werden und unter Verwendung der Gleichungen 2.29 und 2.30 erhält man einen Ausdruck für $\epsilon(\omega)$ [Hodgson72 und darin zitierte]:

$$\epsilon(\omega) = 1 + \frac{\omega_p^2}{-\omega^2 + i\Gamma_D \omega} \quad (2.31)$$

$$\omega_p^2 = \frac{N_{FE} e^2}{\epsilon_0 m_e}; \quad \Gamma_D = \frac{\omega_p^2 \epsilon_0}{\sigma_{DC}} \quad (2.32, 2.33)$$

Diese beiden Gleichungen stellen das Drude-Modell freier Elektronen dar und beschreiben in diesem Zusammenhang die Eigenschaften der Leitungselektronen in Metallen. Die dielektrische Funktion wird hierbei durch nur zwei Parameter ausgedrückt:

- die *Plasmafrequenz* ω_p (Gl. 2.32)
- die *Dämpfungsfrequenz* Γ_D (Gl. 2.33; z.B. durch Streuung der Elektronen am „Gitter“)

Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion ergeben sich durch Umformung zu:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_D^2}; \quad \epsilon_2 = \frac{\Gamma_D}{\omega} \cdot \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \Gamma_D^2}. \quad (2.34, 2.35)$$

Um den Beitrag der gebundenen, lokalisierten Elektronen zu $\varepsilon(\omega)$ in den Spektren der Festkörper zu beschreiben, wird in einfachster Näherung das Lorentz-Oszillator-Modell verwendet. Dabei wird in Gleichung 2.30 das Dämpfungsglied durch eine lineare Rückstellkraft ersetzt (harmonische Näherung). Die entsprechenden Lösungen für die beiden Teile der dielektrischen Funktion lauten damit [Grosse79]:

$$\varepsilon_1 = \varepsilon_\infty + \frac{\omega_p^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_D^2 \omega^2} ; \quad \varepsilon_2 = \frac{\omega_p^2 \Gamma_D \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma_D^2 \omega^2} . \quad (2.36, 2.37)$$

ε_∞ trägt dabei allen sonstigen Beiträgen, wie Gitterschwingungen, Elektronen in tieferen Schalen u.ä. Rechnung, $\hbar \cdot \omega_0$ beschreibt die Bindungsenergien der Elektronen im Valenzband [Grosse79, Hummel71]. Im Falle eines klassischen Atoms mit mehr als einem Elektron pro Atom, lassen sich die vorausgegangenen Überlegungen verallgemeinern. Wenn man von j Oszillatoren, Elektronen mit Dichten N_j und Resonanzfrequenzen ω_j ausgeht, folgt für die dielektrische Funktion

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{e^2}{m_e \cdot \varepsilon_0} \cdot \sum_j \frac{N_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega} , \quad (2.38)$$

wobei für die Gesamtdichte lokalisierter Elektronen N_{LE} gilt

$$N_{LE} = \sum_j N_j . \quad (2.39)$$

Im Rahmen einer quantenmechanischen Betrachtung für die dielektrische Funktion, erhält man einen sehr ähnlichen Ausdruck

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{e^2}{m_e \cdot \varepsilon_0} \cdot \sum_j \frac{N_{LE} \cdot f_j}{\omega_j^2 - \omega^2 - i\Gamma_j \omega} . \quad (2.40)$$

Obwohl die Gleichungen 2.38 und 2.40 die gleiche Frequenzabhängigkeit haben, ist die Bedeutung der Terme unterschiedlich. In der Gleichung 2.38 ist ω_j die Resonanzfrequenz eines gebundenen Elektrons, wohingegen in Gleichung 2.40 ω_j eine Übergangsfrequenz zwischen zwei atomaren Zuständen repräsentiert. Der Parameter f_j ist die Oszillatorstärke, die ein Maß für die quantenmechanische Übergangswahrscheinlichkeit ist.

Die Plasmafrequenz ω_p des Oszillators in den Gleichungen 2.36 und 2.37 ist ebenfalls durch Gleichung 2.32 charakterisiert, sie unterscheidet sich allerdings von der des Drude-Modells (Gl. 2.31) in der Art der betrachteten Elektronen: beschreibt N_{FE} im Drude-Modell die Anzahl der *freien* Elektronen in einem Festkörper (Intrabandabsorption), so bezieht sich N_{LE} im Lorentz-Modell auf deren Zahl in *gebundenen* Zuständen im Valenzband (direkte Interbandübergänge).

Wie in Kapitel 4.1 und 6 gezeigt werden kann, erhält man durch die Anpassung der spektroskopischen Messungen der reinen Metalle an die in diesem Abschnitt vorgestellten Modelle und den Vergleich mit Literaturdaten eine sehr gute Möglichkeit zur Abschätzung der absoluten Genauigkeit und Reproduzierbarkeit der durchgeführten Experimente.

Kapitel 3:

Experiment

3.1 Die UHV-Kammer

Für Studien an Oberflächen, im Besonderen an den hier vorgestellten flüssigen und festen Metalloberflächen wie in dieser Arbeit beschrieben, sind UHV-Bedingungen (Ultra-Hoch-Vakuum) unerlässlich, um eine von Oxiden und sonstigen Verunreinigungen freie Probenoberfläche über einen längeren Zeitraum sicherzustellen. Der verwendete Aufbau aus Kammer, Heizungs- und Pumpensystem, sowie die zur Durchführung der Messungen notwendigen vorbereitenden Maßnahmen (Ausheizen von Kammer und Tiegel, Austausch von Dichtungen sowie die sorgfältige Reinigung aller berührten Teile u.ä.) gewährleisteten in der Kammer – nahezu unabhängig von den Temperaturen der beiden Heizungen (s. Abb. 3.1 und 3.4) – konstant einen Druck von weniger als $7 \cdot 10^{-9}$ mbar. Dies gilt für alle der im folgenden Kapitel 4 dargestellten Messungen.

Eine ausführlichere Beschreibung des Aufbaus der UHV-Kammer, den die Abbildung 3.4 am Ende dieses Abschnitts zeigt, und der verwendeten Materialien sowie des Ellipsometers findet sich in [Dogel04, Dogel06]. Aus diesem Grund soll in den nächsten Abschnitten ausführlicher nur auf die im Vergleich dazu vorgenommenen Änderungen und einige für das Verständnis der folgenden Kapitel wichtige Punkte eingegangen werden.

3.1.1 Thermische Abschirmung der Probe („Kappe“)

○ Konstruktion der Kappe

Eine der wichtigen Zielsetzungen dieser Arbeit stellte die Untersuchung des Oberflächen-erstarrens im Hinblick auf den Einfluss der vertikal und horizontal zur Probenoberfläche vorliegenden Temperaturdifferenz dar. Um möglichst homogene Temperaturverteilung um den Tiegel zu gewährleisten, wurde eine von oben beheizbare Kappe aus Kupfer konstruiert. Die Kappe umschließt den Tiegel mit der Probe vollständig und besitzt als Öffnungen lediglich zwei gegenüberliegende Bohrungen ($\varnothing=1\text{ cm}$) für den einfallenden und reflektierten Lichtstrahl. Im Inneren der Kappe sollten damit die Bedingungen eines schwarzen Strahlers möglichst gut verwirklicht sein. Eine detaillierte Ansicht der Kappe mit Tiegel sowie der daran angebrachten Thermoelemente zeigt das folgende Bild 3.1. Um während der Messungen eine kurzfristige visuelle Beobachtung der Probe und einen ungehinderten Strahlengang unabhängig von der Position des Tiegels auf der unteren Heizung zu ermöglichen, musste die Kappe frei justierbar sein. Dies wurde durch die Verwendung einer in jeder Raumrichtung beweglichen und frei drehbaren Vakuumdurchführung, eines so genannten „Wobble-Sticks“¹, und einer flexiblen Aufhängung aus Kettengliedern erreicht. Ein weiterer Vorteil dieser Art Befestigung war, dass Vibrationen durch das Entkoppeln der Kettenglieder (in Abb. 3.1 nicht dargestellt, siehe Abb. 3.4) während der Messungen nicht auf die Kappe oder die Probe übertragen werden konnten.

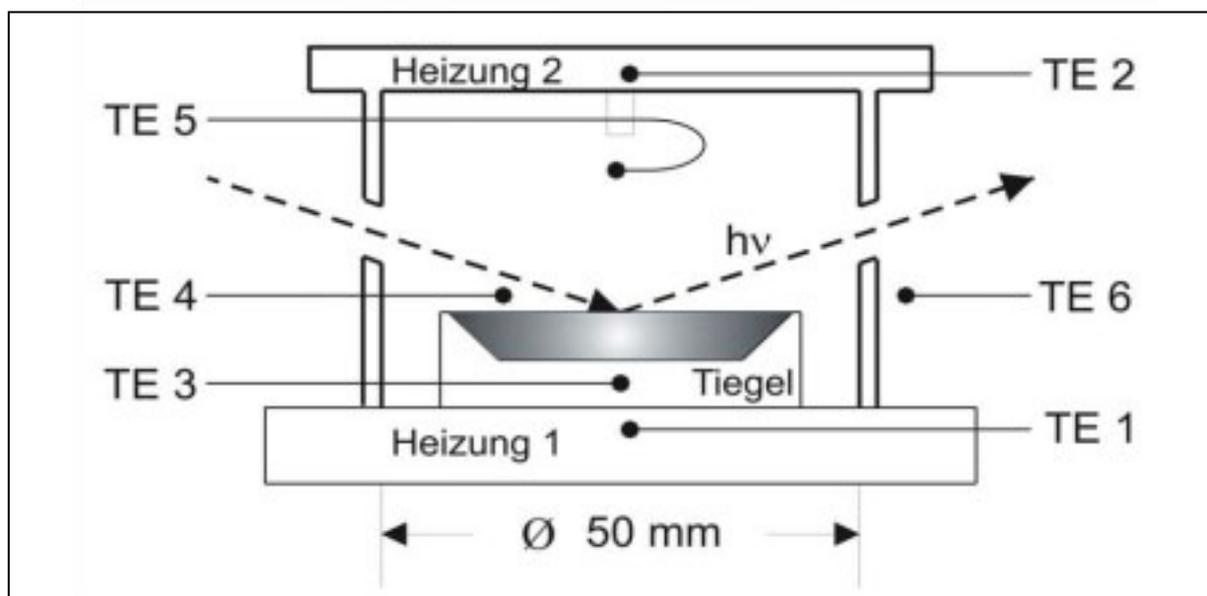


Abb. 3.1: Maßstabgetreue Abbildung der Kappe (Material: Cu) inklusive Molybdän-Tiegel mit Probe und Thermoelementen (TE 1-6) sowie unterer Heizung; hv bezeichnet den Strahlengang des Lichts

¹ auf eine Übersetzung wird hier verzichtet

Den von den Thermoelementen TE 1-6 gemessenen Temperaturen T_x sind dabei folgende Bezeichnungen zugeordnet:

- TE1: T_{HT} (Heizung Tiegel)
- TE2: T_{HK} (Heizung Kappe)
- TE3: T_T (Tiegel)
- TE4: T_{KU} (Kappe unten)
- TE5: T_{KO} (Kappe oben)
- TE6: T_{KA} (Kappe außen)

Die Temperaturmessung erfolgte mit Ni-CrNi-Thermoelementen (Chromel-Alumel). Die obere Heizung 2 aus mit Korundröhrchen isoliertem und elektrisch beheiztem Molybdändraht ($\varnothing = 0,5$ mm; $I_{\max} \sim 5$ A) entsprach der bereits vorhandenen unteren Heizung 1 und ermöglichte Messungen in einem Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und $\sim 500^\circ\text{C}$ ¹. Zur Regelung der beiden Heizungen wurden PID-Regler (Eurotherm 818-P) verwendet, die je nach Anforderung an die Messung abhängig oder unabhängig voneinander betrieben werden konnten. Durch diese Anordnung war es möglich die Temperatur der Probe mit einer Genauigkeit von ungefähr 0,1 K zu regeln. Die Aufzeichnung der verschiedenen Temperaturen erfolgte simultan mit einem computergesteuerten 16-Kanal-Multimeter (Agilent 24970A, DataTec). Auf die absolute und relative Genauigkeit der Temperaturmessungen wird in Kapitel 5.1 eingegangen.

○ Einfluss der Kappe auf die thermischen Verhältnisse

Wie oben erwähnt sollten durch die Kappe Bedingungen geschaffen werden, die denen eines schwarzen Strahlers möglichst gut entsprechen und somit den vertikalen und horizontalen Temperaturgradienten über die Probe minimieren. Da allerdings keine direkte Messung dieser Gradienten möglich war, musste eine andere Möglichkeit gefunden werden, um abzuschätzen wie sich die thermischen Verhältnisse durch die Abschirmung des Tiegels und dessen Beheizung von oben verändern. Zu diesem Zweck wurde die Temperaturdifferenz zwischen Tiegel und unterer Heizung bei unterschiedlichen Bedingungen verglichen: ohne Absenkung der Kappe sowie mit abgesenkter Kappe. Im zweiten Fall wurden die Temperaturen zum

¹ beschränkt durch die Konstruktion des Aufbaus und der Eigenschaften der verwendeten Materialien

einen mit ausgeschalteter oberer Heizung bei $T_{HT} - T_{HK} = \Delta T = 31$ K, zum anderen bei gleicher Temperatur beider Heizungen d.h. $\Delta T = 0$ K gemessen.

$T_{HT} - T_{HK} / K$	$T_{HT} - T_T / K$
90 K*	18,3
31 K	7,0
0 K	2,1

Tab. 3.1: Vergleich der Differenz $T_{HT} - T_T$ mit und ohne Verwendung der Kappe (* Differenz zur Raumtemperatur) bei $T_T = 122^\circ\text{C}$

Die dargestellten Differenzen wurden jeweils bei einer Tiegeltemperatur von 122°C während konstanter Abkühlung kurz vor Erscheinen des Grenzflächenerstarrens ermittelt. Die gemessene Temperaturdifferenz verringert sich bei abgesenkter Kappe und $\Delta T = 0$ K etwa um das Neunfache, für höhere und niedrigere Absoluttemperaturen entsprechend. Betrachtet man die untere Heizung und den Tiegel als eine Einheit, lässt sich diese Differenz ΔT als ein Gradmesser für den vertikalen Temperaturgradienten über den Tiegel auffassen, der sich damit in ähnlichem Maß verringert haben sollte. Eine Aussage über den absoluten Betrag des vertikalen Gradienten erlaubt diese Betrachtung allerdings nicht.

Der horizontale Temperaturgradient über eine offene Probe (reines Gallium) vergleichbarer Größe wurde von Poh et al. in einem Temperaturbereich bis 500°C zu 1 K bestimmt [Poh95]. Unter der Annahme, dass sich vertikaler und horizontaler Gradient ähnlich der Temperaturdifferenz $T_{HT} - T_T$ verhalten und beide betragsmäßig in der gleichen Größenordnung liegen, kann damit unter den gegebenen experimentellen Bedingungen in guter Näherung angenommen werden, dass während der Messungen mit $\Delta T = 0$ K ein maximaler horizontaler bzw. vertikaler Gradient von ungefähr 0,1 K in Bezug auf den Durchmesser bzw. die Höhe des Tiegels herrschten.

Auf einen wichtigen Sachverhalt soll an dieser Stelle explizit hingewiesen werden: Zur Messung absoluter Temperaturen können die Thermoelemente 4-6 aufgrund ihrer Anbringung an der Kappe und der thermischen Ankopplung an diese nicht oder nur bedingt herangezogen werden. Im Vergleich zum Thermoelement das direkt mit dem Tiegel verbunden ist, besitzen diese keinen oder schlechten thermischen Kontakt zum Tiegel bzw. zur Kappe und nehmen aufgrund ihres geringen Querschnitts nur wenig Strahlungswärme auf. Die auch bei $\Delta T = 0$ K noch messbaren Temperaturunterschiede zwischen den Thermoelementen in der Kappe, den Heizungen und im Tiegel lassen sich dadurch erklären. Abbildung 3.2 zeigt beispielhaft die

Temperaturprofile aller Thermoelemente während eines Abkühlvorgangs bei einer Abkühlrate von 5 K/h und einer Temperaturdifferenz $\Delta T = T_{HT} - T_{HK}$ der beiden Heizungen von 0 K.

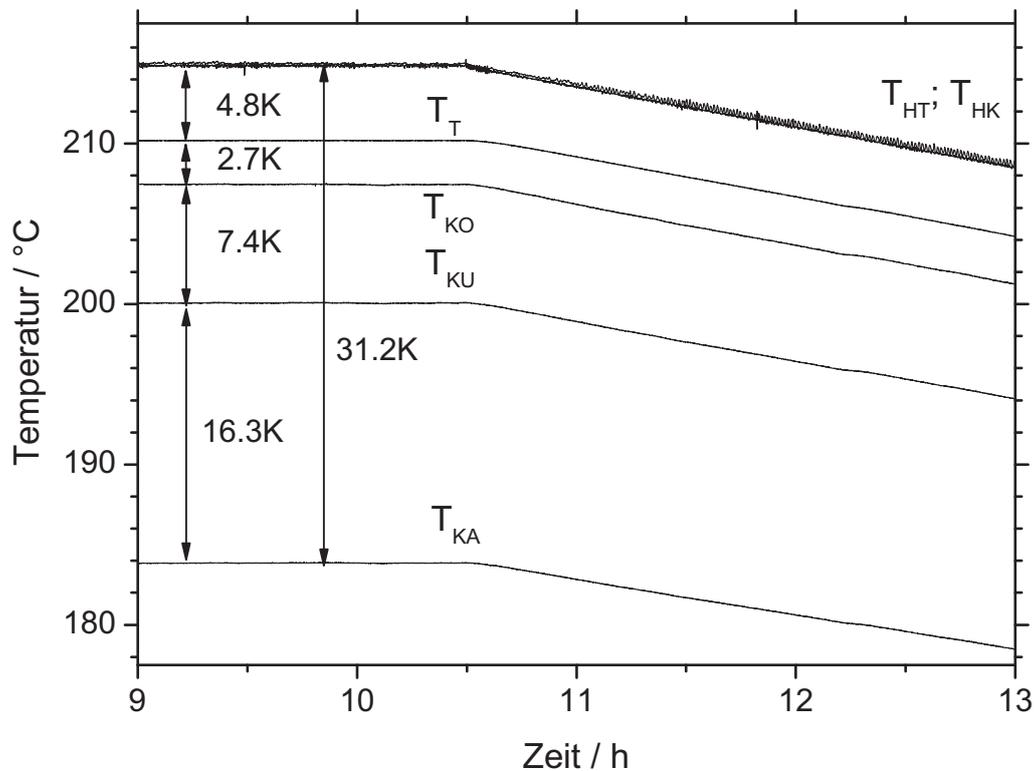


Abb. 3.2: Temperaturprofile und –differenzen der Thermoelemente 1-6 bei $\Delta T = 0$ K

Die gezeigten Differenzen blieben über den Temperaturbereich eines Messzyklus nahezu konstant, bei weiterer Abkühlung (weiterem Aufheizen) nahmen diese erwartungsgemäß ab (zu).

3.1.2 Vorbereitung und Herstellung der Proben

Wie bereits dargestellt spielt die Sauberkeit der zu untersuchenden Oberfläche und deren Planheit eine enorm wichtige Rolle. Um diese zu gewährleisten, waren bis zum Erreichen einer von Verunreinigungen freien und flachen Oberfläche mehrere Schritte notwendig.

○ Reinigung der eingesetzten Metalle

Die zur Herstellung der Proben eingesetzten Metalle (Ga 99,99999%; Bi, Pb 99,9999%; Tl 99,999% in Bezug auf metallische Verunreinigungen; Alfa Aesar) mussten zuerst durch wiederholtes Aufschmelzen in Quarzspritzen in einem Induktionsofen unter Hochvakuum von

Oxiden und anderen Verunreinigungen befreit werden („fraktioniertes Schmelzen“) [Bartel03]. Das Thallium wurde aufgrund der deutlich stärkeren Verunreinigungen an Luft in Salpetersäure von der Oxid- bzw. Schmutzschicht befreit, mit destilliertem Wasser abgespült und wie auch die anderen gereinigten Metalle in einer Argon-Glove-Box ($O_2 < 1$ ppm; $H_2O < 1$ ppm) aufbewahrt [Klemm48].

○ Reinigung der Tiegel

Die zuvor polierten Tiegel aus Molybdän¹ (Abb. 3.3 und 4.33) wurden zuerst in einem Ultraschallbad gereinigt und danach ebenfalls im Induktionsofen bei $\sim 1200^\circ\text{C}$ etwa eine Stunde unter Hochvakuum ausgeheizt. Das Befüllen mit den Legierungen entsprechender Konzentration erfolgte unter Argon in einer Glove-Box.

Eine ausführlichere Beschreibung dieser vorbereitenden Maßnahmen findet sich unter anderem ebenfalls in [Bartel03] und [Ayyad02].

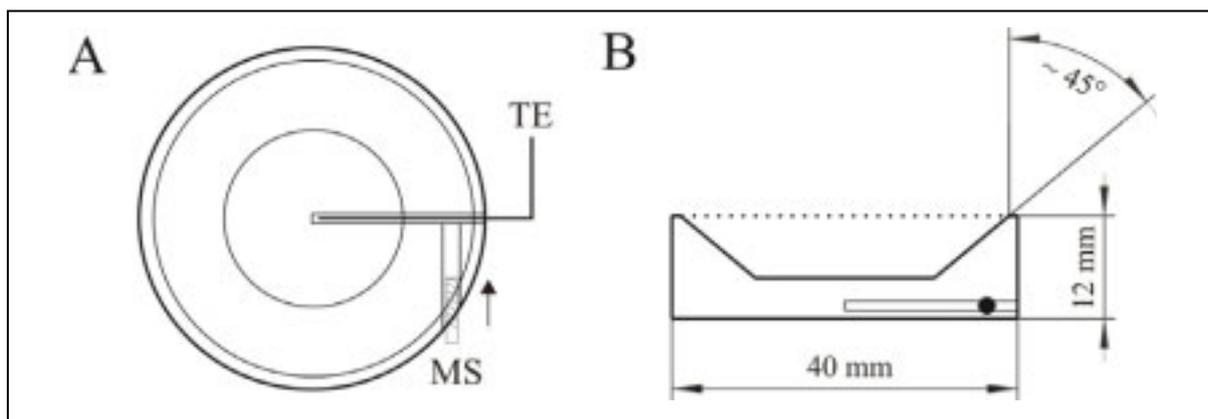


Abb. 3.3: Molybdän-Tiegel: Draufsicht A und Querschnitt B (maßstabsgetreu, TE = Thermoelement, MS = Madenschraube)

Um eine möglichst genaue Messung der Tiegeltemperatur T_T und damit der Temperatur der Probe sicherzustellen, befand sich im Tiegelboden eine Bohrung ($\varnothing = 1$ mm) für das Thermoelement bis in die Mitte des Tiegels (Abbildung 3.3). Zusätzlich wurde das Thermoelement mittels einer Madenschraube in der Bohrung befestigt, um dauerhaft einen guten thermischen Kontakt zu gewährleisten. Mit dem zur Reinigung verwendeten Wobble-Stick und der daran angebrachten Wolfram-Drahtschlinge (s.u.) konnte das fixierte Thermoelement gefasst werden, um den Tiegel im Strahlengang zu drehen und so nachzujustieren.

¹ Mo legiert im betrachteten Temperaturintervall mit keinem der eingesetzten Metalle

○ **In-situ-Reinigung der Proben**

Trotz der zuvor beschriebenen Reinigungsprozeduren entstanden durch den Transport der Probe von der Glove-Box in die Messkammer an Luft wieder Verunreinigungen, die sich beim Aufschmelzen unter Vakuum als homogener Film an der Probenoberfläche sammelten. Es war ebenfalls nicht auszuschließen, dass sich eventuell nicht vollständig entfernte Oxide von der Tiegeloberfläche nach und nach in der flüssigen Legierung lösten. Zur Entfernung dieser hauptsächlich aus Oxiden bestehenden Verschmutzungen [Issanin06] wurde ein spezielles Verfahren angewandt, das eine Reinigung der Probenoberfläche in der Messkammer unter Vakuum ermöglicht und dabei verschiedene Methoden miteinander kombiniert:

- Beschuss der Oberfläche mit Argon-Ionen (Argon-Ion-Sputtering)
- Manuelles Reinigen mit Hilfe einer an einem Wobble-Stick befestigten Wolfram-Drahtschlinge (s. vergrößerter Ausschnitt in Abb. 3.4)

Zuerst wurde die Oberfläche solange mit einem Argon-Ionen-Strahl (~ 5 kV, $I = 10$ mA, \varnothing (variabel) = 2-10 mm) beschossen, bis sich der die komplette Oberfläche bedeckende Film aus Verunreinigungen durch den aus dem Beschuss resultierenden Abtrag auf einzelne Inseln reduziert hatte, die durch den Strahl nicht mehr entfernt, sondern nur noch auf der Oberfläche hin und her bewegt wurden. Zu diesem Zeitpunkt wurden die noch verbliebenen Restverschmutzungen mit Hilfe des Wolfram-Drahts entweder in den Ar-Ionen-Strahl geschoben (im Fall der reinen Metalle) oder mit diesem entfernt (im Fall der Legierungen). Die Funktionsweise des Wolfram-Drahts zur Entfernung der Verunreinigungen ist dabei der von Indlekofer et al. [Indlekofer87] beschriebenen vergleichbar: Die Drahtschlinge (Durchmesser des Wolfram-Drahts: $\varnothing = 0,5$ mm) wurde mit einem Strom von 5 Ampere auf $\sim 400^\circ\text{C}$ erhitzt und auf die Oberfläche aufgesetzt. Die Oxide begannen durch die Temperatur des Drahts zu schmelzen und diesen zu benetzen. Durch Erhöhung des Stroms auf bis zu 11 Ampere wurden die anhaftenden Teilchen an einer von der übrigen Kammer abgeschirmten Stelle wieder verdampft. Für die Oxide und Verunreinigungen der reinen Komponenten Blei und Thallium erwies sich diese Methode als wenig effektiv, deshalb erfolgte die Reinigung hier hauptsächlich durch den Beschuss mit Argon-Ionen.

Ein komplettes Eintauchen des erhitzten Drahts mit anschließendem, direktem Abkühlen auf Raumtemperatur, wiederholtem Aufheizen, Eintauchen und Abkühlen, steigerte die Effektivität dieser Prozedur deutlich. Die Dauer der gesamten Reinigung konnte so etwa um

das Fünffache auf ungefähr zwei Stunden verkürzt werden. Am Ende dieser Reinigungsprozedur wurde eine von allen sichtbaren Verunreinigungen freie, spiegelgleiche Oberfläche erhalten, die auch nach mehreren Wochen (!) keinerlei Veränderungen aufwies [Issanin06].

Ein weiterer Effekt konnte durch den Argon-Ionen-Beschuss und die Verwendung des W-Drahts erzielt werden: die vollständige Benetzung des Tiegels durch die Legierung und damit die für Reflektionsexperimente notwendige ebene Oberfläche ohne Krümmung. Zu Beginn der Reinigung war der Tiegel noch von Resten einer MoO_x -Schicht bedeckt, die aufgrund der im Vergleich zu reinem Molybdän kleineren Oberflächenspannung eine Benetzung des Tiegels durch die flüssige Legierung verhinderte. Durch das „Sputtern“ wurde diese Schicht entfernt und durch anschließendes „Verteilen“ der Legierung über den ganzen Tiegel mit Hilfe des Wolfram-Drahts konnte innerhalb sehr kurzer Zeit eine vollständige Benetzung hergestellt werden. Ein weiterer Effekt, der die Benetzung des Tiegels durch die Flüssigkeit begünstigt, ist das (allerdings recht) langsame Ablösen der Oxidschicht von der Tiegeloberfläche.

Die nebenstehende Abbildung 3.4 zeigt einen Querschnitt durch die gesamte UHV-Kammer in Blickrichtung parallel zur Einfallsebene des Lichts mit den zuvor beschriebenen Komponenten. Die Kappe sowie die Probe sind dabei in sowohl in Ausheiz- (oben, rechts), als auch in Messposition (unten, zentral) dargestellt.

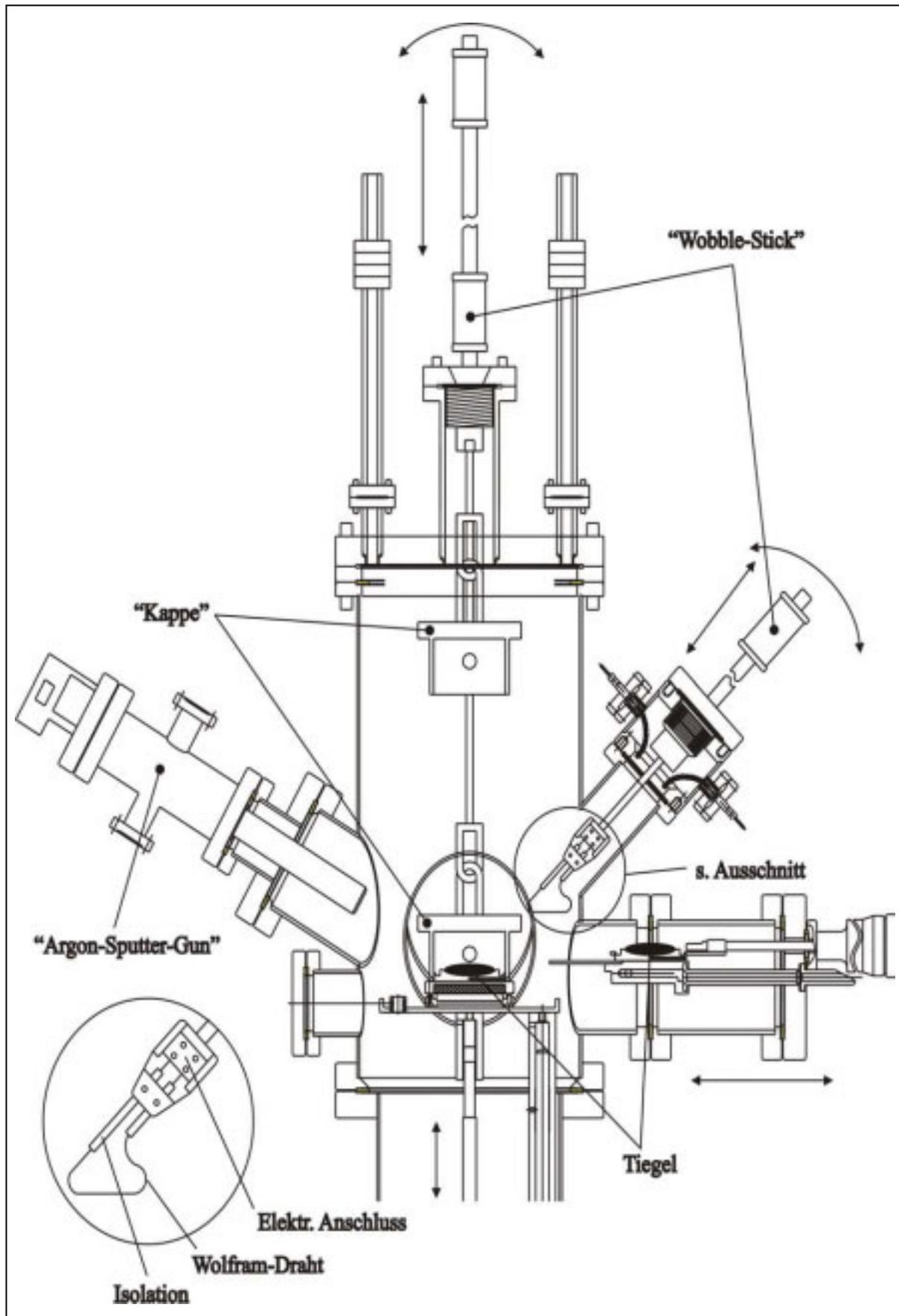


Abb. 3.4: Seitenansicht der Messkammer (Schema), Blickrichtung parallel zur Einfallsebene des Lichts (eine Beschreibung der hier nicht erwähnten Komponenten der Kammer findet sich in ausführlicher Form in [Dogel04])

3.2 Messung

3.2.1 Das Ellipsometer

Für die Messungen wurde ein software-gesteuertes Phasen-Modulations-Ellipsometer (Jobin-Yvon, Horiba) eingesetzt, dessen Modulator- und Analysatorkopf unter einem festen Winkel von etwa 70° an der UHV-Kammer angebracht waren (s. Abb. 2.2 & 3.4: Strahlengang aus der Ebene). Der Monochromator (0,5 m) ermöglichte Messungen bei Photonenergien zwischen 0,8-4,65 eV mit einer Auflösung besser als 0,01 eV. Als Detektoren wurde im Infraroten bis 1,4 eV eine Photodiode, ab 1,4 eV im Sichtbaren und UV-Bereich ein Photomultiplier eingesetzt, als Lichtquelle fand eine Xenon-Hochdrucklampe Verwendung, die bei 2,75 eV (451 nm) am stärksten emittiert.

3.2.2 Justierung und Kalibrierung

Der Justierungsvorgang des Ellipsometers lässt sich in zwei separate Schritte unterteilen:

- die einmalige Justierung des Einfallwinkels vor Beginn der Messungen
- die Justierung der Probe in der UHV-Kammer

Die Justierung des Einfallwinkels erfolgte mittels eines Aluminium-Spiegels (Al_2O_3 auf Al) sowie eines Si-SiO₂-Plättchens mit bekannter Dicke der SiO₂-Schicht ($d_{\text{Ref}} = 115 \pm 5 \text{ \AA}$), die schwimmend gelagert¹ in den Strahlengang gebracht wurden. Die Reflektionsbedingung mit maximaler Intensität S_0 am Detektor wurde durch Veränderung der Probenhöhe und der zentralen Ausrichtung der Proben in der Kammer bei einer Wellenlänge von 2,75 eV erhalten. Nach deren Einstellung erfolgte die Kalibrierung der Null-Positionen von Analysator und Modulator, wobei deren Winkelpositionen in Schritten von $\pm 0,03^\circ$ solange verändert wurden bis R_ω bzw. $R_{2\omega}$ Werte kleiner 0,0003 angenommen hatten (vgl. Kap. 2.3, Gl. 2.19 und 2.20). Diese Positionen wurden dann als neue Null-Positionen festgelegt. Für eine bessere Vergleichbarkeit der Messungen wurde dies vor jeder spektroskopischen Messung wiederholt. Die danach erhaltenen Spektren wurden für einen Vergleich mit den bekannten optischen

¹ die Plättchen wurden dazu auf ein Styropor-Stück gelegt, das in einer wassergefüllten Petrischale schwamm und horizontal im Strahlengang ausgerichtet wurde

Konstanten der entsprechenden Materialien [Aspnes80, Palik85] herangezogen und der Einfallswinkel Φ über das Drei-Phasen-Modell (s. Kap. 6.2.1) mit der Dicke der SiO_2 -Schicht (Al_2O_3 -Films) und dem Winkel als Anpassungsparameter und χ^2 (Gl. 6.13) als Güteparameter bestimmt. Dieser konnte für alle Messungen zu $71,20 \pm 0,05^\circ$ bestimmt werden. Eine genaue Beschreibung der vorgenommenen Anpassungen findet sich in Kapitel 6.2.

Die Vorgehensweise bei der Justierung des Ellipsometers zur Messung der flüssigen Proben war die gleiche, jedoch war in der Regel eine Veränderung der Einfallsebene über die Verkipfung der gesamten Kammer erforderlich, um diese an die Reflektionsebene der Flüssigkeit anzupassen. Diese Anpassung der Reflektionsebene musste ebenfalls jedes Mal vorgenommen werden, wenn die auf der flüssigen Legierung schwimmenden Erstarrungsfilme starke Unebenheiten aufwiesen. Da die Kammer jedoch nur um wenige Grad aus der Normalen zu verkippen war, gelang es bei einigen Erstarrungsfilmen nicht, eine für die Messungen ausreichende Intensität durch die Justierung zu erhalten.

3.2.3 Durchführung der Messungen

Das verwendete Ellipsometer und die dazugehörige Software („DeltaPsi2“, Jobin-Yvon, Horiba) ermöglichten zwei unterschiedliche Varianten automatischer Messungen:

- Kinetische Messungen bei konstanter Wellenlänge (zeitabhängig)
- Spektroskopische Messungen über den gesamten Spektralbereich (energieabhängig)

Die kinetischen Messungen erstreckten sich über einen Zeitraum von bis zu 48 Stunden und wurden ausschließlich bei einer Energie von 2,75 eV durchgeführt, da bei dieser Wellenlänge die Xenon-Lampe ihre größte Intensität abstrahlt und die verlässlichsten Ergebnisse erhalten werden konnten. Das Zeitintervall zwischen zwei Messpunkten konnte zwischen 0,2 Sekunden und einer Stunde variiert werden, es lag in der Regel jedoch zwischen zwei und zehn Sekunden.

Die Aufnahme der spektroskopischen Messungen erfolgte mit einer Auflösung von 0,05 eV bzw. 0,1 eV in einem Energiebereich von 0,8-4,25 eV (ggf. -4,5 eV). (s.a. Kap.5.1 Fehler).

Die im folgenden Kapitel 4 aufgeführten Ergebnisse der kinetischen Messungen sind in der Regel als Ψ/Δ -Zeit-Diagramme, die Ergebnisse der spektroskopischen Messungen als $\varepsilon_1/\varepsilon_2$ -Photonenenergie-Diagramme dargestellt.

Kapitel 4:

Ergebnisse

In diesem Kapitel werden zuerst die Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen der reinen Metalle Bismut, Blei und Thallium im Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit ihrer optischen Eigenschaften dargestellt. Im Anschluss daran folgen in Abschnitt 4.2 die Ergebnisse zum Oberflächenerstarren der drei untersuchten Legierungssysteme. Diese sind zentraler Bestandteil der in Kapitel 6 folgenden weitergehenden Auswertung sowie der sich daran anschließenden Diskussion.

4.1 Optische Eigenschaften der reinen Metalle

Die optischen Eigenschaften der reinen Metalle Bismut, Blei und Thallium in festem Zustand („Bulk“-Metall) sowie die des flüssigen Galliums spielen eine wichtige Rolle bei der Auswertung der Messungen der Filme im Hinblick auf ihre Dicke und Zusammensetzung mittels des in Kapitel 6 beschriebenen *Zwei- bzw. Drei-Phasen-Modells*. Da die optischen Eigenschaften von flüssigem Gallium in den betrachteten Temperaturbereichen gut bekannt sind [Dogel04, Dogel05] und sich von denen der Legierungen oberhalb der Liquiduskurve aufgrund der geringen Konzentrationen von Bismut, Blei und Thallium nur geringfügig unterscheiden, sollen diese hier nicht gesondert behandelt werden. Sie lassen sich, ebenso wie die optischen Eigenschaften der jeweiligen flüssigen Legierung gut mit dem Drude-Modell der freien Elektronen beschreiben (z.B. [Ashcroft81, Hodgson72]).

Anders verhält es sich mit den optischen Eigenschaften der festen Metalle, von denen mit Ausnahme des Bismuts [Dogel04, Hunderi75, Wang70] nur wenige Daten bei vergleichbaren

Bedingungen vorliegen [Liljenvall70, Inagaki82, Hüttner94]. Dies machte eigene Messungen in dem Temperaturintervall, in dem die Oberflächenerstarrungsexperimente durchgeführt wurden, erforderlich. Auf die Schwierigkeiten, die während der Herstellung der Proben sowie deren Reinigung und Justierung für die Messungen auftraten, wurde bereits im vorhergehenden Kapitel eingegangen.

4.1.1 Bismut

Die spektroskopischen Messungen für reines Bismut wurden in einem Temperaturbereich von 30°C bis 320°C durchgeführt. Bei jeder der nachfolgend aufgeführten Temperaturen wurden in der Regel zwei Spektren aufgezeichnet. Eine Veränderung der Spektren bei konstanter Temperatur wurde dabei auch nach mehreren Stunden nicht beobachtet, obwohl die reflektierte Intensität mit abnehmender Temperatur sank. Die Abbildungen 4.1a/b zeigen eigene Messungen der Temperaturabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion von festem Bismut zwischen Raumtemperatur und 251.4°C (Schmelzpunkt: 271.3°C [CRC78]). Zum Vergleich ist ebenfalls die dielektrische Funktion von flüssigem Bismut etwa sechs Kelvin oberhalb des Schmelzpunkts dargestellt (durchgezogene Linie).

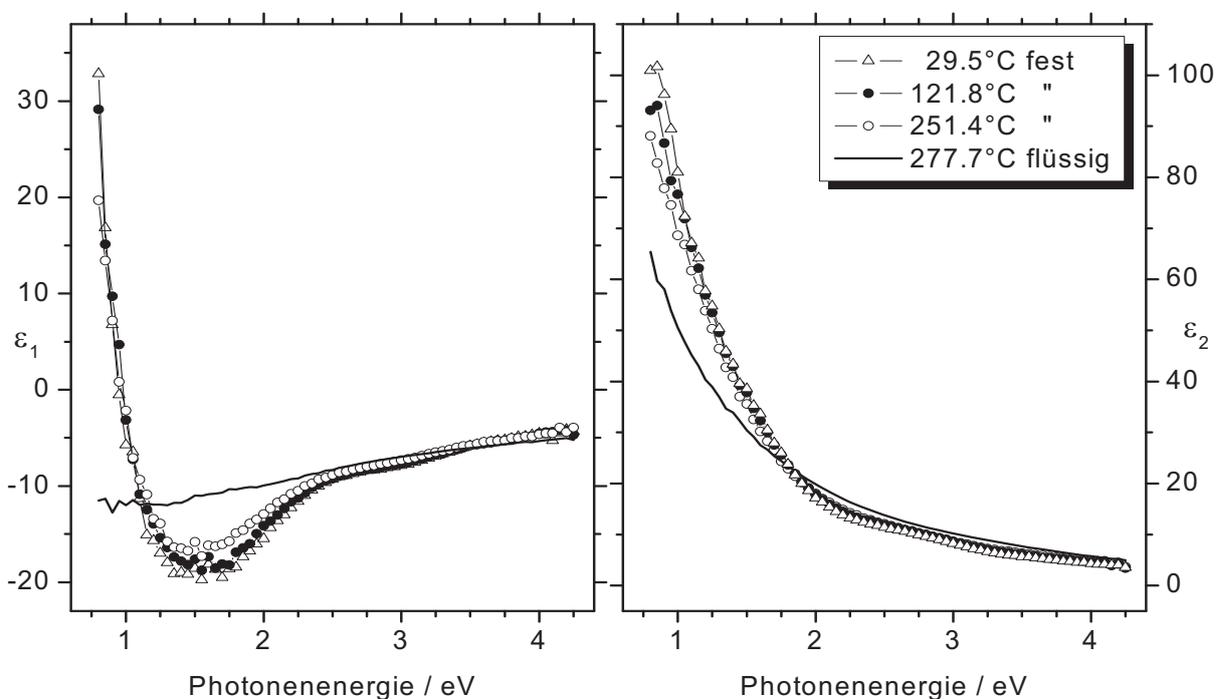


Abb. 4.1 a/b: Real- (links) und Imaginärteil (rechts) der dielektrischen Funktion des Bismuts als Funktion der Photonenenergie bei verschiedenen Temperaturen

Eine schwache Temperaturabhängigkeit der Spektren ist sowohl für den Realteil ϵ_1 (linkes Bild), bei dem die Dispersion bei 1.5eV bei niedrigerer Temperatur etwas ausgeprägter wird,

als auch für den Imaginärteil ε_2 (rechtes Bild) erkennbar. Die Änderungen der optischen Konstanten von festem zu flüssigem Zustand sind deutlich und spiegeln den Unterschied der elektronischen Struktur eines Halbmetalls im festen zum Freien-Elektronen-Metall im flüssigen Zustand wider.

Auffällig ist die Anisotropie der optischen Eigenschaften des Bismuts, die durch Drehen der Probe im Strahlengang um die Oberflächennormale beobachtet werden kann (Abb.4.2). Das ebenfalls dargestellte Spektrum von Wang et al. [Wang70] wurde an einem trigonalen Kristall entlang der Fundamentalebene aufgenommen und verdeutlicht, in wie weit sich die Orientierung der Kristalloberfläche hier auf den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion auswirkt. Eine Reproduzierbarkeit des Spektrums von Wang et al. gelang im Verlauf der Messungen nicht.

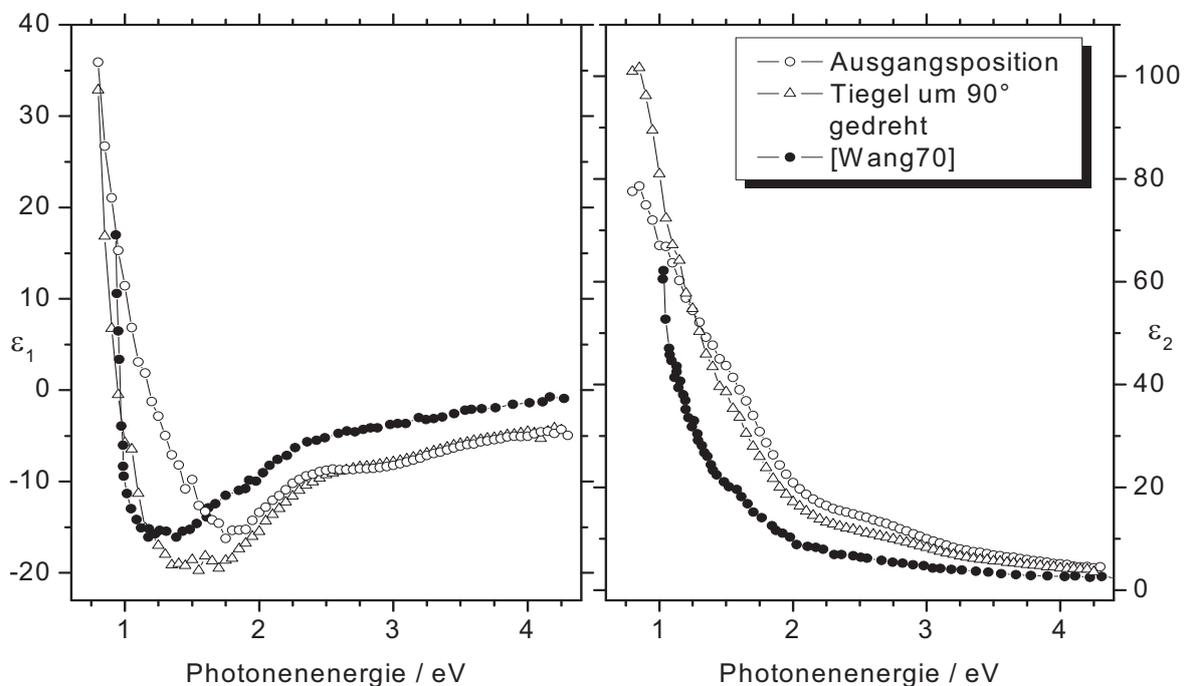


Abb. 4.2 a/b: Richtungsabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion des festen Bismuts bei Raumtemperatur

Die Orientierungsabhängigkeit des Spektrums blieb im gesamten Temperaturbereich während des wiederholten Aufheizens sichtbar. Bei erneutem Drehen oder Verschieben der Probe veränderte sich die Lage des Spektrums wiederum. Um die Abhängigkeit der Spektren von der Probenorientierung verstehen zu können, müssten die ellipsometrischen Spektren an Einkristallflächen mit bekannter Oberflächenstruktur und -orientierung durchgeführt werden. Im Unterschied zu Blei (kubisch-flächenzentriert) und β -Thallium (kubisch-innenzentriert) weist festes Bismut eine rhomboedrische Struktur auf. Die dielektrische Funktion ist somit nicht mehr als Skalar zu betrachten, sondern besitzt tensoriellen Charakter. Die Verwendung dieser Festkörperspektren für die Interpretation des Oberflächenerstarrens gestaltet sich

aufgrund des eben Beschriebenen als problematisch, jedoch ermöglichen der „spektroskopische Fingerabdruck“ der dielektrischen Funktion d.h. ein ausgeprägtes Minimum von ϵ_1 bei $\sim 1,5$ eV und dessen Änderung bei abnehmender Dicke oder Änderung der Zusammensetzung des Bismut-Films eine sinnvolle Abschätzung (s. Kap. 6). Eine ähnliche Problematik ergibt sich für das in Abschnitt 4.1.3 beschriebene α -Thallium, das aufgrund seiner hexagonalen Kristallstruktur ebenfalls ein ausgeprägt anisotropes Verhalten aufweist.

4.1.2 Blei

Ebenso wie für Bismut wurden die spektroskopischen Messungen von reinem Blei bei den Temperaturen durchgeführt, bei denen das Oberflächenerstarren der untersuchten Legierungen beobachtet wurde. Insgesamt erstreckte sich der Temperaturbereich von 29°C bis 359°C (Schmelzpunkt $T_{\text{Melt}} = 327,5^\circ\text{C}$ [CRC78]). Die gemessenen Festkörperspektren (offene Symbole in den Abbildungen 4.3a und 4.3b) weisen bei ungefähr 2,5 eV eine etwa 1,0 eV breite Dispersion in ϵ auf, die näherungsweise im Rahmen des Drude-Lorentz-Oszillator-Modells beschrieben werden kann und bei Raumtemperatur im Rahmen der Messgenauigkeit eine sehr gute Übereinstimmung mit bekannten Daten (volle Symbole) zeigt [Liljenvall70, Hüttner94]. Der Unterschied zu flüssigem Blei (Linie) ist hier ebenfalls eindeutig.

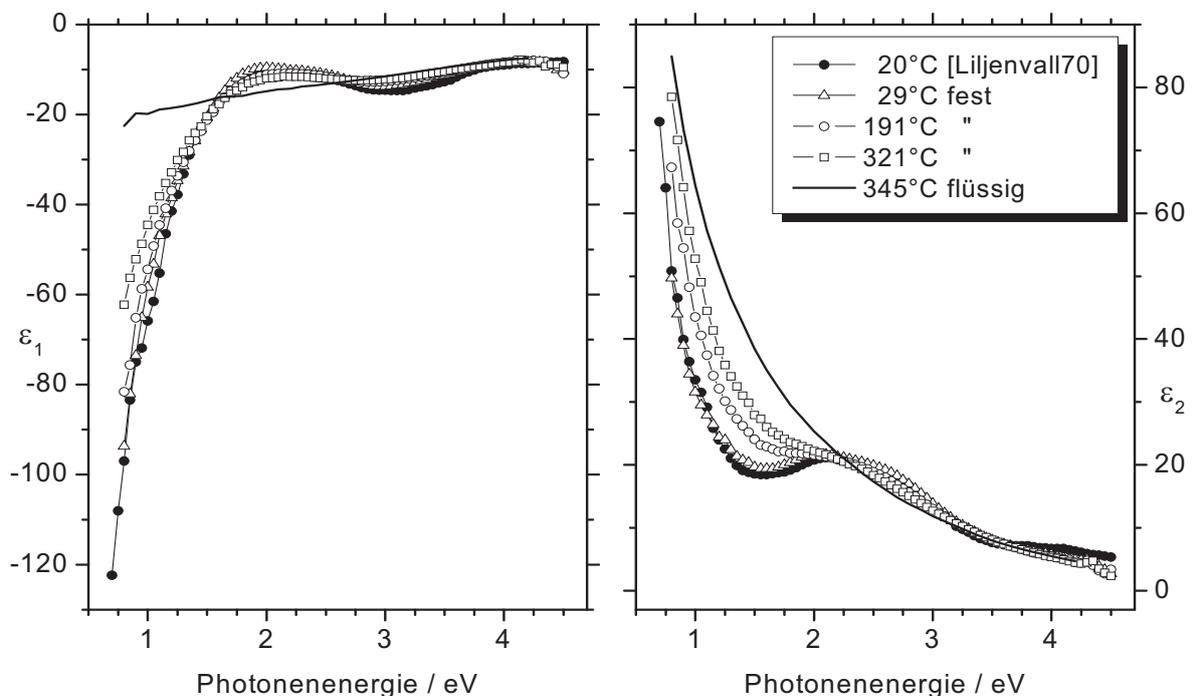


Abb. 4.3 a/b: Real- (links) und Imaginärteil (rechts), ϵ_1 und ϵ_2 , der dielektrischen Funktion des reinen Bleis als Funktion der Photonenergie bei unterschiedlichen Temperaturen in festem und flüssigem Zustand; volle Symbole: [Liljenvall70]

Die Messungen zeigen für ε_2 eine gut sichtbare Temperaturabhängigkeit, bei der die Dispersion, analog der des Bismuts in ε_1 , mit abnehmender Temperatur ausgeprägter wird. Wie bereits zuvor erwähnt erweist sich auch hier der typische Verlauf der dielektrischen Funktion des festen Bleis und die Möglichkeit diese im Rahmen des Drude-Lorentz-Oszillator-Modells zu beschreiben später bei der Diskussion der Erstarrungsfilme als wertvoll (Kapitel 6). Die entsprechenden Drude-Lorentz-Parameter für reines Blei finden sich in Tabelle 6.5.

4.1.3 Thallium

Eine wichtige Rolle im Hinblick auf die Charakterisierung des Oberflächenerstarrens spielt die Eigenschaft des Thalliums (Schmelzpunkt $T_{\text{Melt}} = 304^\circ\text{C}$ [CRC78]), im festen Zustand in zwei unterschiedlichen Modifikationen zu kristallisieren, die sich bei $T(\alpha\text{-}\beta) = 230^\circ\text{C}$ [Predel59] reversibel ineinander umwandeln:

- der kubisch-innenzentrierten Hochtemperaturphase β
- der hexagonalen, anisotropen Tieftemperaturphase α

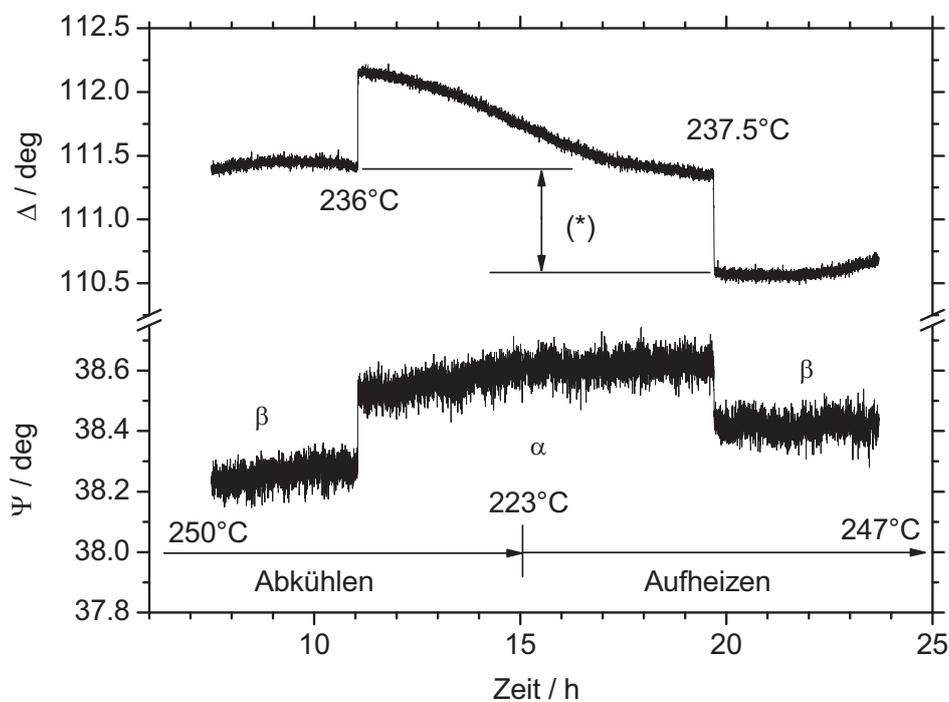


Abb. 4.4: Übergang von $\beta(\alpha)$ - zu $\alpha(\beta)$ -Modifikation des Thalliums bei 236°C ($237,5^\circ\text{C}$), $\partial T/\partial t$: 5K/h; (*) zur Erklärung der unterschiedlichen Winkel Ψ/Δ für β -Thallium: s.Kap.5.3.1

Der mit diskontinuierlichen Änderungen von ψ und Δ ($0,25^\circ$ bzw. $0,5^\circ$) verbundene Übergang war in den kinetischen Messungen sowohl beim Abkühlen ($\beta \rightarrow \alpha$), als auch beim Aufheizen ($\alpha \rightarrow \beta$) problemlos zu erfassen (Abb.4.4). Die gemessene Umwandlungstemperatur liegt mit $T(\alpha-\beta) = 236^\circ\text{C}$ um 6 Kelvin höher als die von Predel et al. beobachtete [Predel59] (s. Abb. 4.8). Eine Veränderung der Oberfläche war während der Umwandlung mit bloßem Auge nicht zu beobachten, die am Photomultiplier gemessene Intensität blieb nahezu konstant. Bei den Erstarrungsfilmen konnte dieser Übergang ebenfalls in den ellipso-metrischen Messungen beobachtet werden, jedoch ergaben sich unter anderem im Hinblick auf das optische Erscheinungsbild deutliche Unterschiede zu dem eben beschriebenen.

Die Spektren von festem Thallium (Abb. 4.5) lassen in der Tieftemperaturphase (volle Symbole) ebenfalls eine charakteristische Dispersion bei 1,5 eV erkennen, allerdings ist diese im Vergleich zu den beiden anderen untersuchten Metallen – wie auch die Temperatur-abhängigkeit der optischen Konstanten – weniger deutlich ausgeprägt (Abb. 4.5). Das Spektrum von flüssigem Thallium bei 329°C (Linie) ist von denen der festen Modifikationen gut zu unterscheiden, es weist jedoch im Unterschied zu den beiden zuvor beschriebenen Metallen einen deutlich geringeren Kontrast im Vergleich zum Festkörper auf. Die reflektierte Intensität nahm während des Abkühlens deutlich stärker ab, als bei Blei und Bismut beobachtet, so dass bei Raumtemperatur keine verlässlichen Messungen möglich waren.

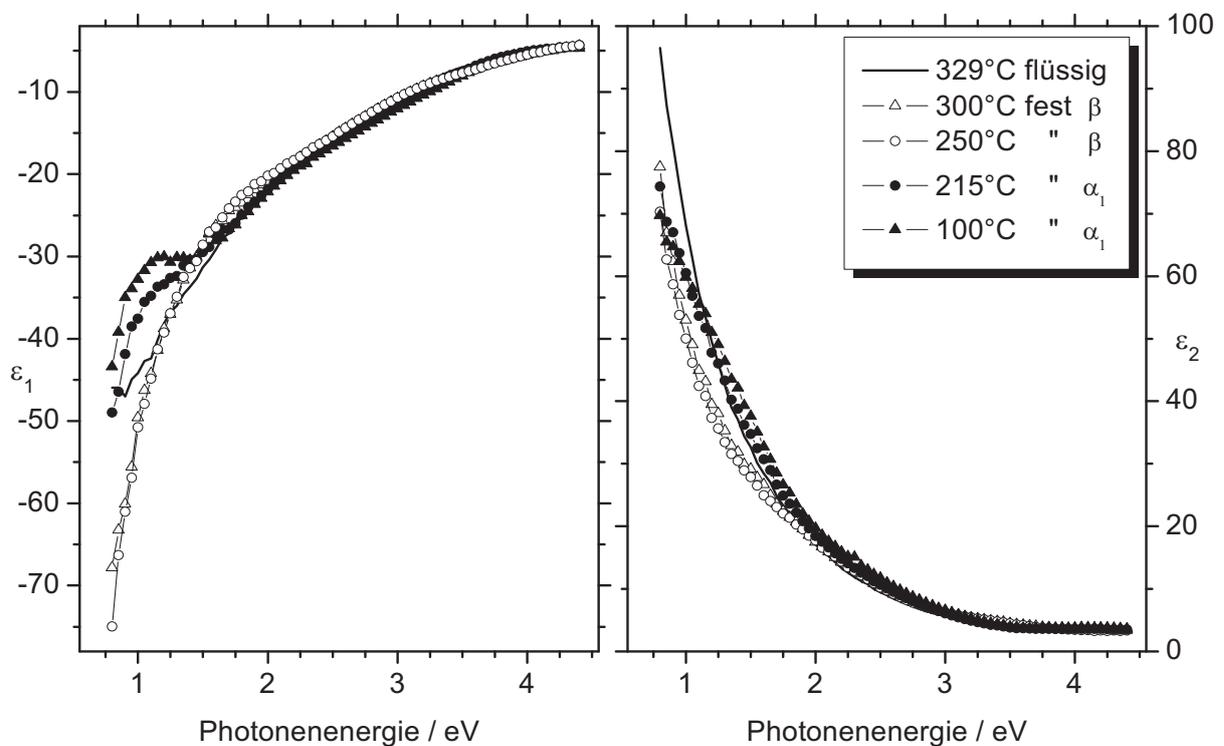


Abb. 4.5 a/b: Temperaturabhängigkeit des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion von reinem Thallium

Es wurde bereits erwähnt, dass die hexagonale Tieftemperaturphase α ebenfalls ein ausgeprägt anisotropes Verhalten aufweist. In separaten Messzyklen konnten zwei unterschiedliche Orientierungen der Tieftemperaturphase α spektroskopisch erfasst werden. Wie Abbildung 4.6 zeigt, unterscheiden sich diese am deutlichsten im Bereich der auftretenden Dispersion bei etwa 1,5 eV. Eine Angabe der Tiegel-Positionen der beiden Messungen relativ zueinander ist in diesem Fall nicht möglich, da aufgrund von Unregelmäßigkeiten an der Oberfläche die Probe während eines Messzyklus nicht ohne Verlust der Reflektionsbedingung bewegt werden konnte.

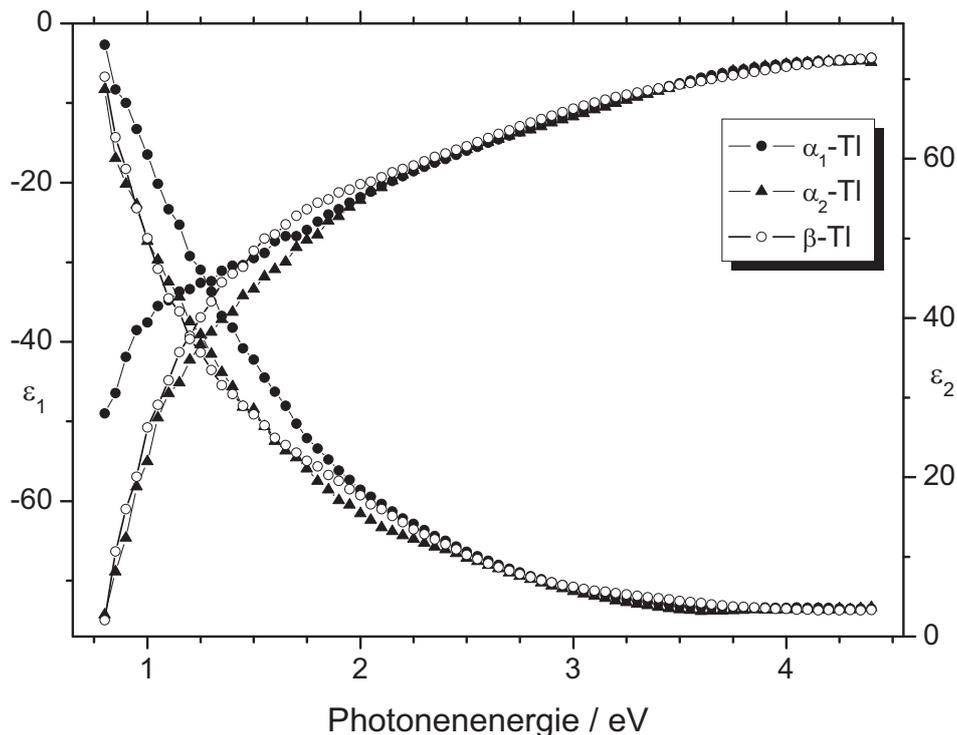


Abb. 4.6: Richtungsabhängigkeit der dielektrischen Funktion der Tieftemperaturphase von reinem Thallium bei 215°C (das α_1 -Spektrum entspricht dem aus Abb. 4.5); zum Vergleich ist ebenfalls ein Spektrum der Hochtemperaturphase bei 250°C dargestellt

Erkennbar ist, dass Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Orientierung α_2 eher denen der Hochtemperaturphase ähneln und in ϵ_1 die für α_1 gut sichtbare Dispersion deutlich schwächer ausgeprägt ist. Die Unterscheidung zwischen Hoch- und Tieftemperaturphase gelingt trotz der Ähnlichkeit der Spektren eindeutig (siehe dazu auch Abb. 4.7).

Für die Charakterisierung der Oberflächenfilme im Hinblick auf ihre Struktur ist es interessant, die physikalische Größe zu identifizieren, die den größten Kontrast zwischen α - und β -Modifikation des Thalliums zeigt. Am deutlichsten wird dieser Unterschied, wenn man, wie in Abbildung 4.7 gezeigt, den Azimutwinkel Ψ in Abhängigkeit der Photonenenergie

aufträgt. Diese Art der Auftragung lässt sofort erkennen in welcher Modifikation das Thallium vorliegt. Die Hochtemperaturphase zeigt in dem Bereich zwischen 2,0 eV und 4,5 eV temperaturunabhängig zwei Maxima bei 2,9 eV und 3,3 eV, während die Tieftemperaturphase unabhängig von der Temperatur oder der Orientierung der Oberfläche (α_1 bzw. α_2 ; vgl. Abb. 4.6) nur ein Maximum bei 3,4 eV aufweist.

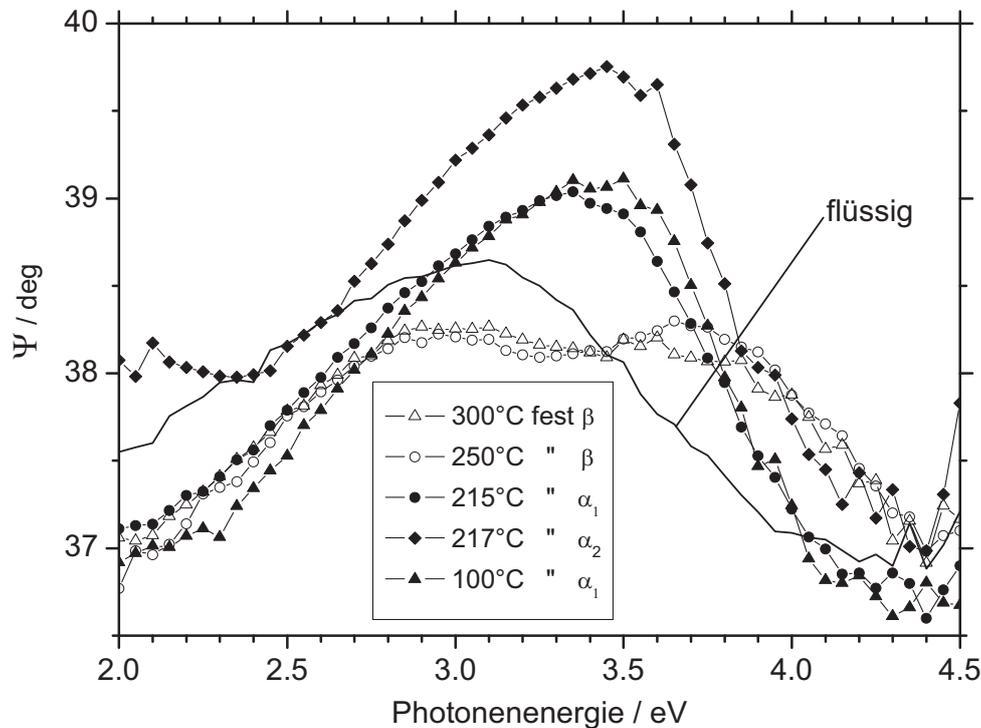


Abb. 4.7: Ψ -Spektren von α -Tl (volle Symbole), β -Tl (offene Symbole) und flüssigem Thallium (Linie) bei unterschiedlichen Temperaturen

4.1.4 Drude-Lorentz-Parameter für reines Thallium

Eine quantitative Möglichkeit, die Spektren der verschiedenen Zustände zu beschreiben und dadurch zu unterscheiden, bietet deren Anpassung an das in Kapitel 2.5 dargestellte Drude-Lorentz-Oszillator-Modell. Am Beispiel des reinen Thalliums kann exemplarisch gezeigt werden, wie sich die unterschiedlichen festen Modifikationen (α_1 , α_2 , β) durch den jeweiligen Lorentz-Oszillator beschreiben und unterscheiden lassen (Tab. 4.1) und damit eine Möglichkeit zur Beurteilung der Qualität des verwendeten Modells bzw. der Messmethode bieten (vgl. dazu Kap. 5 und 6).

Die Fläche A berechnet sich hierbei aus der Lage und Halbwertsbreite des Oszillators, und ist der Plasmafrequenz (Gl.2.32) proportional.

<i>Modifikation</i>	$h \cdot \omega_0 / eV$	HWB / eV	$A / (eV)^2$
α_1	$1,22 \pm 0,02$	$2,08 \pm 0,03$	$77,38 \pm 2,05$
α_2	$1,26 \pm 0,01$	$1,83 \pm 0,01$	$86,04 \pm 2,22$
β	$1,63 \pm 0,02$	$2,27 \pm 0,03$	$56,57 \pm 2,51$

Tab. 4.1: Lorentz-Parameter der verschiedenen Modifikationen des reinen Thalliums ($h \cdot \omega_0$: Lage des Oszillators, HWB: Halbwertsbreite, A: Fläche des Oszillators)

In diesem Fall lässt sich daraus die Anzahl der im Oszillator lokalisierten Elektronen N_{LE} bestimmen (im Gegensatz zur aus der Plasmafrequenz des Drude-Modells bestimmten Zahl der freien Elektronen N_{FE}).

<i>Modifikation</i>	$N_{LE} / 10^{22} cm^{-3}$	$N_{FE} / 10^{22} cm^{-3}$	N_{Gesamt}
<i>flüssig</i>	-	$1,050 \pm 0,030$	$1,050 \pm 0,030$
α_1	$0,561 \pm 0,020$	$0,492 \pm 0,020$	$1,053 \pm 0,030$
α_2	$0,410 \pm 0,040$	$0,612 \pm 0,040$	$1,022 \pm 0,050$
β	$0,624 \pm 0,030$	$0,419 \pm 0,030$	$1,043 \pm 0,040$

Tab. 4.2: Gemittelte Anzahl der freien (N_{FE}) und lokalisierten (N_{LE}) Elektronen sowie der Gesamtelektronenzahl N_{Gesamt} der verschiedenen Tl-Modifikationen

Die aus der Dichte des Thalliums berechnete Gesamtelektronenzahl stimmt mit den in Tabelle 4.2 aufgeführten Werten für N_{Gesamt} sehr gut überein, d.h. es kann davon ausgegangen werden, dass in dem hier betrachteten Energieintervall alle freien Elektronen spektroskopisch erfasst wurden. Betrachtet man die Tabellen 4.1 und 4.2 so ist hierbei interessant, dass sich die Fläche A und N_{FE} beim Übergang ($\beta \rightarrow \alpha$) proportional zueinander verhalten: so wie A_α gegenüber A_β absinkt, so steigt N_{FE}^β gegenüber N_{FE}^α bei konstanter Gesamtelektronenzahl N_{Gesamt} an.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass durch die dargestellte Vorgehensweise selbst subtile Änderungen (ψ und Δ ändern sich beim Übergang nur um $0,25^\circ$ bzw. $0,5^\circ$) in den Spektren *quantitativ* richtig gemessen und interpretiert werden können. Vergleichbar gute Ergebnisse erhält man mittels Drude-Anpassung ebenfalls für flüssiges Bismut [Dogel04] und Blei, in festem Zustand werden im untersuchten Energiebereich allerdings nicht alle Elektronen spektroskopisch erfasst, so dass ein Vergleich der Gesamtelektronenzahlen nicht ohne weiteres möglich war (s.a. Tab. 6.5). Die eben beschriebenen Sachverhalte werden bei der Abschätzung der Messgenauigkeiten im Verlauf der Fehleranalyse (Kapitel 5) nochmals herangezogen und eingehender diskutiert.

4.2 Oberflächenerstarren der Legierungssysteme Gallium / Bismut, Gallium / Blei und Gallium / Thallium

In den nächsten Abschnitten sind die Ergebnisse der ellipsometrischen Messungen zum Oberflächenerstarren der Systeme Gallium / Bismut, Gallium / Blei und Gallium / Thallium in dieser Reihenfolge dargestellt. Zur Vollständigkeit sind in den Abbildungen 4.8 a-c die Volumenphasendiagramme der drei Legierungen dargestellt, die sich alle durch eine ausgeprägte flüssig-flüssig Mischungslücke auszeichnen (adaptiert aus [Massalski90]). Die Konzentrationen der Proben, an denen die Untersuchungen zum Oberflächenerstarren durchgeführt wurden, lagen dabei jeweils im galliumreichen Teil zwischen eutektischem und monotektischem Punkt des entsprechenden Phasendiagramms. Im Phasendiagramm Gallium / Thallium ist ebenfalls der in Kapitel 4.1 beschriebene Übergang von α - zu β -Struktur zu erkennen. In der Legierung vollzieht sich dieser bei 222°C (s. dazu auch Abschnitt 4.2.3).

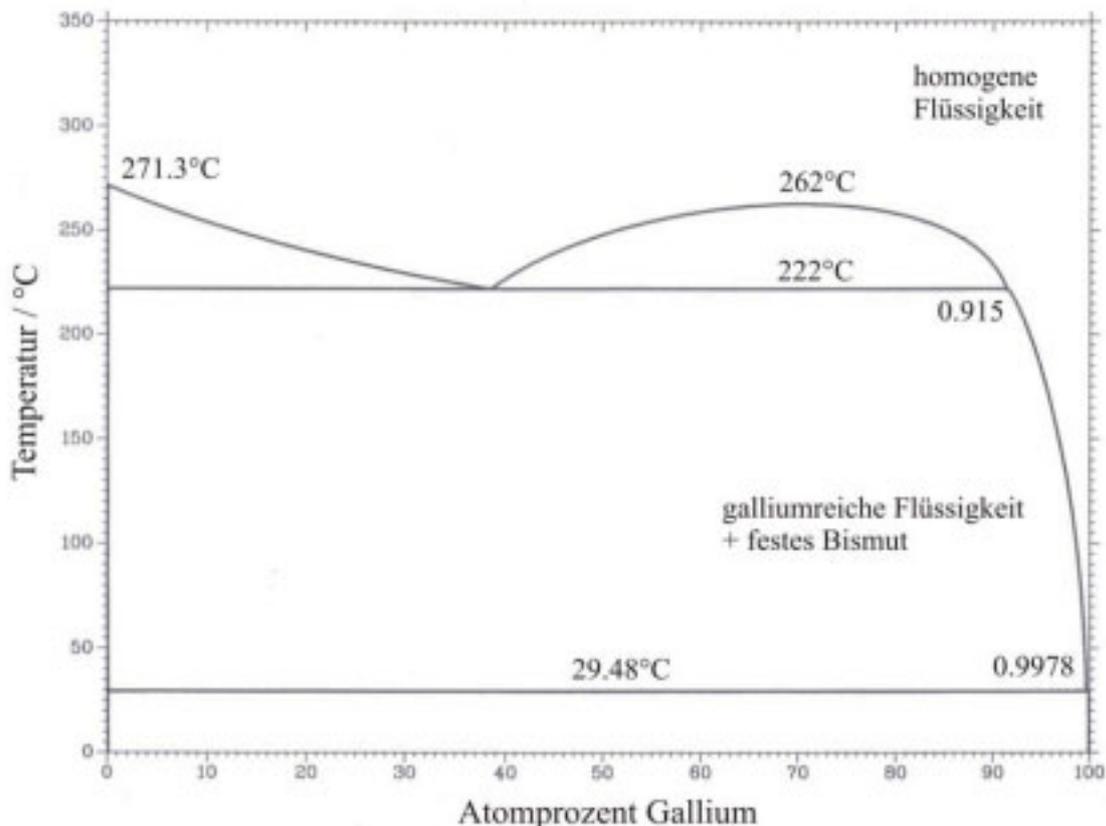


Abb.4.8 a: Volumenphasendiagramm der Legierung Ga/Bi, nach [Predel60, Massalski90]

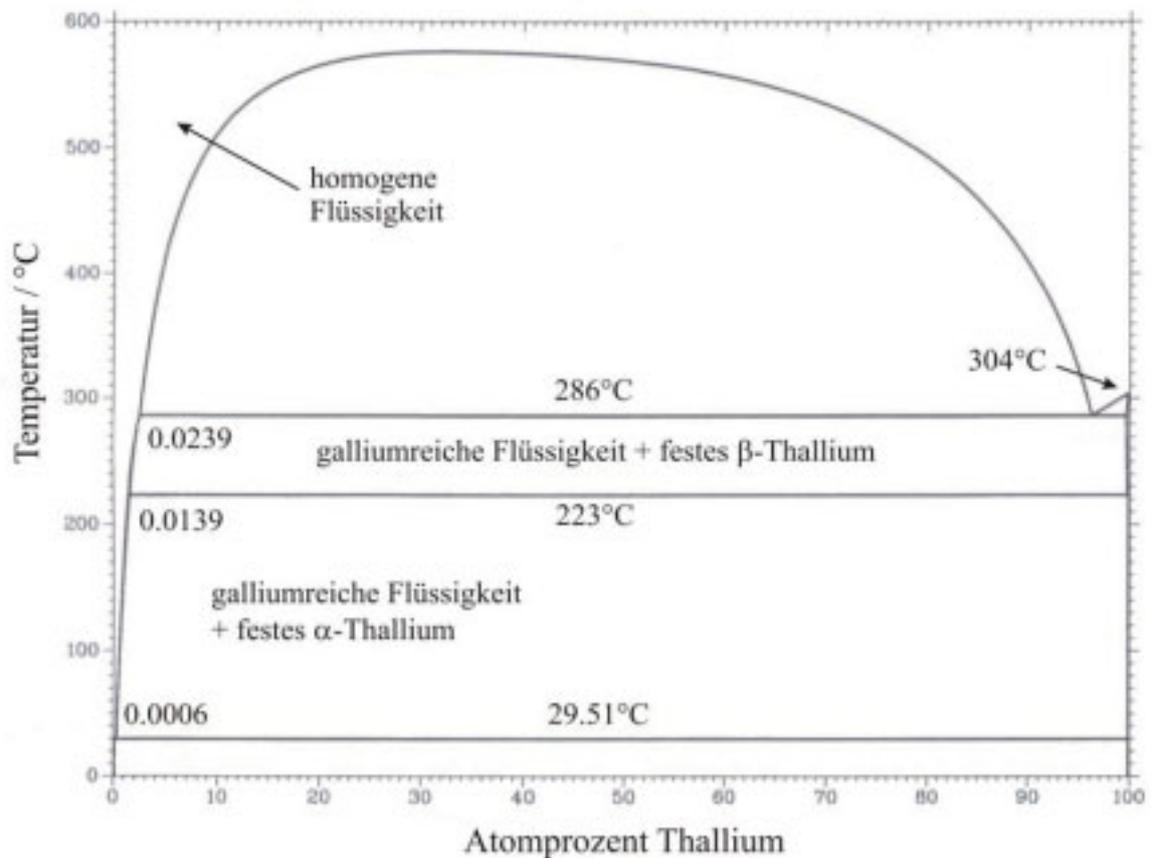
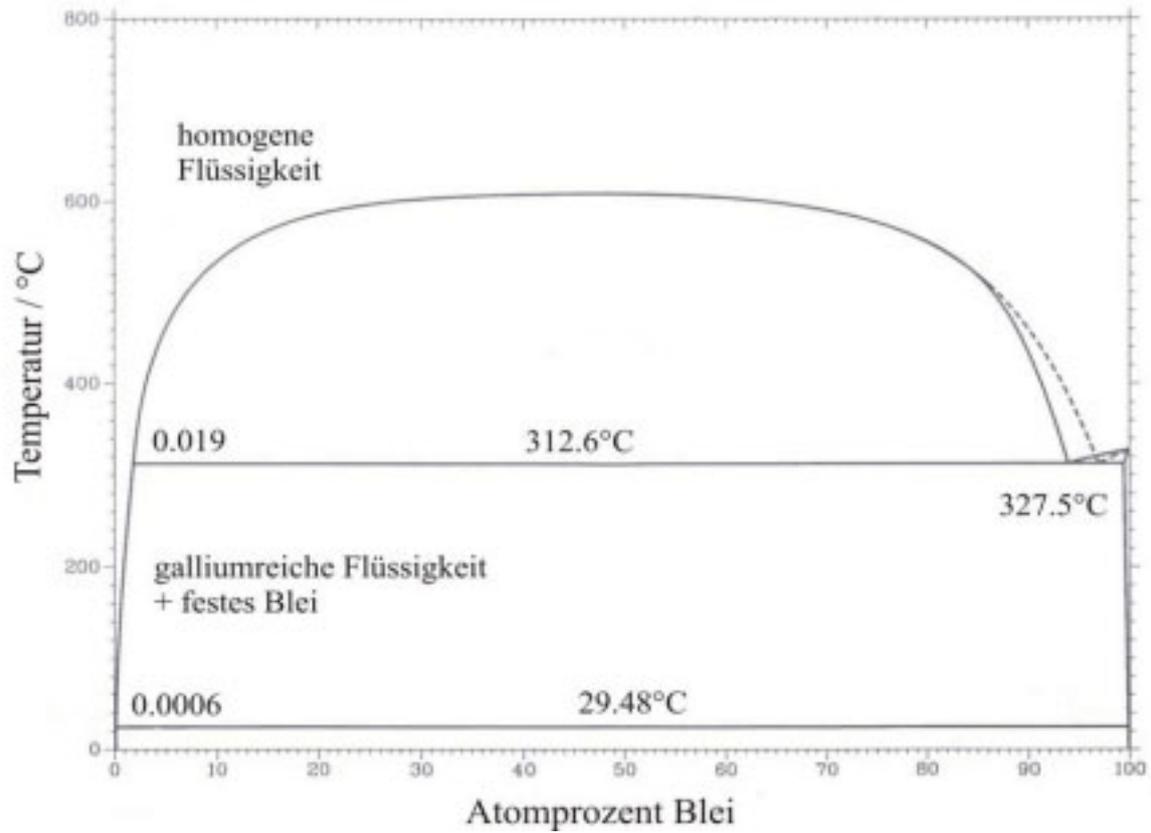


Abb. 4.8 b/c: Volumenphasendiagramme der Legierungen Ga / Pb und Ga / Tl nach [Predel59, Massalski90]

4.2.1 Das System Gallium / Bismut

Bei allen untersuchten Zusammensetzungen des Systems Gallium/Bismut ($x_{\text{Bi}} = 0,004; 0,01; 0,042$) konnte das Oberflächenerstarren während des Abkühlens der Probe einige Kelvin oberhalb der Liquidustemperatur T_{liq} der Legierung durch das spontane Auftreten eines festen Films an der Oberfläche der Probe identifiziert werden [Turchanin01]. Die gute Kenntnis des Phasendiagramms der Legierung Gallium / Bismut zwischen eutektischem und monotektischem Punkt (s. Abb. 4.8a und Abb. 4.9) ermöglichte dabei die für diese Untersuchungen essentielle Unterscheidung zwischen dem Erstarren der Volumenphase bei T_{liq} auf der einen Seite und dem Oberflächenerstarren bei der Erstarrungstemperatur $T_{\text{SF}} > T_{\text{liq}}$ auf der anderen (s. Abbildung 4.9).

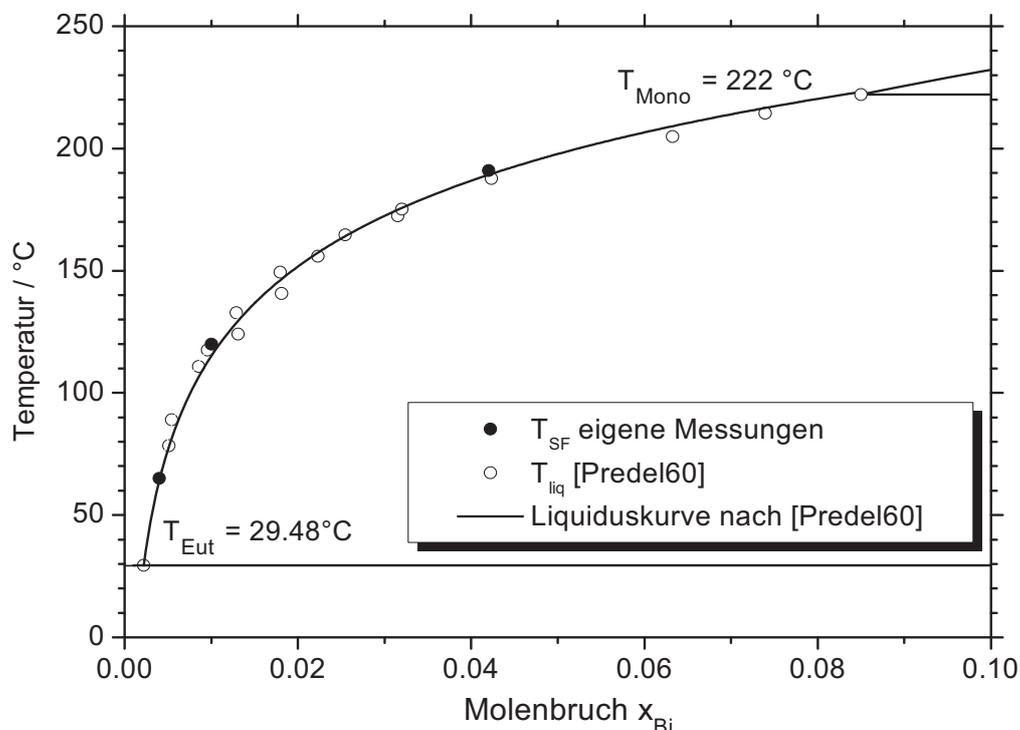


Abb. 4.9: Ausschnitt des galliumreichen Teils des Phasendiagramms Gallium/Bismut zwischen eutektischem und monotektischem Punkt

Das Wachstum des Films begann immer am Rand des Tiegels, an dem ein Dreiphasenkontakt Vakuum / Legierung / Tiegel vorhanden war. Der Beginn sowie das Fortschreiten einer sich von mehreren Seiten des Tiegels vorschiebenden Filmfront bis zur vollständigen Bedeckung, waren aufgrund der unterschiedlichen Reflektivitäten von festem Film und flüssiger Probe und des dadurch entstehenden Kontrasts sehr gut mit bloßem Auge zu beobachten. Der Film wies in nahezu allen Fällen deutliche, gut erkennbare Unebenheiten (Stosskanten zweier Filmfronten, Hebungen und dadurch leichte Verkippung der Oberfläche) auf, die in einigen

Fällen für kleine Veränderungen der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ verantwortlich waren und eine Nachjustierung des Ellipsometers für die Aufnahme der Spektren notwendig machten (s. Kap. 3.2.2). In einzelnen Fällen verringerte sich die Intensität des reflektierten Signals S_0 durch diese Inhomogenitäten in einem Maße, dass keine spektroskopischen Messungen mehr möglich waren.

○ **Oberflächenerstarren in Legierungen der Zusammensetzung $\text{Ga}_{1-x}\text{Bi}_x$**

Ellipsometrisch ließ sich das Oberflächenerstarren durch kinetische und spektroskopische Messungen zweifelsfrei detektieren. In den kinetischen Messungen äußerte sich das Erscheinen des Films auf der Oberfläche sowie dessen Schmelzen durch eine diskontinuierliche Änderung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ . Diese sprunghaften Änderungen der beiden Winkel sowie die zugehörige Erstarrungstemperatur stellen die wesentlichen drei Parameter zur Charakterisierung des Oberflächenerstarrens in den kinetischen Messungen dar, ermöglichen aber erst in Kombination mit den Spektren weitergehende Aussagen. In diesem Abschnitt wird ebenfalls der Einfluss von Abkühlrate und minimaler Proben temperatur T_{Min} auf diese drei Größen während eines Messzyklus, bestehend aus Abkühlen, Halten bei konstanter Temperatur und Aufheizen, näher untersucht.

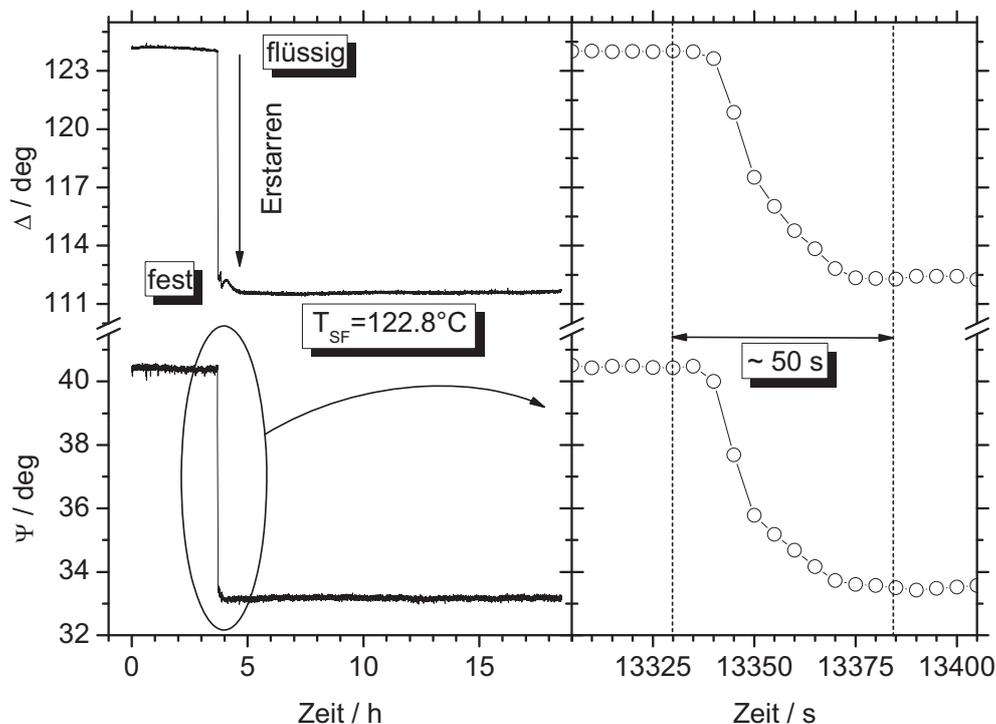


Abb. 4.10: links: Kinetische Detektion des Oberflächenerstarrens der Probe $\text{Ga}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$ bei $\Delta T = \text{max.}$ und einer Abkühlrate von 5 K/h; rechts: gleicher Übergang in hoher zeitlicher Auflösung (Messintervall: 5s)

Abbildung 4.10 zeigt eine typische kinetische Messung der Legierung $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$ für die Bildung des Films ohne Verwendung der oberen Heizung, d.h. bei maximaler vertikaler und horizontaler Temperaturdifferenz ΔT , bei der eine vollständige Bedeckung der Oberfläche ($A = 10,75 \text{ cm}^2$) in der Regel nach etwa einer Minute erreicht war. Die betragsmäßigen Änderungen der ellipsometrischen Winkel bei der Filmbildung betragen für diese Messung $\sim 11,8^\circ$ für Δ und $\sim 7,3^\circ$ für Ψ . Die dazu gehörenden Temperaturverläufe von Probe und unterer Heizung zeigt die Abbildung 4.11. Das Abkühlen der Heizung wurde hierbei sofort nach dem ersten Erscheinen des Films gestoppt, so dass die minimale Proben temperatur T_{Min} noch oberhalb der Liquidustemperatur T_{liq} lag.

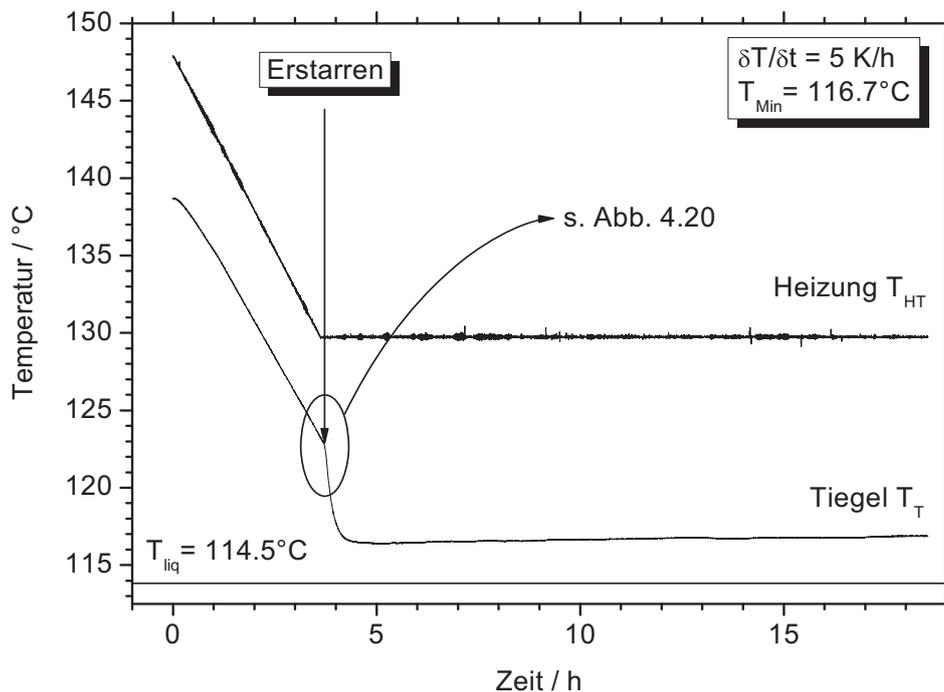


Abb. 4.11: Temperaturverlauf zur kinetischen Messung der Probe $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$ aus Abb. 4.10 (T_{Min} charakterisiert hierbei jeweils die minimale Proben temperatur T_{T} während eines Messzyklus)

Auf eine besondere Eigenschaft des Systems Gallium/Bismut muss bereits an dieser Stelle hingewiesen werden: Das Thermoelement des Tiegels TE3 beobachtet während der Bildung des Films ein beschleunigtes Abkühlen der Probe [Turchanin02]. Wie später in diesem Kapitel gezeigt wird, lässt sich diese Erscheinung auf die unterschiedlichen Emissivitäten von flüssiger Legierung und festem Film und ein sich dadurch veränderndes Abstrahlverhalten der Oberfläche bei Erreichen von T_{SF} zurückführen [Tsekov04]. Die Erstarrungstemperaturen $T_{\text{SF}} = 122,8^\circ\text{C}$ und $124,4^\circ\text{C}$ aus Abb.4.10 bzw. 4.12 konnten dadurch ebenfalls anhand der sich ändernden Abkühlgeschwindigkeiten unabhängig von ellipsometrischen und visuellen Beobachtungen festgelegt werden (s. Abb. 4.11 und 4.13). Bei den in den Abschnitten 4.2.2

und 4.2.3 beschriebenen Systemen Gallium /Blei und Gallium /Thallium wurde dieser Effekt nicht beobachtet.

Es ist in Abbildung 4.10 gut zu erkennen, dass der Film bereits wenige Sekunden nach seiner Bildung den Endzustand erreicht hatte und sich das ellipsometrische Signal bei konstanter Temperatur (hier $T_{\text{Min}} > T_{\text{liq}}$) auch über mehrere Stunden nicht mehr veränderte.

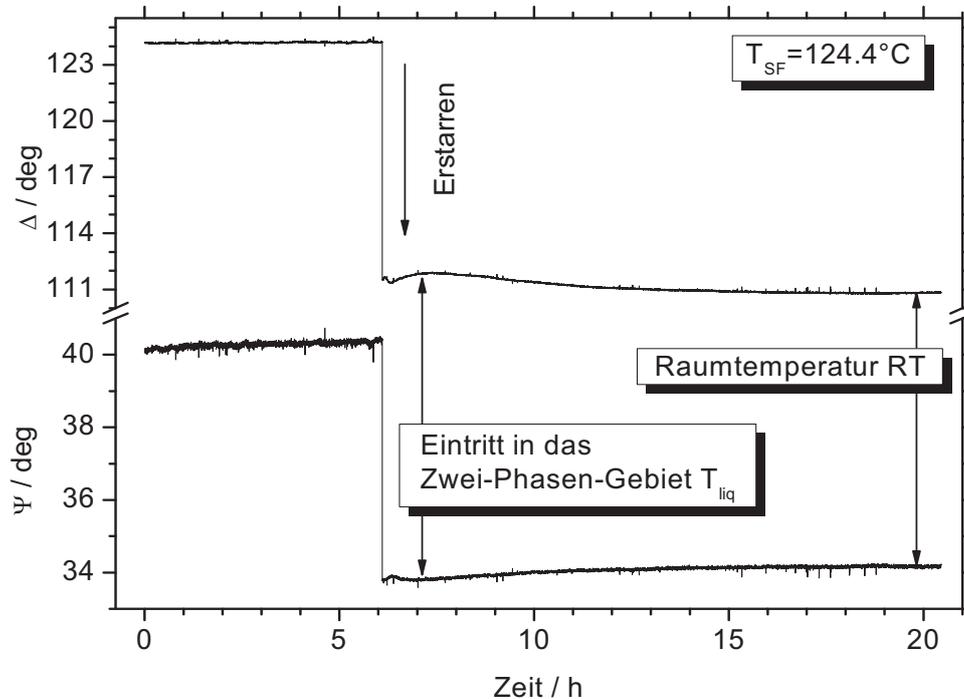


Abb. 4.12: Kinetische Messung der Probe $\text{Ga}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$ bei konstanter Abkühlung mit 10 K/h von 175°C auf Raumtemperatur RT

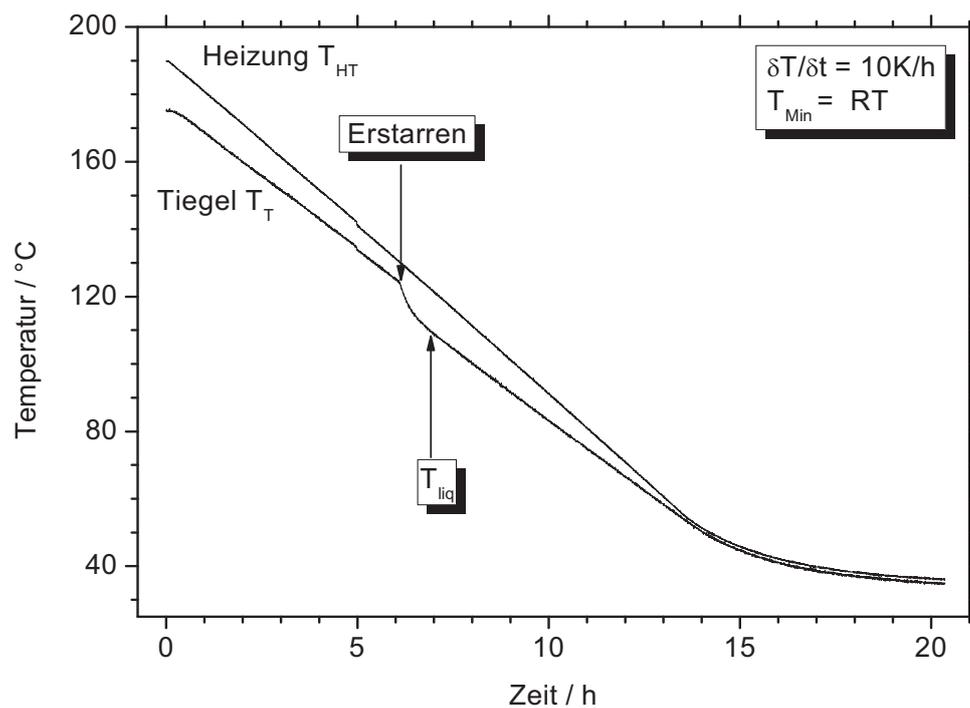


Abb. 4.13: Temperaturverlauf zur kinetischen Messung in Abbildung 4.12

Bei Abkühlung in das Zwei-Phasen-Gebiet ($T_{\text{Min}} < T_{\text{liq}}$), wie in den Abbildungen 4.12 und 4.13 zu sehen, konnte bei vergleichbaren Winkeländerungen nach Erreichen des Endzustands ebenfalls keine signifikante Veränderung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ mehr festgestellt werden (Abb. 4.12). Allerdings wurde bei der gezeigten Abkühlung auf Raumtemperatur (RT) eine hier nicht dargestellte, kontinuierliche Abnahme der Signalintensität S_0 am Detektor festgestellt.

Auch die bei diesem Experiment auf 10 K/h veränderte Abkühlrate zeigte keinerlei Einfluss auf den Erstarrungsübergang. Die Variation der Abkühlrate erstreckte sich insgesamt von 2,5 K/h bis 20 K/h, ohne dass ein Einfluss auf die charakteristischen Parameter des Oberflächenerstarrens festgestellt werden konnte (s. Tabellenanhang 8.1).

Die Zustände mit und ohne Film wurden ebenfalls spektroskopisch erfasst. Abbildung 4.14 zeigt Spektren des Erstarrungsfilms bei $T_T = 124,5^\circ\text{C}$ bzw. $117,2^\circ\text{C}$ (entsprechend T_{SF} und T_{Min} aus Abb. 4.11), die jedoch aus zwei anderen Messzyklen mit identischer Kinetik stammen. Zum Vergleich ist als Linie ebenfalls eine spektroskopische Messung der flüssigen Legierung bei einer Tiegeltemperatur von 174°C dargestellt.

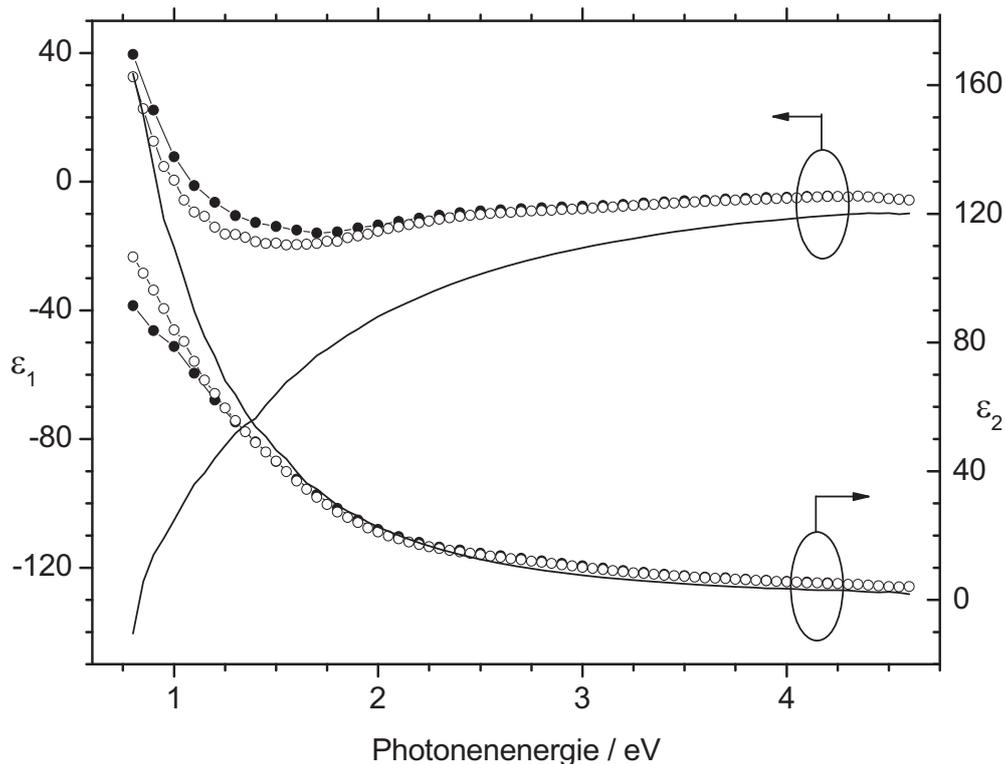


Abb. 4.14: Real- ϵ_1 und Imaginärteil ϵ_2 der dielektrischen Funktion der flüssigen Grenzfläche bei 174°C (Linie) im Vergleich mit Spektren eines „Surface Freezing“-Films bei $124,5^\circ\text{C}$ (offene Symbole) bzw. $117,2^\circ\text{C}$ (volle Symbole)

Wie man erkennt, lassen sich die flüssigen und festen Zustände der Oberfläche aufgrund ihrer unterschiedlichen elektronischen Struktur spektroskopisch ohne Schwierigkeiten identifizieren, wobei der Unterschied in ε_1 besonders stark ausgeprägt ist. Hierbei wird auch deutlich, dass im Gegensatz zu den bis hierhin gezeigten kinetischen Messungen, die bei nur einer Wellenlänge durchgeführt werden und deshalb keine weitergehenden Aussagen über die elektronische Struktur, Dicke oder Zusammensetzung der Erstarrungsfilme ermöglichen, diese und weitere Informationen mit sehr guter Genauigkeit aus den spektroskopischen Messungen erhalten werden können (vgl. Kap.6).

Aufgrund der hohen Bildungsgeschwindigkeit des Films war es nicht ohne weiteres möglich, Zustände zwischen der homogenen flüssigen Phase und der vollständigen Bedeckung mit einem Film während dessen Bildung spektroskopisch aufzulösen (siehe dazu Abschnitt „Auflösen der Filme“). Geringfügige Unterschiede der dielektrischen Funktionen der Filme bei 117,2°C und 124,5°C lassen sich durch die stets unterschiedlichen Rauigkeiten der Oberflächenfilme und die dadurch verursachten Dejustierungen erklären. Wie im folgenden Kapitel 5 gezeigt wird, ergaben sich dadurch jedoch keine Unterschiede bei der Auswertung der spektroskopischen Messungen im Hinblick auf Dicke und Zusammensetzung der Filme im Rahmen der verwendeten Modelle.

Ein deutlich ausgeprägtes anisotropes Verhalten der optischen Eigenschaften der Erstarrungsfilme, wie es bei den Spektren des reinen Bismuts vorliegt (vgl. Kap. 4.1.1, Abbildung 4.2 a/b), konnte bei keiner der hier beschriebenen Bismut-Legierungen beobachtet werden. Auch dieser Sachverhalt wird in Kapitel 6 nochmals aufgegriffen und näher diskutiert.

○ Einfluss von Temperaturgradienten auf das Surface Freezing

Alle bisher beschriebenen Messungen der Probe $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$ fanden ohne Verwendung der Kappe (Abb. 3.1) bei maximalem vertikalen und horizontalen Temperaturgradienten statt. Dieser ergibt sich im Wesentlichen aus der Wärmeleitfähigkeit von Probe und Tiegel, der thermischen Ankopplung zwischen beiden und dem Abstrahlverhalten der Probe. Die so gemessenen Erstarrungstemperaturen und visuellen Beobachtungen entsprechen gut den in der Literatur bekannten Ergebnissen [Turchanin03, Freyland03, Issanin06]. In diesem Abschnitt soll nun näher auf den Einfluss der Temperaturgradienten auf die Erstarrungstemperaturen und ebenfalls auf die Gradientenminimierung durch Verwendung der Kappenheizung eingegangen werden.

Da wie zuvor gezeigt keine Abhängigkeit des Oberflächenerstarrens von der Abkühlrate der Probe festgestellt werden konnte, werden im Folgenden, soweit nicht anders angegeben, lediglich die Ergebnisse von Messungen dargestellt, die mit einer Abkühlrate von 5 K/h durchgeführt wurden.

Die Abbildung 4.15 verdeutlicht, dass die Änderungen der ellipsometrischen Winkel bei der Bildung des Grenzflächenfilms auch mit Verwendung der Kappe bei $\Delta T = T_{HT} - T_{HK} = 0$ K denen vergleichbar sind, die bei offener Probe detektiert wurden (s. Abb. 4.10): der Betrag von Ψ ändert sich um $-7,5^\circ$, der von Δ um $-11,6^\circ$. Das Erstarren der Oberfläche erfolgt spontan bei einer vergleichbaren Temperatur $T_{SF} = 120,7^\circ\text{C}$, der Endzustand wird ebenfalls innerhalb etwa zwei Minuten erreicht.

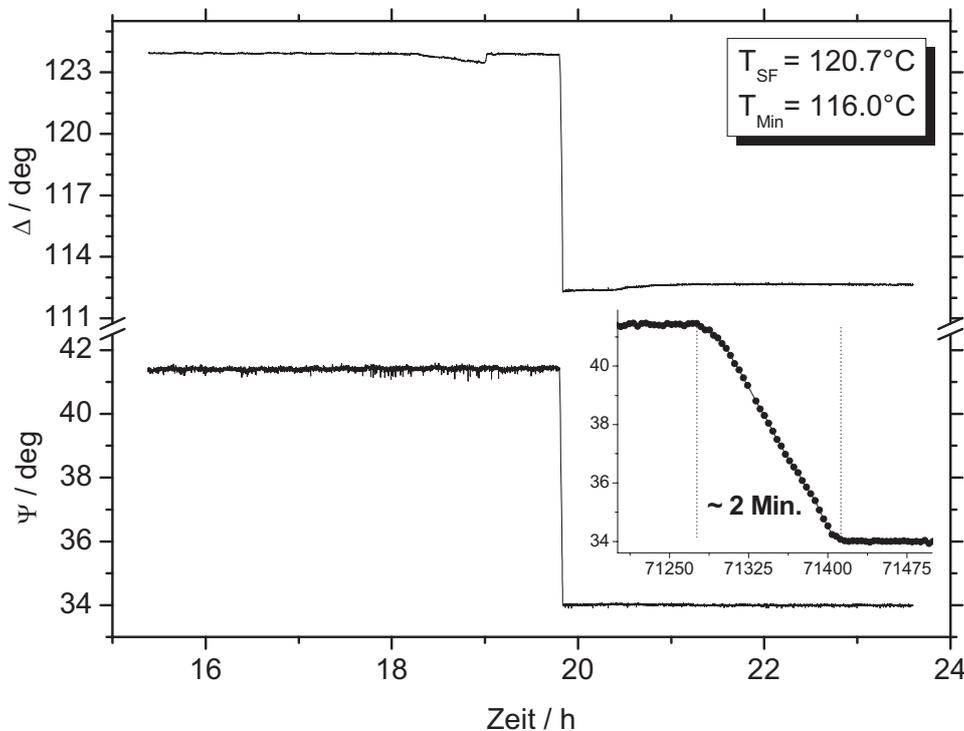


Abb. 4.15: Kinetische Messung der Probe $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$ bei $\Delta T = 0$ K (Inset: Erstarrungsübergang auf Sekundenskala)

Durch die zusätzliche Beheizung von oben und die Abschirmung der Probe durch die Kappe gelang es, die Abkühlung der Proben bei Temperaturen geringfügig unterhalb der Erstarrungstemperatur T_{SF} zu stoppen. Das zuvor beschriebene Unterkühlen der Legierung bei der Filmbildung konnte durch die Beheizung von oben nahezu vollständig unterdrückt (siehe Abbildung 4.20) werden.

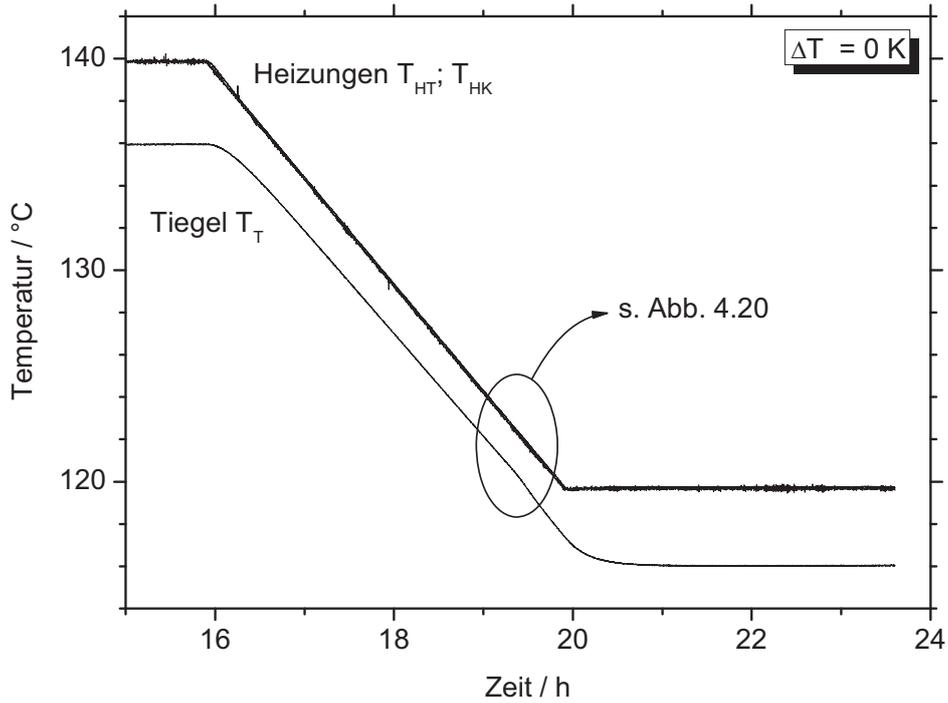


Abb. 4.16: Temperaturverlauf zur kinetischen Messung aus Abb. 4.15

Die ϵ_1 - und ϵ_2 - Spektren der flüssigen Legierung bei 140°C und des Films bei 117°C sind in Abbildung 4.17 gezeigt und weisen im Rahmen der Messgenauigkeit keinen Unterschied zu den spektroskopischen Messungen ohne obere Beheizung (vgl. Abb. 4.14) auf.

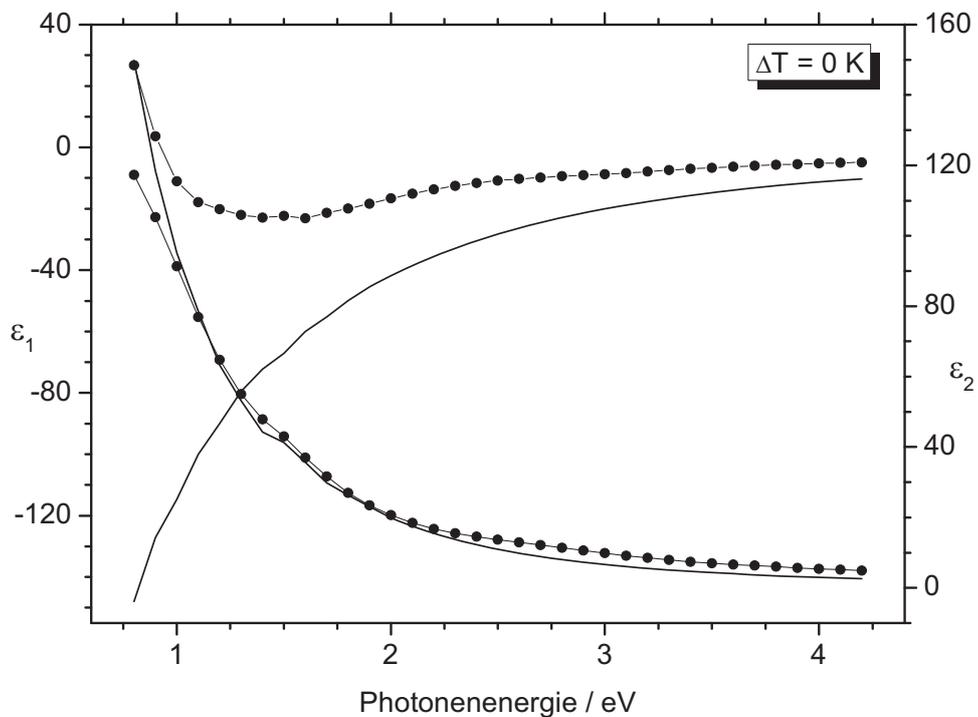


Abb. 4.17: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Probe $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$ ohne Erstarrungsfilm bei 140°C (Linie) bzw. mit erstarrter Oberfläche bei 117°C

Zur weiteren Charakterisierung des Oberflächenerstarrungsphänomens wurden Abkühlzyklen für Temperaturdifferenzen $\Delta T = T_{HK} - T_{HT}$ von $-30 \text{ K} < \Delta T < +10 \text{ K}$ bei unterschiedlichen Abkühlraten zwischen 2,5 K/h und 20 K/h vermessen. Alle diese Messungen wurden an der Probe mit der Konzentration $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$ durchgeführt, die bei verschiedenen ΔT gemessenen Erstarrungstemperaturen werden in Tabelle 4.3 für eine Abkühlrate von 5 K/h verglichen.

<i>Abkühlrate: 5K/h</i>			
<i>Temperaturdifferenz</i>	<i>$T_{SF}/^{\circ}\text{C}$</i>	<i>Temperaturdifferenz</i>	<i>$T_{SF}/^{\circ}\text{C}$</i>
<i>$\Delta T / \text{K}$</i>		<i>$\Delta T / \text{K}$</i>	
-30	120.0	0	122.7
-22	119.7	+5	120.5
-15	121.2	+10	121.9

Tab. 4.3: Erstarrungstemperaturen T_{SF} der Probe $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$ in Abhängigkeit der Temperaturdifferenz ΔT

Bei allen Werten von ΔT , insbesondere auch bei $\Delta T \leq 0\text{K}$, wurde das Erstarren der Oberfläche beobachtet. Die gemessenen Erstarrungstemperaturen T_{SF} schwanken um maximal 3 Kelvin.

Bei den Proben der Zusammensetzungen $\text{Ga}_{0,9958}\text{Bi}_{0,0042}$ und $\text{Ga}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}$ wurde das Erstarren der Oberfläche ebenfalls durch eine innerhalb einer Minute auftretende Änderung des ellipsometrischen Signals detektiert. Im Vergleich zur bis hierhin beschriebenen Probe der Konzentration mit 1mol% Bismut ergaben sich keinerlei Unterschiede in Bezug auf:

- die Spektren der Filme und der flüssigen Legierung
- die angelegte Temperaturdifferenz zwischen oberer und unterer Heizung
- die Variation der Abkühlraten
- das Erscheinungsbild des Oberflächenerstarrens und Auflösens der Filme (ellipsometrisch und visuell)
- die minimale Proben temperatur während eines Messzyklus (s. dazu Kap. 6)

Die folgenden zwei Abbildungen zeigen am Beispiel der Probe $\text{Ga}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}$ exemplarisch typische kinetische Messungen mit und ohne Verwendung der Kappe bei einer Abkühlrate von 5 K/h. Die Änderungen von Ψ und Δ lagen dabei im Bereich der anderen Proben bei $-7,2^{\circ}$ und $-7,4^{\circ}$ beziehungsweise $-11,1^{\circ}$ und $-11,3^{\circ}$. Die entsprechenden Messgrößen der Probe $\text{Ga}_{0,9958}\text{Bi}_{0,0042}$ finden sich zusammengefasst am Ende dieses Kapitels in Tabelle 4.5.

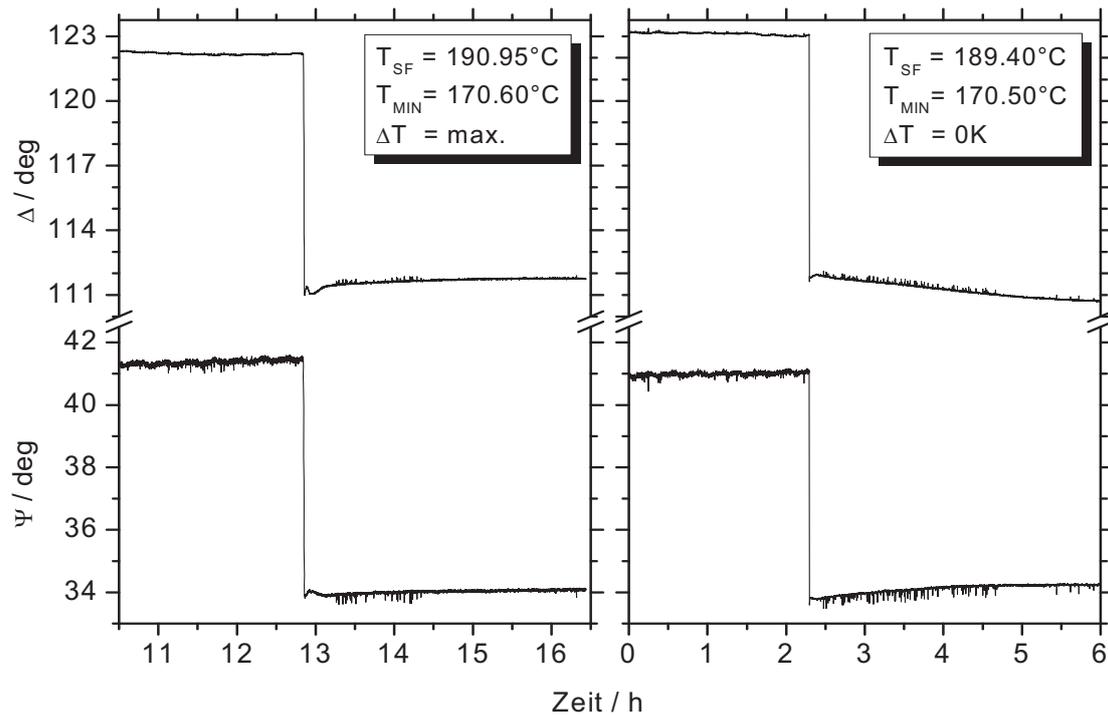


Abb. 4.18 a/b: Kinetische Messungen des Oberflächenerstarrens der Probe $\text{Ga}_{0,96}\text{Bi}_{0,04}$ ohne (links) und mit Kappe (rechts)

Ein Einfluss der Probenzusammensetzung zeigte sich allerdings sowohl in der Häufigkeit¹, als auch in der Größe des Temperaturintervalls in dem das Oberflächenerstarren auftrat. Bildete sich der Film bei der Probe mit der kleinsten Bismut-Konzentration unter vergleichbaren Bedingungen nur in etwas mehr als der Hälfte aller Messzyklen und innerhalb eines Temperaturintervalls zwischen 60-71°C, so konnte für die Proben mit 1mol% bzw. 4,2mol% Bismut eine Filmbildung bei 80% und bzw. 100% der Messungen und in den Intervallen von 116-124°C beziehungsweise 188-193°C beobachtet werden.

○ Emissivitätseffekt

Das beschleunigte Abkühlen der Probe bei Messungen ohne Verwendung der Kappe erschwerte, wie bereits erläutert, ein Anhalten der Proben temperatur möglichst dicht an der Erstarrungstemperatur T_{SF} . Auch durch ein zeitnahes und schnelles Gegensteuern der unteren Heizung bei Erscheinen des Films ließ sich ohne Verwendung der Kappe weder das beschleunigte Abkühlen der Probe vollständig unterdrücken, noch die Kinetik der Filmbildung in sonstiger Weise beeinflussen, wie Abbildung 4.19 belegt.

¹ Es handelt sich beim Oberflächenerstarren um *kein* statistisches Phänomen; die unterschiedlichen Häufigkeiten des Surface Freezing lassen sich auf ein metastabiles Unterkühlen der flüssigen Proben zurückführen (Kap.6)

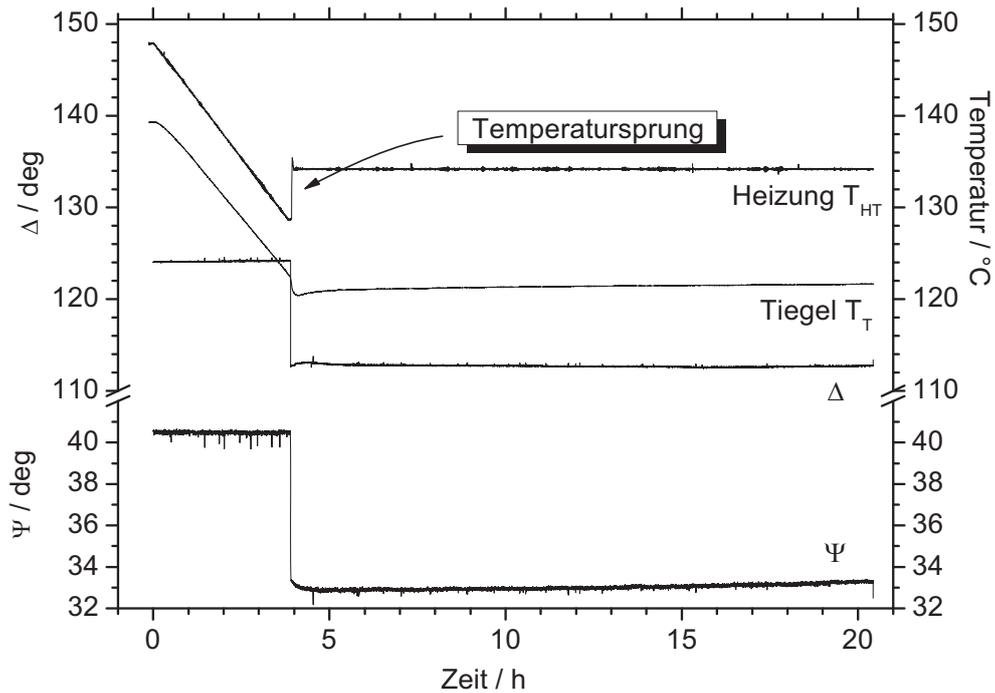


Abb. 4.19: Kinetische Messung der Probe $\text{Ga}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$ incl. Temperaturverlauf mit „Gegensteuern“ (Temperatursprung) der unteren Heizung um 5 K bei $T_{SF} = 122,5^\circ\text{C}$

Die durch den Temperatursprung der unteren Heizung verursachte leichte Erhöhung der Tiegeltemperatur T_T um 1,2 K gegenüber der Minimaltemperatur $T_{\text{Min}} = 120,4^\circ\text{C}$ ließ dabei ebenfalls keinerlei Einfluss auf die optischen Eigenschaften des Films erkennen.

Ein signifikanter Unterschied im Abkühlverhalten des Tiegels ergab sich allerdings nach Absenken der Kappe und Einstellen einer Temperaturdifferenz beider Heizungen von 0 K.

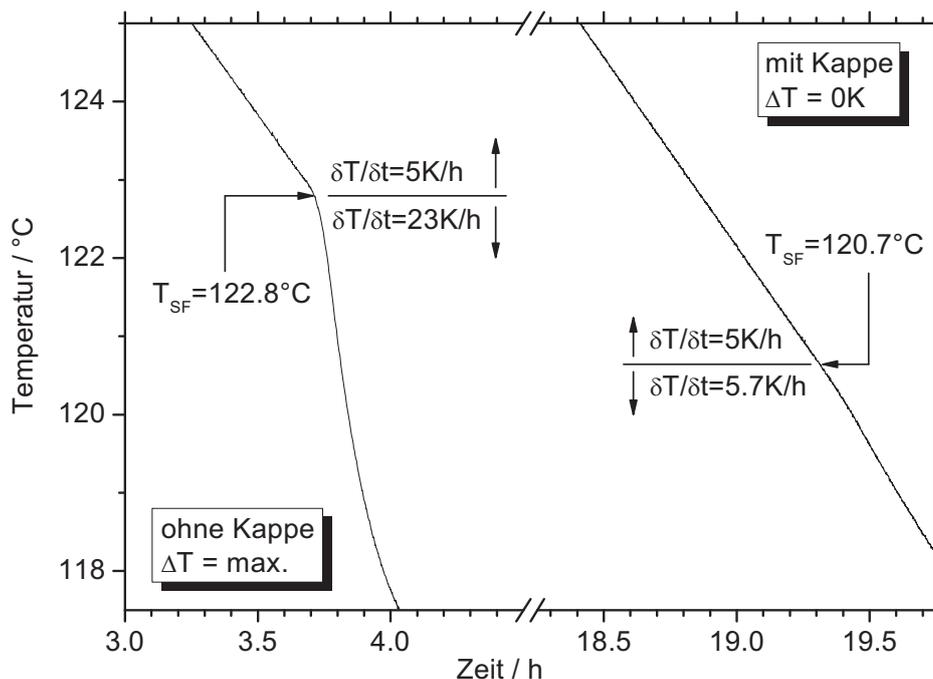


Abb. 4.20: $\text{Ga}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$: Änderung der Abkühlgeschwindigkeiten $\partial T_T / \partial t$ mit und ohne Kappe bei T_{SF} (vergrößerter Ausschnitt aus den Abbildungen 4.11 und 4.16)

Die in Abbildung 4.20 angegebenen effektiven Abkühlgeschwindigkeiten der Probe $\text{Ga}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$ wurden durch einfache lineare Extrapolation der Abkühlkurven vor beziehungsweise kurz nach dem Erstarren ermittelt. Die Beschleunigung der Abkühlung um ungefähr 350% ohne Kappe konnte durch Minimierung der Temperaturdifferenz ΔT auf 0 K auf etwa 14% reduziert werden. Das thermische Gleichgewicht zwischen Tiegel und Heizung stellte sich innerhalb von 30 Minuten wieder ein. Bei den Proben $\text{Ga}_{0.9958}\text{Bi}_{0.0042}$ und $\text{Ga}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}$ änderte sich die Abkühlrate bei der Filmbildung ohne Kappe von 5 K/h auf 11 K/h (+ 110%) bzw. 35 K/h (+ 700%). Auch diese Änderungen ließen sich mit Kappe nahezu vollständig unterdrücken.

Die zusätzlich in der Kappe angebrachten Thermoelemente (s. Abb. 3.1) erlaubten ebenfalls die Beobachtung der während des Übergangs auftretenden Temperaturänderung wenige Millimeter oberhalb der Probenoberfläche. In der folgenden Abbildung 4.21 ist der Temperaturverlauf einer Messung der Probe $\text{Ga}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}$ dargestellt, da die Änderung mit abnehmendem Bismut-Anteil in der Legierung geringer wurde, jedoch auch bei der kleinsten Bismut-Konzentration noch zweifelsfrei zu erkennen war.

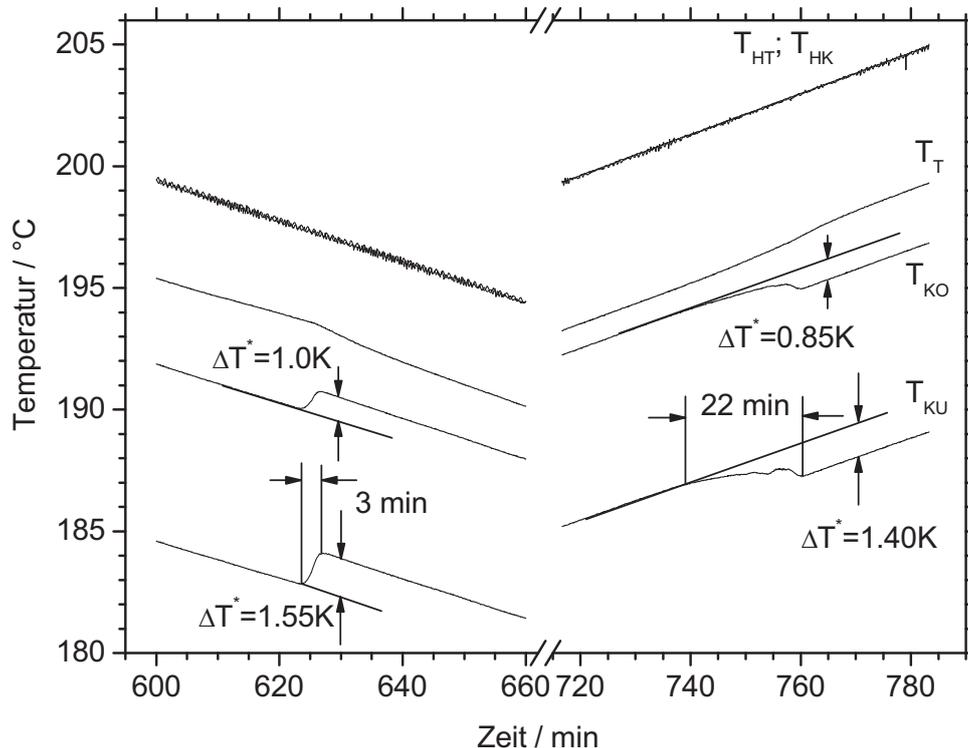


Abb. 4.21: Temperaturverlauf der Thermoelemente TE 1-5 bei Bildung und Auflösen eines Films ($T_{\text{Min}} > T_{\text{liq}}$) der Probe $\text{Ga}_{0.96}\text{Bi}_{0.04}$; ΔT^* = Änderung der Wärmeabstrahlung bei Bildung des Films

Auch unter Verwendung der Kappe und Schaffung einer Umgebung, die der eines schwarzen Strahlers sehr gut entsprach (Kap. 3.1.1) und damit nahezu konstanter Temperatur der Volumenphase (Tiegeltemperatur T_{T}) während des Erstarrens, konnte mit den Thermo-

elementen oberhalb der Probe weiterhin eine deutliche Änderung der Wärmeabstrahlung ΔT^* bei der Bildung des Films detektiert werden. Diese konnte unter den vorliegenden thermischen Verhältnissen somit eindeutig den unterschiedlichen Emissivitäten von Film und Flüssigkeit zugeordnet werden. Eine Zusammenfassung aller durch den Emissivitätseffekt hervorgerufenen Temperaturänderungen findet sich in der folgenden Tabelle 4.4.

	<i>Ga_{0.9958}Bi_{0.0042}</i>	<i>Ga_{0.99}Bi_{0.01}</i>	<i>Ga_{0.96}Bi_{0.04}</i>
ΔT^* (Kappe oben) / K	0.37	0.55	1.00
ΔT^* (Kappe unten) / K	0.58	(0.85)	1.55

Tab. 4.4: Temperaturänderung ΔT^* der Thermoelemente TE 4 und TE 5 bei der Filmbildung

Es ist zu erkennen, dass sich die Änderung von $\partial T_T / \partial t$ des Proben thermoelements (TE 3) während des Auflösungsvorgangs des Films im Vergleich zu dessen Bildung über einen längeren Zeitraum erstreckte. Dies deckt sich mit den visuellen Beobachtungen beim Aufheizen der Probe: Zuerst bildeten sich an verschiedenen Stellen der Oberfläche kleinere Löcher, die mit zunehmender Geschwindigkeit größer wurden. Zuletzt konnten auf der flüssigen Oberfläche schwimmende Reste des Films ausgemacht werden, die für die sich sehr schnell verändernden Werte der ellipsometrischen Winkel während des Auflösens verantwortlich waren. Aufgrund dieses im Vergleich zum Erstarrungsprozess anders gearteten Schmelzvorgangs war die Ermittlung der Filmschmelztemperaturen mit einer größeren Unsicherheit behaftet. Allerdings nahmen auch diese Schwankungen mit zunehmender Bismut-Konzentration ab.

○ **Auflösen der Erstarrungsfilme**

Wie bereits geschildert, war es aufgrund der hohen Wachstumsgeschwindigkeit der Filme nahezu unmöglich verlässliche spektroskopische Messungen während der Bildung der Filme vorzunehmen. In zwei Fällen (einmal während der Bildung, einmal während des Auflösens) gelang es jedoch aufgrund des speziellen Verlaufs (Zuwachsen eines genau am Ort der Messung befindlichen Lochs bzw. Auflösen eines an beiden Seiten des Tiegels anhaftenden Filmrests, s. Inset Abb. 4.23) durch vorsichtige Temperatursteuerung (Abb. 4.23) das Erstarren bzw. Auflösen des Films so zu verlangsamen, dass aus den aufgenommenen Spektren Informationen darüber gewonnen werden konnten, welche Zwischenzustände bis

zum Erreichen des jeweiligen Endzustands durchlaufen werden. Eine visuelle Beobachtung der Probenoberfläche war hierbei unbedingt erforderlich, da gewährleistet werden musste, dass die Messung während des gesamten Auflösungs- bzw. Erstarrungsvorgangs komplett auf einem für das bloße Auge homogenen Bereich der Oberfläche stattfand. Mikroskopische Inhomogenitäten können hierbei allerdings nicht ausgeschlossen werden.

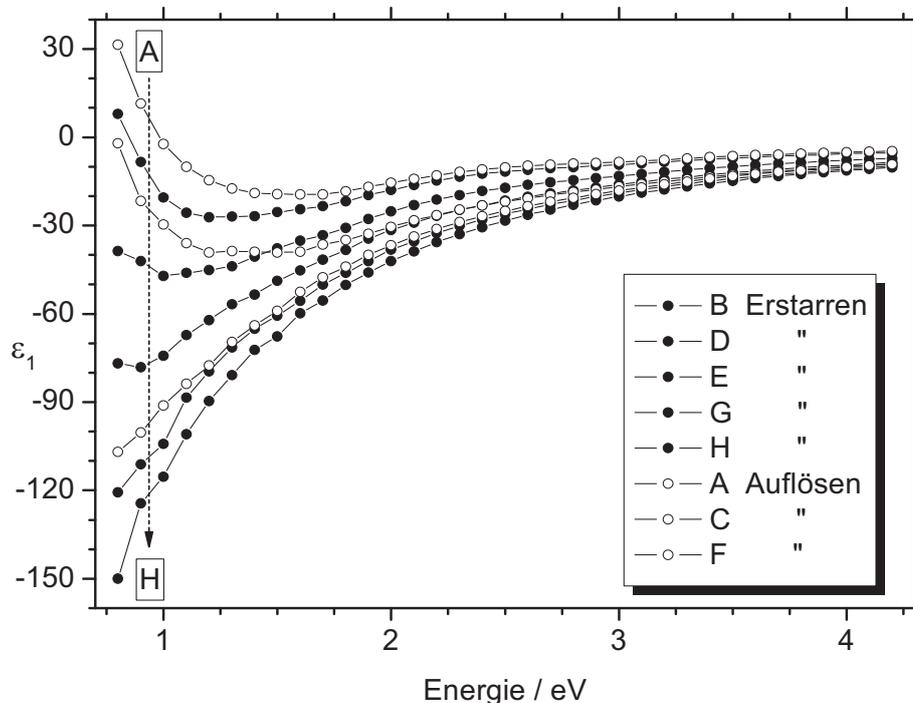


Abb. 4.22: ϵ_1 -Spektren während langsamen Erstarrens / Auflösens eines Films der Probe $\text{Ga}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$

Die Abbildung 4.22 zeigt zur besseren Übersichtlichkeit nur den Realteil der dielektrischen Funktion bei verschiedenen Zwischenzuständen während eines Erstarrungs- (Spektren in zeitlicher Abfolge: H, G, E, D und B) und Auflösungs Vorgangs (Abfolge: A, C und F). Die dabei entstandenen flüssigkeitsähnlichen (filmähnlichen) Spektren wurden aufgrund des Emissivitätseffekts nicht notwendigerweise auch bei höherer (niedrigerer) Tiegeltemperatur aufgenommen.

Es muss an dieser Stelle ausdrücklich darauf hingewiesen werden, dass es sich bei den Filmen, deren spektroskopische Messungen in Abbildung 4.22 dargestellt sind, keinesfalls um stabile Zustände bei konstanter Temperatur handelte, im Gegenteil, um die durch die unterschiedlichen Emissivitäten hervorgerufenen Temperaturänderungen auszugleichen, bedurfte es einer ständigen Anpassung der Heizungs- an die Tiegeltemperatur. Die Erstarrungs- und Schmelztemperaturen sowie der generelle systematische Verlauf von Bildung und Schmelzen waren dem zuvor Beschriebenen vergleichbar.

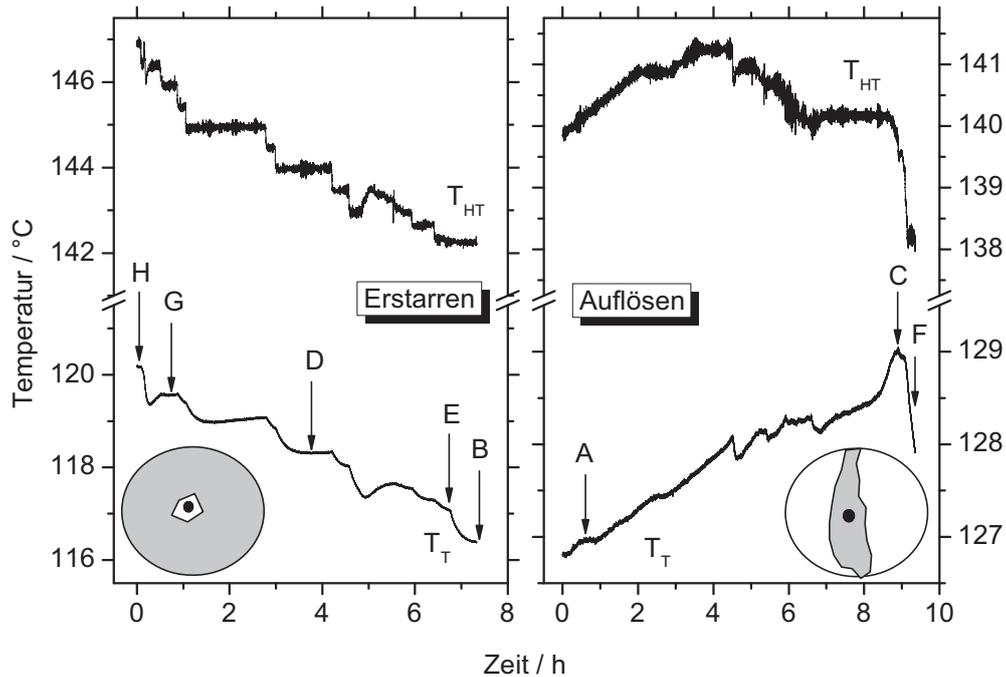


Abb. 4.23: Temperaturverlauf von T_T und T_{HT} während des vorsichtigen AuflöSENS/Erstarrens eines Films; A-H: Spektroskopische Messungen; in den unteren Ecken sind schematisch die Oberflächen während der Messung dargestellt (grau: fester Film; weiß: flüssige Legierung; schwarz: Messpunkt)

Um sicherzustellen, dass sich die Oberfläche während einer spektroskopischen Messung (Dauer: ~10 Min) nicht veränderte, wurden die kinetischen Messungen vor und nach der Spektrenaufnahme verglichen und bei einer festgestellten Differenz der ellipsometrischen Winkel von mehr als $0,2^\circ$ ggf. die Temperatur der Heizung geringfügig geändert und eine weitere Messung gestartet. Der qualitative Verlauf der Winkel Ψ und Δ entsprach in etwa dem der Tiegeltemperatur und wird hier nicht zusätzlich dargestellt. Eine Wiederholung dieser beiden Experimente gelang trotz zahlreicher Versuche und vergleichbarer Temperaturregelung nicht, da sich weder der – zufällig so erfolgte – Verlauf des Wachstums, noch der des Schmelzens in der gezeigten Art und Weise wiederholten.

Eine für die Auswertung und Diskussion wichtige Beobachtung ist die beim Aufschmelzen der Filme auftretende Hysterese. Dieses Verhalten wurde bereits in [Turchanin02] beschrieben. Es wurde auch hier festgestellt, dass die Schmelztemperatur in Abhängigkeit der Minimaltemperatur der Probe entweder oberhalb, beziehungsweise nahe T_{SF} (bei $T_{Min} > T_{liq}$) oder deutlich unterhalb T_{SF} (wenn $T_{Min} < T_{liq}$) lag. Das Verhalten, das bei Unterschreiten der jeweiligen Liquidustemperatur eine Differenz $T_{Melt} - T_{SF} < 0$ K auftrat, war tendenziell bei allen Proben zu beobachten¹, bei der Probe mit der größten Bi-Konzentration jedoch am deutlichsten ausgeprägt. Dabei spielte es wiederum keine Rolle, wie weit unterhalb T_{liq}

¹ aufgrund der oben beschriebenen unterschiedlichen Aufschmelzvorgänge ergaben sich hier einige Ausnahmen

abgekühlt wurde oder welche Temperaturdifferenz ΔT zwischen den Heizungen herrschte. Ein Unterschied im Aufschmelzverhalten (Systematik, Dauer) konnte hingegen vereinzelt festgestellt werden.

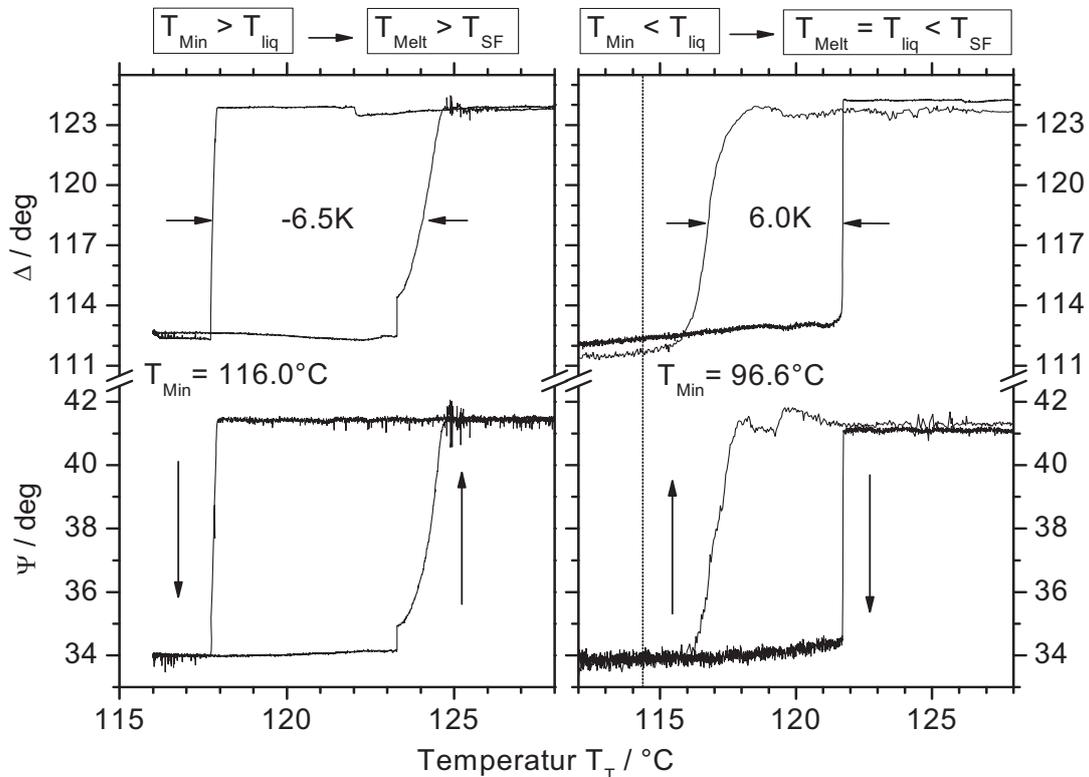


Abb. 4.24 a/b: Kinetische Messungen des Auflösens des Films in Abhängigkeit der minimalen Proben temperatur der Probe $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$ (gepunktete Linie: $T_{\text{liq}} = 114,5^\circ\text{C}$)

Deutlicher zu beobachten war dieses Phänomen bei den Ga / Pb-Legierungen, da bei diesen ein gleichmäßiger Schmelzvorgang zu beobachten war und dadurch die gemessenen Erstarrungs- sowie Schmelztemperaturen in deutlich kleineren Temperaturintervallen definiert waren.

○ **Zusammenfassung für das System Ga/Bi**

<i>Molenbruch x_{Bi}</i>	<i>$T_{liq} / ^\circ C$</i>	<i>$T_{SF} / ^\circ C$</i>	<i>Änderung von Ψ / deg</i>	<i>Änderung von Δ / deg</i>
0,004	56	$66 \pm 5,5$	-7,2	-11,8
0,01	114,5	$121 \pm 4,0$	-7,3	-11,6
0,042	181	$189 \pm 2,5$	-7,3	-11,7

Tab. 4.5: Ga/Bi: Erstarrungstemperaturen T_{SF} der Grenzflächenfilme und Änderungen von Ψ und Δ bei Filmbildung; die Werte stellen Mittelwerte über alle durchgeführten Messungen ohne Berücksichtigung der experimentellen Bedingungen dar

Zur besseren Übersicht sollen die wesentlichen Beobachtungen und quantitativen Ergebnisse für das System Gallium / Bismut an dieser Stelle noch einmal stichpunktartig zusammengefasst werden, da in den nächsten Abschnitten wiederholt darauf zurückgegriffen wird:

- Die Filmbildung begann immer am Rand des Tiegel, eine vollständige Bedeckung war stets innerhalb einer Minute erreicht
- Alle Filme wiesen mit bloßem Auge gut erkennbare Unebenheiten auf
- Die Erstarrungstemperatur und das optische Erscheinungsbild der Filmbildung waren unabhängig von Konzentration, Gradient und Abkühlrate (s. obige Tabelle)¹
- Während der Bildung wurde ohne Verwendung der Kappe ein beschleunigtes Abkühlen der Probe beobachtet, dass bei Beheizung von oben nahezu vollständig unterdrückt wurde und aufgrund des ebenfalls detektierten, sich ändernden Abstrahlverhaltens den unterschiedlichen Emissivitäten der reinen Komponenten zugeordnet werden konnte
- Die Bildung der Filme wurde kinetisch erfasst, die Spektren der Filme zeichneten sich im Vergleich zu denen der flüssigen Legierung (Drude-Modell) entsprechend dem reinen Bismut durch eine ausgeprägte Dispersion bei etwa 1,4 eV aus
- Beim Aufschmelzen der Filme wurde in Abhängigkeit der minimalen Proben-temperatur eine Hysterese beobachtet

Eine ausführlichere Auswertung der Spektren aller Legierungen im Hinblick auf die Dicke und Zusammensetzung der Filme im Rahmen verschiedener Modelle folgt in Kapitel 6 „Diskussion“.

¹ die im Abschnitt „Auflösen der Filme“ beschriebenen beiden Messzyklen unterschieden sich in den wesentlichen Merkmalen ebenfalls nicht von der vorherigen

4.2.2 Das System Gallium / Blei

Im System Gallium/Blei wurde bei Konzentrationen zwischen 0,25 mol% und 1,1 mol% Blei bei kontinuierlicher Abkühlung ebenfalls das spontane Erscheinen eines festen Oberflächenfilms beobachtet und untersucht. Die Spektren von flüssiger Legierung und Erstarrungsfilm unterscheiden sich in charakteristischer Weise und in den kinetischen Untersuchungen bei konstanter Wellenlänge kann ebenfalls ein diskreter Sprung von Ψ und Δ detektiert werden. Die Grenzflächenerstarrungstemperaturen der untersuchten Legierungen $\text{Ga}_{0.9975}\text{Pb}_{0.0025}$, $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$ und $\text{Ga}_{0.989}\text{Pb}_{0.011}$, die in der folgenden Abbildung 4.25 aufgetragen sind, wiesen eine gute Übereinstimmung mit der Literatur auf [Issanin06, Freyland03] und zeichneten sich eine gute bis sehr gute Reproduzierbarkeit aus. Anders als im Fall des Gallium / Bismut ist jedoch die Liquiduskurve im untersuchten Konzentrationsbereich nur ungenau bekannt [Predel59], was die Unterscheidung zwischen Oberflächenerstarren und dem Erstarren der Volumenphase bei T_{liq} erschwert. Dieses Problem wird in Abschnitt 6.4.1 im Zusammenhang mit den beobachteten Temperaturhysteresen nochmals ausführlicher diskutiert. Die dargestellte Kurve wurde unter Einbeziehung des monotektischen und eutektischen Punktes rein empirisch an die Erstarrungstemperaturen angepasst, sie stellt jedoch eine bessere Abschätzung der Liquiduskurve dar, als die von Predel et al. [Predel59].

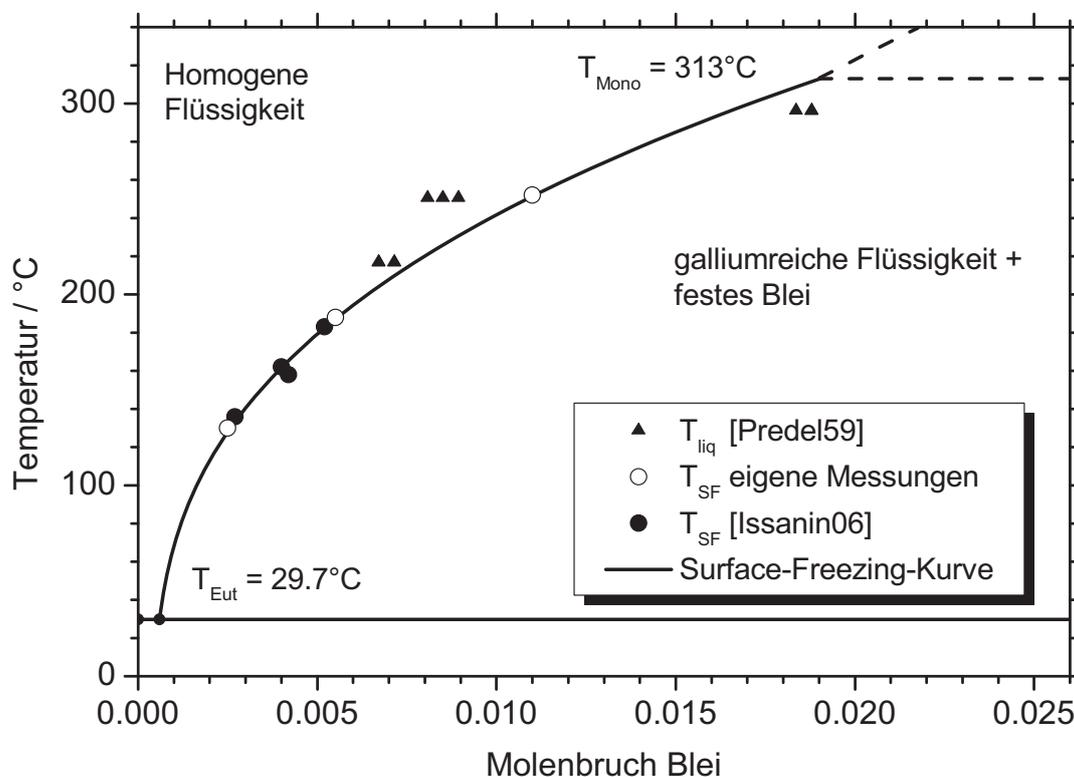


Abb. 4.25: Ausschnitt des galliumreichen Teils des Phasendiagramms Gallium/Blei [Predel59]

○ **Oberflächenerstarren der Legierungen $\text{Ga}_{1-x}\text{Pb}_x$**

Die Gallium / Blei-Proben wurden ebenfalls im Hinblick auf den Einfluss der Abkühlrate und der Temperaturdifferenz ΔT vertikal zur Probe untersucht. Analog den Bismut-Legierungen trat das Oberflächenerstarren völlig unbeeinflusst auch bei einer Veränderung dieser beiden Parameter auf, so dass eine separate Beschreibung der verschiedenen Proben nicht notwendig ist. Sofern nicht anders aufgeführt, handelt es sich darum im Folgenden ausschließlich um Ergebnisse von Messungen, die mit Abkühl- bzw. Aufheizraten von 5 K/h und bei einer Temperaturdifferenz von 0 K durchgeführt wurden. Die folgende Abbildung zeigt eine typische kinetische Messung des Oberflächenerstarrens der Probe $\text{Ga}_{0,9945}\text{Pb}_{0,0055}$.

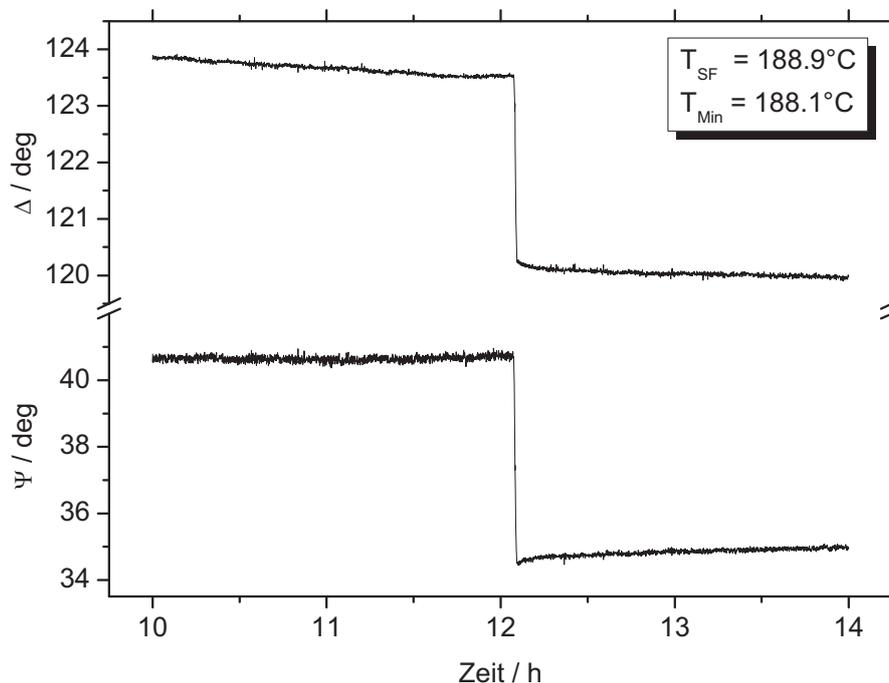


Abb. 4.26: Typische kinetische Messung des Oberflächenerstarrens der Probe $\text{Ga}_{0,9945}\text{Pb}_{0,0055}$
 Temperaturverlauf von $T_T: 202^{\circ}\text{C} \rightarrow -5\text{K/h} \rightarrow T_{SF} \rightarrow \text{Ende}$

Die betragsmäßigen Änderungen der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ bei Auftreten des Films bewegten sich bei allen Messungen dieser Probe in einem Bereich von $6,3 \pm 0,2^{\circ}$ bzw. $3,3 \pm 0,1^{\circ}$. Die charakteristischen Verläufe der kinetischen Messungen und die typischen Änderungen des Signals wurden bei den weiteren untersuchten Konzentrationen in gleicher Weise beobachtet, so dass auf deren Darstellung hier verzichtet wird. Da bei den Ga / Pb-Legierungen kein den Bi-Proben vergleichbarer Emissivitätseffekt auftrat, beinhalten die Temperatur-Zeit-Verläufe keine für das Verständnis relevanten Informationen und werden deshalb, falls notwendig, im Folgenden in verkürzter Form wiedergegeben:

Starttemperatur \rightarrow Heiz- bzw. Kühlrate \rightarrow Stopptemperatur \rightarrow Haltezeit

Das visuelle Erscheinungsbild der Filme unterschied sich von dem der Ga/Bi-Legierungen: sie wiesen deutlich weniger Unebenheiten und Inhomogenitäten auf. In der Systematik der Bildung ergaben sich jedoch keine Unterschiede. Die Reproduzierbarkeit der beobachteten Erstarrungstemperaturen lagen für alle untersuchten Konzentrationen innerhalb eines Temperaturintervalls von maximal 3 K, in der Regel jedoch von etwa 1 K. Die Zusammenstellung aller Messungen und Messbedingungen sowie der dazugehörigen Ergebnisse findet sich ebenfalls in Kapitel 7: Anhang (s. a. Tabelle 4.6).

Abbildung 4.27 zeigt ein direkt nach der Bildung des Films aufgenommenes Spektrum im Vergleich mit dem der homogenen, flüssigen Phase.

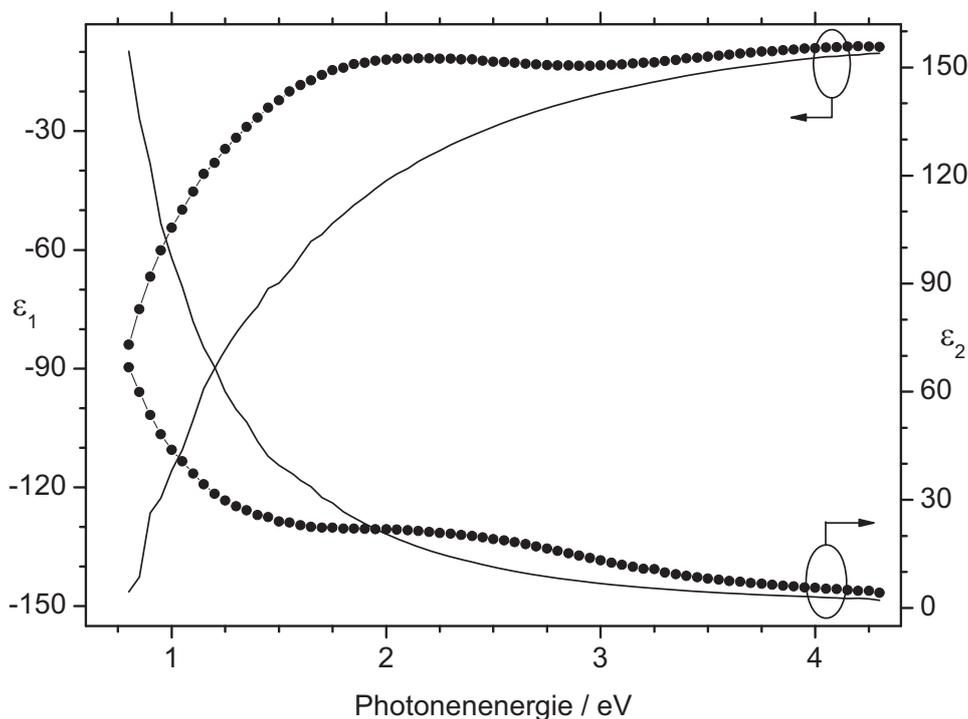


Abb. 4.27: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Probe $\text{Ga}_{0,9945}\text{Pb}_{0,0055}$ für die flüssige Phase bei 208°C (Linie) und bei 187,9°C für den Film (Symbole)

Die Zustände mit (Symbole) und ohne Film (Linie) sind auch im Fall der Ga/Pb-Legierungen spektroskopisch zweifelsfrei zu unterscheiden. Die unmittelbar nach dem Entstehen aufgenommenen Spektren der Filme der einzelnen Proben wiesen unabhängig von der Blei-Konzentration im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede auf und zeichnen sich wie die Spektren des reinen festen Bleis durch eine ausgeprägte Dispersion bei etwa 2,5 eV aus. Die Temperaturabhängigkeit der dielektrischen Konstanten der jeweiligen flüssigen Legierung entspricht der des reinen Galliums.

Zusammenfassend gibt folgende Tabelle einen Überblick der zur Charakterisierung des Oberflächenerstarrens notwendigen Ergebnisse für das Systems Gallium/Blei.

<i>Molenbruch</i> x_{Pb}	<i>Erstarrungstemperatur</i> $T_{SF} / ^\circ C$	<i>Liquidustemperatur*</i> $T_{liq} / ^\circ C$	<i>Änderungen von</i> Ψ bzw. Δ / deg
0,0025	$134,6 \pm 1,0$	$130,8 \pm 1,5$	$6,2 \pm 0,1 / 3,4 \pm 0,1$
0,0055	$188,8 \pm 1,0$	$185,5 \pm 0,5$	$6,3 \pm 0,1 / 3,3 \pm 0,1$
0,011	$252,1 \pm 1,5$	$248,7 \pm 1,0$	$6,4 \pm 0,1 / 3,3 \pm 0,1$

Tab. 4.6: Ga / Pb: Mittelwerte der Erstarrungstemperaturen T_{SF} sowie der Änderungen von Ψ und Δ bei Filmbildung (* zur Festlegung der Liquidustemperatur s. Kap.6.4.1)

○ **Langzeitstabilität der Erstarrungsfilme**

Im Gegensatz zu den Filmen der Ga / Bi-Legierungen, die nach ihrer Bildung unabhängig von der im jeweiligen Abkühlzyklus eingestellten minimalen Probertemperatur T_{Min} auch über einen längeren Zeitraum hinweg keinerlei beobachtbare Veränderungen zeigten, wiesen die kinetischen Messungen der erstarrten Oberfläche im Fall der Ga / Pb-Proben in Abhängigkeit von T_{Min} eine ausgeprägte und unerwartete Langzeitkinetik auf. Gleichzeitig mit der Änderung des ellipsometrischen Signals entstanden auf der Oberfläche konzentrationsunabhängig anfangs nicht vorhandene kreis- und strichförmige Inhomogenitäten, deren Entwicklung mit einer CCD-Kamera beobachtet werden konnten und die sich über weite Bereiche des Films ausbreiteten. Dies steht im Einklang mit den Beobachtungen in [Issanin06]. Eine Vorzugsrichtung dieser Veränderungen bzw. eine Systematik in deren Erscheinen ließ sich dabei nicht feststellen. Eine Aufnahme der deutlich veränderten Oberfläche nach fünf Stunden bei konstanter Temperatur, die [Issanin06] entnommen wurde, zeigt das folgende Bild (Abb. 4.28). Form und Größe entsprechen dabei exakt den Veränderungen, die auch bei den in dieser Arbeit untersuchten Proben auftraten.

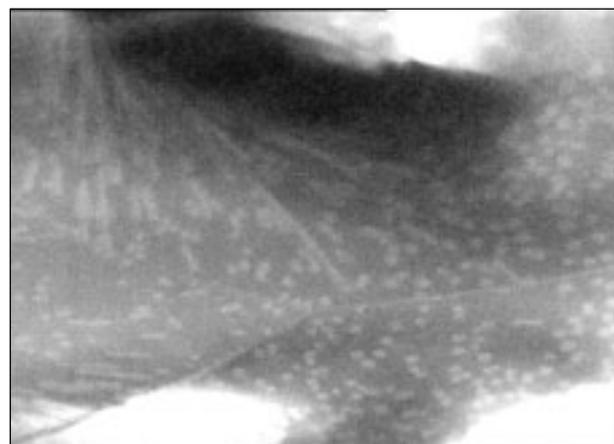


Abb. 4.28: Aufnahme der Oberfläche einer Probe mit 0.41 mol% Pb bei konstanter Temperatur, fünf Stunden nach der Bildung des Films. Abgebildet ist ein Ausschnitt von etwa 3 x 4 mm. (entnommen aus [Issanin06])

Die Größe der Inhomogenitäten (oben im Bild als hellgraue Flecken bzw. Linien erkennbar) konnte durch den Vergleich mit dem Thermoelementdurchmesser auf ungefähr $50\ \mu\text{m}$ abgeschätzt werden. Die Auflösungsgrenze der verwendeten Kamera mit Zoom-Optik lag bei etwa $10\ \mu\text{m}$. Abbildung 4.29 zeigt eine kinetische Messung der Probe $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$ bei $T_{\text{Min}} = T_{\text{SF}}$ über einen Zeitraum von 45 Stunden, bei der eine kontinuierliche Veränderung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ um insgesamt 4.1° bzw. 2.4° zu beobachten war. Anzumerken ist, dass bei keiner zur Untersuchung dieses Phänomens durchgeführten Langzeitmessung (bei $T_{\text{Min}} \leq T_{\text{SF}}$) ein vollständiges Verschwinden des Films festgestellt werden konnte.

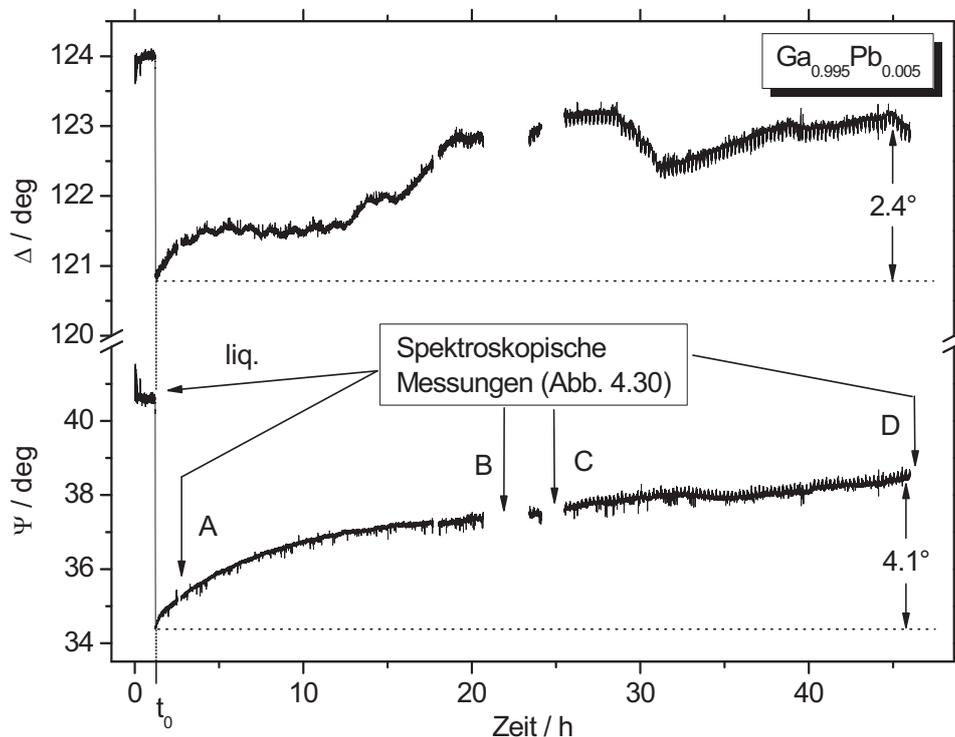


Abb. 4.29: Kinetische Langzeitmessung der Probe $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$ bei $T_T = T_{\text{SF}} = 189.9^\circ\text{C}$

Die spektroskopischen Messungen A – D (folgende Abbildung 4.30), welche 2, 17, 25 und 46 Stunden nach Bildung des Films (zum Zeitpunkt t_0) durchgeführt wurden, weisen ebenfalls deutliche Veränderungen zu den Spektren auf, die innerhalb von zehn Minuten nach dessen Entstehen aufgenommen wurden. Um den Grad dieser Veränderungen einordnen zu können, ist als Vergleich ein Spektrum der flüssigen Legierung ohne Film (Linie) dargestellt. Es ist zu erkennen, dass sich der systematische Verlauf der ϵ -Spektren mit der Zeit, und damit zunehmender Anzahl beziehungsweise größer werdenden „Flecken“ auf der Oberfläche, dem der Flüssigkeit annähert. Die nach zwei Stunden im Spektrum A noch deutlich sichtbare Dispersion bei $2.5\ \text{eV}$ ist in Spektrum D nahezu vollständig verschwunden.

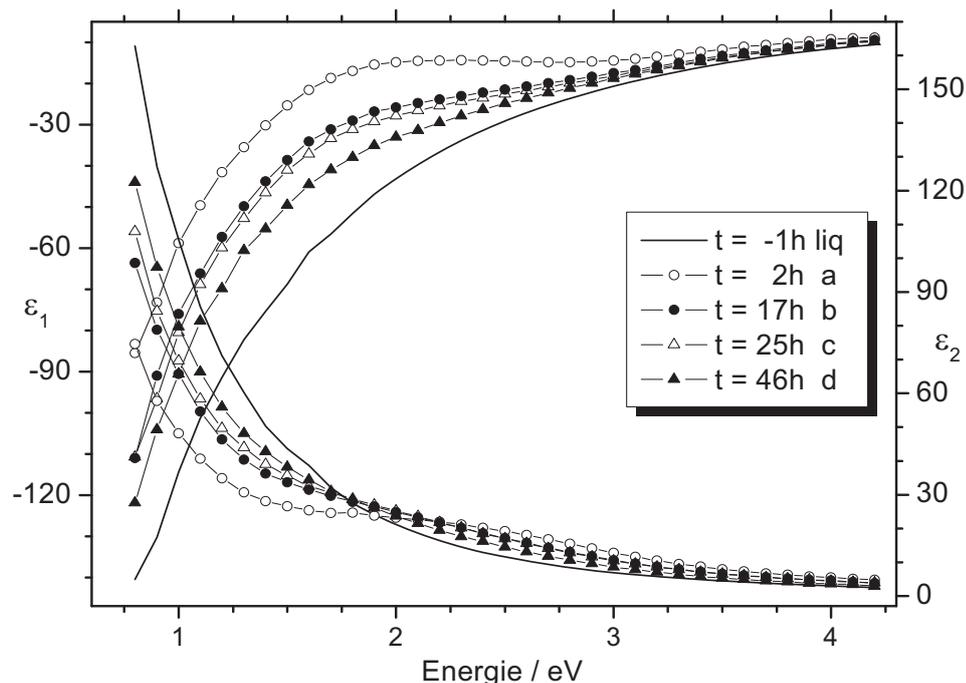


Abb. 4.30: $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$: Zeitliche Änderung der ϵ_1 -/ ϵ_2 -Spektren des Films bei konstanter Temperatur (Oberflächenerstarren zum Zeitpunkt t_0)

Wie oben erwähnt, war die Bildungsgeschwindigkeit dieser Inhomogenitäten stark von der minimalen Proben temperatur T_{Min} abhängig (s. Tab. 4.7, Abb. 4.29). Bei einer Abkühlung von mehr als ~ 3.5 K unterhalb der Erstarrungstemperatur T_{SF} auf T_{Stab} („Filmstabilitätstemperatur“) konnten bei allen Ga / Pb-Proben auch nach längerer Zeit keine Veränderungen der Oberfläche mehr festgestellt werden (Messung C in Tab. 4.7 und Abb. 4.31). Eine quantitative Aussage über den Anteil der Inhomogenitäten zu einem bestimmten Zeitpunkt im Verhältnis zur gesamten Oberfläche war aufgrund des zuvor beschriebenen nicht möglich, ein mit bloßem Auge abgeschätzter Bedeckungsgrad bestätigt jedoch qualitativ die ellipsometrischen Ergebnisse.

<i>kin.</i> <i>Messung</i>	$T_{\text{SF}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{Min}} / ^\circ\text{C}$	Änderung Ψ / deg bei T_{SF} ($t = t_0$)	Änderung Ψ / deg $t_0 + 10h$
A (m.K.)	189.9	T_{SF}	6.20	2.5
B (o.K.)	188.8	$T_{\text{SF}} - 1.7\text{K}$	6.15	1.0
C (o.K.)	188.8	$T_{\text{SF}} - 3.6\text{K}$	6.10	0.2

Tab. 4.7: $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$: Änderung des ellipsometrischen Winkels Ψ in Abhängigkeit von T_{Min} (ein Unterschied zwischen den Messungen mit Kappe „m.K.“ und ohne „o.K.“ konnte nicht festgestellt werden und ist hier nur zur Vollständigkeit angegeben)

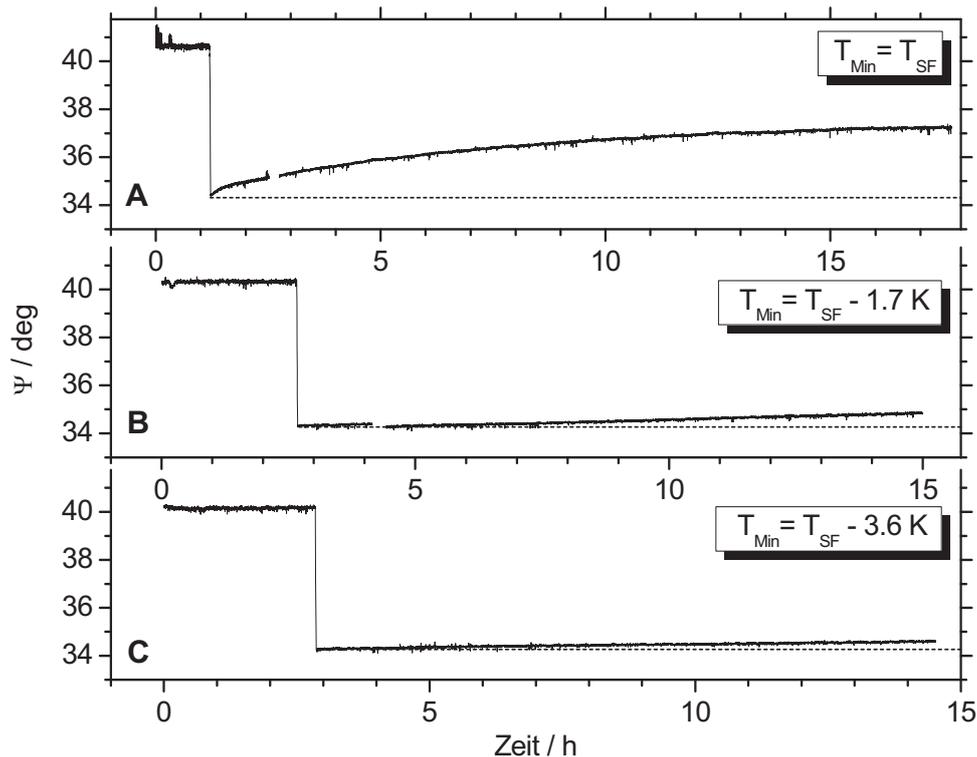


Abb. 4.31: $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$: $\Psi(t)$ - Kinetik der in Tabelle 4.3 verglichenen Messungen

Auf einen wichtigen Sachverhalt muss bei diesem Vergleich hingewiesen werden: Im Gegensatz zu den Messungen von Issanin et al. [Issanin06], bei denen sich die „Löcher“ aufgrund der geringeren Tiegelgröße nahezu über die gesamte Oberfläche ausbreiteten, wiesen die Filme der ellipsometrischen Proben die Inhomogenitäten nur in Teilbereichen auf. Da nicht vorhergesagt werden konnte, an welcher Stelle der Filme die Veränderungen auftraten, war hier nicht grundsätzlich gewährleistet, dass der beobachtete Teil diese auch in der beschriebenen Art und Weise aufwies. So wurde ebenfalls die Beobachtung gemacht, dass das ellipsometrische Signal trotz $T_{\text{Min}} = T_{\text{SF}}$ konstant blieb. An den sich verändernden Stellen der Oberfläche verhielt sich der Film in Bezug auf die Änderung der ellipsometrischen Winkel jedoch immer wie in Abbildung 4.31 dargestellt. Aus diesem Grund war eine Vergleichbarkeit der einzelnen ellipsometrischen Messungen nicht zwangsläufig gegeben.

Ein Einfluss der Abkühlrate und der anliegenden Temperaturdifferenz ΔT auf die Bildung und die Entwicklung der Inhomogenitäten wurde nicht festgestellt. Durch weitere Abkühlung der Proben ließ sich eine Rückbildung der Flecken erreichen, die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ , sowie die Spektren waren danach wieder mit denen des Zustands unmittelbar nach dem Entstehen des Films vergleichbar.

○ Temperaturhysterese / Auflösen der Filme

Nicht nur die zeitliche Stabilität wies eine Abhängigkeit von der minimalen Proben­temperatur auf, ähnlich den Gallium / Bismut-Legierungen konnte ein Einfluss von T_{Min} auf das Schmelzverhalten festgestellt werden. Wurde die Abkühlung der Proben innerhalb eines Temperaturintervalls von ~ 6.5 K unterhalb der Erstarrungstemperatur gestoppt, so lag die Filmschmelztemperatur T_{Melt} in der Regel im Bereich von T_{SF} oder darüber, es war also eine Hysterese zu beobachten. Bei einer Abkühlung von mehr als ~ 6.5 K unterhalb T_{SF} lagen die beobachteten Schmelztemperaturen T_{Melt} immer unterhalb der Erstarrungstemperatur und zeigten eine hohe Reproduzierbarkeit: $\Delta T_{\text{Melt}} < 1$ K. Dieses Ergebnis bestätigte sich an allen Gallium / Blei-Proben: Bei einer kontinuierlichen Abkühlung deutlich unter T_{SF} und damit auch T_{liq} trat keine Temperaturhysterese mehr auf [Turchanin02].

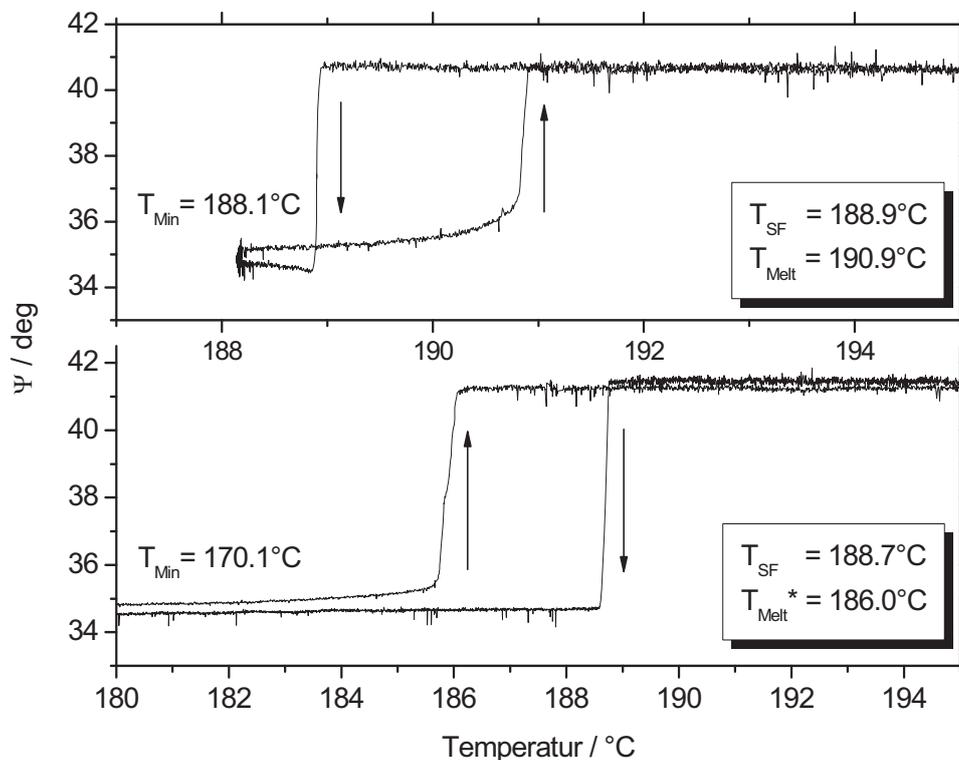


Abb. 4.32: $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$: Abhängigkeit der Schmelztemperatur von T_{Min} ; Temperaturverläufe von T_{T} : $202^{\circ}\text{C} \rightarrow -5\text{K/h} \rightarrow T_{\text{SF}} \rightarrow 1\text{h} \rightarrow 5\text{K/h} \rightarrow 210^{\circ}\text{C}$ bzw. $205^{\circ}\text{C} \rightarrow -5\text{K/h} \rightarrow 170^{\circ}\text{C} \rightarrow 3\text{h} \rightarrow 5\text{K/h} \rightarrow 205^{\circ}\text{C}$

Die Schmelztemperaturen wurden jeweils zu dem Zeitpunkt festgelegt, bei dem die ellipsometrischen Winkel während des Aufheizens erstmals wieder der flüssigen Legierung entsprachen, sie sind in Tabelle 4.5 zusammengefasst. Des Weiteren ist in den zeitlichen Verläufen zu erkennen, dass der Film ein eher kontinuierliches Schmelzen zeigte für den Fall,

dass während eines Abkühl- / Aufheizzyklus $T_{SF} - T_{Min} \leq 6.5 \text{ K}$ eingehalten wurde (Abb. 4.32 oben).

<i>Molenbruch</i> x_{Pb}	$T_{Melt}^* / ^\circ\text{C}$ $T_{SF} - T_{Min} \geq 6.5 \text{ K}$	$T_{Melt} / ^\circ\text{C}$ $T_{SF} - T_{Min} \leq 6.5 \text{ K}$	$T_{SF} / ^\circ\text{C}$
0,0025	132,0	136,7	134,5
0,005	185,8	190,1	188,8
0,01	255,0	263,0	260,0

Tab. 4.8: Vergleich der durchschnittlichen Schmelztemperaturen im System Gallium/Blei in Abhängigkeit von T_{Min} ; T_{Melt} bezeichnet hierbei die Schmelztemperatur des Films, T_{Melt}^* die der Volumenphase (= T_{liq}) (zur Messgenauigkeit: s. Tab. 4.6)

○ **Einfluss der Tiegelform und -größe**

Um den eventuellen Einfluss der Tiegelform und Größe bzw. Krümmung der Probenoberfläche auf das Oberflächenerstarren nachzuweisen, wurden Messungen von Proben mit einer Konzentration von 0.5 mol% Pb in zwei weiteren Tiegeln durchgeführt, die in Abbildung 4.33 gezeigt sind. Die Probe in Tiegel 3 wurde ebenfalls für XPS- und UPS-Messungen verwendet [Issanin06], an der Probe in Tiegel 2 wurden GID- (Grazing Incidence Diffraction) und Röntgenreflexionsmessungen an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble durchgeführt [Reichert07]. Eine kurze Übersicht über die qualitativen Ergebnisse dieser Messungen findet sich in Kapitel 4.3.

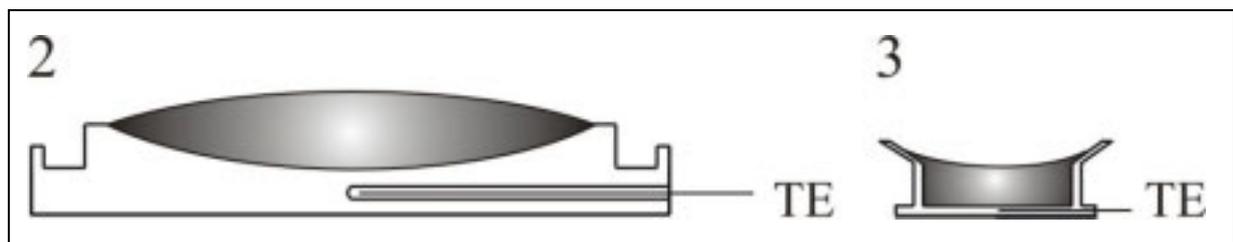


Abb. 4.33: Tiegel 2 (links) und 3 (rechts); TE = Thermoelement

Die Proben in Tiegel 2 konnte aufgrund seines Durchmessers nur ohne Kappe untersucht werden, die Probe in Tiegel 3 wurde mit und ohne Kappe vermessen. Ein Einfluss der Tiegelform und der damit veränderten Größe und Geometrie der Oberfläche konnte in keinem Messzyklus festgestellt werden.

	<i>Tiegel 1</i>	<i>Tiegel 2</i>	<i>Tiegel 3</i>
<i>Probendurchmesser / mm</i>	37	47	13
<i>Krümmung der Probe</i>	keine	konvex	konkav
<i>Krümmungsradius / m</i>	∞	$\sim 0,5$	$\sim 0,2$
<i>Probenmasse / g (Ga)</i>	$\sim 30 - 35$	~ 55	~ 5

Tab. 4.9: Vergleich der Charakteristika der drei unterschiedlichen, bei den Messungen der Probe $\text{Ga}_{0,9945}\text{Pb}_{0,0055}$ verwendeten Tiegel

Sowohl im visuellen Erscheinungsbild als auch in den ellipsometrischen Messungen, verhielten sich die Proben in jeglicher Hinsicht wie bereits zuvor für Tiegel 1 beobachtet. Die Änderungen der ellipsometrischen Winkel bei Erreichen von T_{SF} betragen hier $-3,3^\circ$ für Δ und $-6,5^\circ$ für Ψ und entsprachen gut den in den vorherigen Abschnitten dargestellten Ergebnissen (vgl. Abb. 4.26 und 4.34). Die Spektren der Filme sowie der flüssigen Legierung wiesen im Rahmen der Messgenauigkeit keine Unterschiede der optischen Eigenschaften auf und sind deshalb hier nicht zusätzlich abgebildet.

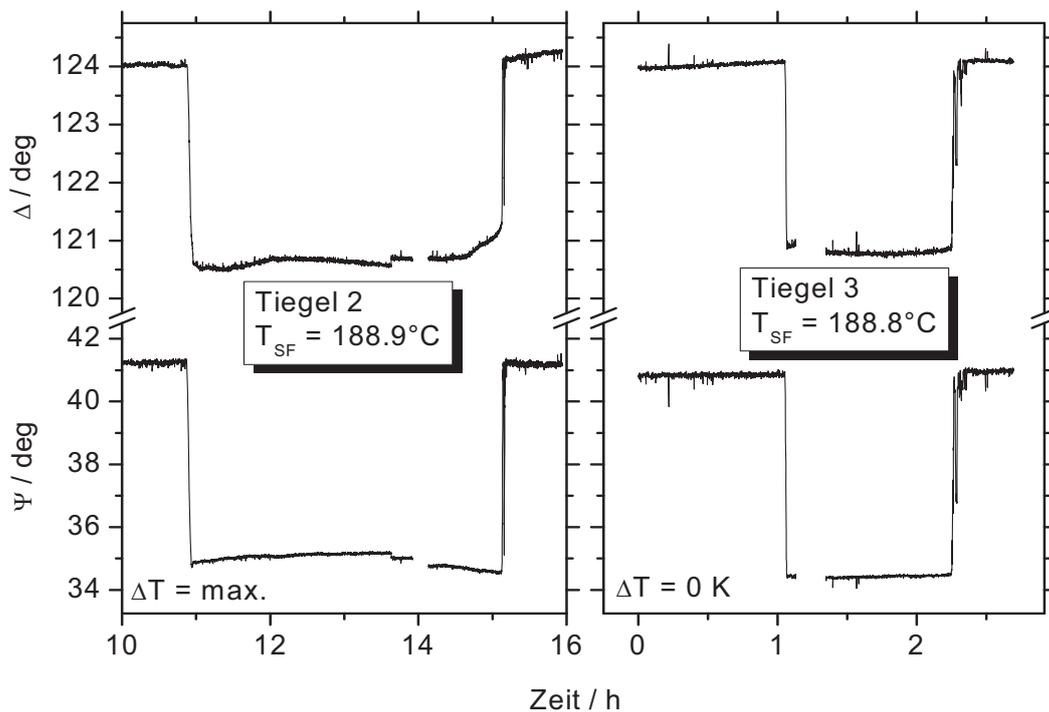


Abb. 4.34 a/b: Kinetische Messungen der Probe $\text{Ga}_{0,9945}\text{Pb}_{0,0055}$ in den Tiegeln 2 und 3

4.2.3 Das System Gallium / Thallium

Deutlich komplexer stellt sich die Situation im System Gallium / Thallium dar. Im Gegensatz zu den beiden bisher gezeigten Legierungen treten im System Gallium / Thallium konzentrationsabhängig – untersucht wurde der Bereich zwischen 0,06 und 1,3 mol% Thallium – deutliche Unterschiede im Verhalten der einzelnen Proben auf. Daher werden im Unterschied zu den Kapiteln 4.2.1 und 4.2.2 in den folgenden Abschnitten die Ergebnisse für jede Konzentration separat dargestellt und es wird dabei im Besonderen auf die jeweiligen Auffälligkeiten und Unterschiede eingegangen.

Das Oberflächenerstarren wurde in allen Messzyklen der verschiedenen Konzentrationen beobachtet und äußerte sich ebenfalls durch eine schnelle und diskrete Änderung der ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ . In Übereinstimmung mit den bis hierhin dargestellten Ergebnissen und Beobachtungen konnte auch bei den untersuchten Gallium / Thallium-Legierungen kein Einfluss der Abkühlrate oder der Temperaturdifferenz der beiden Heizungen auf die Filmbildung festgestellt werden (dargestellt werden deshalb wie zuvor ausschließlich Messungen bei $\Delta T = 0$ K und $\partial T_T / \partial t = \pm 5$ K/h). Im Unterschied zu den Filmen der Bismut- und Blei-Legierungen, wiesen die Erstarrungsfilme der Thallium-Proben keinerlei Inhomogenitäten auf und waren mit bloßem Auge nicht von der flüssigen Oberfläche zu unterscheiden.

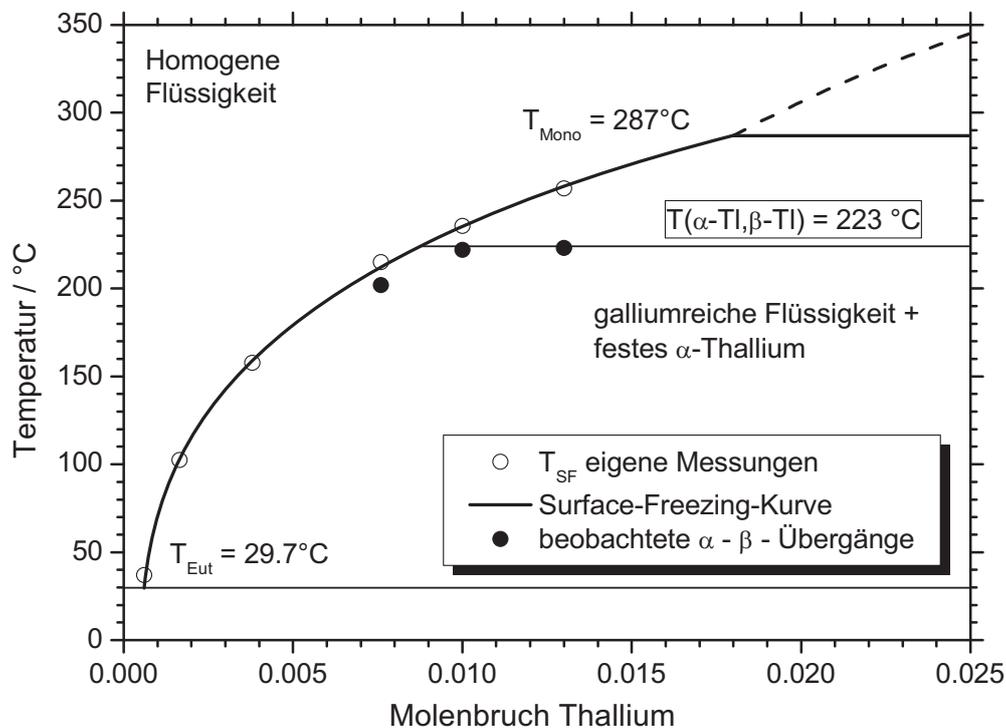


Abb. 4.35: Ausschnitt des galliumreichen Teils des Phasendiagramms Gallium / Thallium zwischen eutektischem und monotektischem Punkt und gemessene Oberflächenerstarrungstemperaturen T_{SF}

Im obigen Ausschnitt des Phasendiagramms sind neben den Erstarrungstemperaturen auch die Temperaturen eingezeichnet, bei denen in den Proben entsprechender Konzentration der Übergang der kubisch-innenzentrierten Hochtemperaturphase β zur hexagonalen Tieftemperaturphase α beobachtet wurde. Genauer wird darauf bei der Darstellung der Ergebnisse der jeweiligen Probe eingegangen. Wie im Phasendiagramm Gallium / Blei ist die Liquiduskurve für kleine Thalliumkonzentrationen nur ungenau bekannt, so dass die in Abbildung 4.35 dargestellte Kurve ebenfalls nicht die tatsächliche Liquiduskurve darstellt, sondern unter Einbeziehung der monotektischen und eutektischen Temperatur rein empirisch an die gemessenen Erstarrungstemperaturen T_{SF} angepasst wurde.

○ $\text{Ga}_{0.99835}\text{Tl}_{0.00165}$

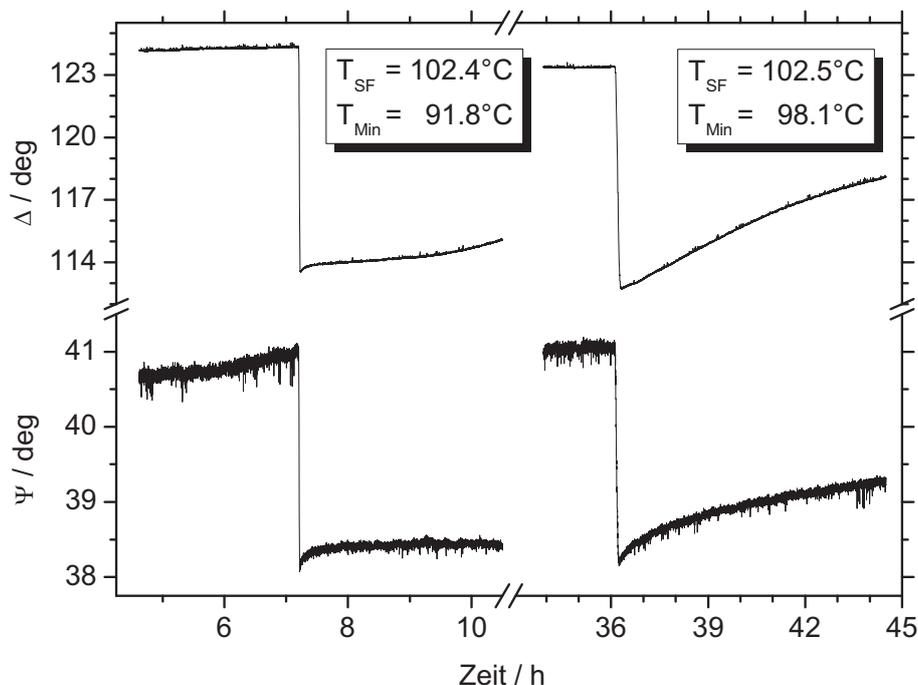


Abb. 4.36: Abhängigkeit der zeitlichen Entwicklung des ellipsometrischen Signals der Probe $\text{Ga}_{0.99835}\text{Tl}_{0.00165}$ von T_{Min} ($\Delta T = 0 \text{ K}$; $\partial T_{\text{T}} / \partial t = 5 \text{ K/h}$)

Die maximalen Änderungen der ellipsometrischen Winkel beim Erstarren der Oberfläche entsprechen in Abbildung 4.36 denen, die auch für alle anderen untersuchten Thalliumkonzentrationen beobachtet wurden: bei Bildung des Erstarrungsfilms änderte sich Ψ in der Regel um $-2,9 \pm 0,25^\circ$, Δ um $-10,5 \pm 0,5^\circ$. Die Erstarrungstemperatur bewegte sich für diese Konzentration im Bereich von $102,4 \pm 1^\circ\text{C}$ und entspricht gut der in kapillarwellenspektroskopischen Experimenten für die gleiche Konzentration beobachteten [Bartel03].

Den für die Blei-Legierungen gemachten Beobachtungen vergleichbar ist auch für die Probe $\text{Ga}_{0,99835}\text{Tl}_{0,00165}$ eine von der Minimaltemperatur T_{Min} abhängige Veränderung der ellipsometrischen Winkel bei erstarrter Oberfläche zu beobachten. Die dabei an der Oberfläche auftretenden Inhomogenitäten entsprachen denen der Blei-Legierungen, entstanden jedoch schneller und wiesen tendenziell eine etwas gleichmäßigere Verteilung auf. Bei direkter Abkühlung des Tiegels unterhalb $95,5^\circ\text{C}$ konnten diese Veränderungen nicht mehr beobachtet werden (s. Abb. 3.35 links). Auf eine weitere quantitative Beschreibung dieses Phänomens im Hinblick auf die Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit der Löcher und der damit verbundenen Änderung der ellipsometrischen Winkel von der jeweiligen Probertemperatur soll an dieser Stelle aufgrund der bereits in Abschnitt 4.2.2 „Langzeitstabilität der Filme“ geschilderten Schwierigkeiten verzichtet werden.

Die folgende Abbildung 4.37 verdeutlicht anhand zu verschiedenen Zeiten aufgenommener spektroskopischer Messungen, wie sich durch das Auftreten der Inhomogenitäten die dielektrische Funktion des Erstarrungsfilms zeitlich entwickelt. Die Tiegeltemperatur lag dabei nur wenig unterhalb der Erstarrungstemperatur (vgl. Kap. 4.2.2).

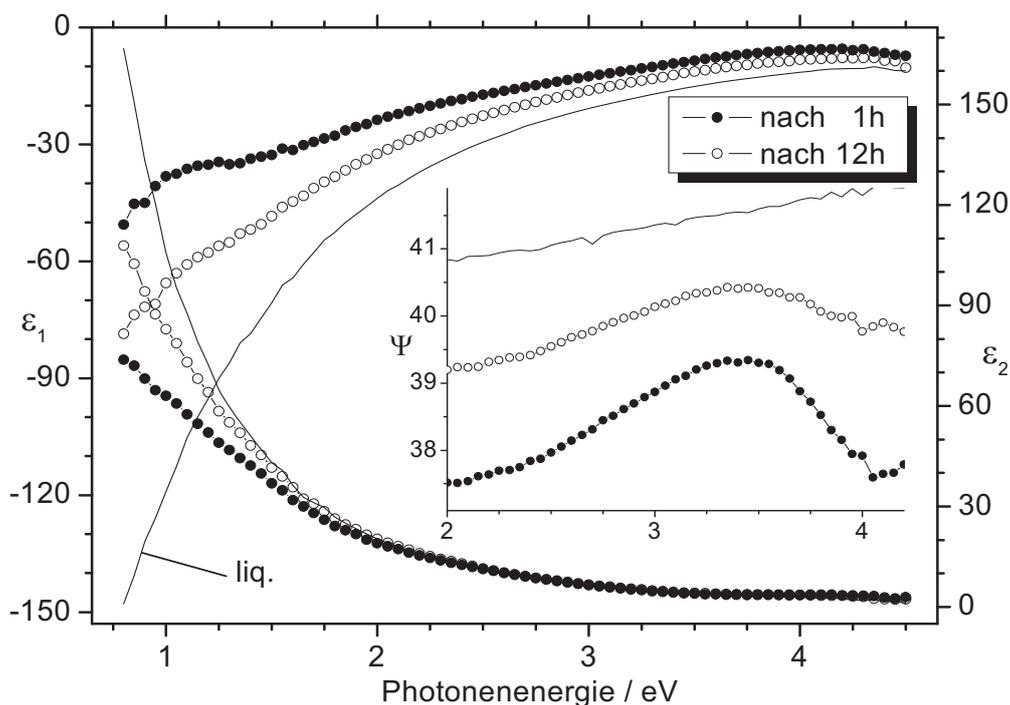


Abb. 4.37: $\text{Ga}_{0,99835}\text{Tl}_{0,00165}$: ϵ -Spektren des Films bei konstanter Temperatur $T_T = 98,5^\circ\text{C}$, 1 h und 12 h nach dessen Bildung ($T_{\text{SF}} = 102,4^\circ\text{C}$); Inset: Verlauf der entsprechenden Ψ -Spektren

Erkennbar ist, dass der charakteristische Fingerabdruck der Spektren, eine Dispersion bei ungefähr 1,4 eV, nach 12 Stunden nahezu verschwunden ist und dessen systematischer Verlauf dann eher dem der flüssigen Legierung (Linie) ähnelt. Vergleicht man die Spektren ebenfalls mit denen des reinen Thalliums (Abb. 4.6), so lässt sich hier als Struktur des Films

zweifelsfrei die hexagonale Tieftemperaturphase α_1 identifizieren. Die als Inset dargestellten entsprechenden Ψ -Spektren weisen in dem dargestellten Energiebereich nur ein Maximum auf und liefern somit das gleiche eindeutige Resultat (vgl. hierzu auch 4.1.3).

Als deutlich komplizierter erwies sich im Vergleich zu den beiden bisher betrachteten Legierungen die Festlegung der Schmelztemperaturen T_{Melt} . Im Unterschied zu den Bismut- und Blei-Legierungen vollzogen sich die Schmelzvorgänge bei allen untersuchten Konzentrationen sehr gleichmäßig und nahezu unabhängig von der Heizrate über einen Zeitraum von bis zu drei (!) Stunden (s. Abb. 4.38). Die in diesen Abschnitten aufgeführten Schmelztemperaturen sind dadurch mit einer deutlich größeren Unsicherheit behaftet, weil eine visuelle Beobachtung des Schmelzvorgangs aufgrund des geringen Kontrasts zwischen flüssiger Legierung und festem Film bzw. der Verwendung der Kappe nur vereinzelt möglich war. Ein den Blei-Legierungen ähnliches Hystereseverhalten ließ sich für diese Tl-Konzentration zwar im Ansatz erkennen, eine quantitative Aussage über die entsprechenden Schmelztemperaturen und Temperaturdifferenzen gestaltet sich jedoch aufgrund des eben Beschriebenen als schwierig.

○ $\text{Ga}_{0.9962}\text{Tl}_{0.0038}$

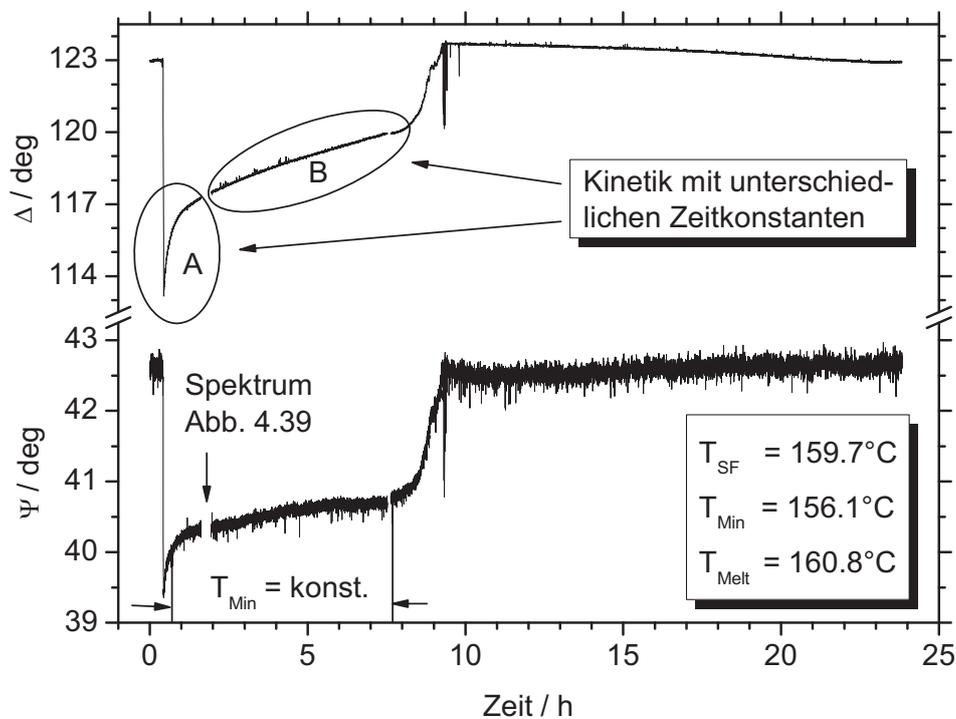


Abb. 4.38: Kinetische Messung der Bildung und zeitlichen Entwicklung des Films bei folgendem Temperaturverlauf von T_T : $161,8^\circ\text{C} \rightarrow 5 \text{ K/h} \rightarrow T_{\text{Min}} = 156,1^\circ\text{C} \rightarrow 7 \text{ h} \rightarrow 5 \text{ K/h} \rightarrow 168,3^\circ\text{C}$

Die für diese Konzentration gemessene Erstarrungstemperatur bewegte sich im Temperaturintervall von $T_{SF} = 159,5 \pm 1^\circ\text{C}$ und wies, wie auch die bei den anderen untersuchten Proben beobachteten Temperaturen, eine den Blei-Legierungen vergleichbar gute Reproduzierbarkeit auf.

Im Unterschied zu Abbildung 4.36 weisen die kinetischen Messungen der Probe $\text{Ga}_{0,9962}\text{Tl}_{0,0038}$ jedoch ein deutlich abweichendes Zeitverhalten auf: dem ebenfalls von der Minimaltemperatur abhängigen Langzeitverhalten (B) ging eine schnelle exponentielle Relaxation (A) des Signals mit einer Zeitkonstanten von etwa zehn Minuten voraus (Details in Abb. 4.40) und konnte so ebenfalls bei den beiden Proben mit höherer Thallium-Konzentration beobachtet werden. Die betragsmäßigen Änderungen während dieses Vorgangs wiesen Schwankungen im Bereich von etwa einem Grad auf, der funktionelle Verlauf blieb jedoch stets derselbe. Eine systematische Abhängigkeit der Zeitkonstanten von Abkühlrate oder Minimaltemperatur des Tiegels wurde in keinem der Messzyklen festgestellt. Daraus ergab sich die Schwierigkeit, spektroskopische Messungen von Zuständen direkt nach Entstehen des Films, d.h. von den Zuständen bei maximaler Änderung der optischen Eigenschaften durchzuführen. In der folgenden Abbildung ist aus diesem Grund zum Vergleich neben dem Spektrum der flüssigen Legierung (Linie) ebenfalls das Spektrum des Films aus Abbildung 4.37 dargestellt, bei dem die maximalen Änderungen der ellipsometrischen Winkel bei der Bildung des Films denen dieser Konzentration entsprechen (vgl. Abb. 4.36 und 4.38).

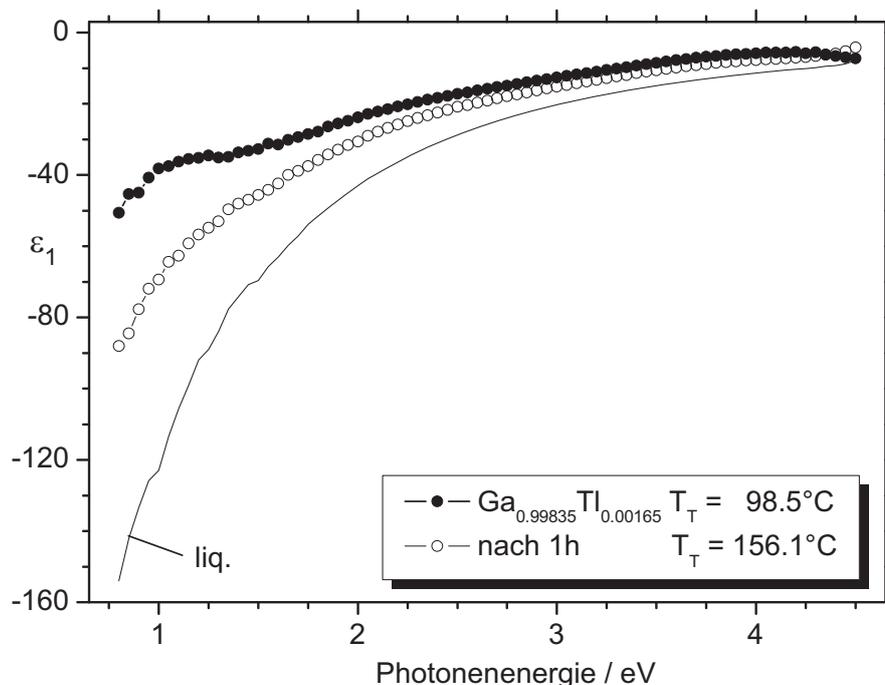


Abb. 4.39: Vergleich der ϵ_1 -Spektren der flüssigen Legierung und der Filme dieser und der vorherigen Probe nach jeweils 1 h bei konstanter Temperatur ($T_{SF} - T_{Min} < 4,5 \text{ K}$)

Stellt man die in den Abbildungen 4.36 und 4.38 gezeigten Spektren der Filme gegenüber, so lässt sich feststellen, dass unter den selben experimentellen Bedingungen ($T_{SF} - T_{Min} < 4,5$ K, $\Delta T = 0$ K) die Änderungen des Realteils der dielektrischen Funktion, die für die Probe $Ga_{0,9962}Tl_{0,0038}$ bereits nach einer Stunde erreicht war, bei der Probe der Zusammensetzung $Ga_{0,99835}Tl_{0,00165}$ erst nach zwölf Stunden beobachtet werden konnte. Als Struktur der Filme konnte mit Hilfe der hier nicht gezeigten Ψ -Spektren ebenfalls die Tieftemperaturphase α_1 identifiziert werden.

Ein weiterer wichtiger Unterschied ergab sich bei der visuellen Beobachtung der Filmoberfläche: Trotz des sich schnell verändernden ellipsometrischen Signals, konnten weder mit bloßem Auge, noch unter Verwendung der Kamera Veränderungen an der Oberfläche des Erstarrungsfilms ausgemacht werden.

Eine Möglichkeit zur Beschreibung dieses besonderen kinetischen Verhaltens und zur Charakterisierung der Filmeigenschaften wird im Rahmen der in Kapitel 6 folgenden Diskussion aufgezeigt.

○ **$Ga_{0,9924}Tl_{0,0076}$**

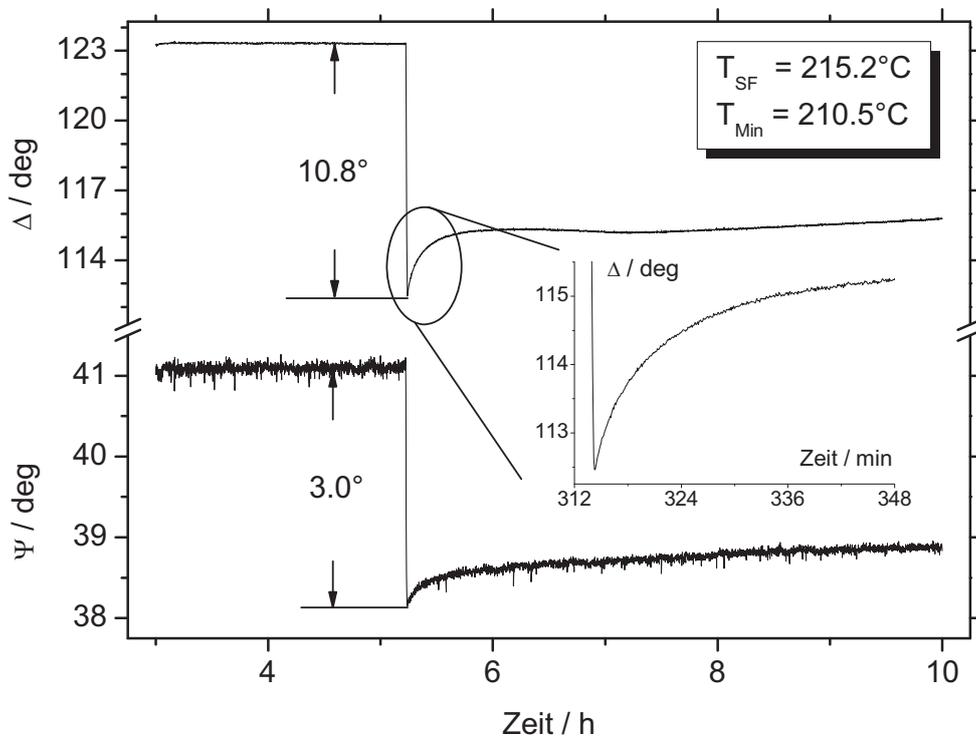


Abb. 4.40: $Ga_{0,9924}Tl_{0,0076}$: Kinetische Messung des Erstarrungsübergangs; Inset: Zeitlich hoch aufgelöster Bereich mit exponentieller Relaxation

Auch bei der Probe mit 0,76 mol% Thallium blieb das ellipsometrische Signal des Films bei Abkühlung von mehr als 5 K/h unterhalb T_{SF} nach der anfänglichen schnellen Änderung über einen längeren Zeitraum konstant. Dies ist in Abbildung 4.40 dargestellt. Ebenfalls gezeigt ist als Inset in höherer zeitlicher Auflösung die direkt nach der Bildung des Films einsetzende Relaxation von Ψ und Δ . Bei direkter Abkühlung auf 201°C ließen sich bei etwa 203°C eine drastische Abnahme der reflektierten Intensität S_0 und eine um ein Vielfaches größere Streuung des ellipsometrischen Winkel beobachten (Abb. 4.41).

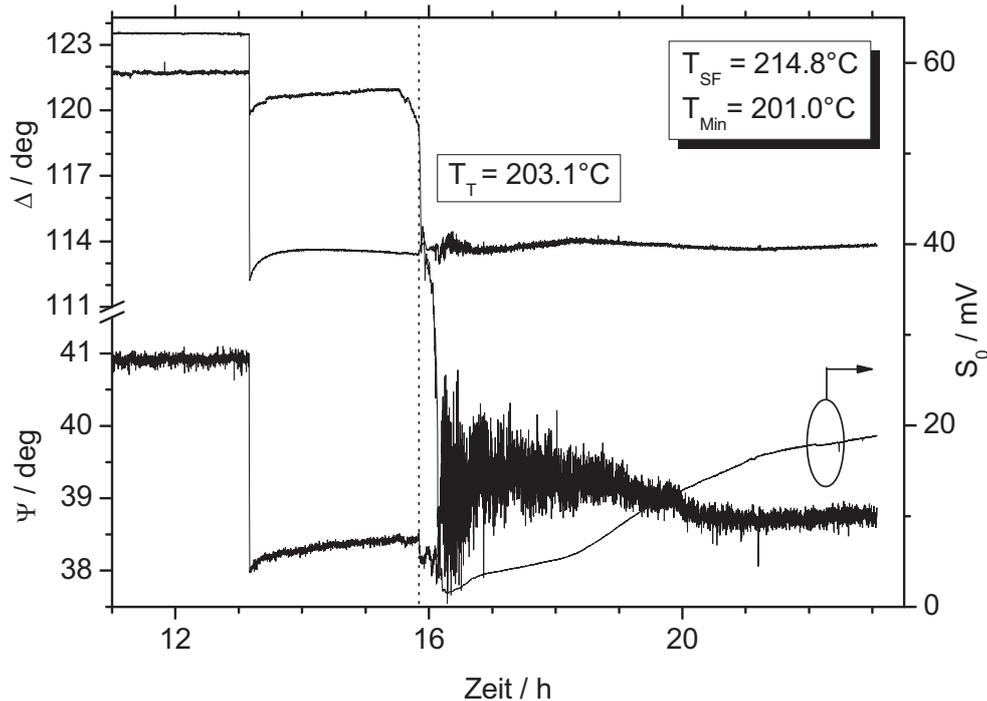


Abb. 4.41: Kinetische Messung des Oberflächenerstarrungsübergangs und weiterer Abkühlung der Probe $\text{Ga}_{0,9924}\text{Tl}_{0,0076}$ auf 201°C

Damit einhergehend trat eine Ausbildung ungeordneter, makroskopisch großer Kristallflächen an der Oberfläche des zuvor ebenen und homogenen Films auf, die für den vorübergehenden Verlust der Reflektionsbedingung verantwortlich war. Die Größe dieser mit bloßem Auge gut zu erkennenden Kristallflächen wurde auf etwa 0,5 – 1 mm abgeschätzt. Erkennbar ist ebenfalls, dass etwa vier Stunden nach Auftreten dieser Veränderung bei konstanter Temperatur durch eine Umorganisation dieser Kristallflächen auf der flüssigen Oberfläche wieder eine für Messungen ausreichende Intensität am Detektor erreicht wurde.

Durch die spektroskopische Charakterisierung der Zustände vor und nach Auftreten des beschriebenen Vorgangs und dem Vergleich mit den Ψ -Spektren des reinen Thalliums konnte dieser eindeutig dem Übergang von Hoch- zu Tieftemperaturphase zugeordnet werden. Die zugehörigen spektroskopischen Messungen zeigt Abbildung 4.42.

Bemerkenswert ist hierbei im Besonderen die Tatsache, dass sich zum einen der Erstarrungsfilm noch in der Hochtemperaturphase bildete und zum anderen der α - β -Übergang im Film bei dieser Probe reversibel immer ungefähr 20 K unterhalb der für die Volumenphase erwarteten Übergangstemperatur von 223°C auftrat.

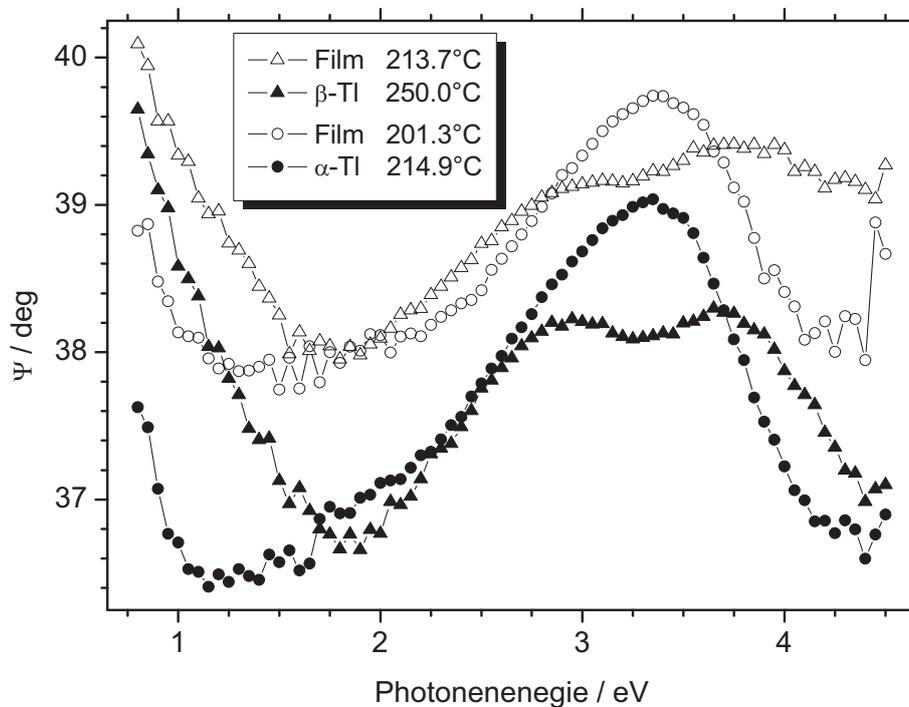


Abb. 4.42: Ψ -Spektren bei verschiedenen Temperaturen zur Charakterisierung der Struktur der verschiedenen Film-Zustände aus Abb. 4.41

Bei der Detektion des α - β -Übergangs während des Aufheizens der Probe ergab sich die Schwierigkeit, dass die Änderung des Signals bereits vor Erreichen der Umwandlungstemperatur begann und die reflektierte Intensität S_0 bereits vor Beginn des Messzyklus wieder kontinuierlich zunahm (s. Abb. 4.41). Der Übergang von Tief- zu Hochtemperaturphase vollzog sich im Vergleich zu dem bei der Abkühlung der Probe beobachteten deutlich langsamer und war aufgrund des ohnehin nur geringen Unterschieds der ellipsometrischen Winkel beider Strukturen nicht in allen kinetischen Messungen ohne eine visuelle Beobachtung der Oberfläche zu identifizieren.

○ **Ga_{0.99}Tl_{0.01} / Ga_{0.987}Tl_{0.013}**

Die Ergebnisse der Proben mit den Zusammensetzungen Ga_{0.99}Tl_{0.01} und Ga_{0.987}Tl_{0.013} sollen hier nicht getrennt beschrieben werden, da diese sich zwar von den Ergebnissen der vorherigen jedoch bis auf die Erstarrungstemperatur T_{SF} nur geringfügig voneinander unterscheiden. Bei beiden Konzentrationen konnte der Übergang von β - zur α -Phase (und

umgekehrt) in Übereinstimmung mit der Literatur [Predel59] bei Temperaturen von $222 \pm 2^\circ\text{C}$ innerhalb zwei Minuten beobachtet werden (vgl. Abb. 4.35). Die zugehörigen Änderungen der ellipsometrischen Winkel waren während des Aufheizens hier ebenfalls weniger deutlich ausgeprägt (vgl. Abb. 4.44).

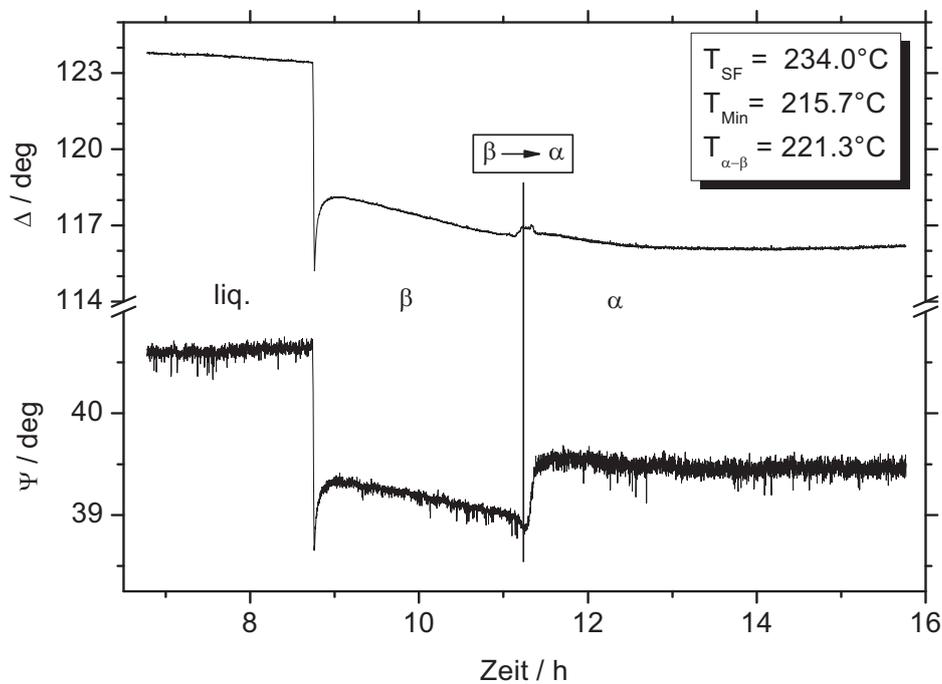


Abb. 4.43: $\text{Ga}_{0.99}\text{Tl}_{0.01}$: Kinetische Detektion des Erstarrungs- und β - α -Übergangs

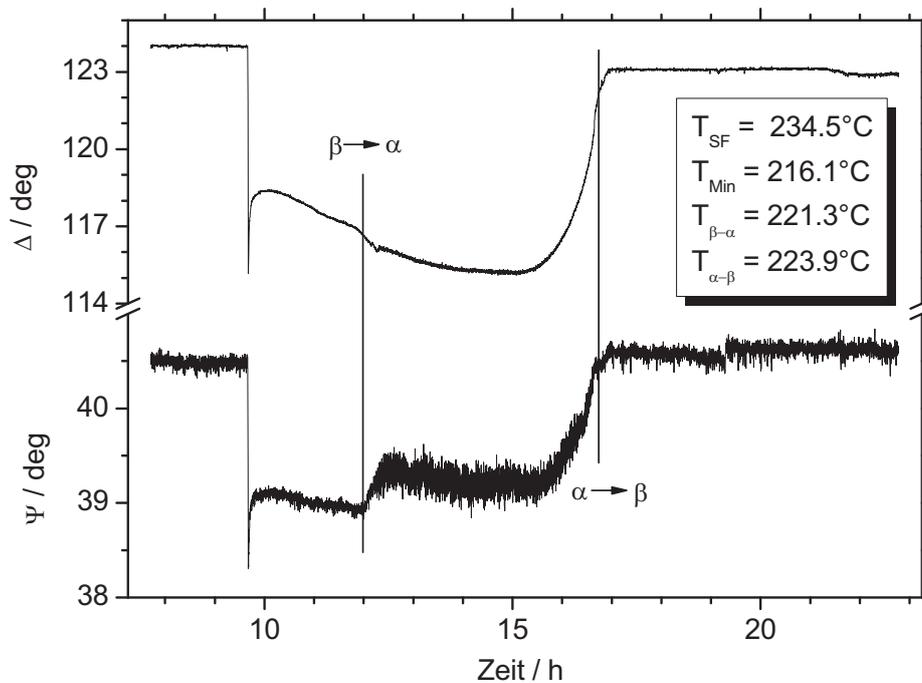


Abb. 4.44: $\text{Ga}_{0.987}\text{Tl}_{0.013}$: Kinetische Detektion des Erstarrungs- und Auflösungsvorgangs sowie des α - β - (β - α -) Übergangs; eine komplett flüssige Oberfläche war bei $T_{\text{T}} = 226,5^\circ\text{C}$ wieder erreicht.

In beiden Abbildungen ist gut zu erkennen, dass die Langzeitdrift der ellipsometrischen Winkel durch Abkühlung weit unterhalb T_{SF} nicht nur unterdrückt wird, sondern sogar eine Umkehr des Signalverlaufs im Vergleich zur schnellen Relaxation kurz nach Bildung des Films beobachtet werden konnte. Der Zustand mit maximaler Änderung von Ψ und Δ wurde jedoch in beiden Fällen nicht mehr erreicht. Für den Fall, dass während eines Temperaturzyklus die Bedingung $T_{SF} - T_{Min} < 5 \text{ K}$ eingehalten wurde, war wie bereits oben beschrieben ein der Abbildung 4.38 vergleichbares, kontinuierliches Annähern des Signals an das der Flüssigkeit festzustellen, ohne dass dieses jedoch erreicht wurde.

Eine interessante Beobachtung konnte für die Probe mit der größten Thallium-Konzentration gemacht werden: bei zwei Messungen trat zum einen keinerlei Langzeitkinetik auf, zum anderen war der Film beim Aufheizen bereits nach wenigen Minuten vollständig verschwunden. Die experimentellen Bedingungen entsprachen dabei exakt denen der vorherigen Messungen, so dass weder eine systematische Abhängigkeit dieses Verhaltens festgestellt werden konnte, noch eine aktive Reproduzierung des gezeigten kinetischen Verlaufs gelang.

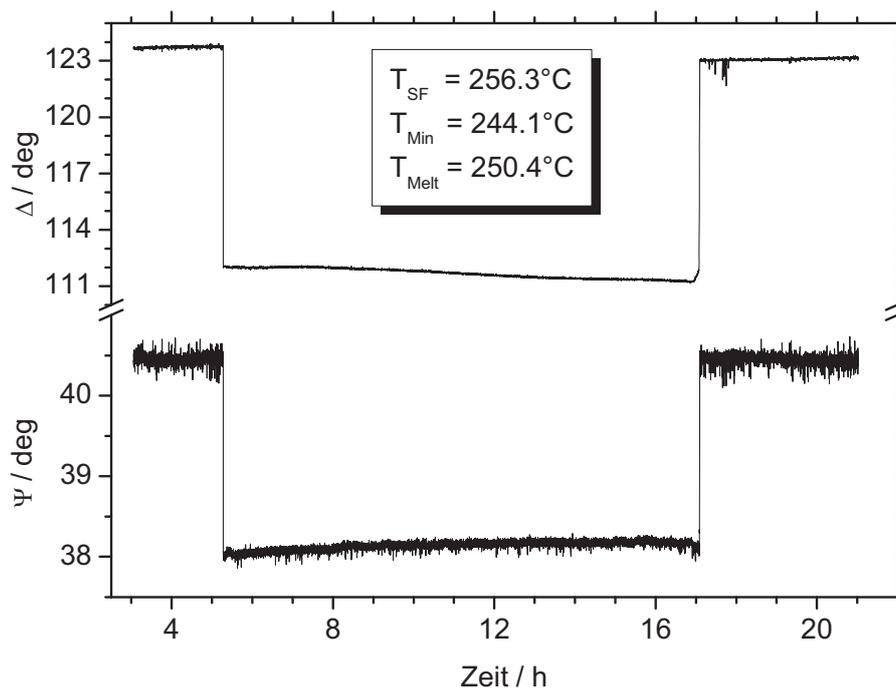


Abb. 4.45: $\text{Ga}_{0.987}\text{Tl}_{0.013}$: Kinetische Messung *ohne* Kurz- bzw. Langzeitkinetik; Temperaturverlauf von T_T : $266,2^\circ\text{C} \rightarrow 5 \text{ K/h} \rightarrow 244,1^\circ\text{C} \rightarrow 8 \text{ h} \rightarrow 5 \text{ K/h} \rightarrow 266,3^\circ\text{C}$

Durch diesen von der Mehrzahl der Messungen abweichenden Verlauf ergab sich hier die Möglichkeit, Spektren des Zustands mit maximaler Änderung der ellipsometrischen Winkel direkt nach Entstehen des Films durchzuführen (Abb. 4.46).

Sowohl die kubische-innenzentrierte ($T_T > 223^\circ\text{C}$) als auch die hexagonale Phase bei Tiegeltemperaturen unterhalb 223°C konnten bei beiden Proben zweifelsfrei spektroskopisch identifiziert werden. Exemplarische Spektren beider Konzentrationen bei verschiedenen Temperaturen sind in der folgenden Abbildung 4.46 dargestellt und weisen dieselben Charakteristika auf, wie sie bereits für die Proben geringerer Konzentration beobachtet wurden.

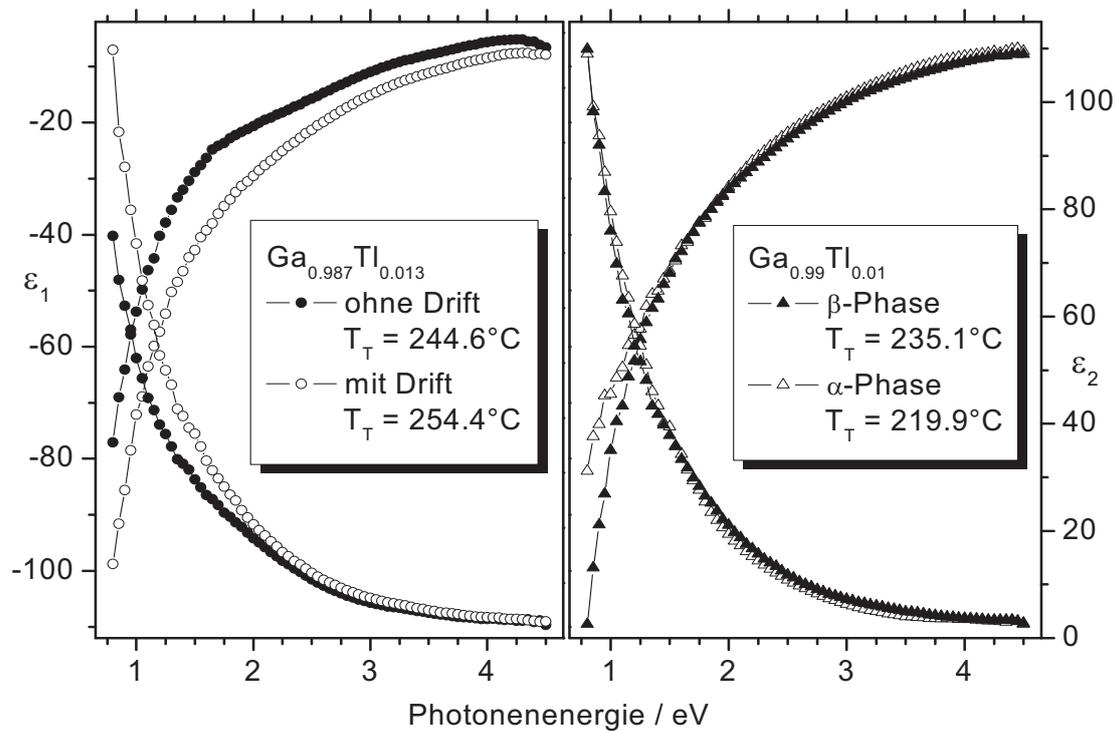


Abb. 4.46: Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion der Proben $\text{Ga}_{0.99}\text{Tl}_{0.01}$ (rechts) und $\text{Ga}_{0.987}\text{Tl}_{0.013}$ (links) in Abhängigkeit des kinetischen Zeitverhaltens bei unterschiedlichen Temperaturen

○ **$\text{Ga}_{0.9994}\text{Tl}_{0.0006}$ (eutektische Zusammensetzung)**

Für die eutektische Zusammensetzung wurde als Erstarrungstemperatur $T_{\text{SF}} = 37,8 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ermittelt. Wichtig hierbei ist, dass im Gegensatz zu allen anderen Tl-Proben allerdings die Liquidustemperatur $T_{\text{liq}} = T_{\text{Eut}} = 29,7^\circ\text{C}$ [Predel59] sehr genau bekannt ist. Damit konnte für diese Konzentration sichergestellt werden, dass das Oberflächenerstarren deutlich oberhalb der Liquiduskurve auftrat.

Auf die Darstellung der kinetischen und spektroskopischen Messungen wird zur besseren Übersichtlichkeit hier verzichtet, da diese den vorherigen entsprechen und damit keine neuen für die weitere Diskussion relevanten Informationen beinhalten.

4.3 Ergebnisse der Röntgenreflexions- und Diffraktionsmessungen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von H. Reichert vom Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart an einer Probe der Zusammensetzung $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$ ($T_{\text{SF}} = 188,5^\circ\text{C}$, vgl. vorheriger Abschnitt) sowohl Röntgenreflexionsexperimente als auch Diffraktionsmessungen unter streifendem Einfall (GID, Grazing Incidence Diffraction) an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) in Grenoble (Frankreich) durchzuführen. Die theoretischen Grundlagen dieser beiden Messmethoden sollen der Übersichtlichkeit wegen hier nicht explizit ausgeführt werden, sie finden sich in ausführlicher Form unter anderem in [Als-Nielsen01, Robinson92].

Bei den Untersuchungen kam ein neu entwickelter Aufbau („Liquid Monochromator“) zum Einsatz [Honkimäki06, Reichert03], dessen Funktion durch die Messung der Erstarrungsfilme erstmals getestet werden konnte und bei einer Wellenlänge von $0,1746\text{\AA}$ (71 keV) einen Strahldurchmesser von $< 5\ \mu\text{m}$ ermöglichte. Aufgrund der Komplexität des experimentellen Aufbaus und da dessen Funktionsweise für das Verständnis der Ergebnisse keine direkte Relevanz hat, soll auf eine Darstellung der Details hier weitestgehend verzichtet und ebenfalls auf die zugehörige Literatur verwiesen werden [Honkimäki06, Reichert07, Pershan93, Pershan97 und darin zitierte].

Die Abbildung 4.46 zeigt schematisch den Aufbau des Experiments zur Verdeutlichung der geometrischen Verhältnisse.

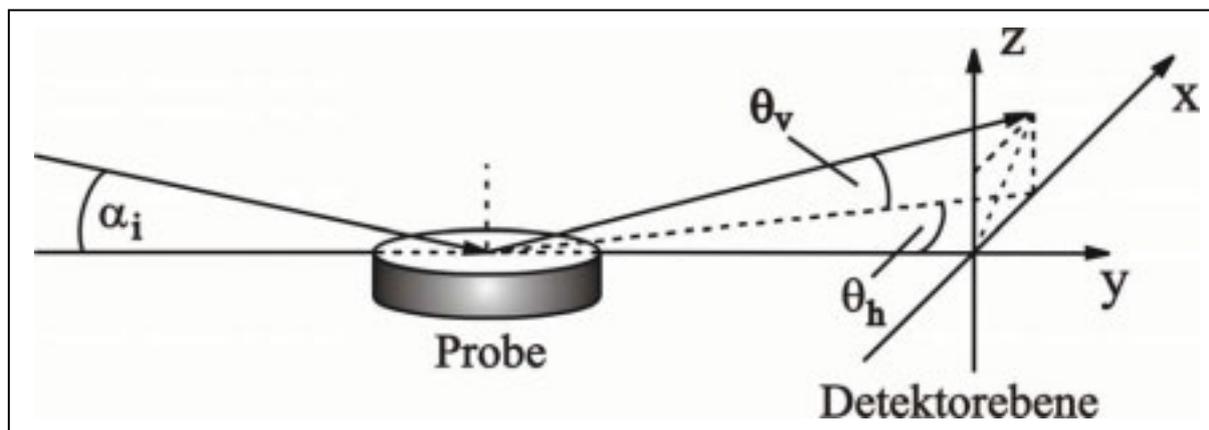


Abb. 4.47: Schematische Darstellung der Streugeometrie der Röntgenexperimente; α_i = Einfallswinkel, θ_v bzw. θ_h = Reflektions- / Streuwinkel in der yz - bzw. xy -Ebene

Die Reflexionsexperimente wurden mit variierendem Einfallswinkel und $\theta_h = 0^\circ$, die GID-Messungen mit variierendem θ_h und $\alpha_i = \alpha_c = 0,044^\circ$ durchgeführt. Mit α_c wird dabei der kritische Winkel der Legierung bezeichnet, bei dem totale externe Reflexion beobachtet wird (s. Abb. 4.48). Zur Darstellung der Ergebnisse wurde die reflektierte Intensität I_R als Funktion

des Impulsübertrags q_i gewählt, d.h. q_i - I_R -Diagramme. Der Impulsübertrag q_i berechnet sich dabei aus den entsprechenden Streuwinkeln und der eingestrahnten Wellenlänge [Als-Nielsen01]. Die vorhandene Hintergrundstreustrahlung sowie die Krümmung der Oberfläche (berechneter Krümmungsradius: ~ 30 m) wurden dabei wie in [Pershan93] und [Pershan97] beschrieben berücksichtigt und für die Reflektionsmessungen die Intensität am kritischen Winkel auf eins normiert. Die so erhaltene Reflektionskurve der flüssigen Legierung bei 195°C zeigt die Abbildung 4.48, sie entspricht gut den Messungen von Rice et al. [Rice00].

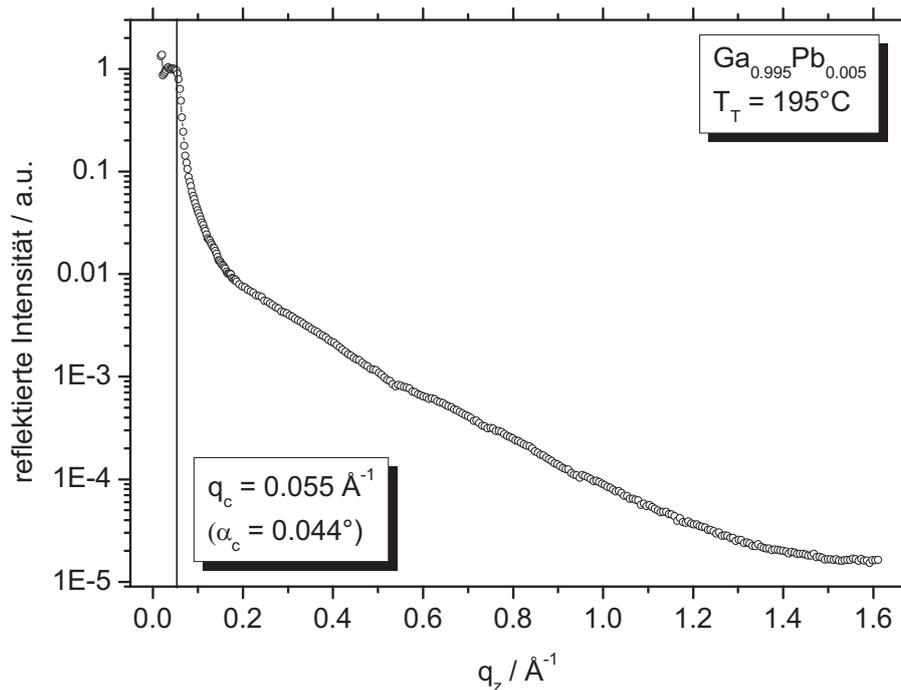


Abb. 4.48: Reflektierte Intensität der flüssigen Gallium/Blei-Legierung bei $T_T = 195^\circ\text{C}$ als Funktion des Impulsübertrags in z-Richtung

Da während der Messungen keine visuelle Beobachtung der Probe möglich war, wurde zur Detektion des Erstarrungsübergangs während des Abkühlens bei konstantem Einfallswinkel abwechselnd die Probenhöhe bzw. der vertikale Reflektionswinkel als Funktion der reflektierten Intensität beobachtet. Abbildung 4.49 verdeutlicht, wie mit der Bildung des Films (Kreuz) die reflektierte Intensität im Vergleich zu der der Flüssigkeit (offene Symbole) innerhalb eines Zeitraums von etwa einer Minute deutlich anstieg und sich nach Erreichen der vollständigen Bedeckung bei konstanter Temperatur wenig unterhalb T_{SF} nicht weiter veränderte (volle Symbole). Vergleicht man die Lage der Maxima in Abbildung 4.49 a/b vor und nach der Filmbildung lässt sich erkennen, dass die Reflektionsbedingungen erwartungsgemäß bis auf eine leichte Veränderung der Probenhöhe während des Übergangs nahezu konstant blieben. Der Verlauf der Bildung des Films entspricht somit den in Abschnitt 4.2.2 dargestellten Ergebnissen derselben Probe (vgl. Abb. 4.33a).

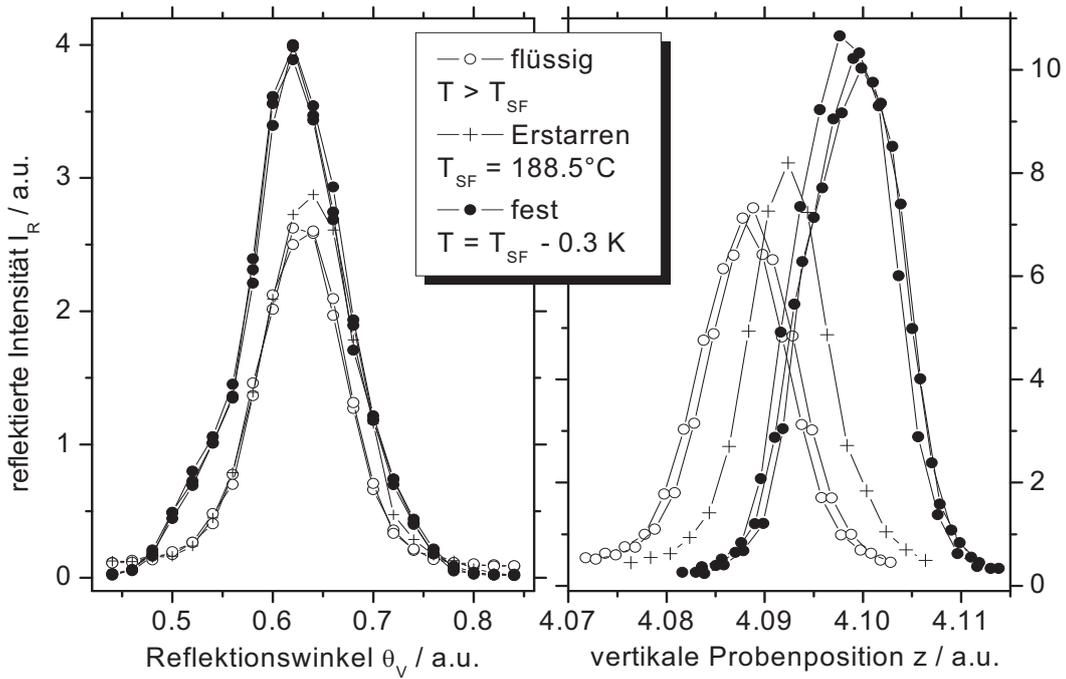


Abb. 4.49 a/b: Detektion des Erstarrungsübergangs bei Abkühlen der Probe $\text{Ga}_{0,9945}\text{Pb}_{0,0055}$: Änderung der Probenhöhe z (rechts) und der reflektierten Intensität (links) bei konstantem Einfallswinkel α_i (Dauer einer Messung: ~ 2 min, Endtemperatur der Probe: $T_{\text{SF}} - 0,3 \text{ K} = 188,2^\circ\text{C}$)

Die zugehörige Reflexionskurve des Films weist bei $q_z \sim 2,12 \text{ \AA}^{-1}$ ein ausgeprägtes Maximum mit einem Intensitätsanstieg von mehr als drei Größenordnungen auf, dass unter Verwendung der Gitterkonstante des kubisch-innenzentrierten Bleis ($a = 4.9505 \text{ \AA}$ [CRC78]) dem Röntgenreflex mit den Miller-Indizes $h = 1, k = 1, l = 1$ zugeordnet werden konnte.

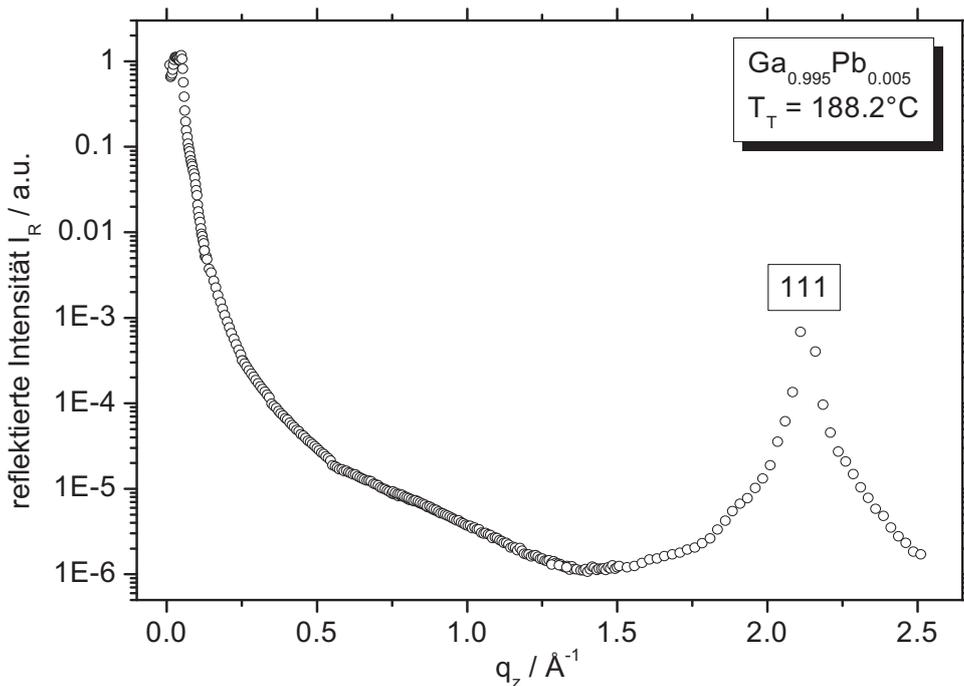


Abb. 4.50: Normierte Reflexionskurve mit Bragg-111-Reflex nach dem Erstarrungsübergang bei $T_{\text{T}} = T_{\text{SF}} - 0,3\text{K} = 188,2^\circ\text{C}$

Eine Abnahme der Intensität des Reflexes konnte erwartungsgemäß nach etwa zwei Stunden mit dem Auftreten der oben beschriebenen Inhomogenitäten bzw. bei Erhöhung der Temperatur während des Auflösungsvorgangs ebenfalls beobachtet werden.

Die Messungen des Films unter streifendem Einfall, aus denen im Gegensatz zu den Reflektionsmessungen Informationen über die laterale Struktur der Oberfläche erhalten werden, wiesen ebenfalls ausgeprägte Maxima auf (Abb. 4.51). Diese konnten sowohl in positiver als auch in negativer x-Richtung bei betragsmäßig gleichen Streuwinkeln erfasst werden. Die Intensitäten der sich jeweils entsprechenden Maxima variierten aufgrund experimenteller Einflüsse wie Vibrationen, Dejustierung des Strahls u.ä..

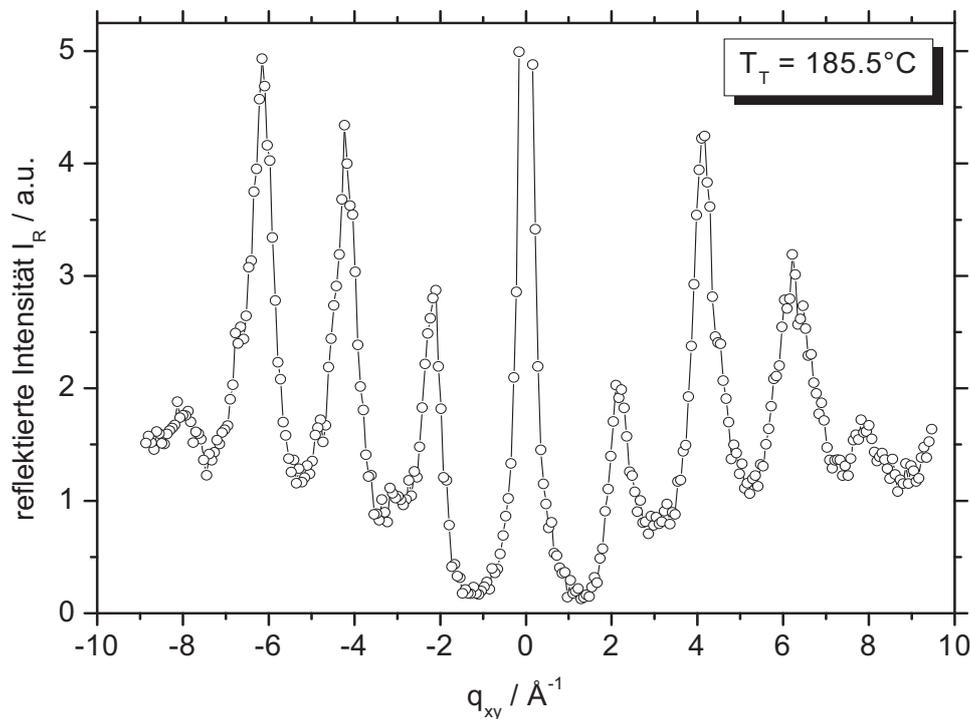


Abb. 4.51: GID-Messung des homogenen Erstarrungsfilms der Probe $\text{Ga}_{0,9945}\text{Pb}_{0,0055}$: Reflektierte Intensität als Funktion des Impulsübertrags in der xy-Ebene bei $185,5^\circ\text{C}$

Auf eine weiterführende, quantitative Auswertung wird an dieser Stelle verzichtet, allerdings werden die Ergebnisse im Rahmen der Diskussion nochmals aufgegriffen.

Eine ausführlichere Beschreibung der Grundlagen der gezeigten Experimente und der zugehörigen Auswertung findet sich unter anderem in [Robinson92, Dosch96].

Kapitel 5:

Fehleranalyse

5.1 Probenkonzentration

Die Einwaage der Proben erfolgte mit einer Präzisionswaage (Sartorius R160 P) innerhalb der Argon-Glove-Box. Die Genauigkeit der Einwaage betrug stets $\Delta m = \pm 0,1$ mg. Damit ergibt sich ein Fehler für die Konzentration von $\Delta x_i < 3\%$. Berücksichtigt man zusätzlich noch den Massenverlust der Probe während der Reinigungsprozedur ($< 0,25$ g) und vernachlässigt, dass die Komponenten in unterschiedlichem Maß dazu beitragen, lässt sich ein realistischer Maximalfehler für die Zusammensetzung auf weniger als 5 % abschätzen [Dogel03]. Auf eine Darstellung dieser Fehlerbalken in den Ausschnitten der Phasendiagramme wurde zuvor verzichtet.

5.2 Genauigkeit der Temperaturmessungen

Wie bereits im Ergebniskapitel angedeutet, spielt die exakte Kenntnis der Proben­temperatur eine entscheidende Rolle bei der Interpretation der durchgeführten Messungen, insbesondere bei der Unterscheidung zwischen dem Erstarren der Volumenphase bei T_{liq} und dem Grenzflächenerstarren bei T_{SF} .

Bei der Temperaturmessung durch Ni-CrNi-Thermoelementen muss zwischen absoluter und relativer Genauigkeit unterschieden werden. Die absolute Messgenauigkeit im betrachteten Temperaturbereich konnte dabei anhand des Vergleichs der Schmelzpunkte der reinen Komponenten mit Literaturdaten [CRC78] bestimmt werden.

	<i>exp. Schmelzpunkt / °C</i>	<i>Schmelzpunkt / °C [CRC78]</i>
<i>Bismut</i>	271,7	271,3
<i>Blei</i>	328,4	327,5
<i>Thallium</i>	304,5	304

Tab. 5.1: Vergleich der experimentell bestimmten Schmelzpunkte von Bi, Pb und Tl (links) mit Literaturdaten (rechts) [CRC78]

Die Abweichung der jeweiligen Schmelzpunkte betrug bei allen drei Metallen weniger als ein Kelvin und nahm mit kleiner werdender Schmelztemperatur ab, so dass anhand dessen die Genauigkeit für die Messung der Absoluttemperaturen des Tiegels ΔT_T auf besser als 0,5 K abgeschätzt wird. Hierbei muss berücksichtigt werden, dass die einzelnen Thermoelemente sehr unterschiedliche thermische Kontakte aufweisen (vgl. Kap. 3), so dass diese Abschätzung nur für das Tiegel- und die Heizungsthermoelemente gilt. Für die frei über der Probe befindlichen Thermoelemente mit schlechter bzw. keiner Ankopplung an ihre Umgebung wird deshalb eine größere Ungenauigkeit von $\Delta T_i \approx 1,5$ K angenommen, wobei von diesen tendenziell eher zu niedrige Temperaturen gemessen werden sollten.

Die Festlegung der in Tabelle 5.1 aufgeführten Schmelztemperaturen erfolgte hierbei über die auftretende latente Wärme während des Schmelzens (bzw. des Erstarrens), die dafür verantwortlich war, dass sich die Tiegeltemperatur T_T während des jeweiligen Phasenübergangs nicht änderte (s. Abb.5.1).

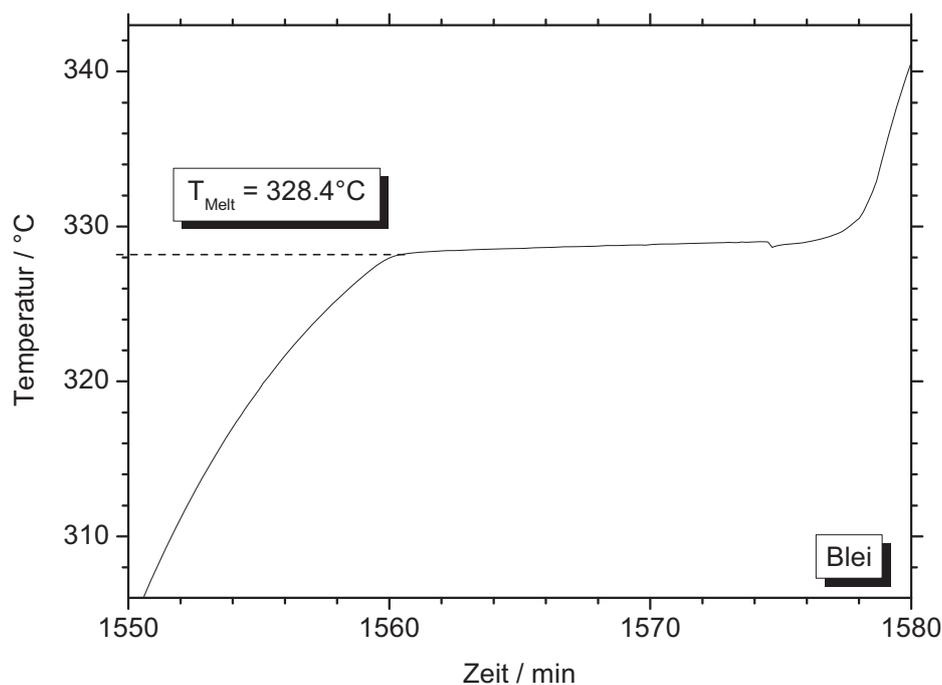


Abb. 5.1: Detektion der Schmelztemperatur von reinem Blei: Temperaturverlauf von T_T beim Aufheizen und Erreichen des Schmelzpunkts

Die relative Genauigkeit der Temperaturmessungen lässt sich anhand eines beliebigen Temperaturverlaufs des Tiegels verdeutlichen: Wie Abbildung 5.2 zeigt konnten Änderungen der Tiegeltemperatur im Bereich von 0,03 K unabhängig von der Absoluttemperatur der Probe noch problemlos aufgelöst werden. Die Temperaturschwankungen der übrigen Thermoelemente bewegten sich in der gleichen Größenordnung, so dass für diese dasselbe Auflösungsvermögen angenommen werden kann.

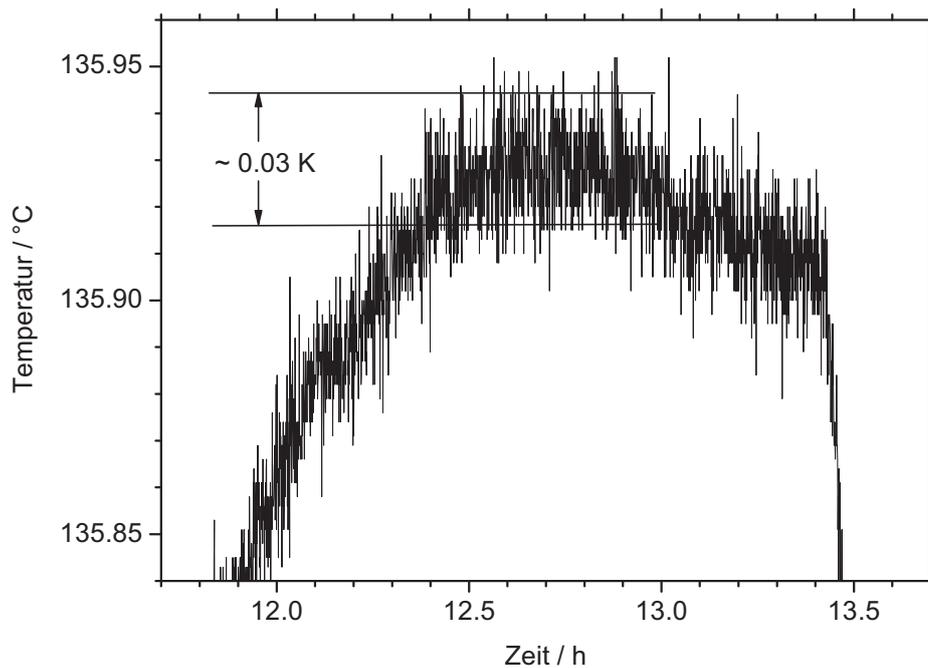


Abb. 5.2: Ausschnitt aus einem typischen Temperaturverlauf von T_T : Die auftretenden Temperaturschwankungen bei konstanter Heizungstemperatur lagen auch bei höherer Absoluttemperatur im Bereich von etwa 0,03 K.

5.3 Präzision der Ellipsometrische Messungen

5.3.1 Kinetische Messungen

Wie in Abbildung 5.3 zu sehen ist, bleibt die Streuung der ellipsometrischen Winkel bei einer konstanten Energie von 2,75 eV unter der Voraussetzung einer sich nicht verändernden Oberfläche, sowohl für den flüssigen, als auch den festen Zustand über längere Zeit vernachlässigbar klein, unabhängig davon ob T_T konstant war oder nicht. Die statistischen Mittelwerte betragen hier $\Psi = 40,42 \pm 0,06^\circ$ und $\Delta = 124,15 \pm 0,04^\circ$ für den flüssigen bzw. $\Psi = 33,17 \pm 0,07^\circ$ und $\Delta = 111,65 \pm 0,06^\circ$ für den festen Film. Nicht berücksichtigt wurde dabei die Ausdehnung der Probe bei Erwärmung (bzw. Zusammenziehen bei Abkühlung), da diese

für alle hier betrachteten Temperaturintervalle vernachlässigt werden kann [Dogel03]. Die für metallische Systeme ermittelte relative Genauigkeit entspricht damit nahezu den Angaben des Herstellers für Messungen eines Si / SiO₂-Plättchens mit den auf einem Goniometer befestigten Ellipsometerköpfen.

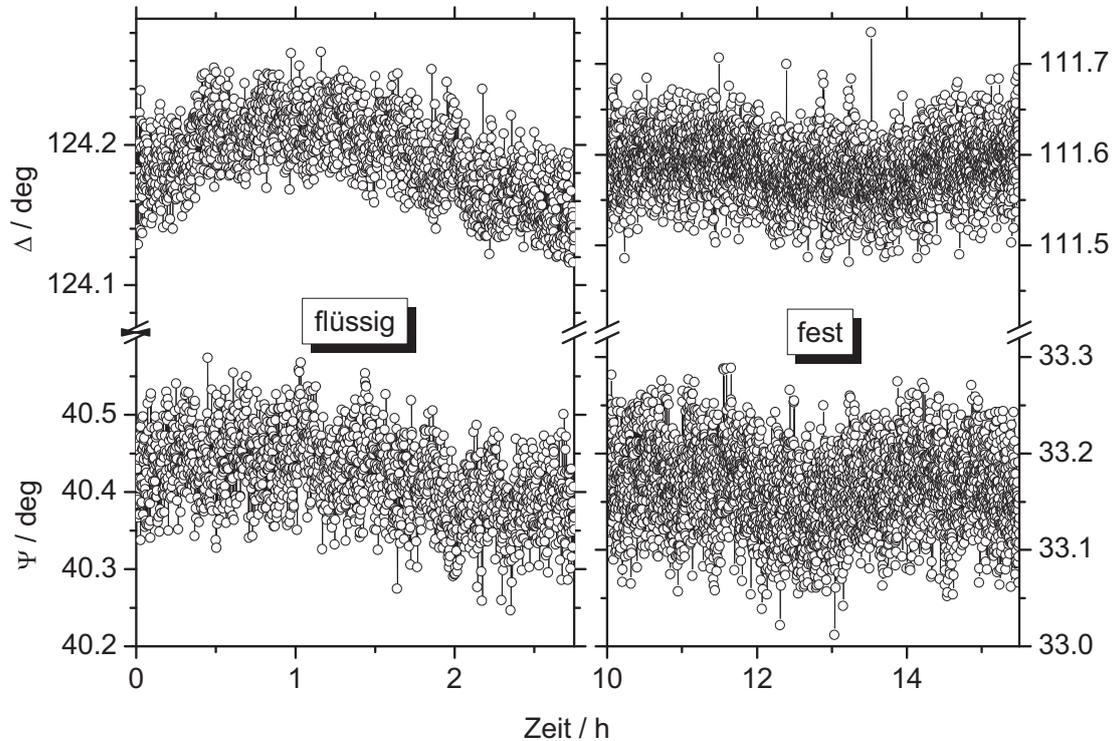


Abb. 5.3: Langzeitstabilität des ellipsometrischen Signals am Beispiel der Probe Ga_{0.99}Bi_{0.01} während Abkühlung von 140°C auf 125°C in flüssigem Zustand (links) und bei konstanter Temperatur $T_T=120.8^\circ\text{C}$ mit Film (rechts)

Der Einfluss von Schwankungen der Umgebungstemperatur konnte durch Isolierung der ellipsometrischen Fenster sowie der Thermostatisierung des Modulatorkopfes und Verwendung der Kappe ausgeschlossen werden. Eine periodische Änderung der reflektierten Intensität, wie in [Dogel03] beschrieben, wurde daraufhin nicht mehr beobachtet.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen war durchweg gut, sie hing allerdings von etlichen weiteren Faktoren ab, die eine Änderung des Einfallswinkels, der reflektierten Intensität oder eine Verkippung der Einfallsebene zur Folge haben konnten. Als Beispiele für solche Störungen seien hier unterschiedliche Rauigkeiten der einzelnen Filmoberflächen oder eine eventuelle Änderung des Benetzungszustandes der Flüssigkeit mit dem Tiegel während der Abkühl- bzw. Aufheizzyklen genannt. Eine quantitative Abschätzung dieser Einflüsse gestaltet sich jedoch als schwierig. Auftretende Diskontinuitäten in den kinetischen Messungen, wie z.B. unterschiedliche Werte von Ψ und Δ für die flüssige Oberfläche (vor Erstarren / nach Auflösen) oder eine kontinuierliche Drift derselben während eines

Messzyklus (s. z.B. Abb. 4.4) lassen sich damit jedoch erklären, da die Spektren nach einer neuerlichen Justierung (wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben) im Vergleich zu den vor Auftreten der Störung aufgenommenen keinerlei Unterschiede der optischen Konstanten zeigten.

Zur Charakterisierung des Oberflächenerstarrens in den kinetischen Messungen wurden im vorherigen Kapitel jeweils die Änderungen der ellipsometrischen Winkel während des Erstarrens (ggf. des Schmelzens) herangezogen. Da diese Differenzen bedingt durch die eben beschriebenen Einflüsse trotz gleicher optischer Eigenschaften teilweise ebenfalls unterschiedliche Werte aufwiesen (s. Kap. 4 und Anhang), stellt hier die Standardabweichung vom Mittelwert die vernünftigste Näherung für die Messgenauigkeit dar.

Vibrationen, in diesem Zusammenhang kurzzeitige mechanische Störungen über den Zeitraum von einigen Sekunden, konnten in den kinetischen Messungen vernachlässigt werden, alle durch sie verursachten unphysikalischen Werte der ellipsometrischen Winkel ($< 0,3\%$ aller Messpunkte), die sich bei einer reflektierten Intensität von $S_0 \sim 0$ ergaben, wurden in den im Ergebniskapitel gezeigten Diagrammen aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Auch in den spektroskopischen Messungen konnte der Einfluss von Vibrationen nahezu vernachlässigt werden, da die Messung eines Punktes bei geringer oder keiner Intensität am Detektor dann automatisch mehrfach und über einen längeren Zeitraum erfolgte, softwarebedingt jedoch höchstens fünf Mal.

5.3.2 Spektroskopische Messungen

Um Aussagen über die relative und absolute Präzision der spektroskopischen Messungen treffen zu können, sollen zuerst die spektroskopischen Messungen des zur Justierung verwendeten Si / SiO₂-Plättchens sowie des Aluminiumspiegels (Al / Al₂O₃) herangezogen werden. Die folgende Abbildung 5.4 zeigt den Realteil der dielektrischen Funktion verschiedener bei Raumtemperatur durchgeführter Messungen des Aluminiumspiegels. Die durchgezogene Linie stellt das Ergebnis einer Anpassung im Rahmen des unter 6.1 beschriebenen Drei-Phasen-Modells dar, bei dem eine etwa $60 \pm 2 \text{ \AA}$ dicke Schicht aus Aluminiumoxid auf metallischem Aluminium die experimentell bestimmten optischen Eigenschaften in jedem Fall sehr gut beschreibt. Die für das Modell verwendeten Spektren der reinen Komponenten stammen aus [Aspnes] und [Palik85]. Die Streuung der Absolutwerte um den Mittelwert erwies sich in diesem Fall als nahezu wellenlängenunabhängig und betrug ungefähr 2% (Inset).

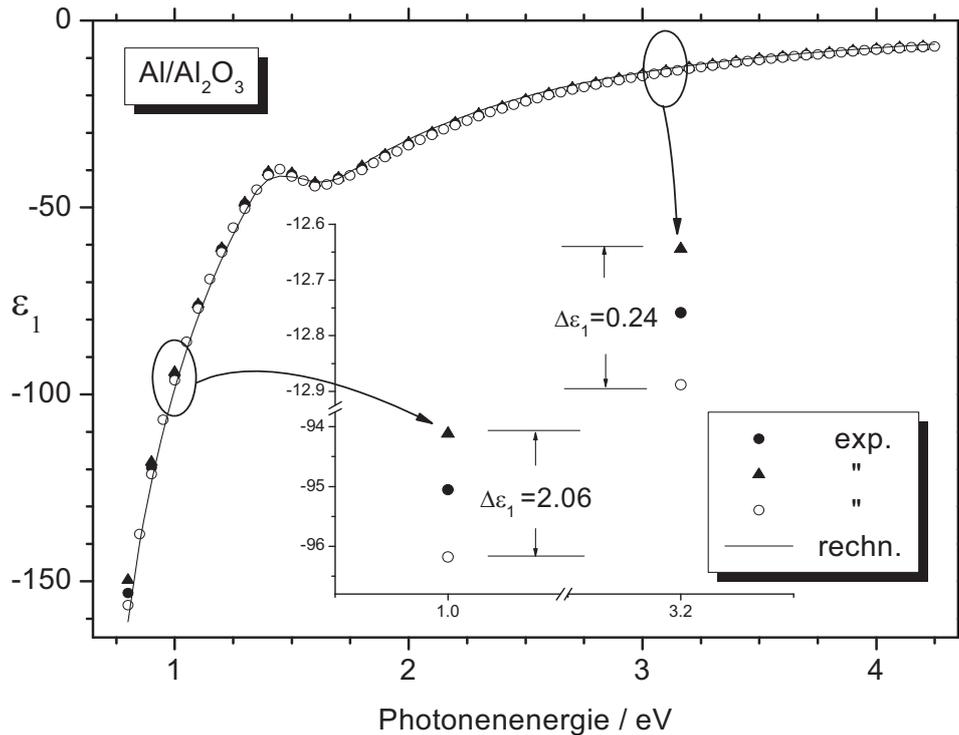


Abb. 5.4: Realteil der dielektrischen Funktion aus verschiedenen Messungen des Al / Al₂O₃-Spiegels als Funktion der Wellenlänge; die Linie entspricht einer Schichtdicke d von 59 Å; Inset: Streuung der experimentellen Werte in unterschiedlichen Energiebereichen

Für den hier nicht gezeigten Imaginärteil ϵ_2 betrug die Abweichung vom Mittelwert der Messungen bei 1 eV etwa 8%, bei 3,2 eV ungefähr 5% und war damit trotz kleinerer Absolutwerte um das 2-4fache größer.

Die entsprechenden Abweichungen bei den Messungen des Si / SiO₂-Plättchens ergaben sich zu 3% bzw. 9% für ϵ_1 und zu konstant 5% für ϵ_2 . Anders als im Fall des Aluminium-Spiegels, war jedoch die Dicke der Schicht bekannt ($d_{\text{Ref}} = 115 \pm 5$ Å), so dass die Spektren nicht nur eine Abschätzung über die Reproduzierbarkeit der Messungen ermöglichten, sondern ebenfalls eine Aussage über die absolute Genauigkeit der Bestimmung der optischen Eigenschaften zuließen. Die jeweiligen Dicken der SiO₂-Schicht wurden, wie unter 6.2 beschrieben, mittels Drei-Phasen-Modell unter Verwendung der zugehörigen Literaturdaten [Aspnes75] bestimmt, wobei die maximale Dickenabweichung der angepassten Spektren vom Referenzwert 14 Å betrug. In Abbildung 5.5 sind beispielhaft drei typische Spektren gezeigt und die ihnen entsprechenden, abgeschätzten Dicken der SiO₂-Schicht aufgelistet. Zum Vergleich ist ebenfalls ein aus den entsprechenden reinen Komponenten berechnetes Spektrum mit $d = 115$ Å dargestellt (Linie). Für den aus allen Messungen berechneten Mittelwert von d ergibt sich 122 ± 5 Å, so dass hier eine absolute Genauigkeit von besser als 5% angenommen werden kann, die mit den beobachteten Standardabweichungen von ϵ_1 und ϵ_2 gut übereinstimmt.

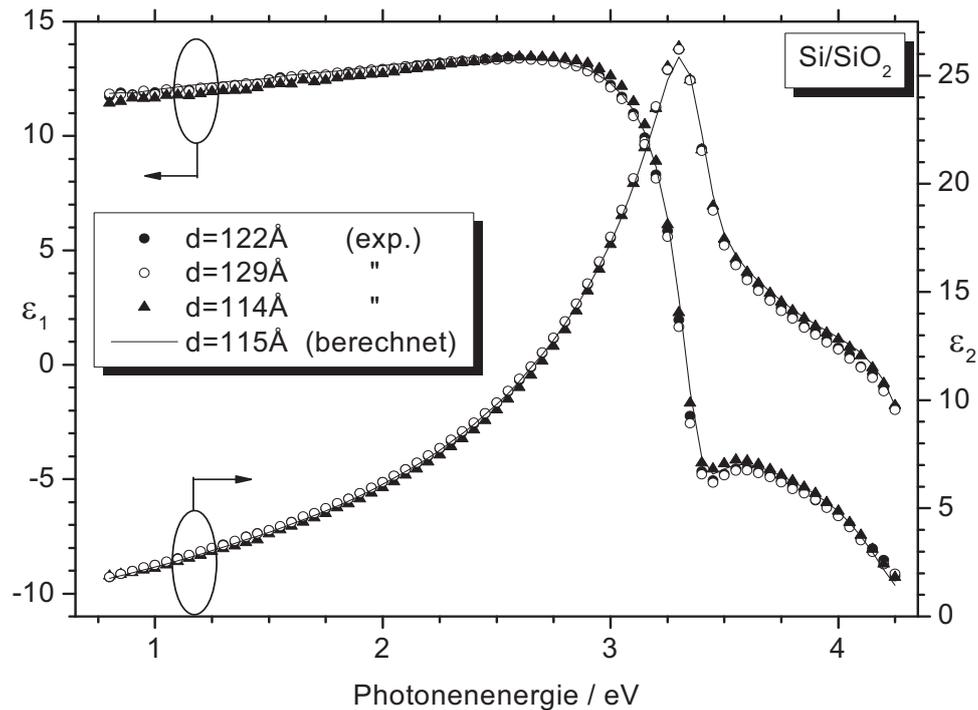


Abb. 5.5: ϵ_1 - und ϵ_2 -Spektren des Si / SiO₂-Plättchens: Abgeschätzte Dicken der SiO₂-Schicht im Vergleich mit der Referenzprobe ($d = 115 \text{ \AA}$)

Auf zwei Sachverhalte muss an dieser Stelle hingewiesen werden: Zum einen handelt es sich bei diesen Proben im Gegensatz zu den untersuchten Legierungen nicht um rein metallische Festkörper, zum anderen wird bei dieser Betrachtungsweise davon ausgegangen, dass ein einfaches Drei-Phasen-Modell, unter der Annahme homogener und ebener Grenzflächen zwischen den Komponenten, zur Beschreibung der vorliegenden Situation ausreichend ist und eventuelle Rauigkeiten vernachlässigt werden können. Im Fall der flüssigen Legierungen bzw. eines auf ihnen schwimmenden, dünnen festen Films kann nicht grundsätzlich davon ausgegangen werden, dass sich eine auftretende Störung in gleichem Maß auf den gesamten von der Lichtquelle beleuchteten Teil der Oberfläche auswirkt. Für ein festes Substrat (s.o.) ist das aber stets der Fall, weil dabei die Oberfläche immer als ganzes auf die Störung reagiert. Zudem reagierten die schwimmend gelagerten Festkörper weitaus unempfindlicher auf Vibrationen als Flüssigkeiten.

Zusammengefasst lässt sich qualitativ so die in den Flüssigkeitsspektren beobachtete größere Streuung der Werte von ϵ_1 und ϵ_2 von 10-12% über den gesamten Spektralbereich erklären. Die absolute Genauigkeit der Spektren des flüssigen Galliums bzw. der jeweiligen flüssigen Legierung, die im Drei-Phasen-Modell als Substrat diente, wird in [Dogel03] durch Vergleich der aus direkten Messungen sowie der durch Anpassung mittels Drude-Modell erhaltenen Gleichstromleitfähigkeit und der Anzahl freier Elektronen auf 1,5% bis maximal 6%

abgeschätzt, und soll deshalb hier nicht näher diskutiert werden. Zudem konnte bereits in Kapitel 4.1.3 am Beispiel des reinen Thalliums ausführlich gezeigt werden, dass selbst kleine Änderungen der elektronischen Struktur durch die Anpassung der spektroskopischen Messungen an das Drude-Lorentz-Oszillator-Modell quantitativ richtig beschrieben werden können.

Anhand der Erstarrungsfilme der Gallium / Bismut-Legierungen wird in Kapitel 6.2.1 dargestellt, mit welcher Genauigkeit sich die Dicken und Zusammensetzungen der Filme auf der Grundlage der hier dargestellten Abschätzungen berechnen lassen.

Kapitel 6:

Diskussion

6.1 Modell zur Nukleation der Erstarrungsfilme

Bevor auf die zur weitergehenden Auswertung der spektroskopischen Messungen verwendeten Modelle und die daraus erhaltenen Ergebnisse eingegangen wird, sollen an dieser Stelle Modelle zur Keimbildung und zum Mechanismus der Filmbildung genauer betrachtet und eine kurze Beschreibung der Abläufe währenddessen gegeben werden.

Die Unterscheidung zwischen thermodynamischen (z.B. Dichte, Bindungsenergie) und kinetischen (z.B. die zeitliche Entwicklung) Größen bei der Betrachtung von Phasenübergängen spielt dabei eine entscheidende Rolle. Betrachtet man den Tripelpunkt eines beliebigen Phasendiagramms, so lassen sich die Phasengrenzen am Tripelpunkt prinzipiell in Bereiche verlängern, in denen metastabile Zustände auftreten können. Schematisch ist dies in Abbildung 6.1 dargestellt.

Metastabile Zustände zeichnen sich dadurch aus, dass sie sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden, aber trotzdem über einen endlichen Zeitraum existieren können. Eine ausführliche, phänomenologische Beschreibung am Beispiel des Wassers findet sich unter anderem in [Paschek95] und darin zitierter Literatur.

Nähert man sich dem Tripelpunkt zum Beispiel entlang der Siedekurve (l-v), so lässt sich die Flüssigkeit entlang der als gepunkteten Linie eingezeichneten Verlängerung in einen metastabilen Bereich unterkühlen, in dem der Festkörper der thermodynamisch stabilste Zustand ist. Befindet sich das System dann in diesem metastabil, unterkühlten Zustand, so

sind bereits kleinste Störungen ausreichend, um einen Phasenübergang erster Ordnung, in diesem Fall die Kristallisation der flüssigen Phase, herbeizuführen.

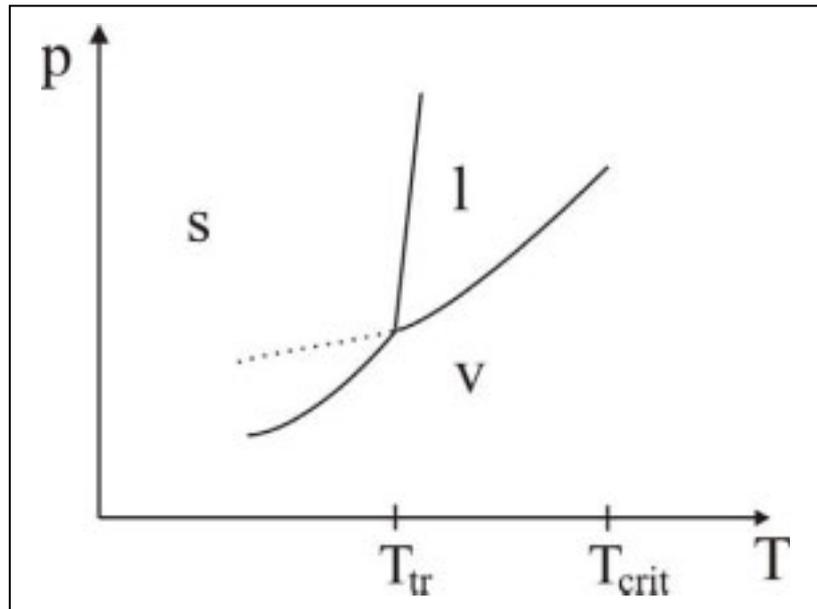


Abb. 6.1: Schematisches p-T-Phasendiagramm eines Einkomponentensystems mit Tripelpunkt (T_{tr}) und metastabil verlängerter Siedekurve; s, l, v entsprechen den Aggregatzuständen fest, flüssig, gasförmig (T_{crit} = kritische Temperatur)

Überträgt man diese Überlegungen nun auf die Oberflächenphasendiagramme der hier untersuchten Legierungen mit dem monotektischem Punkt als Tripelpunkt (eigentlich Tetrapunkt [Dietrich97, Huber02]), so lässt sich die Erstarrungslinie ebenfalls als metastabile Verlängerung der Phasengrenze zwischen Mischungslücke und Zweiphasengebiet ansehen (vgl. Abb. 1.4). Sowohl experimentell, als auch theoretisch – für Gallium / Bismut-Legierungen – konnte diese Vermutung bestätigt werden: die Erstarrungslinie nähert sich der Liquiduskurve an und endet im monotektischen Punkt [Tsekov03, Bartel06]. Oberhalb der monotektischen bzw. unterhalb der eutektischen Konzentration wurde das Oberflächen-erstarren in keiner der drei Legierungen in der beschriebenen Art und Weise beobachtet (vgl. dazu Kap. 6.3). Das so erhaltene Oberflächenphasendiagramm zeigt Abbildung 6.2.

Betrachtet man das Oberflächenerstarren aufgrund der experimentellen Beobachtungen als eine Art (quasi-) zweidimensionaler Kristallisation, so ist prinzipiell zwischen homogener und heterogener Nukleation zu unterscheiden. Bei ersterer wird die Keimbildung ohne Einwirkung fremder Substanzen durch statistische Dichtefluktuationen ausgelöst, bei letzterer findet die Bildung eines Keims an einer Störung, z.B. einer Verunreinigung statt. Eine ausführliche Beschreibung der klassischen Nukleationstheorie (CNT) findet sich unter anderem in [Debenedetti96, Oxtoby98].

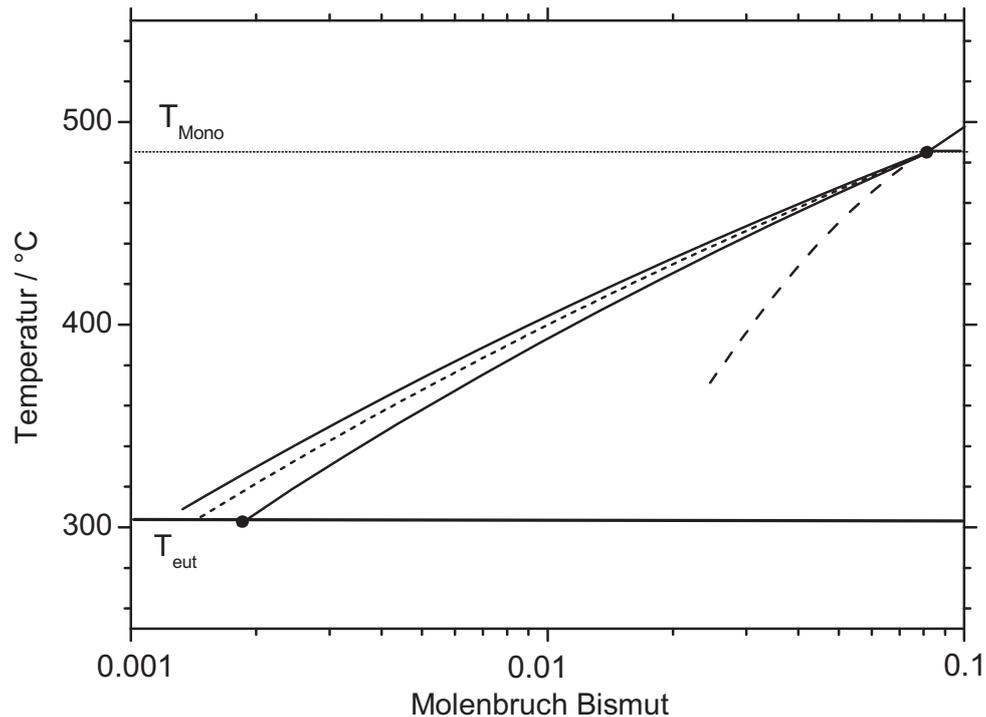


Abb. 6.2: Oberflächenphasendiagramm der Legierung Ga / Bi zwischen eutektischem und monotektischem Punkt aus [Tsekov03]; Linien von links nach rechts: Oberflächenschmelz-, Oberflächenerstarrungs- sowie Volumenliquiduskurve und deren metastabile Verlängerung (vollständige Benetzungskurve)

Sear et al. konnten am Beispiel von Proteinen zeigen, dass heterogene Nukleationen, ausgelöst durch eine mikroskopische Störung, deutlich schneller als homogene ablaufen. Bereits bei einer Störung in der Größenordnung eines einzelnen Moleküls, kann der Beitrag von homogener Nukleation zur Gesamtnukleationsrate vernachlässigt werden [Sear06]. Des Weiteren konnte durch Monte-Carlo-Simulationen verdeutlicht werden, dass durch die Anwesenheit von Verunreinigungen die Energiebarriere für eine heterogene Nukleation einer metastabilen Phase herabgesetzt wird [Sear05]. Dies deckt sich ebenfalls mit den in Kapitel 4 dargestellten Beobachtungen zum Erstarren der Grenzflächen in den einzelnen Systemen.

Die Nukleationsrate r pro Volumeneinheit ergibt sich aus der klassischen Nukleationstheorie in Abhängigkeit der Energie ΔF^* , die dem Betrag der freien Energie entspricht, der notwendig ist, einen kritischen Keim zu erzeugen (vgl. Kap.1.2), zu

$$r = \rho \cdot Zj \cdot \exp\left(-\frac{\Delta F^*}{kT}\right). \quad (6.0)$$

ρ ist dabei die Teilchenzahldichte, Z der Zeldovich-Faktor (Nichtgleichgewichtskorrektur [Zeldovich42]) und j entspricht der Rate, mit der die Moleküle sich an einen Keim anlagern.

Anschaulich lässt sich ρ als Anzahl der Nukleationsmöglichkeiten und das Produkt aus Z und j als Rate der kritischen Keimbildung auffassen.

Unter den getroffenen Annahmen sollte es sich bei den Erstarrungsfilmen also um metastabil unterkühlte Zustände handeln, die sich durch quasi-zweidimensionale, heterogene Nukleation an der Oberfläche der flüssigen Legierungen bilden. Um diesbezüglich weitergehende Aussagen treffen zu können, sollen im Folgenden nun zuerst die Fragen nach Dicke und Zusammensetzung, sowie die Temperaturabhängigkeit dieser beiden Parameter, die aus den ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ erhalten werden können, diskutiert werden.

Die Ergebnisse der nachfolgend dargestellten Auswertungen der spektroskopischen Messungen sind allerdings in hohem Maße abhängig von der Wahl des Modells zur Interpretation der ellipsometrischen Daten. Die anhand der experimentellen Beobachtungen ausgewählten bzw. daraufhin entwickelten Modelle und die daraus erhaltenen Ergebnisse sind in den Abschnitten 6.2 und 6.3 ausgeführt.

6.2 Dicken und Zusammensetzungen der Oberflächenerstarrungsfilme

6.2.1 Verwendete Modelle

- **Zwei- und Drei-Phasen-Modell**

Beim *Zwei-Phasen-Modell* geht man davon aus, dass sich die optischen Konstanten beim Übergang von einem Medium (Index 0, entspricht in dieser Arbeit immer dem Vakuum mit $n = N_0 = 1$ und $k = 0$) in ein zweites Medium (Index 1, hier Metall) abrupt ändern.

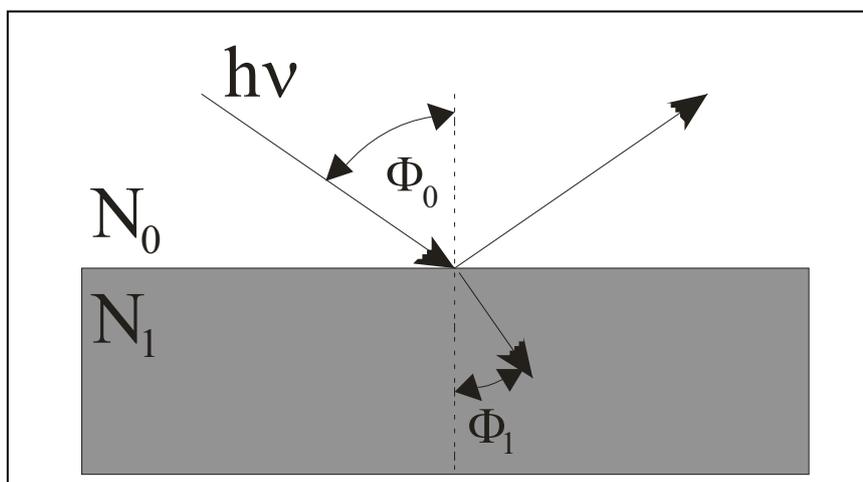


Abb. 6.3: Schematische Darstellung der Reflexion eines Lichtstrahls an einer ebenen Grenzfläche; N_i = Brechungsindex der jeweiligen Phase, Φ_i = Einfallswinkel bzw. Ausfallswinkel

Unter Berücksichtigung der Fresnelschen Gleichungen, die den Zusammenhang zwischen Reflektion, Brechung und Absorption beschreiben, lassen sich die komplexen Brechungsindizes N_0 und N_1 mit den Reflektionskoeffizienten r_s und r_p (Gl. 6.1, 6.2) verknüpfen [Azzam87, Hech89].

$$\frac{E_{rp}}{E_{ip}} = r_p = \frac{N_1 \cos \Phi_0 - N_0 \cos \Phi_1}{N_1 \cos \Phi_0 + N_0 \cos \Phi_1}; \quad \frac{E_{rs}}{E_{is}} = r_s = \frac{N_0 \cos \Phi_0 - N_1 \cos \Phi_1}{N_0 \cos \Phi_0 + N_1 \cos \Phi_1} \quad (6.1, 6.2)$$

Der Brechungswinkel Φ folgt aus dem Brechungsgesetz nach Snellius:

$$N_0 \cos \Phi_0 = N_1 \cos \Phi_1. \quad (6.3)$$

Aus der Messgröße ρ und den Gleichungen 6.1 – 6.3 erhält man durch Umformen und Auflösen die Beziehung zwischen den ellipsometrischen Winkeln Ψ und Δ und dem Brechungsindex N_1 der Probe [Azzam87]

$$N_1^2 = N_0^2 \sin^2 \Phi_0 \left(1 + \left(\frac{1 - \rho(\Psi, \Delta)}{1 + \rho(\Psi, \Delta)} \right)^2 \cdot \tan^2 \Phi_0 \right) \quad (6.4)$$

Berücksichtigt man wie die dielektrische Funktion mit n und k verknüpft ist (Gl. 2.4 – 2.6) ergibt sich die Gleichung für die dielektrische Funktion ε zu

$$\varepsilon = \sin^2 \Phi_0 \left(1 + \left(\frac{1 - \rho(\Psi, \Delta)}{1 + \rho(\Psi, \Delta)} \right)^2 \cdot \tan^2 \Phi_0 \right), \quad (6.5)$$

(mit Brechungsindex $N_0 = N_{\text{Vakuum}} = 1$) die nach Real- und Imaginärteil aufgelöst werden kann:

$$\varepsilon_1 = \sin^2 \Phi_0 \left(1 + \frac{(1 - \tan^2 \Psi)^2 - 4 \tan^2 \Psi \sin^2 \Delta}{(2 \tan \Psi \cos \Delta + 1 + \tan^2 \Psi)^2} \cdot \tan^2 \Phi_0 \right) \quad (6.6)$$

$$\varepsilon_2 = \sin^2 \Phi_0 \left(1 + \frac{(1 - \tan^2 \Psi)^2 \cdot 4 \tan \Psi \sin \Delta}{(2 \tan \Psi \cos \Delta + 1 + \tan^2 \Psi)^2} \cdot \tan^2 \Phi_0 \right) \quad (6.7)$$

Bei Kenntnis des Einfallswinkels, sowie Ψ und Δ können so ε_1 und ε_2 bestimmt werden.

Das *Drei-Phasen-Modell* (Drude-Schichtmodell) dient der Beschreibung der Situation eines Films (1) endlicher Dicke d_1 zwischen Substrat (2) und Umgebung (0). Diese Situation ist in Abbildung 6.4 dargestellt. Das reflektierte Licht ist infolge der Mehrfachreflektion an zwei Grenzflächen die Überlagerung einer unendlichen Folge von Partialwellen. Das Verhältnis der Reflektionskoeffizienten für dieses System erhält man nach [Azzam87] zu

$$\rho = \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{R_p}{R_s} = \frac{r_{01,p} + r_{12,p} e^{-i2\beta}}{1 + r_{01,p} r_{12,p} e^{-i2\beta}} \cdot \frac{1 + r_{01,s} r_{12,s} e^{-i2\beta}}{r_{01,s} + r_{12,s} e^{-i2\beta}} \quad (6.8)$$

wobei der Phasenwinkel β gegeben ist durch die Beziehung

$$\beta = \frac{2\pi d_1}{\lambda} N_1 \cos \Phi_1 = \frac{2\pi d_1}{\lambda} \sqrt{N_1^2 - N_0^2 \sin^2 \Phi_0} . \quad (6.9)$$

Diese beiden Zusammenhänge erlauben eine Berechnung der Filmdicke d_1 bei bekannten optischen Konstanten der drei Reinkomponenten.

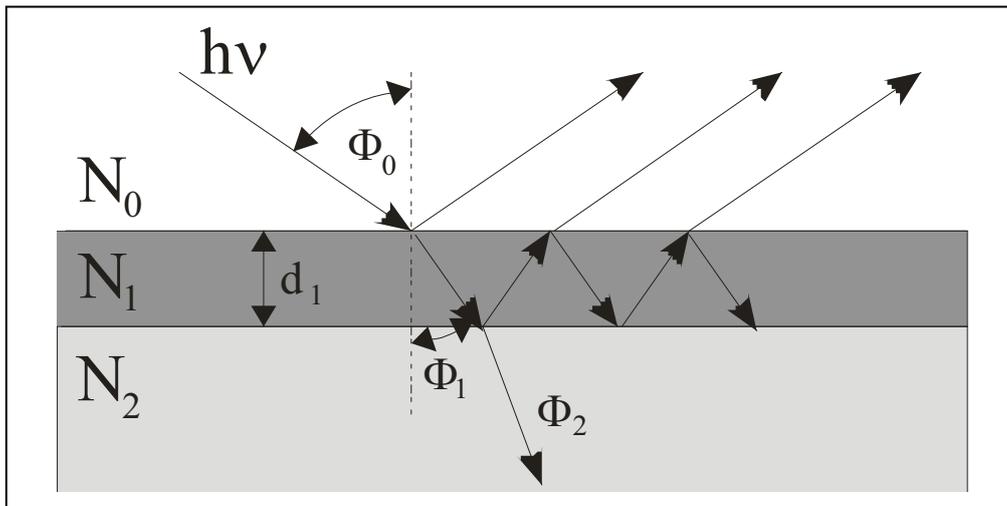


Abb. 6.4: Schematische Darstellung der Reflektionsverhältnisse für das Drei-Phasen-Modell; N_i = Brechungsindex der jeweiligen Phase, Φ_i = Einfallswinkel bzw. Ausfallswinkel, d_1 = Dicke des Films

○ Effective Medium Approximation (EMA) nach Bruggeman

Bei den bis jetzt diskutierten Modellen wurde davon ausgegangen, dass es sich um homogene Filme handelt und die Rauigkeit der Grenzflächen zwischen den einzelnen Medien vernachlässigt werden kann und ein scharfes, stufenförmiges Konzentrationsprofil vorliegt. Eine Möglichkeit zur Berücksichtigung unterschiedlicher Komponenten innerhalb des Films besteht darin, diesen als „*effektives Medium*“ (EM), also homogene Mischung verschiedener

Bestandteile zu betrachten. Eine Übersicht über die verschiedenen Möglichkeiten einzelne Bestandteile zu einem effektiven Medium zu kombinieren bietet [Aspnes79]. Ausgehend von

$$\frac{N_{EM}^2 - N_X^2}{N_{EM}^2 + 2N_X^2} = f_1 \frac{N_1^2 - N_X^2}{N_1^2 + 2N_X^2} + f_2 \frac{N_2^2 - N_X^2}{N_2^2 + 2N_X^2} + \dots \quad (6.10)$$

unterscheiden sich die einzelnen Modelle in der Wahl von N_i , dem Brechungsindex des Wirtsmediums. N_{EM} , N_1 , $N_2 \dots$ beschreiben den komplexen Brechungsindex des effektiven Mediums und den im Wirtsmedium vorhandenen Fremdkomponenten. f_1 und f_2 bezeichnen darin den Volumenbruch V_i/V_{Ges} der einzelnen Bestandteile. Um auch große Volumenanteile von Fremdkomponenten zu berücksichtigen, schlug Bruggeman vor, das effektive Medium als Wirtsmedium zu betrachten und $N_X = N_{EM}$ zu setzen [Bruggeman35]. Gleichung 6.10 vereinfacht sich damit zu

$$0 = f_1 \frac{N_1^2 - N_{EM}^2}{N_1^2 + 2N_{EM}^2} + f_2 \frac{N_2^2 - N_{EM}^2}{N_2^2 + 2N_{EM}^2} + \dots \quad (6.11)$$

und erlaubt somit eine Berechnung der entsprechenden optischen Eigenschaften unter der Voraussetzung, dass die optischen Konstanten der reinen Komponenten bekannt sind und sich bei Mischung nicht ändern.

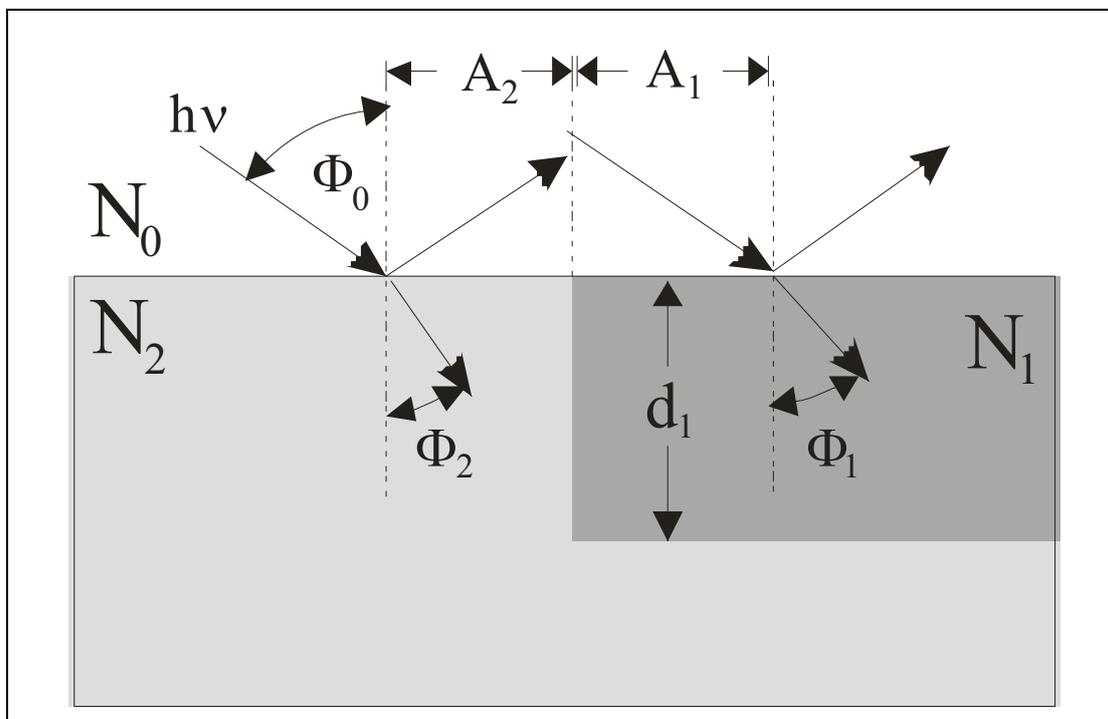


Abb. 6.5: Schematische Darstellung der Reflexionsverhältnisse bei „Makroskopischem Mischen“; Bezeichnungen wie Abb. 6.4

Im Fall der in Abschnitt 4.2.2 beschriebenen Inhomogenitäten im Fall der Gallium / Blei-Legierungen versagt jedoch die Beschreibung der Film-Spektren mittels Drei-Phasen-Modell und der Näherung nach Bruggeman (s. Kap. 6.3.2).

Stellt man sich diese Spektren allerdings als Ergebnis von Licht vor, das entsprechend Abb.4.28 von räumlich getrennten, makroskopisch großen Bereichen unterschiedlicher Materialien an der Oberfläche reflektiert wird und erst am Detektor eine „Mischung“ dieser beiden ellipsometrischen Signale eintritt, gelingt jedoch eine Anpassung („*Makroskopisches Mischen*“). Diese Situation entspricht den zuvor beschriebenen visuellen Beobachtungen (Abb. 4.22) und ist in Abbildung 6.5 wiederum unter Vernachlässigung etwaiger Rauigkeiten der Grenzflächen gezeigt. Darin entsprechen A_1 und A_2 jeweils dem Flächenanteil der bestrahlten Oberfläche ($A_{\text{Ges}} = A_1 + A_2$), der aus der Komponente 1 (hier festes Pb) bzw. 2 (hier flüssiges Ga) besteht. Der den Volumenbrüchen f_1 und f_2 im Bruggeman-Modell entsprechende Anpassungsparameter stellt hierin das Bedeckungsverhältnis $\theta = A_1 / A_{\text{Ges}}$ dar (s. Kap. 4.2.2). Die Berechnung der jeweiligen Reflektionskoeffizienten $r_{ij,p}$ und $r_{ij,s}$ sowie deren Verhältnisse ρ_{ij} erfolgt wie oben beschrieben (Gl. 6.8), das ρ_{Gesamt} wurde unter Einhaltung der Kramers-Kronig-Relationen [Ashcroft76] wie folgt berechnet

$$\rho_{\text{Gesamt}} = (\theta \cdot \rho_{\text{Film}}) + ((1 - \theta) \cdot \rho_{\text{Gallium}}), \quad (6.12)$$

worin ρ_{Film} nach Gleichung 6.8 ebenfalls abhängig von der Filmdicke d bestimmt werden kann.

Eine ähnliche Möglichkeit zur Beschreibung derartiger „Insel-Filme“, die in diesem Fall allerdings durch Argon-Ionen-Beschuss homogener Blei-Filme ($d < 100$ nm) auf einem Kupfer-Substrat erzeugt wurden, findet sich in [Müller89].

6.2.2 Auswertung der spektroskopischen Messungen

Bevor in diesem Abschnitt näher auf die Dicke und Zusammensetzung der Filme der einzelnen Legierungssysteme eingegangen wird, ist es notwendig die Empfindlichkeit des Ellipsometers und die Grenzen des dabei verwendeten Drei-Phasen-Modells zu verdeutlichen. Am anschaulichsten gelingt dies, wenn man unter Zuhilfenahme des Modells Filme verschiedener Dicke d berechnet und die Genauigkeiten der Spektren der verwendeten Komponenten zugrunde legt.

Abbildung 6.6 zeigt am Beispiel des Systems Gallium / Bismut mit welcher Präzision Aussagen über die Dicke eines aus reinem, festem Bismut bestehenden Films auf einer flüssigen, galliumreichen Legierung möglich waren. Unter Berücksichtigung der Streuung der spektroskopischen Messungen des reinen Galliums, des Aluminiumspiegels und des Si/SiO₂-Plättchens (für die letzteren bei der entsprechenden Dicke der SiO₂- bzw. Al₂O₃-Schicht) lässt sich zeigen, mit welcher Genauigkeit Dicken abgeschätzt werden können. Die einzelnen, daraus resultierenden Unsicherheiten für d sind in Abbildung 6.4 als Fehlerbalken bei einer Photonenenergie von einem Elektronenvolt eingezeichnet. In diesem Bereich waren die relativen Änderungen bei sich verändernder Filmdicke bei allen drei Legierungssystemen besonders charakteristisch.

Allen Berechnungen, die im Rahmen der vorgestellten Modelle durchgeführt wurden, liegen eigene Messungen der entsprechenden reinen Metalle bzw. Legierungen bei den jeweiligen Temperaturen zugrunde. Im Fall des festen Bismuts wurde allerdings immer ein bei Raumtemperatur aufgenommenes Festkörperspektrum von Hunderi et al. [Hunderi75] verwendet, da aufgrund der auftretenden Anisotropie (vgl. Kapitel 4.1.1) mit den eigenen Messungen keine sinnvollen Ergebnisse erhalten werden konnten.

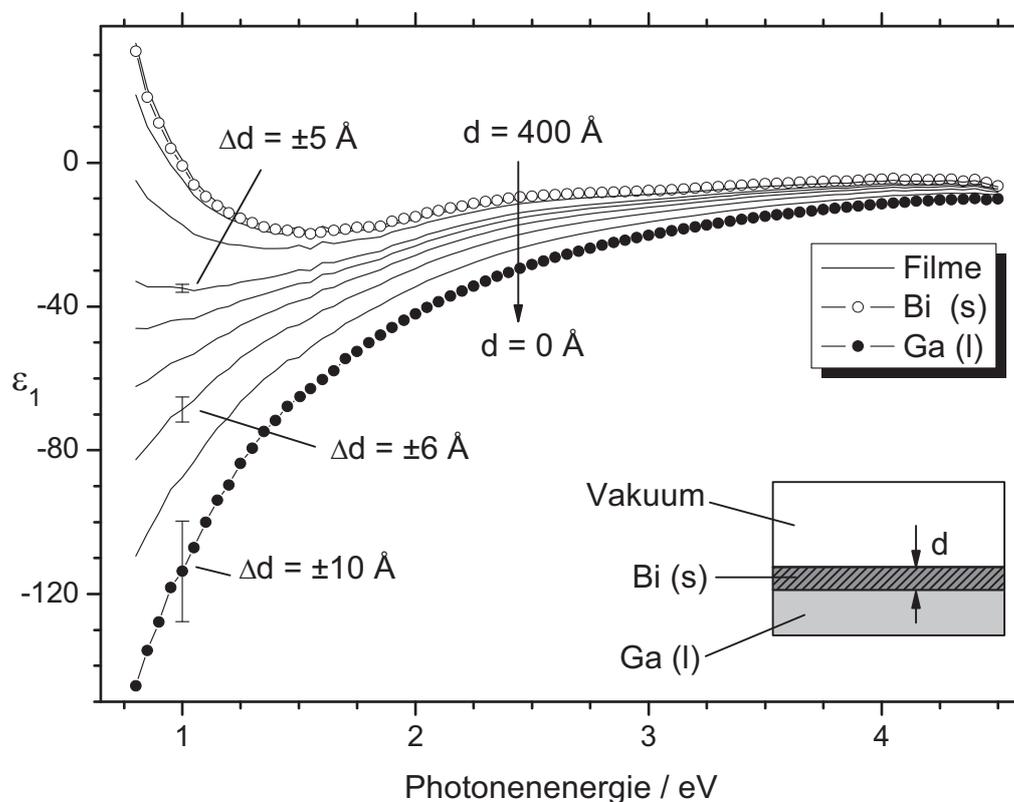


Abb. 6.6: Im Rahmen des Drei-Phasen-Modells berechneter Verlauf von ϵ_1 für Bi-Filme unterschiedlicher Dicken d (Linien, von oben nach unten): 400, 300, 200, 125, 100, 75, 50, 25 Å im Vergleich mit den zur Berechnung verwendeten Reinkomponenten; offene Symbole: festes Bismut [Hunderi75], volle Symbole: eigene Messung von flüssigem Gallium

Erwartungsgemäß nimmt der Fehler mit zunehmender Dicke und damit kleiner werdender Empfindlichkeit gegenüber äußeren Störungen ab (s.o.).

Um Änderungen von d zu detektieren, ist ein hinreichender optischer Kontrast zwischen den Filmen verschiedener Dicke notwendig. Konnten Filmdicken im Bereich von 10 \AA bis $\sim 150 \text{ \AA}$ mit einer Genauigkeit von ungefähr 5 \AA aufgelöst werden, so waren bei einer Dicke des Erstarrungsfilms von etwa 300 \AA nur noch Änderungen von mehr als 40 \AA spektroskopisch erfassbar. Als obere und untere Grenze für die Filmdicke, bei denen die Unterscheidung der optischen Konstanten eines Bismut-Films von denen des reinen Bismuts bzw. des reinen Galliums nicht mehr möglich war, ergaben sich Werte von 400 \AA bzw. 5 \AA (s. Abb. 6.6).

Bei Verwendung eines effektiven Mediums nach Bruggeman als Grundlage für den Film, z.B. flüssiges Gallium und festes Bismut, konnten Unterschiede unabhängig von der Dicke der Erstarrungsfilme erst ab einer Konzentration bzw. Konzentrationsänderung von etwa 2,5 Vol% festgestellt werden. Der Einfluss der in der Realität sicherlich vorhandenen Rauigkeit des Erstarrungsfilms in der Größenordnung von einigen \AA kann bei Filmdicken von mehr als 50 \AA , wie den hier diskutierten, vernachlässigt werden. Entsprechend veränderte Modelle, bei denen die Rauigkeit berücksichtigt wird, vereinfachen sich bei diesen Werten von d zu den im folgenden Abschnitt beschriebenen.

Es muss an dieser Stelle jedoch erwähnt werden, dass allen bis hierhin dargestellten Abschätzungen die Annahme zugrunde liegt, dass das verwendete Modell die tatsächlichen Verhältnisse an der Oberfläche auch ideal beschreibt und die optischen Eigenschaften der Filme denen, der den Modellen zugrunde gelegten reinen Metallen entsprechen. In der Realität trifft dies allerdings nur noch bedingt zu. Durch die jeweilige experimentelle Vorgehensweise, vor allem jedoch auch durch die Schwierigkeiten bei den Messungen der reinen Komponenten (vgl. Kap. 4.1, Anisotropie von Bi und α -Tl), ergaben sich aus der Anpassung (Fit) in einigen Fällen auch deutlich größere Abweichungen als in Abbildung 6.6 gezeigt. Die im Folgenden dargestellten Fehler für Filmdicken und Zusammensetzungen sind daher in hohem Maße modellabhängig und spiegeln natürlich ebenfalls dessen Qualität wider. Als Güteparameter der Anpassungen und um die Ergebnisse besser einordnen zu können, wird deshalb bei der Darstellung der Ergebnisse zusätzlich die Abweichung χ^2 zwischen Fit und experimentellem Spektrum angegeben. Diese ist definiert durch

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{(Exp_i - Th_i)^2}{\sigma_i^2}, \quad (6.13)$$

wobei N die Gesamtzahl aller Messpunkte, Exp_i bzw. Th_i die einzelnen experimentellen bzw. durch das Modell berechneten Messpunkte und σ_i deren Standardabweichung darstellt. In der Praxis wird σ_i konstant gehalten und durch Minimierung von χ^2 werden die berechneten Daten den gemessenen angepasst. Je kleiner also χ^2 wird, desto besser beschreibt das Modell die experimentellen Messungen¹.

Die hier für das System Gallium / Bismut exemplarisch dargestellten Abschätzungen für die Genauigkeit der aus den spektroskopischen Messungen der Filme erhaltenen Dicken und Zusammensetzungen können aufgrund des vergleichbaren Kontrasts der optischen Konstanten der Reinkomponenten in gleicher Form auch für die beiden anderen untersuchten Legierungen Gallium / Blei und Gallium / Thallium getroffen werden.

○ Gallium / Bismut

Vergleicht man die Spektren der Erstarrungsfilme mit denen des reinen Bismuts, so lässt sich feststellen, dass bei den Filmspektren keine dem reinen Bismut vergleichbare Anisotropie der optischen Konstanten beobachtet werden kann (vgl. Kap.4.1), d.h. die Filme der einzelnen Proben unterscheiden sich nicht in ihren optischen Eigenschaften. Dies lässt den Schluss zu, dass sich die beim reinen Bismut auftretenden verschiedenen, makroskopisch großen Bereiche unterschiedlicher Orientierungen ($> \text{mm}^2$, Größenordnung des Strahldurchmessers) in den Filmen statistisch verteilt auf einer deutlich kleineren Größenskala ($< \mu\text{m}^2$) bilden. Die erhaltenen Spektren werden somit aus einer Mittelung über alle vorkommenden Orientierungen an der Oberfläche erhalten, d.h. die Filme verhalten sich unter den gegebenen Verhältnissen isotrop. Aufgrund dessen und da sich zudem alle Spektren der Filme von denen des reinen Bismuts durch die Lage des Minimums in ϵ_1 unterscheiden, war eine exakte Bestimmung der Filmdicke im Rahmen des einfachen Drei-Phasen-Modells eines festen Bismut-Films auf der flüssigen Legierung unter Verwendung eigener Messdaten, wie bereits erwähnt, nur sehr bedingt möglich.

Wie Abbildung 6.7 exemplarisch verdeutlicht, ist die Anpassung an das experimentelle Spektrum unter Verwendung der in Kapitel 4.1.1 vorgestellten Messungen des reinen Bismuts (Bulk) mittels des Drei-Phasen-Modells mit einer großen Unsicherheit behaftet ($\chi^2 = 13,25!$). Auch die Verwendung eines aus den Spektren der verschiedenen Orientierungen des reinen Bismuts bestehenden effektiven Mediums als Filmmaterial führte zu keiner Verbesserung der

¹ Eine Aussage über die „Richtigkeit“ des Modells kann damit allerdings nur bedingt getroffen werden

gezeigten Anpassung, da nicht davon ausgegangen werden kann, dass alle im Film auftretenden Orientierungen der Oberfläche bei reinem Bismut auch spektroskopisch erfasst werden konnten.

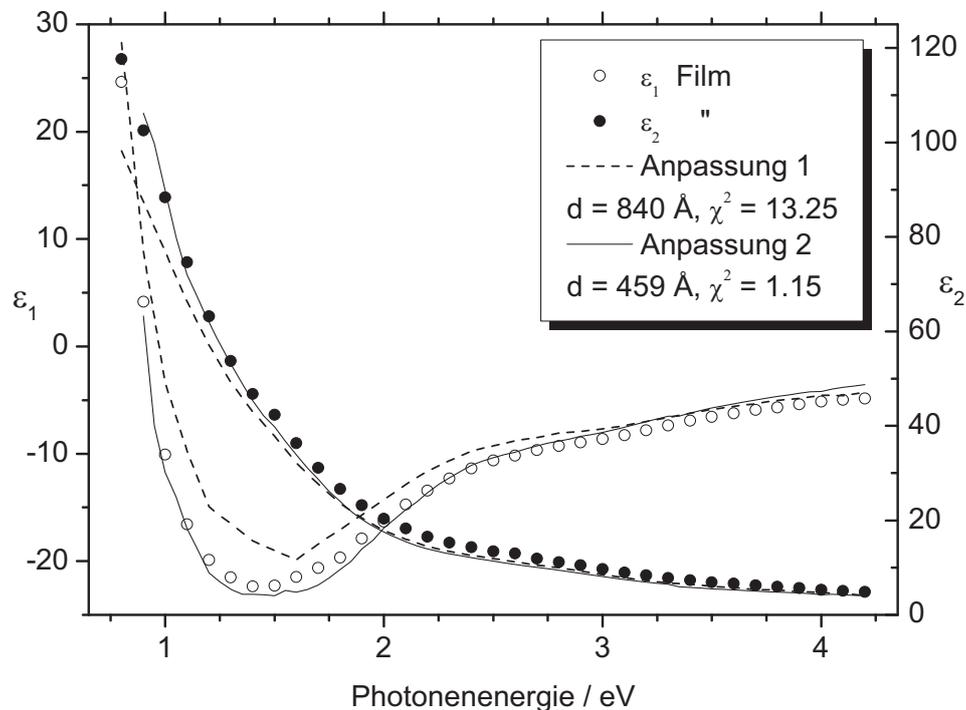


Abb. 6.7: ε_1 - / ε_2 - Filmspektrum der Probe $\text{Ga}_{0.99}\text{Bi}_{0.01}$ bei $T_T = 121,4^\circ\text{C}$ (Symbole) und beste Anpassungen im Rahmen des Drei-Phasen-Modells unter Verwendung eigener Daten, (Anpassung 1; $d = 840 \pm 1000 \text{ \AA}$) und mit den Bi-Spektren von [Hunderi75] ($d = 459 \pm 38 \text{ \AA}$, Anpassung 2)

Eine deutlich bessere, aber nicht exakte Anpassung ($\chi^2 = 1,15$) bei einer Filmdicke von $459 \pm 38 \text{ \AA}$ liefert hier die Verwendung der allerdings bei 300 K durchgeführten spektroskopischen Messungen des reinen Bismuts von Hunderi et al. [Hunderi75], die aufgrund der verwendeten Präparationsart davon ausgehen, dass diese die optischen Eigenschaften einer polykristallinen Probe repräsentativ widerspiegeln. Dieses Ergebnis bestätigt ebenfalls die zuvor getroffene Annahme eines aus mikroskopisch kleinen Flächen verschiedener Orientierungen bestehenden Films. Die Anpassung der in Tabelle 6.2 verglichenen Spektren erfolgte deshalb unter Verwendung dieser Daten.

Dass die berechneten Werte mit $d > 400 \text{ \AA}$ trotz der teilweise nur bedingt anwendbaren Modelle in beiden Fällen aus Abbildung 6.7 jedoch realistische Abschätzungen darstellen, lässt sich anschaulich, allerdings rein empirisch durch den sich ändernden Verlauf der Spektren bei verschiedenen Dicken und verwendeten Bi-Spektren (Abb. 6.4) zeigen: die Veränderung der absoluten Lage der Spektren, insbesondere die des Minimums von ε_1 , zeigt nur einen kleinen Einfluss auf die Dicken der Filme, während sich bereits kleinere

Änderungen des Verlaufs, d.h. der Steigung unterhalb 1,4 eV signifikant auf d auswirken (s. dazu Tab. 6.2 und Abb. 4.22).

Eine weitere Möglichkeit zur Abschätzung der Filmdicke ergibt sich, indem man den charakteristischen Verlauf des Realteils der dielektrischen Funktion bei Photonenenergien kleiner 1,5 eV betrachtet. Bei einer Filmdicke von ungefähr 200 Å ändert sich die Krümmung des Realteils der dielektrischen Funktion von konkav nach konvex. Da in diesem Energiebereich die Änderungen der Filmdicke am deutlichsten ausgeprägt sind, lässt sich so ebenfalls eine sinnvolle Abschätzung von d vornehmen.

An dieser Stelle sei betont, dass es sich bei den nachfolgend gezeigten Ergebnissen der verschiedenen Modelle jeweils um die handelt, die unter Berücksichtigung der experimentellen Beobachtungen und theoretischen Grundlagen die beste Beschreibung lieferten. Weitere getestete Modelle (u.a. unter Annahme des Films als effektives Medium mit mehr als zwei Komponenten) lieferten zum einen vielfach unphysikalische Ergebnisse bzw. vereinfachten sich zu den zuvor beschriebenen.

Da sich die Spektren der Filme aller untersuchten Bismut-Konzentrationen im Rahmen der Messgenauigkeit nicht unterschieden, konnte so für die Gallium/Bismut-Legierungen eine untere Grenze für die Dicken aller Erstarrungsfilme bei konstanten Temperaturen unterhalb T_{SF} auf ungefähr 400 Å abgeschätzt werden, d.h. die Unterscheidung zwischen einem festen Bismut-Film und festem Bulk-Bismut anhand der spektroskopischen Messungen war in diesen Fällen nicht möglich. Dies steht in Übereinstimmung mit den aus XPS- und UPS-Messungen erhaltenen Werten für die Dicken der Bismut-Filme von Issanin et al., die als untere Grenze für d etwa 100 Å angeben [Issanin06].

<i>Spektrum</i>	<i>Zustand d. Probe</i>	<i>Dicke / Å</i>	χ^2
<i>B</i>	<i>Erstarren</i>	440 ± 68	1,15
<i>D</i>	„	$101,5 \pm 9,8$	5,35
<i>E</i>	„	$35,5 \pm 4,6$	4,32
<i>G</i>	„	$7,4 \pm 1,7$	1,36
<i>H</i>	„	$0,0 \pm 0,3$	0,07
<i>A</i>	<i>Auflösen</i>	925 ± 1000	0,50
<i>C</i>	„	$119,9 \pm 20,4$	12,40
<i>F</i>	„	$12,3 \pm 3,1$	3,70

Tab. 6.2: Vergleich der unter Verwendung des einfachen 3-Phasen-Modells berechneten Dicken der Erstarrungsfilme aus Abb. 4.22

Die ebenfalls mittels einfachen Drei-Phasen-Modell berechneten Dicken für die Spektren der Filme aus Abbildung 4.22, die während des vorsichtigen Aufheizens und Abkühlens erhalten werden konnten, vergleicht Tabelle 6.2. Die spektroskopisch erfassten Zustände stellen dabei keine stabilen Filmzustände dar und sollen hier nur dazu dienen, die dickenabhängige Entwicklung der Erstarrungsfilme für diese beiden speziellen Fälle darzustellen.

Es ist zu erkennen, dass eine Anpassung der Messungen an ein Drei-Phasen-Modell nur mit sehr unterschiedlicher Qualität der erhaltenen Parameter gelingt, die Ergebnisse jedoch im Hinblick auf ihre Dicke zueinander konsistent sind. Die große Unsicherheit der für das Spektrum A ermittelten Filmdicke spiegelt nochmals in deutlicher Weise die Tatsache wider, dass bei Filmdicken von mehr als 400 \AA die Messmethode keine Unterscheidung zwischen Film und Volumenphase mehr zulässt.

Auf ein weiteres, bisher nicht diskutiertes, aber in diesem Zusammenhang wichtiges Ergebnis soll an dieser Stelle hingewiesen werden: die ellipsometrischen Zustände, die während der Bildung und dem Auflösen der Filme durchlaufen werden, unterscheiden sich in einigen Fällen voneinander. Trägt man die ellipsometrischen Winkel für einen kompletten Messzyklus gegeneinander auf, so ist erkennbar, dass während des Erstarrens immer eine parabelförmige Kurve durchlaufen wird, während die optischen Konstanten beim Auflösen in einigen Fällen einem weniger ausgeprägten Kurvenverlauf folgen. Abbildung 6.8 veranschaulicht diesen Sachverhalt anhand zweier Messungen der Probe $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$.

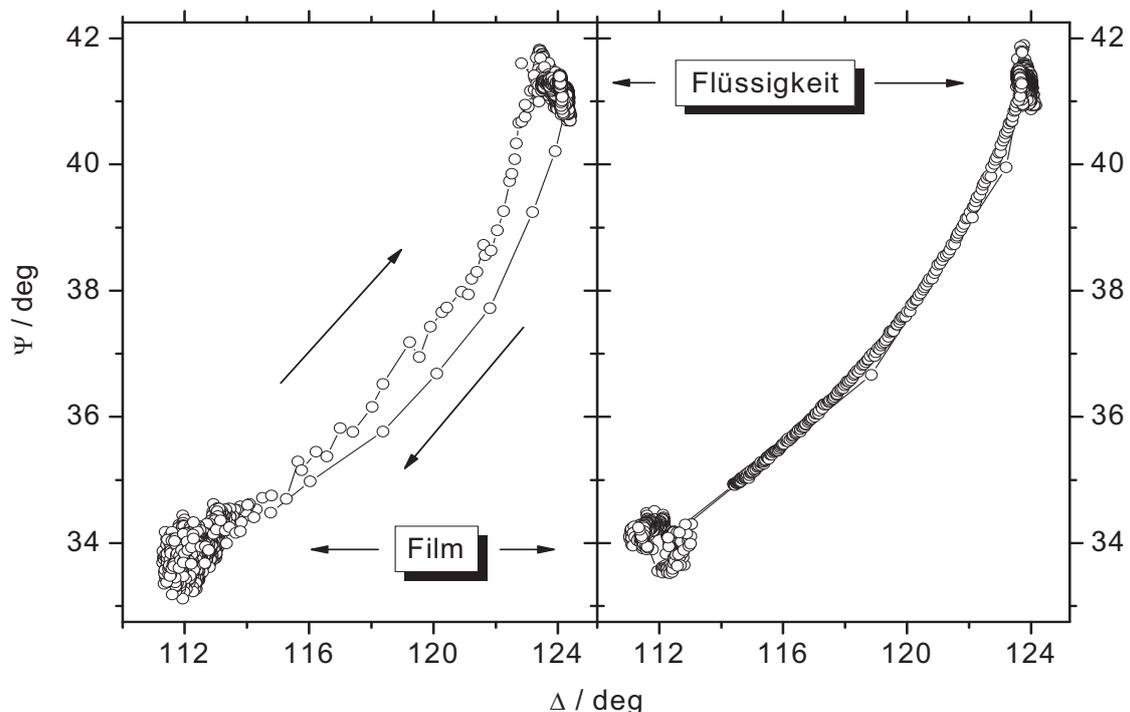


Abb. 6.8 a/b: $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$: Auftragung von Ψ gegen Δ zur Verdeutlichung der teilweise verschiedenen Pfade während des Oberflächenerstarrens bzw. des Auflörens der Filme

Eine systematische Abhängigkeit dieses Verhaltens von der Abkühlrate, der zwischen den Heizungen herrschenden Temperaturdifferenz oder der Minimaltemperatur der Probe konnte wiederum nicht festgestellt werden. Vergleichbare Beobachtungen wurden so ebenfalls für die Systeme Gallium/Blei und Gallium/Thallium gemacht.

Obige Abbildungen 6.8 a/b verdeutlichen nochmals, warum sich die Qualitäten der in Tabelle 6.2 verglichenen Anpassungen trotz Verwendung des gleichen Modells zur Beschreibung der Spektren zwischen Erstarren und Auflösen teilweise recht stark unterscheiden konnten. Ob diesen Unterschieden in den Ψ - Δ -Verläufen zwischen Oberflächenerstarren und Filmschmelzen allerdings verschiedene Mechanismen zugrunde liegen oder auf sich ändernde Reflektionsbedingungen zurückzuführen sind, lässt sich daraus letztendlich nicht mit Sicherheit feststellen.

○ Gallium/Blei

Anders als im Fall des Bismuts, lassen sich die direkt nach dem Entstehen aufgenommenen Spektren der Filme der Blei-Legierungen sehr gut mit dem Drei-Phasen-Modell eines festen Blei-Films auf flüssigem Gallium unter Verwendung der vorgestellten Blei-Spektren beschreiben.

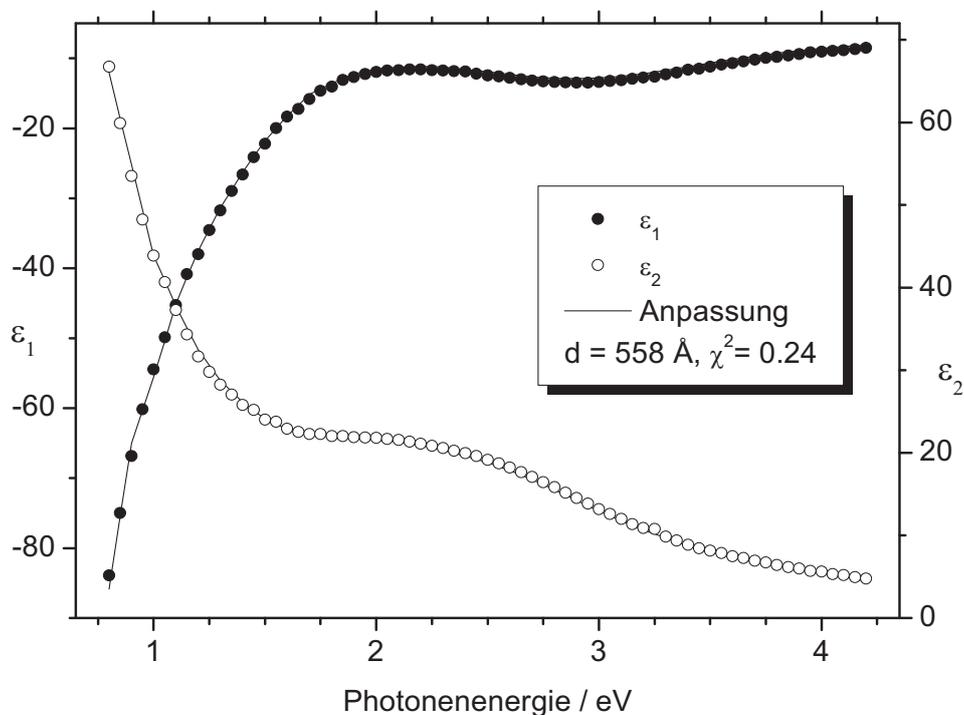


Abb. 6.9: ϵ_1 - / ϵ_2 - Filmspektrum der Probe $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$ bei $T_T = 188^\circ\text{C}$ ohne Löcher (Symbole) und beste Anpassung (Linie) im Rahmen des einfachen Drei-Phasen-Modells; die Dicke d des Films ergibt sich bei sehr guter Qualität des Fits hier zu $558 \pm 40 \text{ \AA}$

In der vorherigen Abbildung 6.9 wurde das Spektrum eines Films der Probe $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$ bei 188°C mit Hilfe der Spektren der reinen Komponenten bei entsprechender Temperatur angepasst (aus Abb. 4.3 a/b). Der Fit ergibt hier eine Filmdicke von $558 \pm 40 \text{ \AA}$, d.h. mit einer Ungenauigkeit, die kleiner als die Auflösungsgrenze in diesem Dickenbereich ist, bei einem χ^2 von 0,24 (vgl. $\chi^2 = 13,25$ in Abb. 6.7).

Es ist zu erkennen, dass sowohl das Film-Spektrum, als auch das angepasste Spektrum mit dem des reinen Bulk-Bleis bei entsprechender Temperatur im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut übereinstimmt. Damit lässt sich in Analogie zum System Gallium/Bismut eine untere Grenze für die Filmdicke von mindestens 400 \AA festlegen. Im Gegensatz zum System Gallium/Bismut ergibt sich jedoch eine deutliche Diskrepanz zu den von Issanin et al. durch Photoelektronenspektroskopie bestimmten Filmdicken [Issanin06]. In Abschnitt 6.4 wird dies näher diskutiert und versucht eine Erklärung für diese Unterschiede zu geben.

Wie bereits erwähnt gestaltet sich die Beschreibung der spektroskopischen Messungen der durch die auftretenden Inhomogenitäten veränderten Oberfläche deutlich schwieriger. Ein einfaches Drei-Phasen-Modell, bei dem der Film nur aus einer Komponente besteht, ist hier zur Beschreibung der optischen Eigenschaften nicht mehr ausreichend. Da zwar die Anpassung mittels EMA – der Film wird dabei als homogene Mischung von festem Blei und flüssigem Gallium aufgefasst (3PM-EMA) – in einigen Fällen zufriedenstellende Ergebnisse lieferte, aber die tatsächlichen Verhältnisse auf der Oberfläche nicht berücksichtigt, wurde das oben beschriebene Modell entwickelt, das die optischen Konstanten makroskopischer Bereiche der Oberfläche erst am Detektor miteinander „mischt“ (Makro).

In der folgenden Abbildung 6.10 und Tabelle 6.3 sind die Ergebnisse der Anpassungen mit beiden Modellen sowie des einfachen Drei-Phasen-Modells (s3PM) am Beispiel der Probe $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$ gegenübergestellt.

<i>Modell</i>	<i>Dicke / Å</i>	<i>Volumenbruch</i>	<i>Bedeckungsverhältnis</i>	χ^2
<i>s3PM</i>	$66,3 \pm 3,6$	-	1	20,97
<i>3PM-EMA</i>	743 ± 90	$0,48 \pm 0,01$	-	2,47
<i>Makro</i>	571 ± 78	-	$0,422 \pm 0,003$	0,61

Tab. 6.3: Vergleich der verschiedenen Modelle zur Beschreibung des Spektrums aus Abb. 6.8

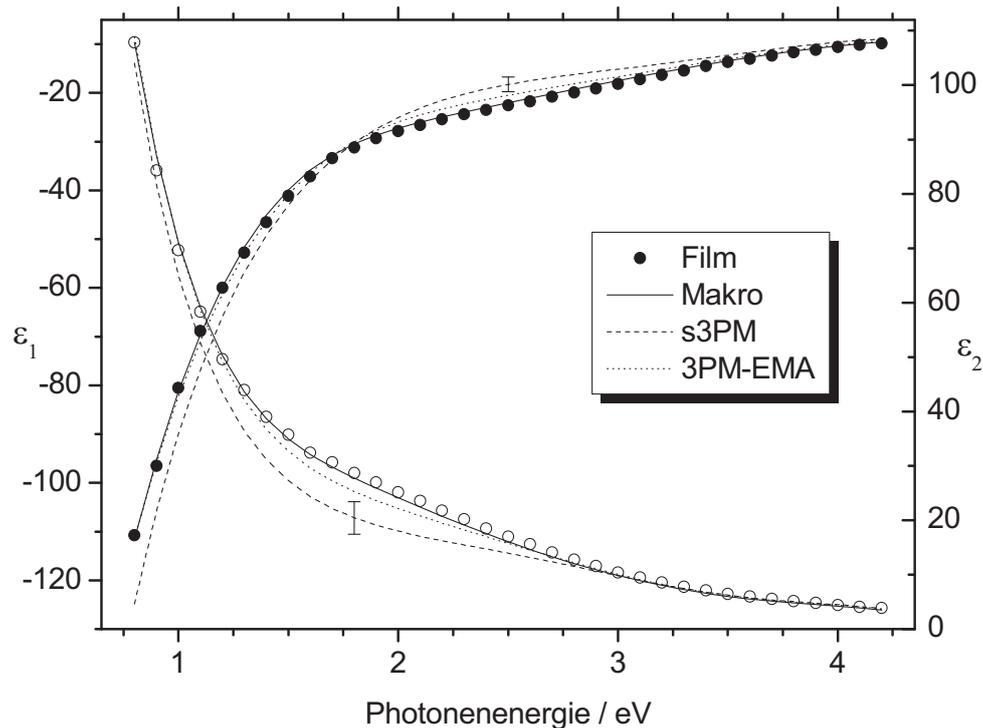


Abb. 6.10: Vergleich der Fits der verschiedenen Modelle zur Beschreibung eines Filmspektrums der Probe $\text{Ga}_{0.9945}\text{Pb}_{0.0055}$ mit Löchern (Spektrum C aus Abb. 4.30); die ermittelten Filmdicken, sowie Volumenbruch bzw. Bedeckungsverhältnisse finden sich in der nachfolgenden Tabelle 6.3; die Unsicherheit der Anpassung mittels s3PM sind für zwei Photonenenergien als Fehlerbalken eingezeichnet

Ebenfalls gezeigt sind in Abbildung 6.10 die Unsicherheiten für das mittels einfachen Drei-Phasen-Modells angepasste Spektrum bei zwei verschiedenen Photonenenergien, die den zuvor dargestellten Abschätzungen entsprechen. Diese verdeutlichen, dass eine Beschreibung des inhomogenen Films durch das einfache 3-Phasen-Modell mit der Annahme geringer Filmdicken ($< 100 \text{ \AA}$) auch unter Berücksichtigung der maximal auftretenden Fehler nicht gelingt. Nur bei Verwendung des „makroskopischen Mischens“ wird auch die noch gut erkennbare Dispersion bei 2,4 eV qualitativ richtig beschrieben, wobei die ermittelten Filmdicken dabei als konstant angesehen werden können ($> 400 \text{ \AA}$) und die Anpassung sich auf den Bedeckungsgrad als einzigen Fitparameter reduzieren lässt (für 3PM-EMA analog).

Es lässt sich daraus also der Schluss ziehen, dass die Dicke des Films sich trotz der auftretenden Inhomogenitäten an der Oberfläche nicht auf solche Werte verringerte, die eine spektroskopische Erfassung dieser Änderung zusätzlich zum sich ändernden Bedeckungsgrad ermöglicht hätten. Tabelle 6.4 belegt dies anhand der Anpassungen der Spektren aus Abbildung 4.30.

<i>Spektrum</i>	<i>Dicke $d / \text{Å}$</i>	<i>Bedeckungsgrad θ</i>	χ^2
<i>A</i>	621 ± 85	$0,863 \pm 0,004$	0,56
<i>B</i>	420 ± 28	$0,494 \pm 0,004$	0,82
<i>C</i>	571 ± 78	$0,422 \pm 0,003$	0,61
<i>D</i>	600 ± 106	$0,274 \pm 0,002$	0,41

Tab. 6.4: Vergleich der zeitabhängigen Änderungen der Dicke d und des Bedeckungsgrad θ am Beispiel der Spektren der Probe $\text{Ga}_{0,9945}\text{Pb}_{0,0055}$ aus Abb. 4.30 bei $T_{\text{Min}} = T_{\text{SF}}$ unter Verwendung des „makroskopischen Mischens“; die Spektren wurden 2, 17, 25 und 46 Stunden nach Bildung des Erstarrungsfilms aufgenommen

Eine Erklärung für das Auftreten und die Temperaturabhängigkeit dieser für die Filme der Blei-Legierungen typischen Inhomogenitäten kann zum jetzigen Zeitpunkt nicht mit Sicherheit gegeben werden. Es finden sich in der Literatur jedoch Hinweise darauf, dass selbst sehr geringe Mengen eines Fremdmetalls das Kristallisationsverhalten des Bleis in charakteristischer Weise beeinflussen können [Atwater55, Atwater57].

○ Gallium/Thallium

Wie in den beiden vorherigen Abschnitten liefert auch im System Gallium / Thallium ein einfaches Drei-Phasen-Modell in Bezug auf χ^2 eine gute bis sehr gute Beschreibung der Filme kurz nach deren Bildung bei maximaler Änderung der ellipsometrischen Winkel im Vergleich zur flüssigen Oberfläche.

Allerdings waren aufgrund des sehr unterschiedlichen kinetischen Verhaltens nach der Filmbildung nur bei zwei Proben ($\text{Ga}_{0,99835}\text{Tl}_{0,00165}$, $\text{Ga}_{0,987}\text{Tl}_{0,013}$) unter diesen Voraussetzungen spektroskopische Messungen möglich (vgl. Kap. 4.2.3). Diese Messungen und die zugehörigen Anpassungen (s-3PM) zeigt Abbildung 6.9.

Wie bereits erwähnt, zeichnet sich die hexagonale Tieftemperaturphase α des Thalliums ebenfalls durch ein ausgeprägtes anisotropes Verhalten aus (Abb. 4.6), im Unterschied zu den zuvor diskutierten Bismut-Legierungen, bei denen zur Auswertung im Rahmen der einzelnen Modelle Literaturdaten herangezogen werden mussten, gelingt hier jedoch eine gute Beschreibung unter Verwendung eigener Messdaten des reinen Thalliums.

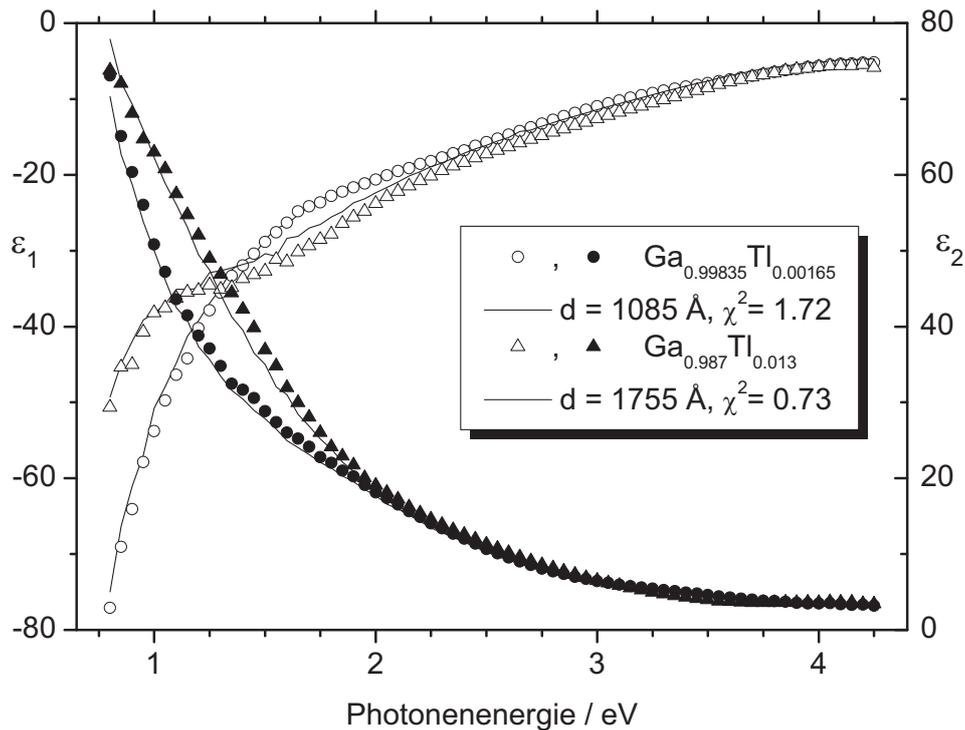


Abb. 6.11: ϵ_1 - / ϵ_2 - Filmspektren der Proben $\text{Ga}_{0.99835}\text{Tl}_{0.00165}$ (α -Phase, Dreiecke) und $\text{Ga}_{0.987}\text{Tl}_{0.013}$ (β -Phase, Kreise) bei $T_T = 98,5^\circ\text{C}$ bzw. $244,6^\circ\text{C}$ und jeweils beste Anpassungen (Linien) im Rahmen des einfachen Drei-Phasen-Modells

In den beiden gezeigten Fällen liegen die berechneten Dicken der unveränderten Filme kurz nach ihrer Bildung bei maximaler Winkeländerung in Übereinstimmung mit den Systemen Gallium / Bismut und Gallium / Blei deutlich über der abgeschätzten Untergrenze von 400 \AA . Die Anpassung liefert deshalb auch hier einen Fehler für d , der in der Größenordnung des ermittelten Absolutwerts liegt (vgl. Tab. 6.2).

Die Situation im System Gallium / Thallium stellt sich durch das teilweise sehr unterschiedliche kinetische Verhalten der untersuchten Konzentrationen jedoch deutlich komplexer dar, als für die beiden vorherigen Legierungen. Am Beispiel zweier Messungen der Proben $\text{Ga}_{0.99835}\text{Tl}_{0.00165}$ und $\text{Ga}_{0.9962}\text{Tl}_{0.0038}$ aus Abbildung 4.36 beziehungsweise 4.38 soll nun gezeigt werden, welche Modellvorstellungen eine Beschreibung der optischen Eigenschaften der Oberfläche bei Langzeitdrift bzw. bei Auftreten der für einen Teil der Thallium-Legierungen charakteristischen Kurzzeitkinetik ermöglichen.

Im Unterschied zu den inhomogenen Blei-Filmen, die sich am besten mit einer makroskopischen Mischung zweier Komponenten beschreiben lassen, liefert dieses Modell für das Filmspektrum der Probe $\text{Ga}_{0.99835}\text{Tl}_{0.00165}$ trotz vergleichbarer visueller Beobachtungen keine vernünftige Anpassung. Das 3-Phasen-Modell unter Verwendung eines effektiven Mediums aus festem Thallium und flüssiger Legierung als Filmkomponenten beschreibt hingegen beide Spektren aus Abbildung 6.10 mit guter Genauigkeit. Der für den Film

ermittelte Anteil an festem Thallium ergibt sich hierbei zu $53,1 \pm 0,1$ bzw. $70,2 \pm 0,2$ vol% bei Filmdicken, die wiederum oberhalb der Auflösungsgrenze liegen.

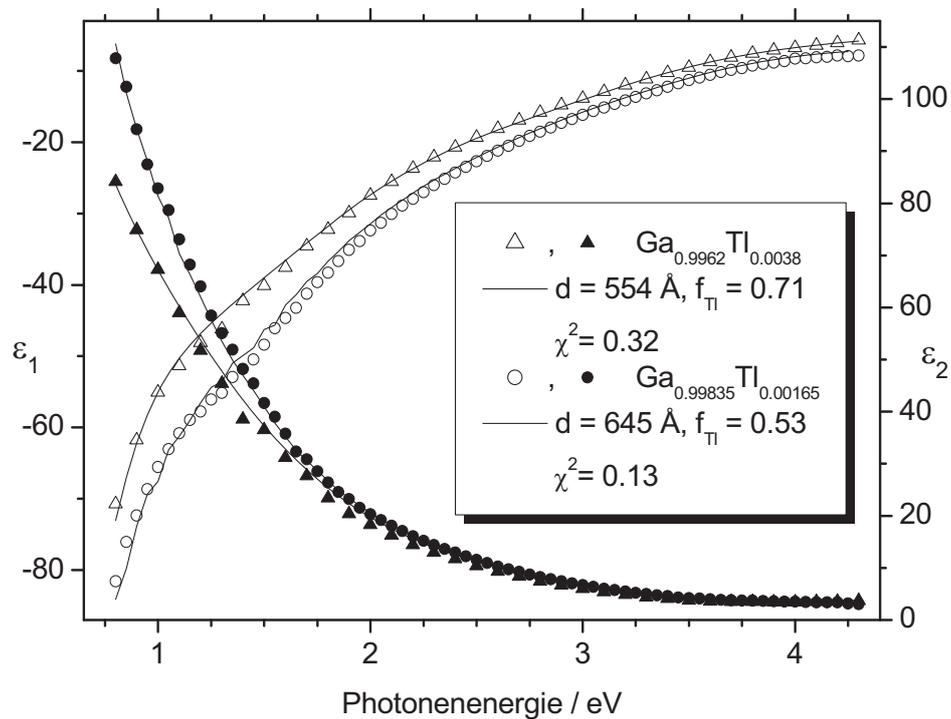


Abb. 6.12: ϵ_1 - / ϵ_2 - Filmspektren der Proben $\text{Ga}_{0,99835}\text{Tl}_{0,00165}$ (α -Phase, Kreise) nach 12 h bei $T_T = 98,5^\circ\text{C}$ bzw. $\text{Ga}_{0,9962}\text{Tl}_{0,0038}$ (α -Phase, Dreiecke) nach 1 h bei $156,1^\circ\text{C}$ und jeweils beste Anpassungen (Linien) nach 3PM-EMA, d = Filmdicke, f_{Tl} = Volumenbruch Thallium im Film

Allerdings muss dabei auf einen wichtigen Sachverhalt aufmerksam gemacht werden: bis hierhin lieferten die verwendeten Modelle stets eindeutige Ergebnisse, bei der Anpassung des Spektrums der Probe $\text{Ga}_{0,9962}\text{Tl}_{0,0038}$ allerdings, das kurz nach Durchlaufen der Kurzzeitkinetik aufgenommen wurde, konnte jedoch mit $d = 231 \pm 9 \text{ \AA}$ und $f_{\text{Tl}} = 79 \pm 1 \text{ vol\%}$ bei gleicher Qualität des Fits ein zweites Wertepaar erhalten werden, das die optischen Eigenschaften im Rahmen der Messgenauigkeit ebenfalls sehr gut beschreibt. Eine Schlussfolgerung, welches dieser beiden Ergebnisse, ein dickerer Film mit größerem Galliumanteil oder ein dünnerer Film mit kleinerem Galliumanteil, den tatsächlichen Verhältnissen an der Oberfläche besser entspricht, kann allerdings nicht ohne zusätzliche Informationen getroffen werden. Berücksichtigt man jedoch zu vergleichbaren Zeitpunkten aufgenommene spektroskopische Messungen dieser sowie der Hochtemperaturphase β bei Proben höherer Konzentration, so konnte festgestellt werden, dass sich in der Mehrzahl der Fälle die experimentellen Daten nicht durch einen dünneren Film mit kleinerem Galliumanteil beschreiben lassen.

Die wesentlichen Ergebnisse der bis hierhin dargestellten Auswertungen lassen sich nochmals wie folgt zusammenfassen:

- Kurz nach ihrem Entstehen, im Zustand maximaler Änderung der ellipsometrischen Winkel, lassen sich alle Filme sehr gut im Rahmen des einfachen Drei-Phasen-Modells beschreiben. Für die Filmdicken, der jeweils aus festem Bulk-Metall (Bi, Pb, Tl) bestehenden Filme, konnte als untere Grenze 400 Å abgeschätzt werden. Es wurde gefunden, dass sich im Fall des Bismuts auch dünnere Filme unter Verwendung dieses Modells anpassen lassen.
- Die bei Filmen der Blei-Legierungen in Abhängigkeit der minimalen Proben temperatur auftretenden Inhomogenitäten (Löcher) lassen sich durch das Mischen der optischen Eigenschaften makroskopisch großer Bereiche mit hoher Genauigkeit wiedergeben. Unter der Annahme konstant großer Dicke der Filme über 400 Å nahm dabei der Anteil an festem Blei an der Oberfläche ab, was in Einklang mit den visuellen Beobachtungen steht.
- Für die Gallium/Thallium-Legierungen werden die Verhältnisse nach Erstarren der Oberfläche unabhängig von dem sich anschließenden kinetischen Verlauf durch ein Drei-Phasen-Modell am besten beschrieben, bei dem der Film als effektives Medium aus festem Thallium und flüssiger Legierung betrachtet wird. Die Filmdicke bleibt dabei, bei veränderlichem Volumenbruch, den Bleilegierungen vergleichbar, konstant hoch.

Bei allen in diesem Abschnitt vorgestellten Ergebnissen der Anpassungen muss natürlich berücksichtigt werden, dass diese hochgradig abhängig von der Wahl des „richtigen“ Modells sind und ein und dasselbe Modell, wie im Fall der Thallium-Legierungen, unter bestimmten Umständen verschiedene Ergebnisse liefern kann. Des Weiteren liegt immer die Annahme zugrunde, dass sich die optischen Eigenschaften der Filme dickenunabhängig mit denen des Bulk-Metalls beschreiben lassen. Wie bereits erwähnt wurden im Rahmen der beschriebenen Auswertung der Messungen im Hinblick auf die Dicke sowie die Zusammensetzung der Erstarrungsfilme eine Vielzahl weiterer vorstellbarer Modelle getestet, jedoch nur hier die gezeigten lieferten in Übereinstimmung mit den gemachten Beobachtungen auch physikalisch sinnvolle Werte.

6.2.3 Vergleich der Ergebnisse mit Literaturdaten

Im Unterschied zu den meisten metallischen Fluiden sind die drei in dieser Arbeit behandelten Legierungssysteme vergleichsweise gut untersucht, insbesondere im Hinblick auf ihr Benetzungsverhalten und das Oberflächenerstarren.

An einer Gallium / Bismut-Legierung mit eutektischer Zusammensetzung wurde das Oberflächenerstarren von Turchanin et al. erstmals mittels Second Harmonic Generation (SHG) beobachtet [Turchanin01]. Der beschriebene Verlauf des Erstarrungsübergangs – eine sprunghafte Änderung der Intensität der Zweiten Harmonischen bei Erreichen von T_{SF} – entspricht gut dem in dieser Arbeit vorgestellten Verhalten [Bartel06] sowie den Untersuchungen von Issanin et al. [Issanin04, Issanin06] und Ayyad et al. [Ayyad02]. Bestätigt werden konnten ebenso die bei unterschiedlichen Konzentrationen gemessenen Erstarrungstemperaturen T_{SF} und die beim Schmelzen der Filme beschriebene Temperaturhysterese, die auf einen Phasenübergang erster Ordnung schließen lässt [Turchanin01, Ayyad02].

Die aus den XPS- und Auger-Messungen von Issanin erhaltene Untergrenze von $\geq 100 \text{ \AA}$ für die Dicken der aus reinem Bismut bestehenden Filme [Issanin06] steht ebenfalls in guter Übereinstimmung mit dem unter Verwendung des Drei-Phasen-Modells aus den spektroellipsometrischen Messungen ermittelten Wert von $\sim 400 \text{ \AA}$. Dabei ist zu berücksichtigen, dass aufgrund der bei reinem Bismut auftretenden Anisotropie für den Erstarrungsfilm die optischen Konstanten von amorphem Bismut aus der Literatur [Hunderi75] verwendet werden mussten.

Für die Systeme Gallium / Blei und Gallium / Thallium beschreiben Rice et al. einen aus reinem Blei bzw. Thallium bestehenden, geordneten Film mit hexagonaler Struktur einer Monolage Dicke auf der galliumreichen Flüssigkeit bei 20°C [Rice99, Rice03]. Durch Röntgenreflexions- und -diffraktionsmessungen konnten diese bei Temperaturerhöhung einen Übergang der hexagonalen in eine hexatische Phase nachweisen. Die dabei untersuchten Konzentrationen lagen allerdings jeweils unterhalb der eutektischen Zusammensetzung, so dass eine direkte Vergleichbarkeit mit den hier vorgestellten Ergebnissen bei höheren Konzentrationen nicht gegeben ist. Des Weiteren lag das Auflösungsvermögen in den ellipsometrischen Experimenten auf flüssigen Oberflächen wie zuvor ausgeführt bei etwa 10 \AA , so dass Änderungen im Bereich einer Monolage nicht zu detektieren waren.

Für die Gallium / Thallium-Legierungen liegen bis jetzt keine Vergleichsdaten im Hinblick auf die Dicken der Erstarrungsfilme oder deren Zusammensetzung bzw. zeitliche Entwick-

lung vor. Kapillarwellenspektroskopische Untersuchungen deuten jedoch darauf hin, dass ein im Vergleich zum System Gallium / Bismut abweichendes Langzeitverhalten auftritt. Im Unterschied zu diesem, waren bei den Gallium/Thallium-Legierungen noch bis > 20 K unterhalb T_{SF} Messungen möglich, während bei den Bi-Legierungen bereits bei Temperaturen von $T_{SF} - 5$ K keine Kapillarwellen mehr detektiert werden konnten [Bartel03, Ayyad02].

Für das System Gallium/Blei besteht allerdings eine Diskrepanz zwischen den ellipsometrisch und aus XPS-Messungen bestimmten Dicken. Unter der Annahme, dass der Surface Freezing-Film aus reinem Blei besteht und direkt nach seiner Bildung homogen ist, ergeben die ellipsometrischen Messungen einen, dem System Gallium / Bismut vergleichbaren, Wert von ~ 400 Å, der ohne Zugrundelegung einer Modellvorstellung auch durch den Vergleich der primären Messdaten mit der Literatur [Liljenvall70] erhalten wird, während aus XPS-Messungen Werte von < 30 Å erhalten werden [Issanin04]. Die in Kapitel 4.3 dargestellten Ergebnisse erster Röntgenreflexions- und Diffraktionsmessungen an der Probe $Ga_{0.9945}Pb_{0.0055}$ deuten jedoch ebenfalls auf einen Film größerer Dicke hin.

Werden die optischen Konstanten des Erstarrungsfilms allerdings nicht mit denen des reinen Bulk-Bleis fest vorgegeben, sondern im Rahmen des Drude-Lorentz-Oszillator-Modells bei konstanter Filmdicke d (Gl. 6.8, 6.9) variiert, so erhält man im Rahmen des Drei-Phasen-Modells ebenfalls eine konsistente Beschreibung der spektroskopischen Messungen für Dicken ≥ 80 Å. Die so am Beispiel eines bei $T_T = 191^\circ C$ aufgenommenen Filmspektrums der Probe $Ga_{0.9945}Pb_{0.0055}$ erhaltenen Werte vergleicht exemplarisch Tabelle 6.5. Die Parameter f , ω_t und Γ_0 sind dabei dem Lorentz-Oszillator, ω_p und Γ_d dem Drude-Anteil zugeordnet:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{f \cdot \omega_p^2}{\omega_t^2 - \omega^2 + i\Gamma_0 \omega} + \frac{\omega_p}{-\omega^2 + i\Gamma_d \omega}. \quad (6.14)$$

Diese Zahlen deuten auf eine modellabhängige Unsicherheit für die Festlegung der unteren Grenze für die Dicken der Pb-Erstarrungsfilme im Bereich $80 \text{ \AA} \leq d \leq 400 \text{ \AA}$ hin.

Für die Erstarrungsfilme der beiden anderen Legierungen lieferten vergleichbare Rechnungen keine aussagekräftigen Werte, so dass auf deren Darstellung und Diskussion hier verzichtet werden kann.

$d/\text{\AA}$	50	88	100	150	200	300	400	558	1000	2000	∞
ε_∞	10.45	1.76	1.63	1.39	1.32	1.27	1.25	1.25	1.26	1.26	1.89
f	36.13	27.84	25.50	20.68	18.53	16.54	15.69	15.18	15.04	15.04	14.83
ω_t	2.27	2.30	2.31	2.36	2.39	2.44	2.47	2.49	2.50	2.50	2.50
Γ_0	1.73	2.17	2.18	2.26	2.32	2.37	2.38	2.36	2.34	2.34	2.33
ω_p	0.00	5.68	6.58	8.28	8.90	9.34	9.47	9.51	9.50	9.50	9.49
Γ_d	0.00	0.39	0.49	0.56	0.56	0.55	0.53	0.52	0.52	0.51	0.52
χ^2	8.05	0.07	0.09	0.14	0.15	0.17	0.18	0.19	0.20	0.20	0.27

Tab. 6.5: Im Rahmen des Drei-Phasen-Modells bei unterschiedlichen, konstanten Dicken angepasste Drude-Lorentz-Parameter eines Pb-Film-Spektrums der Probe $\text{Ga}_{0,9945}\text{Pb}_{0,0055}$ bei 191°C ; die Parameter der Dicke $d = 558 \text{\AA}$ entsprechen der Anpassung aus Abb.6.9, die der Dicke $d = 88 \text{\AA}$ bzw. ∞ stellen die „beste“ Anpassung (im Hinblick auf χ^2) bzw. die entsprechenden Parameter des reinen Bleis dar

Aus Tabelle 6.5 wird ersichtlich, dass alle gezeigten Anpassungen mit abnehmender, festgehaltener Dicke bis zu 88\AA das experimentelle Filmspektrum im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut beschreiben. Eine Unterscheidung zwischen den einzelnen Anpassungen, dem Spektrum des reinen Bleis ($d = \infty$) und den Filmspektren ist aus diesem Grund nicht möglich, selbst wenn man zulässt, dass sich die Spektren von reinem Blei mit der Dicke verändern, was allerdings in dem betrachteten Dickenintervall – zwischen Bulk ($d = \infty$) und 100\AA – fraglich ist. Man muss dabei allerdings berücksichtigen, dass trotz der Ununterscheidbarkeit zwischen den einzelnen Kurven (vgl. χ^2) die sich aus der Anpassung ergebenden, dickenabhängigen Änderungen der einzelnen Parameter immer noch deutlich größer sind, als die Unsicherheiten der entsprechenden Werte (in Tab. 6.5 nicht aufgeführt). Ebenfalls ersichtlich wird, dass sich oberhalb einer Filmdicke von $300\text{-}400 \text{\AA}$ die Drude-Lorentz-Parameter nur noch in sehr geringem Maß ändern und denen des reinen, festen Bleis im Rahmen der Messgenauigkeit sehr gut entsprechen.

Allerdings ist es nicht sehr wahrscheinlich anzunehmen, dass sich die optischen Parameter gerade in einer Weise verändern, so dass ein Spektrum eines 100\AA dicken Films auf der flüssigen galliumreichen Legierung genau dem des reinen Bleis entspricht.

Verringert man d bei dieser Betrachtungsweise auf Werte kleiner als 80\AA versagt das verwendete Modell jedoch vollständig und die optischen Eigenschaften des Films lassen sich nicht mehr im Rahmen des Drude-Lorentz-Oszillator-Modells beschreiben. Als eindrucksvolles Beispiel hierfür ist in obiger Tabelle 6.5 das Ergebnis des Fits für eine Dicke von 50\AA gezeigt, bei dem der Drude-Anteil vollständig verschwindet.

In sehr dünnen Metallfilmen auf Si-(111) wurde bei 10 K und einer Filmdicke von $\sim 40 \text{ \AA}$ ein Metall / Nicht-Metall-Übergang beobachtet [Strongin99, Strongin03], der charakteristische Auswirkungen auf die optischen Eigenschaften der Pb-Filme hat. Ob dünne Blei-Filme auf einem metallischen Substrat (hier flüssiges Gallium) einen ähnlichen Übergang zeigen, ist nicht bekannt. Die in Tabelle 6.5 verglichenen Werte stehen zwar durchaus in Einklang mit den Beobachtungen von Strongin et al., lassen jedoch nicht den Schluss zu, ob der beschriebene Übergang in den untersuchten Proben ebenfalls statt findet und liefern keine endgültige Erklärung für die zuvor geschilderte Diskrepanz.

Auf Grundlage der bislang vorliegenden Ergebnisse erscheint die Annahme eines dicken ($d > 400 \text{ \AA}$) Blei-Films unter den gezeigten Voraussetzungen am vernünftigsten.

6.3 Thermodynamische Besonderheiten des Oberflächenerstarrens

○ Detektion der Liquiduskurve des Systems Gallium/Blei

Wie durch theoretische Betrachtungen von Tsekov et al. in Übereinstimmung mit bisherigen experimentellen Beobachtungen am System Gallium/Bismut gezeigt werden konnte, tritt das Phänomen des Oberflächenerstarrens immer bei Temperaturen oberhalb der Liquidustemperatur der entsprechenden Konzentration auf [Tsekov03]. In der Praxis jedoch ergibt sich aufgrund der relativen Unsicherheit der genauen Liquiduskurve der Systeme Gallium / Blei und Gallium / Thallium (vgl. Abb. 4.25 und 4.34) das bereits zuvor geschilderte Problem, zwischen dem Erstarren der Oberfläche bei T_{SF} und dem Übergang in das Zwei-Phasen-Gebiet bei $T_{liq} < T_{SF}$ zu unterscheiden.

Durch die Detektion des ellipsometrischen Signals war dies in keinem der untersuchten Systeme möglich, da eine Änderung der Winkel bei Eintritt in das Zwei-Phasen-Gebiet nicht beobachtet werden konnte (vgl. z.B. Abb. 4.12). Eine Möglichkeit bietet jedoch der Vergleich der in Abhängigkeit der minimalen Proben temperatur gemessenen Schmelztemperaturen der Filme. Wie in Kapitel 4 dargestellt, konnte bei Abkühlung unterhalb einer bestimmten Temperatur das Verschwinden der Temperaturhysterese und eine deutliche veränderte Schmelztemperatur des Erstarrungsfilms beobachtet werden. Am Beispiel der Probe $\text{Ga}_{0,9945}\text{Pb}_{0,0055}$ wurde dieses Verhalten in Abbildung 4.32 (für die Probe $\text{Ga}_{0,99}\text{Bi}_{0,01}$ in Abbildung 4.24) anhand zweier kinetischer Messungen bereits eindrucksvoll verdeutlicht.

Erste Hinweise darauf finden sich für Gallium/Bismut-Legierungen ebenfalls in [Turchanin01].

Es lässt sich erkennen, dass bei einer Abkühlung von mehr als 6 K unter T_{SF} auf T_{Min}^* bei allen drei Konzentrationen Schmelztemperaturen T_{Melt}^* beobachtet werden, die jeweils deutlich unterhalb der entsprechenden Erstarrungstemperatur liegen. Zieht man nun in Betracht, dass es unter den gegebenen experimentellen Bedingungen kein dem metastabilen Unterkühlen analoges Überhitzen eines Festkörpers gibt, können diese Schmelztemperaturen unter Berücksichtigung des Phasendiagramms den entsprechenden Liquidustemperaturen zugeordnet werden. Der so erhaltene, „verbesserte“ Ausschnitt des Phasendiagramms Gallium / Blei ist in der folgenden Abbildung 6.13 nochmals dargestellt.

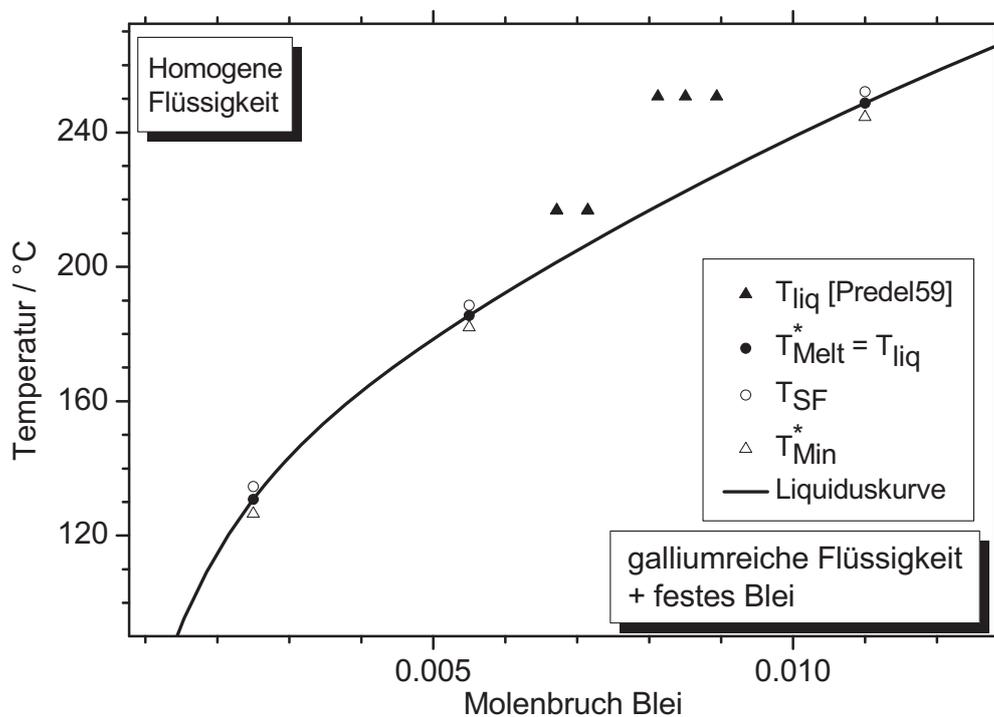


Abb. 6.13: Ausschnitt des Phasendiagramms des Systems Gallium /Blei mit Erstarrungstemperaturen T_{SF} , Liquiduskurve und Schmelztemperaturen der Filme

Die zu Abbildung 6.13 gehörigen Zahlenwerte wurden bereits in Tabelle 4.3 dargestellt. Trotz der beschriebenen Schwierigkeiten bei der Festlegung der Schmelztemperaturen für das System Gallium / Thallium, lassen sich diese Überlegungen aufgrund der experimentellen Beobachtungen auf dieses System übertragen. Eine vergleichbar genaue Festlegung der Liquiduskurve gelingt in diesem Fall zwar nicht, jedoch stellt die erhaltene Oberflächenerstarrungskurve (siehe Abb. 4.34) in jedem Fall eine weitaus bessere Abschätzung der tatsächlichen Liquiduskurve dar, als die von Predel et al. in Abbildung 4.8 c [Predel59, Massalski90].

- **Unterscheidung zwischen Oberflächen- und Bulkerstarren**

Einen Hauptaspekt dieser Arbeit stellte die Untersuchung des Einflusses von Temperaturinhomogenitäten auf das Oberflächenerstarren dar. Im deutlichen Unterschied zu den Messungen von Pershan et al., die bei einer thermischen Abschirmung der Probe kein Oberflächenerstarren mehr beobachteten [Pershan03], konnte die Bildung des Surface-Freezing-Films in allen drei untersuchten Systemen völlig unbeeinflusst auch bei Verwendung der Kappe unter thermisch homogenen Bedingungen und damit minimierten Temperaturgradienten zweifelsfrei nachgewiesen werden (vgl. Kap. 4.2). Selbst bei Temperaturdifferenzen beider Heizungen von $\Delta T \leq 0$ K, d.h. unter Bedingungen, bei denen die Temperatur der oberen Heizung (und damit auch an der Oberfläche der Probe) zum Zeitpunkt der Filmbildung höher war, als die des Tiegels selbst, trat das Oberflächenerstarren unverändert wenige Kelvin oberhalb der Liquidustemperatur auf. Zu berücksichtigen ist allerdings, dass Pershan et al. ihre Untersuchungen mit Konzentrationen oberhalb der monotektischen durchgeführt haben und sich bei Abkühlen dann entlang der jeweiligen Phasengrenze bewegen. Eine Beobachtung des Oberflächenerstarrens sollte demnach in diesen Experimenten auch nicht zu erwarten sein.

Einen weiteren zentralen Punkt dieser Arbeit stellt die Unterscheidung zwischen dem Eintritt in das Zwei-Phasen-Gebiet bei T_{liq} und dem Oberflächenerstarren bei T_{SF} dar. Pershan und Mitarbeiter sehen aus den Ergebnissen ihrer Experimente keine Möglichkeit zu dieser Unterscheidung allein auf Grundlage des dargestellten Temperaturunterschieds (Abb. 6.13, Tab. 4.3) [Pershan03]. Wie unter Zugrundelegung der hier vorgestellten Ergebnisse jedoch gezeigt werden kann, gelingt die getrennte Beobachtung des Oberflächenerstarrens als besondere Art eines Grenzflächenphasenübergangs nicht allein aufgrund der auftretenden Temperaturhysterese, d.h. des Vergleichs der Erstarrungs- und entsprechenden Liquidustemperaturen, sondern ebenfalls anhand einer Vielzahl weiterer Beobachtungen. Die wesentlichen sind hier nochmals aufgeführt:

- Die Proben des Systems Gallium / Blei zeigen eine ausgeprägte und von der minimalen Proben temperatur abhängige Langzeitkinetik auf, bei der nach längerer Zeit deutliche Inhomogenitäten („Löcher“) an der Oberfläche erkennbar sind [Chalmers55, Lang54]. Im System Gallium/Thallium tritt zusätzlich dazu außerdem eine schnelle, exponentielle Relaxation des detektierten Signals direkt nach der Bildung der Erstarrungsfilme auf. Makroskopische Veränderungen an der Oberfläche sind dabei im Unterschied zu den Blei-Filmen nicht erkennbar.

- Bei der Probe $\text{Ga}_{0.9924}\text{Tl}_{0.0076}$ weist der Erstarrungsfilm die ellipsometrische Signatur der Hochtemperaturphase noch bei Temperaturen auf, die deutlich unterhalb der erwarteten Übergangstemperatur $T_{\alpha-\beta}$ liegen. Der Übergang von Hoch- zu Tieftemperaturphase wird im Film erst etwa 20 K unterhalb dieser Temperatur beobachtet. Darüber hinaus zeigen die Gallium / Thallium-Proben eine deutliche Konzentrationsabhängigkeit in ihrem Verhalten.
- In allen drei untersuchten Systemen sind Unterschiede im Aufschmelzverhalten der Erstarrungsfilme in Abhängigkeit der während eines Messzyklus erreichten Minimaltemperatur erkennbar. Zusätzlich dazu unterscheidet sich die ellipsometrische Signatur des Aufschmelzens von der, bei der Bildung der Erstarrungsfilme detektierten, temperatur-unabhängig in einer Vielzahl der durchgeführten Experimente.
- Im System Gallium / Bismut nimmt die Häufigkeit der Filmbildung mit zunehmender Konzentration deutlich zu, d.h. die Tendenz, dass das Oberflächenerstarren metastabil unterdrückt wird, ab.

Wie bereits zu Beginn dieses Kapitels angeführt, deutet vieles daraufhin, dass es sich bei den Erstarrungsfilmen der drei Legierungen um metastabile Zustände handelt. Die oben aufgeführten Punkte sowie eine Vielzahl weiterer, bereits in Kapitel 4 dargestellter experimenteller Beobachtungen stützen diese Vermutung. Eine mögliche Erklärung hierfür bietet die Ostwald'sche Stufenregel, die besagt, dass ein System nicht unmittelbar in den energetisch günstigsten Zustand übergehen muss, sondern in vielen Fällen metastabile Zwischenstufen einnehmen kann und mit den gemachten Beobachtungen in guter Übereinstimmung steht [Sears05].

Eine weitergehende, exakte mikroskopische Beschreibung der Vorgänge an der Grenzfläche während des Erstarrungsübergangs, im Besonderen des vertikalen Wachstums, (in Abschnitt 6.1 nicht berücksichtigt) gelingt allein auf Grundlage der ellipsometrischen Messungen allerdings nicht. Um gesicherte Aussagen dahingehend treffen zu können, sind weitere Untersuchungen und der Einsatz anderer Techniken notwendig.

○ **Emissivitätseffekt im System Gallium/Bismut**

Abschließend soll hier nochmals auf den im System Gallium / Bismut auftretenden Emissivitätseffekt während des Oberflächenerstarrens eingegangen werden. Es konnte bereits gezeigt werden, dass die Änderung der Abkühlgeschwindigkeit des Tiegels während der Bildung des Films auf die unterschiedlichen Emissivitäten von flüssigem Gallium und festem Bismut zurückzuführen ist: das unterschiedliche Abstrahlverhalten der Probe mit und ohne Erstarrungsfilm konnte durch die Thermoelemente in der Kappe oberhalb der Probe auch bei einer Temperaturdifferenz beider Heizungen von 0 K noch nachgewiesen werden.

Unter Berücksichtigung des im Experiment beobachteten Verlaufs der Filmbildung – schematisch eine sich halbmondförmig vorschiebende Filmfront (Abb. 6.14) – und des Verhältnisses der Emissivitäten von Film und Flüssigkeit ($e_{\text{Bi}} / e_{\text{Ga}} = 2,25$) [Panfilovich00] kann die sich mit fortschreitender Bedeckung verändernde Abstrahlung mit dem beobachteten Temperaturverlauf des Kappenthermoelements TE 4 verglichen werden (Abb. 6.15).

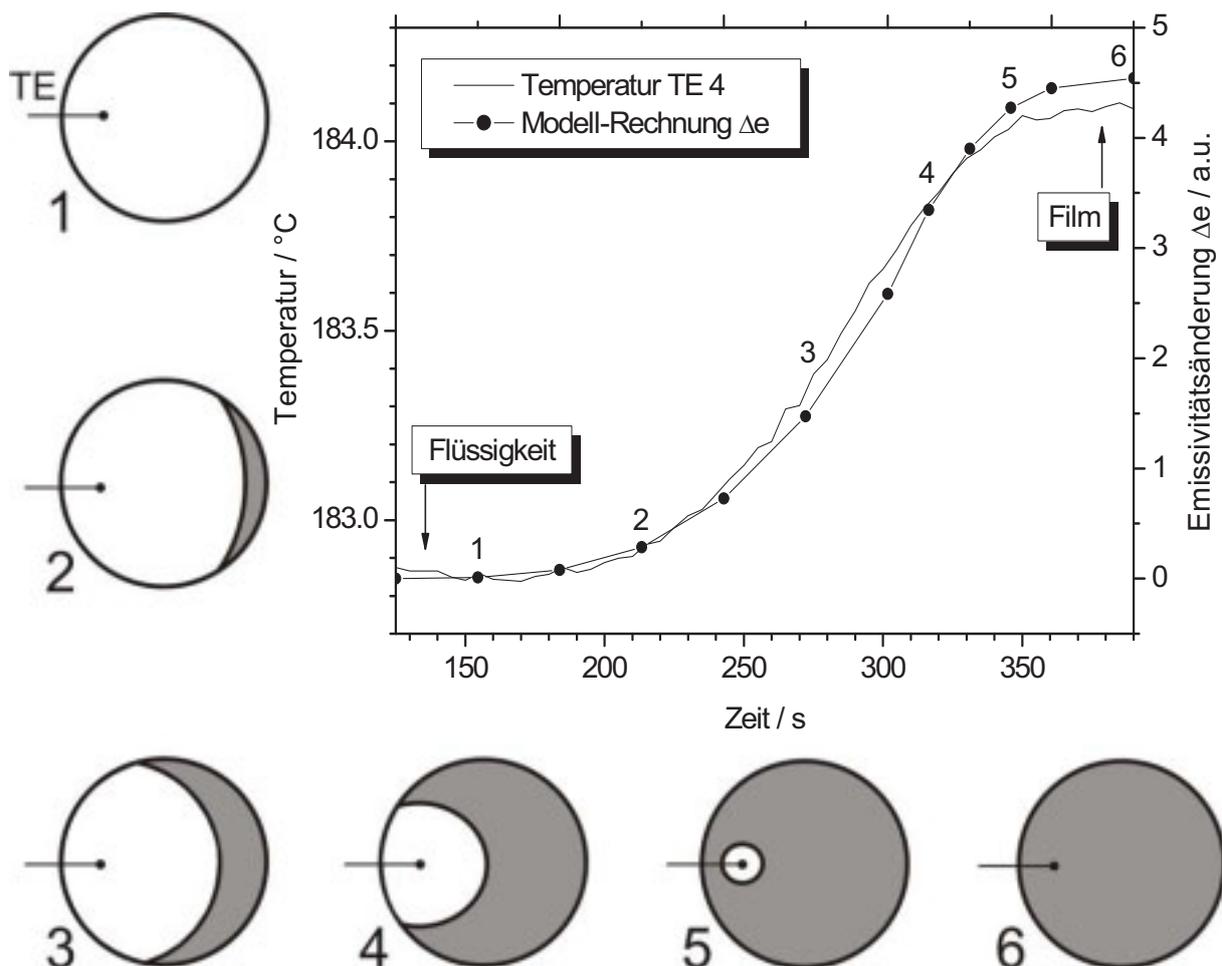


Abb. 6.14: Schematischer Verlauf der Filmbildung ($\text{Ga}_{0,958}\text{Bi}_{0,042}$, 1-6) und Vergleich der experimentell bei dessen Bildung beobachteten Temperaturänderung mit der aus Emissivitäten und Bedeckungsgrad berechneten; TE = Thermoelement 4 (s. Abb. 3.1)

Für die Emissivitäten von Erstarrungsfilm e_{Bi} und flüssiger Oberfläche e_{Ga} wurden jeweils die der reinen flüssigen Komponenten¹ unendlicher Dicke eingesetzt. Die dem geänderten Abstrahlverhalten der Oberfläche proportionale Emissivitätsänderung $\Delta e(x)$ wurde danach wie folgt berechnet:

$$\Delta e(x) = \left[x \cdot \frac{A_{Bi}}{A_{Ges}} \cdot \frac{e_{Bi}}{e_{Ga}} + \frac{A_{Ga}}{A_{Ges}} \right]. \quad (6.15)$$

A_{Bi} und A_{Ga} stellen in Gleichung 6.15 die sich zeitlich ändernden Flächen von Film bzw. flüssiger Legierung, A_{Ges} die konstante Gesamtoberfläche der Probe dar. Mit x wird dabei der sich ebenfalls mit der Zeit ändernde Abstand der Filmfront von der Spitze des Thermoelements berücksichtigt. Der Berechnung liegen hier allerdings die Näherungen zugrunde, dass sich die Filmfront einerseits mit konstanter Geschwindigkeit auf die Spitze des Thermoelements zu bewegt und andererseits alle Punkte an der Grenzlinie fest / flüssig zu jeder Zeit gleich weit von dieser entfernt ist.

Unter Berücksichtigung der getroffenen Annahmen lässt sich so die vom Thermoelement TE 4 detektierte Temperaturänderung bei der Bildung der Filme im System Gallium / Bismut qualitativ richtig beschreiben (Abb. 6.15).

Für die oberhalb der monotektischen Konzentration im Bereich der Mischungslücke wenige Kelvin oberhalb der Entmischungstemperatur auftretenden flüssigen Benetzungsfilme [Dogel05] konnten Tsekov et al. für die Systeme Gallium / Bismut und Gallium / Blei² die Emissivitätsänderung mit der Dicke d der Filme korrelieren [Tsekov04, Tsekov05]. Für beide Legierungen sollte sich danach eine signifikante Änderung der Emissivität erst bei Filmdicken im Bereich von etwa 500 bis 700 Å zeigen. Die in Abschnitt 6.2.2 im Rahmen des Drei-Phasen-Modells berechnete Untergrenze von 400 Å für die Dicken der Bismut-Filme vergleicht zwar gut mit diesen Werten, jedoch wurden die Modellrechnungen von Tsekov et al. nur für flüssige Benetzungsfilme durchgeführt, so dass diese nur sehr bedingt geeignet sind, um eine Aussage über die Dicke von festen Erstarrungsfilmen treffen zu können.

¹ Auch für den aus *festem* Bi bestehenden Film

² Aufgrund des geringen Unterschieds der Emissivitäten von Blei bzw. Thallium und Gallium konnte dieser allerdings auch durch das Kappenthermoelement TE 4 nicht detektiert werden

Kapitel 7:

Anhang

7.1 Tabellen

Auf den folgenden Seiten findet sich eine tabellarische Übersicht über alle kinetischen Messungen der Legierungsproben. Eine Temperaturdifferenz von „max.“ bezeichnet dabei immer Messungen ohne Verwendung der Kappe, bei „-“ wurde aus unterschiedlichen Gründen kein Messwert erhalten.

Probe: Ga _{0,996} Bi _{0,004}			Messzeitraum: 02.11.2004 – 25.11.2004		
Messung	Abkühlrate / K/h	Differenz ΔT / K	T_{SF} / °C	T_{Min} / °C	T_{Melt} / °C
05.11.	5	max.	72,9	69,9	80,2
08.11.	5	max.	70,8	64,9	78,6
08.11.	5	max.	71,2	55,4	72,9
09.11.	5	max.	67,4	64,5	-
11.11.	5	0	-	63,6	-
12.11.	5	0	-	50,2	-
15.11.	5	0	68,8	47,4	-
15.11.	5	0	61,9	47,5	-
16.11.	5	0	-	47,2	-
17.11.	5	0	63,9	61,1	78,8
18.11.	5	0	-	-	-
19.11.	5	0	-	-	-
22.11.	5	0	63,4	48,0	-
22.11.	10	0	67,6	48,0	78,3
23.11.	10	0	66,9	47,5	67,4
23.11.	5	0	69,9	47,5	72,7
24.11.	5	0	69,4	67,7	68,6
25.11.	5	0	62,0	27,5	-

Probe: Ga_{0,99}Bi_{0,01}		Messzeitraum: 05.08.2004 – 20.09.2004			
<i>Messung</i>	<i>Abkühlrate / K/h</i>	<i>Differenz $\Delta T / K$</i>	<i>T_{SF} / °C</i>	<i>T_{Min} / °C</i>	<i>T_{Melt} / °C</i>
05.08.	5	max.	122,6	102,4	112,5
05.08.	5	max.	121,3	118,2	-
06.08.	5	max.	121,5	114,7	122,5
10.08.	5	max.	121,8	121,5	129,0
10.08.	6	max.	122,2	-	-
11.08.	< 2	max.	-	120,3	124,6
16.08.	5	30	120,0	109,9	121,1
17.08.	5	31	121,6	119,8	125,6
20.08.	5	24	120,6	116,3	126,0
23.08.	5	23	119,7	116,4	-
28.08.	5	22	116,9	117,6	122,5
30.08.	5	7	118,3	114,5	122,5
31.08.	5	0	116,8	115,3	126,3
02.09.	5	0	116,2	115,5	-
04.09.	5	25	119,4	119,3	126,7
04.09.	5	25	119,5	116,4	126,2
06.09.	5	24	119,5	115,9	129,3
07.09.	5	20	121,7	115,1	126,5
08.09.	5	20	118,7	116,3	126,7
09.09.	5	15	117,7	114,6	122,9
10.09.	20	0	115,4	98,4	118,4
10.09.	10	0	118,5	96,7	120,4
10.09.	10	0	118,5	96,7	116,0
11.09.	5	0	122,0	96,6	116,0
11.09.	5	0	118,5	96,7	116,0
13.09.	5	0	120,7	116,0	122,7
13.09.	5	0	120,0	116,0	-
14.09.	5	-5	119,0	97,1	117,3
15.09.	5	-10	120,8	118,5	125,7
16.09.	5	-10	119,5	117,6	125,5

Probe: Ga_{0.958}Bi_{0.042}			Messzeitraum: 08.10.2004 – 19.10.2004		
<i>Messung</i>	<i>Abkühlrate / K/h</i>	<i>Differenz $\Delta T / K$</i>	<i>T_{SF} / °C</i>	<i>T_{Min} / °C</i>	<i>T_{Melt} / °C</i>
08.10.	5	max.	191,0	170,6	181,5
09.10.	5	max.	198,9	192,4	196,5
09.10.	5	max.	198,8	187,8	192,5
10.10.	5	max.	199,9	185,5	193,3
11.10.	5	max.	195,2	170,8	182,5
12.10.	5	35	194,4	185,6	191,9
12.10.	5	0	191,2	189,9	196,5
14.10.	5	0	193,8	170,5	183,4
15.10.	10	0	190,1	188,4	194,9
15.10.	10	0	189,4	170,5	185,1
17.10.	20	0	197,3	170,5	190,0
17.10.	20	0	188,1	170,5	182,3
18.10.	2,5	0	194,3	187,5	193,3
19.10.	5	0	189,8	172,0	184,2
20.10.	5	-20	191,1	190,1	-
20.10.	5	-20	193,4	190,2	197,0
21.10.	5	0	195,8	194,7	199,2
22.10.	1	0	-	-	-
25.10.	2,5	0	194,1	170,5	186,3
26.10.	5	0	188,7		
26.10.	5	0	191,5	190,1	194,4
28.10.	5	0	192,2	183,1	194,0
28.10.	20	0		32,5	

Probe: Ga_{0.9975}Pb_{0.0025}			Messzeitraum: 09.03.2005 – 01.04.2005		
<i>Messung</i>	<i>Abkühlrate / K/h</i>	<i>Differenz ΔT / K</i>	<i>T_{SF} / °C</i>	<i>T_{Min} / °C</i>	<i>T_{Melt} / °C</i>
11.03.	40	0	132,9	99,7	117,4
14.03.	2,5	0	135,5	134,5	139,4
14.03.	20	0	133,7	126,5	131,8
15.03.	5	0	135,1	128,6	135,6
15.03.	10	0	134,4	130,2	134,7
17.03.	10	0	134,2	127,4	133,0
19.03.	10	0	133,3	125,4	131,0
21.03.	10	-10	135,4	129,3	133,1
23.03.	10	10	135,6	129,1	-
29.03.	5	0	135,6	122,5	129,7
29.03.	5	0	135,6	132,3	138,5
01.04.	5	max.	134,1	133,9	140,5
01.04.	5	0	133,2	129,1	-
04.04.	5	0	134,0	127,6	133,0

Probe: Ga_{0.989}Pb_{0.011}			Messzeitraum: 15.04.2005 – 27.04.2005		
<i>Messung</i>	<i>Abkühlrate / K/h</i>	<i>Differenz ΔT / K</i>	<i>T_{SF} / °C</i>	<i>T_{Min} / °C</i>	<i>T_{Melt} / °C</i>
15.04.	10	max.	252,5	241,2	247,2
16.04.	10	0	252,3	249,5	252,3
16.04.	10	0	253,0	252,6	254,7
19.04.	5	0	252,1	251,8	253,1
19.04.	5	0	252,8	252,0	253,1
20.04.	5	0	252,8	251,3	252,8
21.04.	5	0	251,8	248,0	251,1
22.04.	5	0	251,7	246,0	249,9
26.04.	5	0	251,8	244,2	248,8

Probe: Ga _{0,9945} Pb _{0,0055}		Messzeitraum: 17.12.2004 – 28.01.2005			
Messung	Abkühlrate / K/h	Differenz $\Delta T / K$	$T_{SF} / ^\circ C$	$T_{Min} / ^\circ C$	$T_{Melt} / ^\circ C$
17.12.	5	max.	199,9	190,3	-
20.12.	5	max.	191,3	176,3	186,1
21.12.	5	max.	190,9	190,5	193,1
21.12.	5	max.	190,9	185,8	190,3
22.12.	5	0	188,9	188,1	190,9
23.12.	5	0	188,8	187,9	190,5
23.12.	5	0	188,8	187,9	-
29.12.	5	0	188,1	183,7	187,4
29.12.	2,5	0	189,3	183,7	189,0
30.12.	5	-10	188,0	187,9	198,5
31.12.	10	-10	188,0	188,0	198,2
02.01.	2,5	-10	188,1	188,1	190,5
03.01.	5	-20	188,8	187,8	191,7
04.01.	2,5	-20	188,5	188,5	198,2
04.01.	10	-20	186,4	186,4	187,9
05.01.	5	10	189,3	182,9	189,2
05.01.	20	10	189,0	183,2	189,5
06.01.	2,5	10	187,3	187,1	-
07.01.	10	10	188,4	-	-
12.01.	5	0	190,1	169,2	185,4
12.01.	5	0	187,4	180,0	185,9
13.01.	5	0	188,4	181,9	189,6
14.01.	5	0	186,6	180,9	185,7
22.01.	5	max.	189,9	179,2	185,9
23.01.	5	max.	190,5	190,6	-
25.01.	5	max.	190,1	187,9	-
27.01.	5	0	188,8	187,1	-
28.01.	5	0	188,8	185,2	189,9

Probe: Ga_{0.99835}Tl_{0.00165}			Messzeitraum: 28.01.2005 – 28.02.2005		
<i>Messung</i>	<i>Abkühlrate / K/h</i>	<i>Differenz $\Delta T / K$</i>	<i>T_{SF} / °C</i>	<i>T_{Min} / °C</i>	<i>T_{Melt} / °C</i>
28.01.	10	max.	102,4	-	-
02.02.	2,5	-10	103,0	91,7	98,3
02.02.	20	-10	102,4	98,3	105,2
02.02.	20	-10	101,5	97,3	-
03.02.	5	-10	106,0	102,1	102,5
04.02.	5	-10	103,0	100,8	106,8
04.02.	10	-10	102,7	99,8	-
06.02.	2,5	0	101,2	100,5	104,4
08.02.	5	0	103,4	101,6	108,2
09.02.	5	0	101,3	96,4	-
10.02.	10	0	101,6	82,5	94,1
11.02.	5	0	103,1	87,4	97,8
12.02.	2,5	0	103,0	101,0	-
15.02.	2,5	0	-	99,8	-
15.02.	10	0	102,5	80,1	-
16.02.	5	10	103,2	102,5	-
16.02.	20	10	101,4	100,2	108,5
17.02.	2,5	10	103,0	102,0	-
18.02.	2,5	0	101,8	98,8	-
18.02.	5	0	102,8	99,8	-
19.02.	2,5	0	102,0	99,0	-
21.02.	2,5	0	101,5	98,8	-
22.02.	2,5	0	101,5	96,5	-

Probe: Ga_{0,9962}Tl_{0,0038}		Messzeitraum: 26.07.2005 – 12.08.2005			
<i>Messung</i>	<i>Abkühlrate / K/h</i>	<i>Differenz $\Delta T / K$</i>	<i>T_{SF} / °C</i>	<i>T_{Min} / °C</i>	<i>T_{Melt} / °C</i>
26.07.	25	max.	159,2	156,3	-
26.07.	5	max.	158,0	156,8	159,3
27.07.	5	max.	158,3	155,4	-
27.07.	5	max.	156,4	153,3	-
28.07.	5	max.	160,7	153,7	-
28.07.	5	max.	-	146,8	-
29.07.	5	max.	158,2	150,1	-
31.07.	5	0	158,3	153,1	-
01.08.	5	0	158,3	150,2	-
03.08.	5	0	159,3	148,3	-
05.08.	5	0	159,7	156,1	-
05.08.	5	0	159,8	139,7	-
11.08.	5	0	161,3	155,7	-

Probe: Ga_{0,9994}Tl_{0,0006}		Messzeitraum: 29.11.2005 – 20.12.2005			
<i>Messung</i>	<i>Abkühlrate / K/h</i>	<i>Differenz $\Delta T / K$</i>	<i>T_{SF} / °C</i>	<i>T_{Min} / °C</i>	<i>T_{Melt} / °C</i>
29.11.	5	0	42,4	31,6	41,1
30.11.	5	0	38,1	35,7	43,5
01.12.	5	0	37,7	35,6	43,1
02.12.	5	0	37,8	37,0	40,8
03.12.	5	0	-	36,8	-
05.12.	5	0	-	-	36,5
07.12.	5	0	35,2	27,7	37,8
09.12.	5	0	39,5	27,4	
16.12.	5	0	42,0	35,7	47,2
20.12.	5	0	42,0	37,1	46,8

Probe: Ga_{0,9934}Tl_{0,0076}			Messzeitraum: 29.08.2005 – 12.09.2005		
<i>Messung</i>	<i>Abkühlrate / K/h</i>	<i>Differenz $\Delta T / K$</i>	<i>T_{SF} / °C</i>	<i>T_{Min} / °C</i>	<i>T_{Melt} / °C</i>
29.08	5	max.	215,1	215,0	-
30.08.	5	max.	-	-	-
31.08.	5	max.	215,5	211,2	-
01.09.	5	max.	216,6	209,8	-
01.09.	5	0	214,6	213,7	-
02.09.	5	0	216,3	210,3	215,2
03.09.	15	0	217,0	205,5	-
04.09.	5	0	214,9	204,1	208,6
05.09.	5	0	215,0	209,8	-
05.09.	5	0	215,0	200,2	209,0
06.09.	5	0	216,1	201,3	-
07.09.	5	0	214,2	211,6	-
09.09.	5	max.	215,6	215,1	-
10.09.	5	max.	217,0	201,1	-
11.09.	5	max.	215,3	143,4	-

Probe: Ga_{0,99}Tl_{0,01}			Messzeitraum: 13.09.2005 – 30.09.2005		
<i>Messung</i>	<i>Abkühlrate / K/h</i>	<i>Differenz ΔT / K</i>	<i>T_{SF} / °C</i>	<i>T_{Min} / °C</i>	<i>T_{Melt} / °C</i>
13.09.	20	max.	235,3	229,8	234,6
14.09.	10	max.	231,3	219,8	-
14.09.	5	max.	234,3	219,2	-
15.09.	5	max.	236,0	234,6	-
15.09.	5	max.	233,5	228,7	-
15.09.	10	max.	234,3	234,3	236,4
16.09.	5	max.	235,3	219,8	-
20.09.	5	0	226,5	215,8	-
20.09.	5	0	234,0	215,3	-
21.09.	5	0	233,5	215,7	-
22.09.	5	0	235,0	216,0	-
23.09.	5	0	236,0	233,8	-
23.09.	5	50	236,3	217,1	-
23.09.	5	0	236,3	218,0	-
27.09.	10	0	235,3	230,4	-
27.09.	20	0	235,1	232,8	-
28.09.	5	0	236,2	235,2	-
28.09.	5	0	235,3	224,8	-
29.09.	5	0	234,3	-	-
29.09.	5	0	235,7	233,5	-
30.09.	40	0	-	32,0	-

Probe: Ga_{0.987}Tl_{0.013}			Messzeitraum: 06.10.2005 – 18.11.2005		
<i>Messung</i>	<i>Abkühlrate / K/h</i>	<i>Differenz $\Delta T / K$</i>	<i>T_{SF} / °C</i>	<i>T_{Min} / °C</i>	<i>T_{Melt} / °C</i>
06.10.	20	max.	257,5	254,4	-
09.10.	5	max.	258,1	257,9	-
09.10.	5	0	257,7	245,4	-
10.10.	5	0	258,4	257,8	-
10.10.	5	0	258,3	258,3	-
10.10.	5	0	257,1	256,1	-
10.10.	5	0	-	252,0	-
12.10.	5	max.	258,7	219,7	235,8
14.10.	5	0	256,8	254	-
14.10.	5	0	256,2	253,5	-
15.10.	5	0	255,5	217,5	234,2
16.10.	5	0	256,4	250,9	-
17.10.	5	0	257,6	246,9	-
21.10.	5	0	257,8	227,7	242,4
26.10.	5	0	257,2	255,9	-
10.11.	5	0	256,2	253,2	256,0
14.11.	5	0	256,5	248,4	253,5
15.11.	5	0	256,4	244,6	250,9
18.11.	5	0	256,3	244,0	250,4

7.2 Bibliographie

- [Adamson97] A.W. Adamson, A.P. Gast, *Physical Chemistry of Surfaces*, Jon Wiley & Sons Ltd. New York **1997**.
- [Als-Nielsen01] J. Als-Nielsen, D. McMorrow, *Elements of Modern X-Ray Physics*, Jon Wiley & Sons Ltd. New York **2001**.
- [Ashcroft81] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College **1976**.
- [Aspnes75] D.E. Aspnes, A.A. Studna, *Appl. Opt.* **1975**, 14 (1), 220-228.
- [Aspnes79] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, F. Hottier, *Physical Review B* **1979**, 20 (8), 3292-302.
- [Aspnes80] D.E. Aspnes, J.B. Theeten, *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127 (6), 1359-65
- [Atwater55] H.A. Atwater, B. Chalmers, *J. App. Phys.* **1955**, 26, 918-19.
- [Atwater57] H.A. Atwater, B. Chalmers, *Can. J. Phys.* **1957**, 35 208-15.
- [Ayyad02] A. Ayyad, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **2002**.
- [Azzam87] R.M.A. Azzam, N.M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, NHPL **1987**.
- [Bartel03] K. Bartel, *Diplomarbeit*, Universität Karlsruhe **2003**.
- [Bartel06] K. Bartel, D. Nattland, A. Kumar, S. Dogel, W. Freyland, *J. Phys. Cond. Mat.* **2006**, 18 (15), 3535-42.
- [Bruggeman35] D.A.G. Bruggeman, *Ann. Phys., Leipzig* **1935**, 24, 636.
- [Cahn77] J.W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **1977**, 66, 3667.
- [Chalmers55] H.A. Atwater, A.R. Lang, B. Chalmers, *Can. J. Phys.* **1955**, 33, 352-4.
- [Chao97] C.Y. Chao, S.W. Hui, J.E. Maclennan, J.T. Ho, *Phys. Rev. Let.* **1997**, 78 (13), 2581-4.
- [Chao99] C.Y. Chao, S.W. Hui, J.E. Maclennan, J.Z. Pang, J.T. Ho, *Molecular Crystals & Liquid Crystals: Science & Technology (A)* **1999**, 330, 1495-502.
- [Chatain95] D. Chatain, P. Winblatt, *Surf. Sci.* **1996**, 345, 85.
- [CRC78] D. Lide (Ed.), *Handbook of Chemistry and Physics*, 78th Edition 1997-1998, CRC Press, New York, **1997**.
- [Croxtton86] C.A. Croxtton (Ed.), *Fluid Interfacial Phenomena*, John Wiley & Sons Ltd., New York, **1986**.

- [Dash88] D.M. Zhu, J.G. Dash, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, 60 (5), 432-5.
- [Debenedetti96] P.G. Debenedetti, *Metastable Liquids*, Princeton University Press, Princeton, **1996**.
- [Deutsch05] E. Solutskin, B.M. Ocko, L. Taman, I. Kuzmenko, T. Gog, M. Deutsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (21), 7796-7804.
- [Dietrich86] S. Dietrich, *Wetting Phenomena*, in "Phase Transitions and Critical Phenomena", C.Domb, J.L. Lebowitz (Eds.), Academic Press, London **1986**.
- [Dietrich97] S. Dietrich, M. Schick, *Surf. Science* **1997**, 382, 178.
- [Dogel03] S. Dogel, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, Universitätsverlag Karlsruhe **2004**.
- [Dogel05] S. Dogel, D. Nattland, W. Freyland, *Phys. Rev. B* **2005**, 72 (8), 085403/1-12.
- [Dogel04] S. Dogel, D. Nattland, W. Freyland, *Thin Solid Films* **2004**, 455-456 380-383
- [Dosch91] H. Dosch, T. Hofer, J. Peisl, R.L. Johnson, *Europhys. Lett.* **1991**, 15 (5), 527-33.
- [Dosch96] H. Dosch, in „Streumethoden zur Untersuchung kondensierter Materie“, Forschungszentrum Jülich **1996**, C12.1-44.
- [Drevillon82] B. Drevillon, *Rev. Sci. Instrum.* **1982**, 53 (7), 969-977.
- [Drude00] P. Drude, *Ann. Phys.*, Weinheim **1900**, 1, 366.
- [Earnshaw92] J.C. Earnshaw, C.J. Hughes, *Phys. Rev. A* **1992**, 46 (8), R4494-R4496.
- [Earnshaw93] J.C. Earnshaw, C.J. Hughes, *Prog. in Colloid & Polymer Science* **1993**, 93, 108-11.
- [Ebner77] C. Ebner, W.F. Saam, *Phys. Rev. Lett.* **1977**, 38, 1486.
- [Frenken86] J.W.M. Frenken, P.M.J. Maree, J.F. Van der Veen, *Phys. Rev. B* **1986**, 34 (11), 7506-16.
- [Freyland02] W. Freyland, *NATO Science Series II* **2002**, 52, 149-177.
- [Freyland03] W. Freyland, A.H. Ayyad, I. Mechdiev, *J. Phys. Cond. Mat.* **2003**, 15 (1), 151-7.
- [Fried04] M. Fried, K. Hingerl, J. Humlicek (Eds), in: *Thin Solid Films* **2004**, 455-456, 854.
- [Gang98] O. Gang, X.Z. Wu, B.M. Ocko, E.B. Sirota, M. Deutsch, *Phys. Rev. E* **1998**, 58 (5-B), 6086-100.
- [Grosse79] P. Grosse, *Freie Elektronen in Festkörpern*, Springer Verlag Berlin **1979**.

- [Halka05] V. Halka, R. Tsekov, W. Freyland, *J. Phys. Cond. Mat.* **2005**, 17 (45).
- [Hecht89] E. Hecht, *Optik*, Addison Wesley, Bonn **1989**.
- [Hodgson72] J.N. Hodgson in "*Liquid Metals: Chemistry and Physics*" (S. Beer, Ed.), Dekker New York **1972**, 332-371.
- [Honkimäki06] V. Honkimäki, H. Reichert, J. Okasinski, H. Dosch, *J. Synchr. Rad.* **2006**, 13 (6), 426-431.
- [Huber02] P. Huber, O.G. Shpyrko, P.S. Pershan, B.M. Ocko, E. DiMasi, M. Deutsch, *Phys. Rev. Let.* **2002**, 89 (3), 035502/1-035502/4.
- [Hummel71] R.E. Hummel, *Optische Eigenschaften von Metallen und Legierungen*, Springer Verlag Berlin **1971**.
- [Hunderi75] O.Hunderi, *J. Phys. F* **1975**, 5, 2214-2225. (die dielektrische Funktion von festem Bismut wurde auf privatem Weg erhalten)
- [Hüttner94] B. Hüttner, *J. Phys. Cond. Mat.* **1995**, 7, 907-918.
- [Inagaki82] T. Inagaki, E.T. Arakawa, A.R. Cathers, K.A. Glastad, *Phys. Rev. B* **1982**, 25 (10) 6131-6138.
- [Indlekofer87] G. Indlekofer, P. Oelhafen, H.J. Guentherodt, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **1987**, 83, 75-82.
- [Israelachvili95] J.N. Israelachvili, *Intermolecular and Surface Forces* (5th ed.), Academic Press London **1995**.
- [Issanin04] A. Issanin, A. Turchanin, W. Freyland, *Chem. Phys. Let.* **2004**, 394 (1-3), 220-224.
- [Issanin06] A. Issanin, *Dissertation*, Universität Karlsruhe, Universitätsverlag Karlsruhe **2006**.
- [Jasperson69] S.N.Jasperson, J. Schnatterly, *Rev. Sci. Instrum.* **1969**, 40 (6), 761-767.
- [Klemm48] W. Klemm, L. Klemm, E. Hohmann, H. Volk, E. Orlamünder, H.A. Klein, *Z. anorg. Chem.* **1948**, 256, 239-52.
- [Lang54] A.R. Lang, B. Chalmers, *Acta Cryst.* **1954**, 7, 669.
- [Liljenvall70] H.G. Liljenvall, A.G. Mathewson, H.P. Myers, *Phil. Mag.* **1970**, 22 (176), 243-53
- [Loewen94] H. Löwen, *Phys. Rep.* **1994**, 237, 249.
- [Massalski90] T.B. Massalski (Ed.), *Binary Alloy Phase Diagrams* (2nd Ed.), ASM International **1990**, Vol. 1-3.
- [Mueller88] M.J. Armstrong, R.H. Müller, *J. Appl. Phys.* **1989**, 65 (8), 3056-60.

- [Müller94] S. Müller, *Dissertation*, Universität Karlsruhe **1994**.
- [Nattland95] D. Nattland et al., *J. Phys. Cond. Mat.* **1995**, 7, L457-462.
- [Ocko90] B.M. Ocko, *Phys. Rev. Let.* **1990**, 64 (18), 2160-3.
- [Ocko97] B.M. Ocko, X.Z. Wu, E.B. Sirota, S.K. Sinha, O. Gang, M. Deutsch, *Phys. Rev. E* **1997**, 55 (3-B), 3164-3182.
- [Oxtoby98] D.W. Oxtoby, *Accounts of Chemical Research* **1998**, 31 (2), 91-97.
- [Palik85] E.D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press **1985**.
- [Pandit82] R. Pandit et al., *Phys. Rev. B* **1982**, 26(9), 5112.
- [Panfilovich00] K.B. Panfilovich, V.V. Sagadeev, *J. Eng. Phys. Thermophys.* **2000** 73 1170.
- [Paschek95] D. Paschek, *Chemie Unserer Zeit* **1995**, 39, 164-175
- [Perepezko82] J.H. Perepezko et al., in *Material Processing in the Reduced Gravity Environment of Space* G.E.Rindone (Ed.), Elsevier Publ. Inc., Amsterdam, **1982**, 491.
- [Pershan03] P. Huber, O. Shpyrko, P.S. Pershan, B. Ocko, E. DiMasi, M. Deutsch, Moshe, *Phys. Rev. B* **2003**, 68 (8).
- [Pershan93] E.H. Kawamoto, S. Lee, P.S. Pershan, M. Deutsch, N. Maskil, B.M. Ocko, *Phys. Rev. B* **1993**, 47 (11), 6847-50.
- [Pershan96] M.J. Regan, P.S. Pershan, O.M. Magnussen, B.M. Ocko, M. Deutsch, L.E. Berman, *Phys. Rev. B* **1996**, 54 (14), 9730-3.
- [Pershan97] M.J. Regan, P.S. Pershan, O.M. Magnussen, B.M. Ocko, M. Deutsch, L.E. Berman, *Phys. Rev. B* **1997**, 55 (23), 15874-15884.
- [Pluis90] B.Pluis et al., *Surf. Sci.* **1990**, 239 (3), 282.
- [Poh95] D. Nattland, S. Mueller, P.D. Poh, W. Freyland, *J. Non-Cryst. Sol.* **1996**, 205-207 (Pt. 2), 772-775.
- [Predel59] B. Predel, *Zeitschrift für Metallkunde* **1959**, 50, 663-7.
- [Predel60] B. Predel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* **1960**, 24, 206-16.
- [Reichert03] H. Reichert, V. Honkimäki, A. Snigirev, S. Engemann, H. Dosch, *Physica B: Condensed Matter* **2003**, 336 (1-2), 46-55.
- [Reichert07] K. Bartel, H. Reichert, A. Turchanin, W. Freyland, H. Dosch, *in preparation*.

- [Rice00] B. Yang, D. Li, Z. Huang, S.A. Rice, *Phys. Rev. B* **2000**, 62 (19), 13111-13120.
- [Rice03] B. Yang, D. Li, S.A. Rice, *Phys. Rev. B* **2003**, 67 (21), 212103/1-212103/3.
- [Rice05] D. Li, X. Jiang, B. Lin, M. Meron, S.A. Rice, *Phys. Rev. B* **2005**, 72 (23).
- [Rice97] M. Zhao, D.S. Chekmarev, S.A. Rice, Z.H. Cai, *Book of Abstracts*, 214th ACS National Meeting **1997**, PHYS-265.
- [Rice99] B. Yang, D. Gidalevitz, D. Li, Z. Huang, S.A. Rice, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA* **1999**, 96 (23), 3009-13011.
- [Robinson92] I.K. Robinson, D.J. Tweet, *Rep. Prog. Phys.* **1992**, 55 (5), 599-651.
- [Rowlinson82] J.S. Rowlinson, B. Widom, *Molecular Theory of Capillarity*, Clarendon Oxford **1982**, 336.
- [Schick90] M. Schick in “*Liquids at Interfaces*”, Proc. Les Houches Summer School, Session XL VIII (J.Charvolin, J.F.Joanny, J.Zinn-Justin Eds.), North-Holland, Amsterdam **1990**.
- [Sear05] R.P. Sear, *J. Phys. Cond. Mat.* **2005**, 17, 3997-4004.
- [Sear06] R.P. Sear, *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (43), 21944-21949.
- [Tompkins93] H.G. Tompkins, *A User's Guide to Ellipsometry*, Academic Press, Boston, **1993**.
- [Tsekov03] R. Tsekov, W. Freyland, *J. Phys. Cond. Mat.* **2003**, 15 (36), 6155-6165.
- [Tsekov04] A. Turchanin, R. Tsekov, W. Freyland, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120 (23), 11171-11182.
- [Tsekov05] S. Dogel, W. Freyland, D. Nattland, R. Tsekov, A. Turchanin, *J. Phys. Cond. Mat.* **2005**, 17(45), 3289-3299.
- [Turchanin01] A. Turchanin, D. Nattland, W. Freyland, *Chem. Phys. Let.* **2001**, 337, 5-10.
- [Turchanin02] A. Turchanin, D. Nattland, W. Freyland, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4 (4), 647-54.
- [Wang70] P.Y. Wang, A.L. Jain, *Phys. Rev. B* **1970**, [3] 2 (8), 2978-83.
- [Widom78] B. Widom, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68 (8), 3878-83.
- [Yang99] B. Yang et al., *Phys. Rev. B* **2000**, 62, 13111.
- [Young55] T. Young, *Miscellaneous Works*, Peacock Ed., London **1855**.
- [Zeldovich42] J. Zeldovich, *Zh. Eksp. Theor. Fiz.* **1942**, 12, 525.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. W. Freyland danke ich für die herausfordernde und sehr interessante Themenstellung, die großzügige Unterstützung, die außerordentliche Freiheit bei der Bearbeitung des Themas und die vielen anregenden fachlichen Diskussionen, vor allem aber für die Möglichkeiten, die sich mir in den Jahren während meiner Promotion geboten haben.

Herrn PD Dr. P. Weis danke ich für freundliche Übernahme des Korreferats.

Herrn PD Dr. D. Nattland danke ich herzlich für seine unerschöpfliche Diskussionsbereitschaft, das Korrekturlesen dieser Arbeit und die wertvollen Anregungen sowie seine Hilfe bei den unzähligen kleineren und größeren Problemen, die sich im Verlauf dieser Arbeit in vielfältiger Form immer wieder aufgetan haben.

Besonderer Dank gilt ebenfalls Dr. S. Dogel für die hervorragende Einarbeitung in die fabelhafte Welt der Ellipsometrie sowie dafür, dass er eine perfekt funktionierende Apparatur aufgebaut und mir damit viel Arbeit und Mühen erspart hat.

Weiterer Dank gebührt allen Mitarbeitern des Instituts für Physikalische Chemie, die mit Ihrem Können in verschiedenster Weise zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben:

- Herrn D. Waltz und Herrn P. Buchenberger sowie dem „Postboten“ L. Wendler stellvertretend für die gesamte Feinmechanische Werkstatt
- den Mitarbeitern der Elektrowerkstatt Herrn C. Heck und Herrn K. Jacob
- dem pensionierten, aber stets professionellen PC-Fachmann Herrn J. Szepessy
- unserer Sekretärin, Weihnachtsfeier- und Betriebsausflugsbeauftragten Frau D. Rohmert-Hug
- und im Besonderen dem „Feinsten Mechanikermeister“ des 4. Stocks Hans P. Ernesti für die stets umgehende (und manchmal unkonventionelle) Erledigung eigentlich unlösbarer Aufgaben.

Allen ehemaligen und jetzigen Mitarbeitern und Doktoranden des Lehrstuhls 1 danke ich für die freundliche Aufnahme, die geselligen Teerunden, Grillabende, Ausflüge,...und natürlich das stets offene Ohr für alle „Problemchen“: Alexander, Detlef, Dimitar, Gudrun, Jana, Jens, Olivier, Silvie, Stas, Vadym und natürlich all denen, die ich vergessen habe.

Meinen ehemaligen Studien- und zum Teil jetzigen Doktorandenkollegen danke ich neben vielem anderen vor allem dafür, dass ich während meiner Studien- und Promotionszeit nicht ausschließlich mit meinen imaginären Freunden in der AOC-Cafeteria sitzen musste: Jens, Hubsi, Ralf, Rolf, Ralf, Patrick, Alex, Betti, Robert, Andi, Christoph, Tom, Simon, Sonja, Christian, Nils, Melle, Horst, et al..

Bei meinen Freunden vom Gugge-Ensemble Todtmoos 1967 e.V. bedanke ich mich für die „wohltuenden“ und stets äußerst willkommenen fasnächtlichen Ablenkungen mit einem dreifach kräftigen „Narri, Narro“.

Der größte Dank gebührt jedoch meinen Eltern und meinen Brüdern für die fortwährende und in jeglicher Hinsicht großartige (wenn auch sicher nicht immer ganz einfache) Unterstützung während meines Studiums und der Zeit meiner Promotion.

*„Keine noch so große Zahl von Experimenten kann beweisen, dass ich Recht habe;
aber ein einziges Experiment kann beweisen, dass ich unrecht habe.“*

Albert Einstein (1879-1955)

„Der Vorteil der meisten Bücher liegt darin, dass man ohne sie auskommen kann.“

George Bernard Shaw (1856-1950)

Curriculum vitae

Persönliche Daten:

Name: Bartel
Vorname: Kai
Geburtstag: 21. Dezember 1976
Geburtsort: Lörrach (Baden)
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

Sept. 1983 – Apr. 1984	Grundschule Höllstein, 79585 Steinen-Höllstein
Apr. 1984 – Jul. 1987	„Dr.-Rudolf-Eberle“-Grund- und Hauptschule Todtmoos 79682 Todtmoos
Sept. 1987 – Jun. 1996	Gymnasium Schönau im Schwarzwald, 79677 Schönau
Juni 1996	Abitur (Mathematik, Physik, Deutsch, Religion)

Zivildienst:

Aug. 1996 – Aug. 1997	Zivildienst im Europäischen Jugendgästehaus Todtmoos, 79682 Todtmoos
-----------------------	---

Studium:

Okt. 1997 – Jul. 2000	Chemiestudium (Dipl.) an der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg im Breisgau, 79085 Freiburg i. Br.
Mai 2000	Vordiplom
Okt. 2000 – Sept. 2003	Chemiestudium (Dipl.) an der Universität Fridericiana zu Karlsruhe (TH), 76131 Karlsruhe
ab Okt. 2001	wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie (LS 1)
Mär. 2003 – Okt. 2003	Diplomarbeit am Institut für Physikalische Chemie (LS 1) der Universität Karlsruhe „Kapillarwellenspektroskopische Unter- suchungen zum Grenzflächenerstarren in verdünnten flüssigen Ga/Tl – Legierungen“
Oktober 2003	Diplom (Dipl.-Chem.)
ab Okt. 2003	wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für Physikalische Chemie (LS 1) der Universität Karlsruhe und Anfertigung dieser Dissertation

