

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 *Benetzungspahsen-übergangs* im Zwei-Phasen-Gebiet einer flüssigen Mischung bei Annäherung an den kritischen Punkt vorhersagt wurde. Zu den Spezialfällen der Benetzungsphasenübergänge können unter anderem das *Oberflächenschmelzen* („Surface Melting“) [Löwen94] sowie in einem weiteren Sinne das die Grundlage dieser Arbeit bildende *Oberflächen- oder Grenzflächenenerstarren* („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, Edelgaskristallen 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 Erstarrungsfilmen 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 Erstarrungsfilmen 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 |

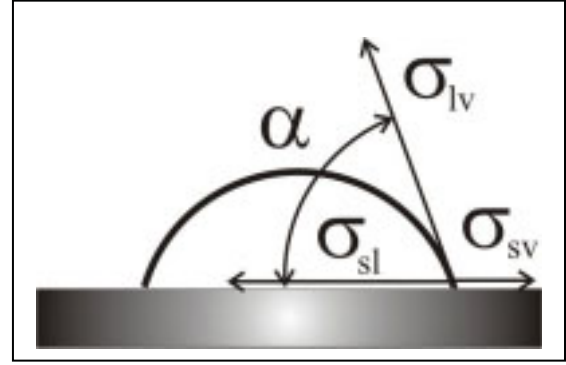


Abb. 1.1: Benetzungszustand eines flüssigen Tropfens auf einem festen Substrat am Beispiel teilweiser Benetzung; α = Kontaktwinkel, σ_{ik} = Grenzflächenspannungen

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].

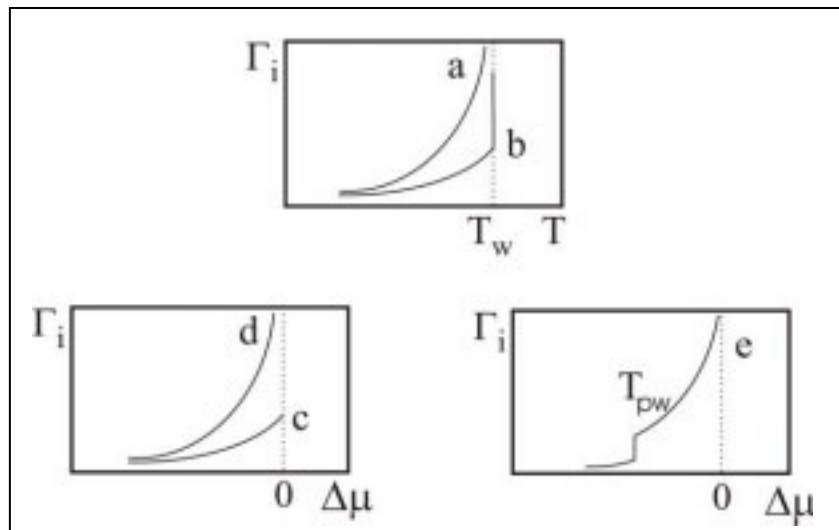


Abb. 1.2: Verlauf von Γ_i bei Veränderung der Temperatur entlang der Koexistenzlinie (oben) und bei Annäherung an diese bei $T = \text{konst.}$ (unten); $\Delta\mu$: chem. Potential bezogen auf das bei Koexistenz (l/v); T_w = Benetzungstemperatur, T_{pw} = Vorbenetzungstemperatur [Freyland02]

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].