

Vorlesungsskript

**Schichtdiagnostik in der
Plasmatechnik**

Wintersemester 2005/06

Ruhr-Universität Bochum

Prof. A. von Keudell

22. Mai 2012

Vorwort

Diese Notizen sind aus der Vorlesung "Schichtdiagnostik in der Plasmatechnik" im Wintersemester 2005/06 entstanden. Als Grundlagen wurden die Bücher I. Herman (*Optical thin film diagnostics*), Azzam Bashara (*Ellipsometry and Polarized Light*). Diese Notizen sollen und können natürlich diese Bücher nicht ersetzen und verstehen sich als Ergänzung.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	3
2	Wechselwirkung von Licht mit Materie	7
2.1	Wechselwirkung von Licht mit Atomen	7
2.1.1	Einstein-Koeffizienten, Matrixelemente	7
2.1.2	elektrische Dipolstrahlung	9
2.1.3	Auswahlregeln	11
2.2	Wechselwirkung von Licht mit Molekülen	15
2.2.1	Rotation und Schwingung von Molekülen	16
2.2.2	Elektronische Übergänge in Molekülen	23
2.3	Wechselwirkung von Licht mit Festkörpern	25
2.3.1	Polarisierbarkeit und Brechungsindex	25
2.3.2	Kramers-Kronig Relation	31
2.3.3	Optischer Response von Festkörpern	35
2.3.4	Matrixeffekte	48
3	Optik dünner Schichten	53
3.1	Grenzfläche zwischen zwei Medien	53
3.1.1	Winkel	53
3.1.2	Amplituden	55
3.1.3	Transmission durch eine dünne Schicht	57
3.2	Reflektion und Transmission von Licht an einem Schichtstapel	58
3.3	Kohärente und inkohärente Transmission	60
3.3.1	Transmission und Reflektion an einem dünnen Film . .	60
3.3.2	optischer Hohlraumresonator	61
4	Optische Messverfahren	64
4.1	Reflektometrie	64

4.2	Ellipsometrie	68
4.2.1	polarisiertes Licht	69
4.2.2	Ellipsometertypen	72
4.2.3	Messprozeß und Auswertung	80
4.3	Mie-Streuung	81
4.3.1	Theorie	82
4.3.2	Mie-Ellipsometrie	86
4.3.3	Einfluss der Partikelgrößen-Verteilung	87
4.4	Schwingungsspektroskopie	92
4.4.1	Infrarot-Spektroskopie	94
4.4.2	Raman-Spektroskopie	101
5	Mechanische Eigenschaften	104
5.1	Spannung und Dehnung	104
5.1.1	Grundlagen	104
5.1.2	Spannungsverteilung Wafer - Beschichtung	106
5.1.3	Messtechnik	109
5.2	Härte	111
5.2.1	Klassifikation	113
5.2.2	Nanoindentation	115
6	Grenzflächeneigenschaften	120
6.1	Oberflächenenergie	120
6.1.1	Verfahren nach Zisman	123
6.1.2	Verfahren nach Fowkes	123
6.1.3	Verfahren nach Owens, Wendt	126
6.2	Permeation	126
A	Numerische Lösung der Mie-Streuung	128
A.1	Iterative Bestimmung der Randbedingungen	128
A.2	Iterative Lösung für einfache Kugel	130
A.3	Iterative Lösung Kugeln aus mehreren Schichten	131
A.4	Beschreibung des Algorithmus	133

Kapitel 1

Einleitung

In der Plasmatechnik ist die Synthese dünner Filme oftmals Ziel der Plasmaprozesse. Durch die Dissoziation eines Ausgangsgases werden Radikale, Ionen und neue Neutralteilchen gebildet, die beim Auftreffen auf eine Oberfläche zur Synthese eines Filmes führen. Nachdem die Dissoziation durch Elektronen-stoß-induzierte Reaktionen in der Gasphase erfolgt ist die Auswahl und Temperatur des Substrates von untergeordneter Bedeutung. Die Materialien, die dabei entstehen sind in der Regel amorphe Materialien, da die Mobilität der Wachstumsspezies auf den Oberflächen gering ist. Nur in einigen Spezialfällen werden auch kristalline Materialien hergestellt, die in besonderer Weise von der Chemie der Entladung abhängen. Beispiel hierfür ist poly-kristallines-Silizium aus wasserstoff-verdünnten Silanentladungen und Titanitrid aus Magnetron-Plasmen.

Nachdem viele Materialien von amorpher Struktur sind ist die Analyse der Materialqualität in der Regel schwierig. Bei kristallinen Materialien lassen sich Fehler im Kristall klar charakterisieren und identifizieren. Bei amorphen Festkörpern ist die Bewertung der Eigenschaften oftmals nicht eindeutig, da sämtliche Signaturen, seien es optische Absorptionen oder Beugungsbilder entweder nur spektral breite Banden oder nur verschwommene Abbildungen ergeben. Falls sich in diesen amorphen Filmen doch kristalline Bereiche bilden, sind diese nur schwer zu identifizieren.

Bei der Auswahl der passenden Diagnostik von plasma-deponierten Filmen ist der angestrebte Verwendungszweck maßgeblich. Hierbei haben optische Methoden eine Sonderstellung, da sie auch in situ während des Plasmaprozesses eingesetzt werden können. Dies unterscheidet sie von den zahlreichen Elektronenstrahl-gestützten Diagnostiken der Oberflächen und Grenzflächenphysik.

Viele der ex-situ Diagnostiken sind als kommerzielle Geräte erhältlich zusammen mit einer dementsprechenden Auswertesoftware. Allerdings ist

die Bewertung der Ergebnisse und die prinzipielle Anwendbarkeit dieser Analyse-Werkzeuge nicht *a priori* gegeben. So sind zum Beispiel kommerzielle Geräte zur Messung der Infrarotabsorption auf die chemische Analyse von Flüssigkeiten in einer Küvette ausgerichtet. Die Transmission dünner Filme wird dort nicht korrekt ausgewertet, da Interferenzeffekte vernachlässigt werden.

Die wesentlichen Methoden zur Bestimmung der unterschiedlichen Schichtigenschaften seien im folgenden kurz skizziert.

Optische Eigenschaften

Bei der Wechselwirkung von Photonen mit Materie koppelt das Licht mit dem Dipolmoment der Atome in dem Material. Die Energie der Photonen bestimmt welche Anregung in dem Festkörper erfolgen kann. Im infraroten Spektralbereich werden typischerweise Schwingungen angeregt, die zu charakteristischen Absorptionsbanden in Transmission oder Reflektion führen. Dies setzt voraus, daß die Atome ein statisches Dipolmoment besitzen. Bei Streumethoden wie der Ramanspektroskopie kann man auch Festkörper untersuchen, deren Atome nur ein dynamisches Dipolmoment besitzen.

Im sichtbaren Spektralbereich werden elektronische Übergänge detektiert, die von entsprechenden Schwingungsanregungen überlagert sein können. Eine solche Messung kann polarisationsaufgelöst erfolgen, wie bei der Ellipsometrie, oder unabhängig vom Polarisationsgrad, wie bei der normalen Transmissions- oder Reflektionsmessung.

Die Nachweistiefe dieser optischen Methoden ist von der Eindringtiefe des Lichtes in dem Material abhängig. In der Regel ist diese in der Größenordnung der Wellenlänge. D.h. diese optischen Verfahren sind nicht Oberflächen spezifisch. Erst nicht lineare Methoden wie die Erzeugung höherer harmonischer bei der Reflektion erlaubt eine Separation des Signals der Oberfläche von der des Volumens.

Bei den optischen Methoden betrachtet man im einfachsten Fall dünne Filme auf einem Substrat. Allerdings kann der Fall eintreten, daß Strukturen in dem Film, sei es Einschlüsse wie in Nanocompositen oder Staubteilchen auf der Oberfläche, die Reflektion beeinflussen. Ist die Strukturgröße sehr viel kleiner als die Wellenlänge, so "sieht die Lichtwelle" eine Mischung unterschiedlicher Materialien. Ist die Strukturgröße von der Größe der Wellenlänge so tritt Streuung auf, die Mie-Streuung.

Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften spielen für die Plasma-Anwendungen in der Oberflächenvergütung eine herausragende Rolle. In vielen Fällen soll die Härte eines Werkstückes erhöht werden, sei es ein Bohrer oder ein Ventilsitz. Die Bewertung der Härte oder der Abriebfestigkeit bestimmt das Einsatzgebiet der Beschichtung.

Die Härte selbst ist keine genau definierte physikalische Größe, im Gegensatz zum Elastizitätsmodul. Demnach hängt die Bestimmung der Härte von der Wahl der Messmethode ab. Bei diesen Messmethoden wird ein Prüfkörper in das Material gedrückt und aus der Kraft-Weg-Kurve bei Belastung und Entlastung auf die Härte des Materials geschlossen. Dies muß allerdings verknüpft werden mit einer mikroskopischen Beobachtung des Abdrucks des Prüfkörpers in der Probe, um zum Beispiel nichtlineare Effekte wie Ribbildung etc. ausschließen zu können.

Weitere mechanische Eigenschaft ist die Spannung, sei es Zug- oder Druckspannung, die in einer Schicht herrschen. Auch hierfür existieren unterschiedliche Methoden, die zum Beispiel auf der Verbiegung des Substrates beruhen, oder die Schallausbreitung in den Materialien detektieren.

Grenzflächeneigenschaften

Plasmabeschichtete Oberflächen stellen immer eine Grenzfläche zu der Umgebung in der speziellen Anwendung dar. Deshalb ist es wesentlich diese Grenzflächeneigenschaften zu bestimmen. Beispiel hierbei ist die Oberflächenenergie, die die Benetzbarkeit der Grenzfläche bestimmt. Möchte man in einer Anwendung eine hydrophile oder hydrophobe Eigenschaft erzeugen, muß das Ergebnis dieser Beschichtung bewertet werden. Hierfür gibt es die Tropfenmethode, bei der der sog. Kontaktwinkel vermessen wird, wobei ein kleiner Kontaktwinkel einer guten Benetzbarkeit und ein großer Kontaktwinkel einer schwachen Benetzbarkeit entspricht.

Ein weiteres Anwendungsfeld ist die Verwendung von Plasmaschichten als Diffusionsbarrieren. Mit diesen kann eine Gasseparation stattfinden. Die Permeation von Gasen durch Plasmaschichten hängt in entscheidendem Maße von den mikroskopischen Eigenschaften der Grenzflächen ab. Aus dem Zeitverhalten der Diffusion in einer Permeationsmessung läßt sich auf diese Phänomene schließen.

Schließlich soll die Morphologie der Oberflächen bestimmt werden. Hierfür gibt es integrierende optische Verfahren, die eine raue Oberfläche abbilden als eine Material geringerer Dichte, oder direkte Sondenverfahren, die ein atomares Abbild der Oberfläche liefern.

Stöchiometrie, Mikrostruktur

Als letzte Eigenschaften seien die Zusammensetzung und die Ordnung in den Schichten zu nennen. Zur Bestimmung der Stöchiometrie gibt es mehrere Methoden der Elektronen-Spektroskopie wie XPS oder AES, die breiten Einsatz finden. Quantitative Verfahren wie die Ionenstrahlanalyse sind ganz wesentlich für die Bestimmung der Stöchiometrie. Allerdings sind diese Methoden nicht gemeinhin zugänglich.

Für die Mikrostruktur von plasmadeponierten Filmen kann man zum einen die Röntgenbeugung bemühen. Diese funktioniert allerdings nur, wenn die kristallinen Bereiche in dem Material groß genug sind, um die kohärente Beugung zu erlauben. Oftmals hat man in der Plasmatechnik allerdings Nanocomposite, die nur mit einer lokalen Beugungsmethode zu detektieren sind. Eine Methode der Wahl ist hierbei die Elektronenbeugung in sehr dünnen Filmen. Die Präparation der Proben und die Auswertung dieser Daten ist allerdings sehr aufwändig und fehleranfällig.

Kapitel 2

Wechselwirkung von Licht mit Materie

Im folgenden betrachten wir die Wechselwirkung von Licht mit Materie. Als kurze Wiederholung betrachten wir erst die Wechselwirkung von Licht mit Atomen bevor der allgemeine Fall der Absorption in Festkörpern diskutiert wird.

2.1 Wechselwirkung von Licht mit Atomen

2.1.1 Einstein-Koeffizienten, Matrixelemente

Die Emission und Absorption von Photonen durch Übergänge zwischen Atomniveaus i und k ist in Abb. 2.1 gezeigt. Man kann drei Vorgänge unterscheiden: (i) bei der **Absorption** wird ein Photon absorbiert und es findet ein Übergang vom Niveau k in das Niveau i statt; (ii) bei der **induzierten Emission** führt die Wechselwirkung eines Photons mit dem angeregten Atom im Zustand i zu einer Abregung und dem Aussenden eines zweiten Photons, das in seiner Phase mit dem ersten übereinstimmt; (iii) bei der **spontanen Emission** geht ein Atom vom Zustand i in den Zustand k über und emittiert ein Photon.

Die Rate W_{ki} für Absorption (als Wahrscheinlichkeit pro Sekunde s^{-1}) ist gegeben als Produkt aus einem sog. **Einstein-Koeffizienten** B_{ki} mal der spektralen Energiedichte der Strahlung $w_\nu(\nu)$.

$$W_{ki} = B_{ki}w_\nu(\nu) \quad (2.1)$$

Die Rate W_{ik} für induzierte Emission ist gegeben als Produkt aus einem weiteren Einstein-Koeffizienten B_{ik} mal der spektralen Energiedichte

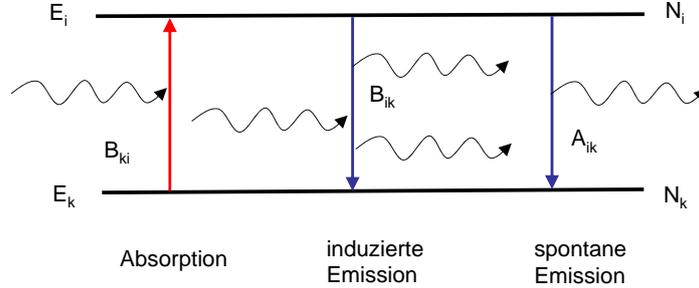


Abbildung 2.1: Die Einstein-Koeffizienten beschreiben Absorption, induzierte und spontane Emission.

der Strahlung $w_\nu(\nu)$.

$$W_{ik} = B_{ik}w_\nu(\nu) \quad (2.2)$$

Die Rate für spontane Emission ist schließlich der dritte Einstein-Koeffizient:

$$A_{ik} \quad (2.3)$$

Betrachten wir ein Ensemble aus N Atomen, von denen sich N_i Atome im Zustand i befinden und N_k Atome im Zustand k . Im Gleichgewicht dieser Atome mit dem umgebenden Strahlungsfeld müssen die Raten für die Übergänge $i \rightarrow k$ und $k \rightarrow i$ gleich sein. Demnach muß gelten:

$$A_{ik}N_i + B_{ik}w_\nu(\nu)N_i = B_{ki}w_\nu(\nu)N_k \quad (2.4)$$

Die Besetzung der Atomniveaus folgt der Boltzmann-Besetzung mit:

$$\frac{N_i}{N_k} = \frac{g_i}{g_k} e^{-\frac{E_i - E_k}{k_B T}} \quad (2.5)$$

hierbei sind g_i bzw. g_k die statischen Gewichte der Niveaus i und k (z.B. gegeben durch den Grad der Entartung gemäß Drehimpulsquantenzahl). Aus Gl. 2.4 können wir somit einen Ausdruck für $w_\nu(\nu)$ ableiten.

$$w_\nu(\nu) = \frac{\frac{A_{ik}}{B_{ik}}}{\frac{g_i}{g_k} \frac{B_{ik}}{B_{ki}} \left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1 \right)} \quad (2.6)$$

Aus Vergleich mit dem Planck'schen Strahlungsgesetz

$$w_\nu(\nu) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \frac{1}{\left(e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1\right)} \quad (2.7)$$

ergeben sich folgende Verknüpfungen zwischen den Einstein Koeffizienten:

$$\boxed{B_{ik} = \frac{g_k}{g_i} B_{ki}} \quad (2.8)$$

$$\boxed{A_{ik} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} B_{ik}} \quad (2.9)$$

Wie verknüpfen sich jetzt die Einstein-Koeffizienten mit der quantenmechanischen Beschreibung des Atoms.

2.1.2 elektrische Dipolstrahlung

Die Emission von Photonen kann im klassischen Sinne als Abstrahlung eines Hertz'schen Dipols betrachtet werden. Das **elektrische Dipolmoment** eines Elektrons, das mit einer Frequenz ω linear schwingt, ist gegeben als.

$$\vec{p}_{el} = e\vec{r} = p_0 \sin \omega t \quad (2.10)$$

Die abgestrahlte Leistung pro Fläche, berechnet sich zu

$$S = \epsilon_0 c E^2 \quad (2.11)$$

Setzt man für das elektrische Feld \vec{E} , die Lösungen für einen Hertz'schen Dipol ein, so ergibt die abgestrahlte Leistung in den Raumwinkel 4π :

$$\bar{P} = \oint S dF = \frac{2\bar{p}_{el}^2 \omega^4}{12\epsilon_0 \pi c^3} \quad (2.12)$$

Hierbei ist \bar{p}_{el}^2 das Quadrat des gemittelten elektrischen Dipolmoments. Für die Berechnung des elektrischen Dipolmoments eines Atom gegeben durch eine Wellenfunktion Ψ müssen wir die korrekte Mittelungsvorschrift verwenden:

$$\langle \vec{p}_{el} \rangle = e \langle \vec{r} \rangle = e \int \Psi^* \vec{r} \Psi \quad (2.13)$$

Nach den Bohr'schen Postulaten entspricht allerdings die Emission und Absorption eines Photons dem Übergang zwischen zwei Atomniveaus. Für die Berechnung des elektrischen Dipolmoments 2.13 machen wir deshalb den Ansatz für ein Atom, das sich in den Zuständen 1 und 2 befinden kann.

Nachdem der Energieeigenwert explizit nicht zeitabhängig sein soll, können wir die Zeitabhängigkeit gemäß $e^{i\omega t}$ von der Ortsabhängigkeit separieren.

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_1\frac{1}{\hbar}t}\phi_1(r) + \frac{1}{\sqrt{2}}e^{-iE_2\frac{1}{\hbar}t}\phi_2(r) \quad (2.14)$$

Hier ist der Ortsteil im Zustand 1 und 2 jeweils $\phi_1(r)$ und $\phi_2(r)$. Wenn wir das Dipolmoment 2.13 mit diesem Ansatz bilden, so erhalten wir drei Terme:

$$\int \phi_1^*\vec{r}\phi_1 \quad (2.15)$$

$$\int \phi_2^*\vec{r}\phi_2 \quad (2.16)$$

$$\int \phi_1^*\vec{r}\phi_2 \quad (2.17)$$

In einer Dimension geht das Integral für x zum Beispiel von $-\infty$ bis ∞ . Nachdem das Produkt $\phi_1^*\phi_1$ schon eine symmetrische Funktion bezüglich Spiegelung am Koordinatenursprung ist. Ist das Produkt $\phi_1^*x\phi_1$ anti-symmetrisch. Anhand dieser Symmetrieüberlegungen müssen die Terme $\int \phi_1^*\vec{r}\phi_1$ und $\int \phi_2^*\vec{r}\phi_2$ verschwinden. Demnach kann nur der Term $\int \phi_1^*\vec{r}\phi_2$ von Null verschieden sein.

Bei der Emission von Photonen durch ein Atom, geht das Elektron von einen Zustand i in einen Zustand k über. Dies wird ausgedrückt durch:

$$\langle \vec{p}_{el,ik} \rangle = e \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_k = M_{ik} \quad (2.18)$$

Die neue Größe M_{ik} bezeichnet man als **Dipolmatrixelement**. In Gl. 2.12 benötigen wir allerdings den klassischen abgeleiteten Ausdruck p_{el}^2 . Nachdem bei der klassischen Oszillation das Elektron hin und her schwingt, was den Übergängen $i \rightarrow k$ und $k \rightarrow i$ entspricht, ergibt sich wegen $|M_{ik}| = |M_{ki}|$:

$$\langle p_{el,ik}^2 \rangle = |M_{ik}|^2 + |M_{ki}|^2 = 2|M_{ik}|^2 \quad (2.19)$$

Damit wird die abgestrahlte Leistung des Übergangs ik zu:

$$\langle P_{ik} \rangle = \frac{4\omega_{ik}^4}{12\epsilon_0\pi c^3} |M_{ik}|^2 \quad (2.20)$$

Die Leistung wird durch Emission von Photonen abgestrahlt. Demnach kann man die Leistung dieser Emission auch durch den Einstein-Koeffizienten A_{ik} ausdrücken:

$$\langle P_{ik} \rangle = \underbrace{A_{ik}}_{\text{Rate}} \underbrace{\hbar\omega_{ik}}_{\text{Energie}} \quad (2.21)$$

Ein Vergleich von Gl. 2.20 und Gl. 2.21 zeigt:

$$A_{ik} = \frac{4}{12} \frac{\omega_{ik}^3}{\epsilon_0 \pi c^3 \hbar} e^2 \left| \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_k \right|^2 \quad (2.22)$$

Damit ergibt sich schließlich als Verknüpfung zwischen der Rate für spontane Emission und den Wellenfunktionen der beteiligten Zustände:

$$\boxed{A_{ik} = \frac{2}{3} \frac{e^2 \omega_{ik}^3}{\epsilon_0 c^3 \hbar} \left| \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_k \right|^2} \quad (2.23)$$

2.1.3 Auswahlregeln

Durch die Verknüpfung zwischen den Einstein-Koeffizienten untereinander gemäß Gl. 2.8 und 2.9 ist auch die Verbindung zwischen B_{ik} und B_{ki} zur Wellenfunktion des Atoms damit bestimmt. Die Einstein-Koeffizienten sind nur dann von Null verschieden, wenn das Dipolmatrixelement nicht Null wird. Die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung lassen sich aus der Analyse von M_{ik} bei gegebenen Wellenfunktionen Ψ_i und Ψ_k ableiten:

$$\vec{M}_{ik} = e \int \Psi_i^* \vec{r} \Psi_k \quad (2.24)$$

mit den x-, y-, und z-Komponenten:

$$M_{ik}|_x = e \int \Psi_i^* x \Psi_k d\vec{x} \quad (2.25)$$

$$M_{ik}|_y = e \int \Psi_i^* y \Psi_k d\vec{x} \quad (2.26)$$

$$M_{ik}|_z = e \int \Psi_i^* z \Psi_k d\vec{x} \quad (2.27)$$

Die Wellenfunktion im Wasserstoffatom ist gegeben als:

$$\Psi_{n,l,m_l} = R_{n,l}(r) Y_{l,m}(\vartheta, \phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} R_{n,l}(r) \Theta_{m,l}(\vartheta) e^{im\phi} \quad (2.28)$$

Für die Durchführung der Integration in Gl. 2.24 verwendet man Kugelkoordinaten.

$$x = r \sin \theta \cos \phi \quad (2.29)$$

$$y = r \sin \theta \sin \phi \quad (2.30)$$

$$x = r \cos \theta \quad (2.31)$$

$$d\vec{x} = r^2 \sin \theta dr d\theta d\phi \quad (2.32)$$

Auswahlregeln für m_l

Für die Bestimmung der Auswahlregel bezüglich der magnetischen Quantenzahl m_l betrachten wir zwei Fälle:

- \vec{p}_{el} sei eine lineare Schwingung des Elektron in z-Richtung

Das Dipolmoment \vec{p}_{el} zeige in die Richtung der Quantisierungsachse z. In diesem Fall ist nur das Dipolmatrixelement in z-Richtung wesentlich, das gegeben ist als

$$M_{ik}|_z = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r r^2 dr \int_{\theta=0}^{\pi} \Theta_{l_i, m_i} \Theta_{l_k, m_k} \cos \theta \sin \theta d\theta \int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\phi} \quad (2.33)$$

Der Term $\int_{\phi=0}^{2\pi} e^{i(m_k - m_i)\phi}$ liefert nur dann einen Beitrag wenn gilt $m_k - m_i = 0$. Demnach gilt für die Auswahlregel der elektrischen Dipolstrahlung, die linear in z-Richtung polarisiert ist:

$$\boxed{\Delta m = 0} \quad (2.34)$$

- \vec{p}_{el} sei eine Gyration des Elektron in der xy-Ebene

Betrachten wir jetzt ein elektrisches Dipolmoment \vec{p}_{el} , dessen Vektor in der xy-Ebene gyriert. Dies entspricht je nach Drehrichtung entweder links- oder rechts-zirkular polarisiertem Licht. Das damit verbundene elektrische Feld kann man schreiben als:

$$E = E_x \pm iE_y \quad (2.35)$$

Dieses elektrische Dipolmoment entspricht der Linearkombination $M_{ik}|_x \pm M_{ik}|_y$:

$$M_{ik}|_x \pm M_{ik}|_y = \frac{1}{2\pi} \int_{r=0}^{\infty} R_i R_k r r^2 dr \quad (2.36)$$

$$\int_{\theta=0}^{\pi} \Theta_{l_i, m_i} \Theta_{l_k, m_k} \sin^2 \theta d\theta \quad (2.37)$$

$$\int_{\phi=0}^{2\pi} \underbrace{(\cos \phi \pm i \sin \theta)}_{=e^{\pm i\phi}} e^{i(m_k - m_i)\phi} d\phi \quad (2.38)$$

Damit Abstrahlung stattfindet, muß diese Integration einen endlichen Wert liefern. Demnach muß der Ausdruck $\int_{\phi=0}^{2\pi} e^{\pm i\phi} e^{i(m_k - m_i)\phi} d\phi$ von Null verschieden sein. Dies gilt nur falls $m_k - m_i = \pm 1$. Man erkennt die Auswahlregel für die Übergänge, die zirkular polarisiertes Licht ausstrahlen:

$$\boxed{\Delta m = \pm 1} \quad (2.39)$$

Auswahlregeln für l

Die Auswahlregeln für die Bahndrehimpuls-Quantenzahl l entstehen durch die Forderung, daß die Integrale für $\Delta m = 0$ in $M_{ik}|_z$

$$\int \Theta_{l_i, m_i} \Theta_{l_k, m_k} \cos \theta \sin \theta d\theta \quad (2.40)$$

und für $\Delta m = \pm 1$ in $M_{ik}|_x$ und $M_{ik}|_y$

$$\int \Theta_{l_i, m_i} \Theta_{l_k, m_k} \sin^2 \theta d\theta \quad (2.41)$$

jeweils von Null verschieden sind. Dies läßt sich am einfachsten zeigen, wenn man die Symmetrieeigenschaften der jeweiligen Wellenfunktionen betrachtet. Eine Funktion hat **gerade Parität** wenn gilt:

$$f(\vec{r}) = f(-\vec{r}) \quad \text{gerade} \quad (2.42)$$

Eine Funktion hat **ungerade Parität** wenn gilt:

$$f(\vec{r}) = -f(-\vec{r}) \quad \text{ungerade} \quad (2.43)$$

Bildet man das Integral wie bei dem Dipolmatrixelement, so bekommt man nur dann einen endlichen Wert, wenn der Integrand insgesamt eine gerade Funktion ergibt.

$$M_{ik} = e \int \Psi_i^* r \Psi_k \quad (2.44)$$

Nachdem der Term \vec{r} schon ungerade ist, so müssen jeweils Ψ_i^* und Ψ_k von ungleicher Parität sein. Nachdem die Parität der Wellenfunktion im Wasserstoffatom jeweils $(-1)^l$ ist, muß die Differenz zwischen l_i und l_k eine ungerade Zahl sein. Nachdem das emittierte oder absorbierte Photon einen Drehimpuls \hbar trägt, verbleibt als einzige Möglichkeit beim Übergang $i \rightarrow k$ jeweils nur $\Delta l = \pm 1$. Die Auswahlregel ist demnach:

$$\boxed{\Delta l = \pm 1} \quad (2.45)$$

Die Parität der einzelnen Kugelflächenfunktionen sind in Abb. 2.2 illustriert.

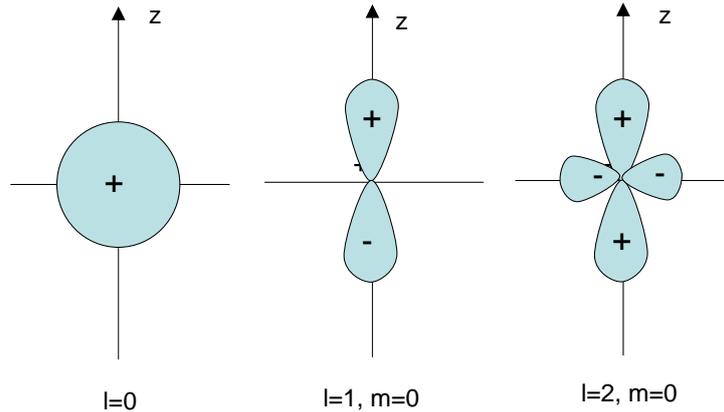


Abbildung 2.2: Die Parität der Kugelflächenfunktionen $Y_{l,m}$ ist am Beispiel $Y_{0,0}, Y_{1,0}$ und $Y_{2,0}$ illustriert. + Zeichen bedeutet eine positive Wellenfunktion und das - Zeichen eine negative.

Auswahlregeln für s

Bei den optischen Übergängen ändert sich der Gesamtspin nicht. Demnach muß immer gelten:

$$\boxed{\Delta s = 0} \quad (2.46)$$

Auswahlregeln für j

Der Gesamtdrehimpuls \vec{j} ergibt sich aus der Kopplung zwischen \vec{l} und \vec{s} . Berücksichtigt man die Auswahlregeln für l und s , so ergibt sich die Auswahlregel für j zu:

$$\boxed{\Delta j = 0, \pm 1 \quad \text{aber nicht} \quad j_i = 0 \rightarrow j_k = 0} \quad (2.47)$$

Die Möglichkeit für $\Delta j = 0$ ist möglich falls durch eine Umorientierung der Vektoren \vec{l} und \vec{s} zwar $\Delta l = 1$ und $\Delta s = 0$ erfüllt ist, aber die Länge

von \vec{j} und damit die Quantenzahl j erhalten bleibt. Dies ist in Abb. 2.3 veranschaulicht.

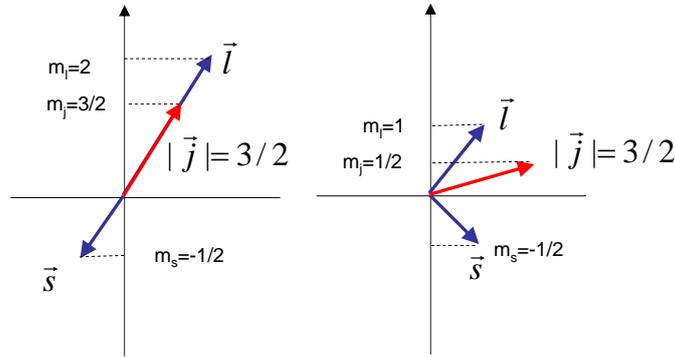


Abbildung 2.3: Die Auswahlregel für j ist $\Delta j = 0, \pm 1$. Als Beispiel ist hier ein Übergang gezeigt, bei dem sich l ändert, aber j konstant bleibt.

2.2 Wechselwirkung von Licht mit Molekülen

Betrachtet man die Absorption von Licht durch Moleküle, so können noch zusätzlich die Rotationen und Schwingungen das Absorptionsvermögen beeinflussen.

Die Drehimpulse der einzelnen Elektronen in einem Molekül koppeln zu einem Gesamtdrehimpuls. Ein zwei-atomiges Molekül ist nur noch bezüglich einer Achse symmetrisch. Demnach ist nur noch die Projektion des Drehimpulses auf diese Achse Erhaltungsgröße. Die gute Quantenzahl ist damit die Summe der Projektionen M_L von:

$$M_L = \sum_i m_{l,i} \quad (2.48)$$

Die Molekül-Zustände werden dann mit folgenden Termen bezeichnet:

$$\boxed{{}^{2S+1}\Lambda_{g/u}} \quad (2.49)$$

Hierbei ist $\Lambda = M_L$. Die Reihenfolge der Ein-Elektron-Niveaus auf der Energieskala ist $\sigma_g(1s)$, $\sigma_u(1s)$, $\sigma_g(2s)$, $\sigma_u(2s)$, $\pi_u(2p)$, $\sigma_g(2p)$.

Für die Besetzung der elektronischen Zustände in Molekülen, gelten die Hund'schen Regeln. So werden zum Beispiel bei dem Bor Molekül B_2 ,

	$\sigma_g 1s$	$\sigma_u 1s$	$\sigma_g 2s$	$\sigma_u 2s$	$\pi_u 2p$	$\sigma_g 2p$	
H_2^+	\uparrow						$^2 \sum_g$
H_2	$\uparrow\downarrow$						$^1 \sum_g$
He^+	$\uparrow\downarrow$	\uparrow					$^2 \sum_u$
He_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$					nicht stabil
B_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow \uparrow$		$^3 \sum_g$
N_2	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$^1 \sum_g$

Tabelle 2.1: Konfigurationen von zwei-atomigen Molekülen

zunächst zwei Elektronen mit parallelem Spin in dem 4-fach entarteten Zustand $\pi_u(2p)$ eingefüllt. Nachdem die Wellenfunktion anti-symmetrisch sein muß, ist die Quantenzahl des einen Elektrons $m_{l,1} = +1$ und die des anderen $m_{l,2} = -1$. Daraus ergibt sich ein Gesamtdrehimpuls $M_L = 0$, und der Grundzustand ist $^3 \sum_g$.

2.2.1 Rotation und Schwingung von Molekülen

Wesentliches Merkmal der Spektroskopie von Molekülen ist der Umstand, daß sich den elektronischen Anregungen noch Rotations- und Schwingungsanregungen überlagern können. Demzufolge enthalten Molekülspektren eine große Vielzahl an Linien.

Rotation

Betrachten wir zunächst die Rotation eines Moleküls. Die Gesamtwellenfunktion des Moleküls AB ist eine Funktion von \vec{r} und des Abstandes \vec{R} der Atomkerne untereinander. Bei der Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Problem, kann man jedoch berücksichtigen, daß die Bewegung der Atomkerne sehr viel langsamer abläuft im Vergleich zur Bewegung der Elektronen. Demnach kann man einen Separations-Ansatz machen, der die Bewegung der Atomkerne aus der Gesamtwellenfunktion absepariert:

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi_{Kern}(\vec{R})\Psi_{e^-}(\vec{r}, \vec{R}) \quad (2.50)$$

Beim elektronischen Anteil $\Psi_{e^-}(\vec{r}, \vec{R})$ taucht der Molekülabstand \vec{R} nur als *Parameter* auf. Diese Abseparation der Kernbewegung bezeichnet man als **Born-Oppenheimer-Näherung**. Die Schrödinger-Gleichung für die Bewegung der Atomkerne A und B mit Massen M_A und M_B ergibt dann:

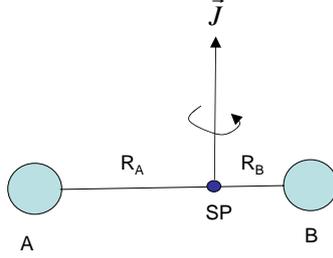


Abbildung 2.4: Rotation eines zwei-atomigen Moleküls aus den Atomen A und B. \vec{J} bezeichnet den Drehimpuls der Molekül-Rotation.

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M_A}\Delta_A - \frac{\hbar^2}{2M_B}\Delta_B + E_{pot}(R) \right] \Psi_{Kern} = E_{Kern}\Psi_{Kern} \quad (2.51)$$

Beim Übergang in das Schwerpunktsystem, können wir unter Verwendung der reduzierten Masse $M = \frac{M_A M_B}{M_A + M_B}$ diese Gleichung weiter reduzieren zu:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2M}\Delta + E_{pot}(R) \right] \Psi_{Kern} = E_{Kern}\Psi_{Kern} \quad (2.52)$$

Dies ist wieder eine einfache Form der drei-dimensionalen *zentral-symmetrischen* Schrödingergleichung. Die potentielle Energie $E_{pot}(R)$ beschreibt jetzt das attraktive Potential der Atomkerne untereinander. Der Ansatz für die Wellenfunktion Ψ_{Kern} lautet wieder.

$$\Psi_{Kern}(R, \vartheta, \phi) = R(R)Y(\vartheta, \phi) \quad (2.53)$$

Die Bestimmungsgleichung für den winkelabhängige Teil $Y(\vartheta, \phi)$ ist analog zum H-Atom gegeben als:

$$\frac{1}{\sin \vartheta} \frac{\partial}{\partial \vartheta} \left(\sin \vartheta \frac{\partial Y}{\partial \vartheta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \vartheta} \frac{\partial^2 Y}{\partial \phi^2} + J(J+1)Y = 0 \quad (2.54)$$

Der Gesamtdrehimpuls der Rotation ist

$$|J^2| = J(J+1)\hbar^2 \quad (2.55)$$

Die Rotationsenergie läßt sich aus dem klassischen Drehimpuls $I\omega$ mit dem Trägheitsmoment I ableiten zu:

$$E_{rot} = \frac{1}{2}I\omega^2 = \frac{J^2}{2I} = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2MR^2} \quad (2.56)$$

hierbei wurde ausgenutzt, daß sich das Trägheitsmoment, schreiben läßt als:

$$I = M_A R_A^2 + M_B R_B^2 = MR^2 \quad (2.57)$$

Ein Molekül kann Photonen absorbieren und emittieren bei Übergängen zwischen den zwei benachbarten Rotationsniveaus (vgl. Abb. 2.5). Die Frequenz der Emissionslinien ist dabei linear von J abhängig, wie man leicht mit $E(J+1) - E(J)$ aus Gl. 2.56 ableiten kann.

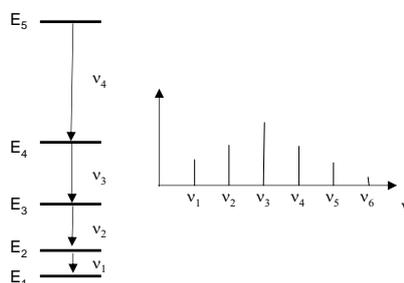


Abbildung 2.5: durch die $J(J+1)$ Abhängigkeit der Rotationsenergie E_{rot} ergibt sich ein gleichmäßiger Abstands der Rotationslinien im Frequenzraum.

Es gilt allerdings zu beachten, daß das Molekül ein elektrisches Dipolmoment haben muß. Damit haben homonukleare Moleküle kein reines Rotationspektrum. Allerdings können sich die Rotationen den elektronischen Anregungen überlagern, wie weiter unten noch gezeigt wird. Die Wellenlängen der Rotationsanregungen liegen im Mikrowellenbereich.

Schwingung

Bei der Schwingungsanregung eines Moleküls ändert sich der Abstand der Atomkerne untereinander. Der Verlauf der potentiellen Energie mit dem Abstand R läßt sich gut mit dem **Morse-Potential** annähern, wie in Abb. 2.6 illustriert ist.

$$E_{pot}(R) = E_D \left[1 - e^{-a(R-R_{GGW})} \right]^2 \quad (2.58)$$

E_D bezeichnet die Dissoziationsenergie des Moleküls und a und R_{GGW} tabellierte Konstanten. Löst man mit dieser potentiellen Energie die

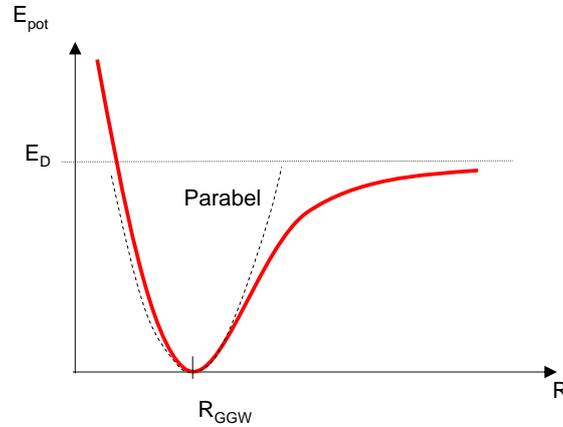


Abbildung 2.6: Das Potential kann in guter Näherung als Parabel um den Gleichgewichtsabstand R_{GGW} angesehen werden.

Schrödingergleichung, so bekommt man in erster Näherung die Energieeigenwerte

$$E_{vib}(n) = \hbar\omega \left(n + \frac{1}{2} \right) - \frac{(\hbar\omega)^2}{4E_D} \left(n + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (2.59)$$

Der erste Term gibt den harmonischen Anteil des Potentials wieder und der zweite Term den anharmonischen Anteil. Durch diesen anharmonischen Anteil sind die Energieniveaus nicht mehr äquidistant und die Absorptions- bzw. Emissionslinien der Schwingungsanregungen sind:

$$\Delta E = E(n+1) - E(n) = \hbar\omega \left[1 - \frac{\hbar\omega}{2E_D}(n+1) \right] \quad (2.60)$$

Der Frequenzbereich dieser Anregungen liegt im Infraroten mit Wellenlängen im μm -Bereich. Diesen Schwingungsanregungen können Rotationsanregungen überlagert sein. Nachdem die Rotationsenergien sehr viel kleiner sind, gruppieren sich um einen Schwingungsübergang eine Anzahl von Rotationslinien.

Die Auswahlregeln für elektrische Dipolstrahlung durch Rotations-Schwingungs-Übergänge von zweiatomigen Molekülen sind $\Delta n = \pm 1$ und $\Delta J = \pm 1$.

Bei der Emission und Absorption eines Photons durch Rotations-Schwingungsanregungen muß der Drehimpuls $\pm \hbar$ übertragen werden und bei der Schwingung muß sich das Dipolmoment des Moleküls ändern.

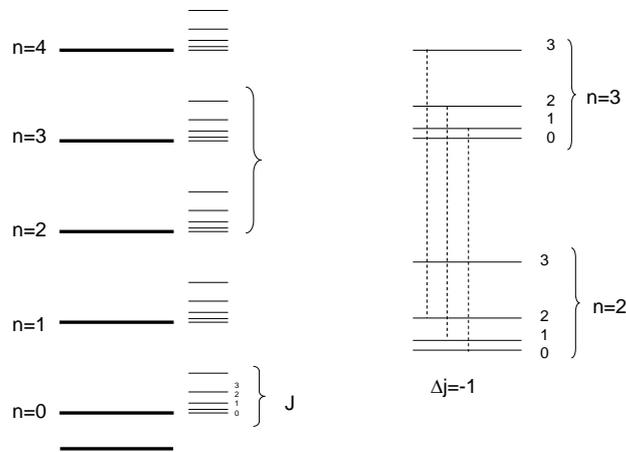


Abbildung 2.7: Rotation-Schwingungs-Übergänge (RoVib).

Bei homo-nuklearen zwei-atomigen Molekülen gibt es demnach weder ein Schwingungs- noch ein Rotations-Spektrum. In hetero-nuklearen zweiatomigen Molekülen gibt es Rotations-Schwingungsübergänge. Allerdings sind auch reine Schwingungsübergänge nicht möglich, da sich der Drehimpuls des Moleküls dabei nicht ändert. Die Auswahlregel für diese Übergänge ist $\Delta n = \pm 1$ und $\Delta J = \pm 1$.

Das Linienspektrum eines NaCl-Moleküls ergibt sich wie in Abb. 2.10 skizziert. Die Absorptionslinie für den reinen Schwingungsübergang bei ω_0 fehlt, den man als den **Bandenursprung** bezeichnet. Links und rechts von ω_0 werden die Rotationsanregungen sichtbar. Linien zu höheren Frequenzen gehören zu Absorptionen mit $\Delta J = +1$ (R-Zweig) und zu kleineren Frequenzen zu Absorptionen mit $\Delta j = -1$ (P-Zweig). Die Linien, die nahe bei der Frequenz ω_0 liegen gehören zu kleinen Quantenzahlen J . Die entsprechenden Zustände sind $2J + 1$ -fach entartet. Mit steigender Quantenzahl J steigt der Grad der Entartung und damit das statistische Gewicht dieses Zustands in einem Ensemble von Atomen. Die Intensitäten steigen zunächst mit dem Abstand zu ω_0 an. Bei sehr großen Quantenzahlen J sinkt allerdings die Besetzung dieser Zustände gemäß eines Boltzmann-Faktors $e^{-\frac{h\sqrt{J(J+1)}}{k_B T_{rot}}}$ (Rotations-Temperatur T_{rot}).

Zur genaueren Betrachtung des Linienspektrums muß die Zentrifugalaufweitung berücksichtigt werden. Bei höheren Rotations-Quantenzahlen vergrößert sich dadurch die Bindungslänge eines Moleküls. Deshalb ist mit einer Erhöhung des Drehimpulses $\Delta J = 1$ eine geringere Erhöhung der Rotations-

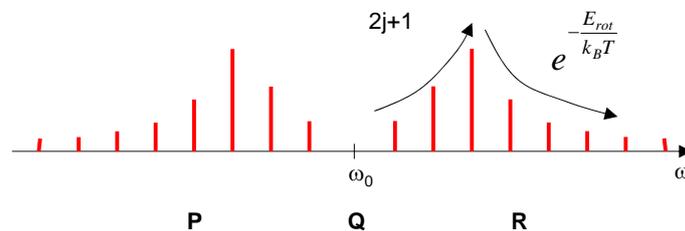


Abbildung 2.8: Das Linienpektrum der Rotations-Vibrations Übergänge ist durch nahezu äquidistante Linien gekennzeichnet. Die Linie um einen Schwingungsübergang bei der Frequenz ω_0 , die zu einer Erniedrigung von j gehören werden als P-Zweig bezeichnet und die zu einer Erhöhung von j gehören als R-Zweig. Ihre Intensität ergibt sich aus Entartung gemäß $2j + 1$ und Besetzung gemäß $e^{-\frac{E_{rot}}{k_B T_{rot}}}$.

energie

$$E_{rot} = \frac{J(J + 1)\hbar^2}{2MR^2} \quad (2.61)$$

verbunden. Dies kann im sog. **Fortrat-Diagramm** sichtbar gemacht werden (siehe Abb. 2.9). Hier wird der Drehimpuls $J(\nu)$ gegenüber der Frequenz der Emission ν aufgetragen. Nachdem der Drehimpuls quantisiert ist, sind nur diskrete Punkte auf der Funktion $J(\nu)$ zulässig. Projiziert man diese Punkte auf die Frequenzachse, so erhält man ein Abbild des Linienpektrums. Bei einem starren Rotator, sind die Funktionen $J(\nu)$ in dem Fortrat-Diagramm einfache Geraden, während sie durch die Zentrifugalaufweitung jeweils zur J -Koordinate hin verbogen sind.

Bei poly-atomigen Molekülen können eine Vielzahl von Übergängen angeregt werden und die Rotations-Vibrations-Spektrum werden komplexer. Dies sei an den Schwingungsmoden des Acetylen-Moleküls beschrieben (Abb. 2.10):

- **Streckschwingung bei 3289 cm^{-1}**

Die asymmetrische Streckschwingung im Acetylen-Molekül führt zu einer Änderung des Dipolmoments und ist zunächst **infrarot-aktiv**. Bei der symmetrischen Streckschwingung ändert sich das Dipolmoment allerdings nicht und sie ist infrarot-inaktiv. Um bei der Absorption eines

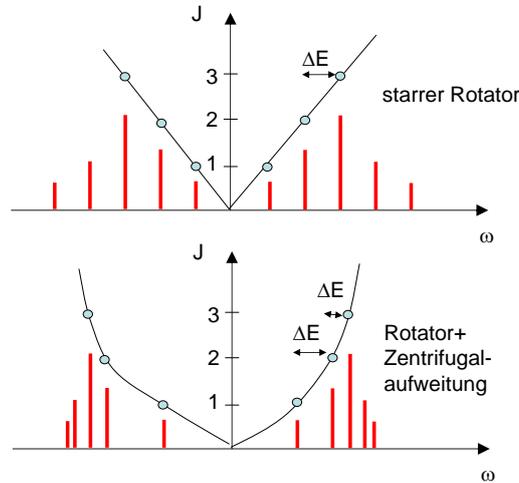


Abbildung 2.9: Fortrat-Diagramm für das Linienspektrum der Rotations-Vibrations Übergänge. Durch die Zentrifugalaufweitung werden die Linien enger bei höheren Rotations-Quantenzahlen J .

Photons allerdings der Drehimpulserhaltung zu genügen, muß ein Rotationsquant an- oder abgeregt werden, da anders sich der Drehimpulsvektor des in linearer Richtung schwingenden Moleküls nicht ändert. Deshalb beobachtet man auf der Frequenz $\nu_0 = 3289 \text{ cm}^{-1}$ direkt keine Absorption.

- **Biegeschwingung bei 730 cm^{-1}**

Bei der symmetrischen Biegeschwingung ändert sich das Dipolmoment und sie ist infrarot-aktiv. Bei dieser Schwingung beobachtet man auch eine Linie bei ν_0 , da es jetzt für das *schwingende* Molekül 2 Rotationsachsen gibt. D.h. der Drehimpuls des Photons kann durch Umwandlung von \vec{J}_1 in \vec{J}_2 aufgenommen werden (Abb. 2.10), wobei der Betrag des Gesamtdrehimpulses $\vec{J}_1 + \vec{J}_2$ konstant bleibt. D.h. für diese Rotations-Schwingungsübergänge ist die Auswahlregel $\Delta J = 0, \pm 1$.

Zusätzlich beobachtet man alternierende Intensitäten mit zunehmenden Rotations-Quantenzahl. Dies läßt sich mit dem Grad der Entartung der Gesamtwellenfunktion begründen. Die Wellenfunktion zur Beschreibung der Atomkerne besitzt einen Ortsanteil $\Psi_{Kern,Ort}(R)$ und einen Spinanteil $\Psi_{Kernspin}$. Nachdem Kohlenstoffatome Teilchen mit Kernspin 0 (12 Nukleonen) sind, muß zur Betrachtung des Symmetrieverhaltens der Gesamtwellenfunktion nur der halb-zahlige Kernspin der beiden Wasserstoffatome

berücksichtigt werden. Nach dem Pauli-Verbot, gilt für Fermionen eine anti-symmetrische Gesamtwellenfunktion:

$$\Psi_{Kern} = \Psi_{Kern,Ort}(R)\Psi_{Kern,Spin} \quad (2.62)$$

Für gerade Werte von J ist die zugehörige Wellenfunktion zur Beschreibung der Rotation symmetrisch (Parität $(-1)^J$). Demnach muß die Wellenfunktion der Kernspins anti-symmetrisch sein. Dies entspricht anti-paralleler Orientierung der Kernspins der H-Atome bzw. einem Gesamtkernspin des Moleküls von $I = 0$, entsprechend der Entartung $2I + 1 = 1$. Für ungerade Werten von J , allerdings, ist die zugehörige Rotations-Wellenfunktion anti-symmetrisch, so daß die Wellenfunktion der Kern-Spins symmetrisch sein muß. Parallele Kernspins der Protonen ergeben $I = 1$, entsprechend einem Grad der Entartung von $2I + 1 = 3$.

Die Intensität der Linien bei Absorption hängt vom Grad der Entartung des Ausgangs-Zustandes eines Rotations-Schwingungs-Übergangs $n', J' \rightarrow n'', J''$ ab. Bei ungeradem J' für den Ausgangs-Zustand des Moleküls sind die Absorptionslinien wegen der dreifachen Entartung um den Faktor drei intensiver als die Linien zu geradem J' (Abb. 2.10).¹

2.2.2 Elektronische Übergänge in Molekülen

Bei elektronischen Übergängen in Molekülen kann es jetzt neben der Anregung des Elektrons auch zu Schwingungs und Rotationsanregungen kommen. Hierbei sind allerdings zwei elektronische Molekülzustände beteiligt, mit unterschiedlicher Abhängigkeit der potentiellen Energie vom Atomabstand im Molekül, wie in Abb. 2.11 skizziert.

Die Lage der Absorptionslinien läßt sich wieder im Fortrat-Diagramm ablesen. Bei der Beteiligung von zwei elektronischen Zustände, ist der Abstand der Rotations-Niveaus in beiden Zuständen allerdings stark unterschiedlich, da sich das Trägheitsmoment des Molekül ändert. Demnach ergeben sich stark gekrümmte Linien $J(\nu)$ im P- und R-Zweig (siehe Abb. 2.12). Zusätzlich ist auch bei zwei-atomigen hetero-nuklearen Molekülen ein Q-Zweig beobachtbar, der einer reinen Schwingungsanregung entspricht. Diese ist im Vergleich zu reinen Rotations-Schwingungsübergängen von zwei-atomigen Molekülen erlaubt, da die Drehimpulserhaltung des Photons ja durch die Auswahlregel für den elektronischen Übergang $\Delta l = \pm 1$ gewährleistet bleibt.

Projiziert man jetzt wieder die Punkte auf den Linien $J(\nu)$ im Fortrat-Diagramm auf die Frequenzachse, so erkennt man, daß sich die Linien in

¹Da bei der Infrarot-Absorption der Ausgangszustand wichtig, ist die Abfolge von großen und kleinen Intensitäten im P und R Zweig invertiert.

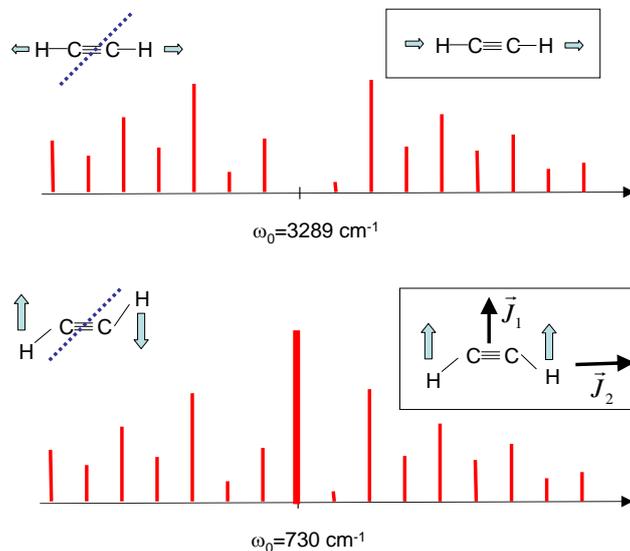


Abbildung 2.10: Rotations-Vibrations Übergänge im Azetylen. Bei der infrarot-aktiven asymmetrischen Streckschwingung, beobachtet man keine Linien bei ν_0 . Bei infrarot-aktiven symmetrischen Biege-Schwingung hingegen, beobachtet man ein Linie bei ν_0 , da es zwei Rotationsachsen gibt.

bestimmten Frequenzintervallen häufen. Diese bezeichnet man als **Bandenkante** oder **Bandenkopf**.

Wie hoch ist nun die Intensität dieser Linien? Bei Rotations-Schwingungs-Übergängen haben wir dies aus dem statistischen Gewicht und der Besetzung abgeleitet. bei elektronischen Übergängen ist die Linienintensität allerdings von dem Überlapp der Wellenfunktionen der beiden beteiligten elektronischen Zustände abhängig. Der Übergang des Elektrons findet auf einer sehr viel kürzeren Zeitskala statt als die Bewegung der Atomkerne, weshalb man sie als senkrechte Linien in Abb. 2.12 einzeichnen kann. Die Intensität der Linien wird dann aus dem sog. **Franck-Condon-Prinzip** abgeleitet:

Die Wahrscheinlichkeit für einen bestimmten Abstand der Atome im Molekül hängt vom elektronischen Niveau ab, wie in Abb. 2.14 gezeigt. Bei höheren Schwingungsanregungen ist insbesondere an den Umkehrpunkten der Molekülschwingung die Aufenthaltswahrscheinlichkeit hoch (Korrespondenzprinzip). Liegen jetzt die Umkehrpunkte einer Schwingungsanregung in den beteiligten elektronischen Niveaus übereinander so wird dieser Übergang bevorzugt und man beobachtet eine hohe Linienintensität. Die Auswahlregel für Schwingungsübergänge ($\Delta n = \pm 1$) gilt bei der Beteiligung von elektronischen Übergängen nicht mehr.

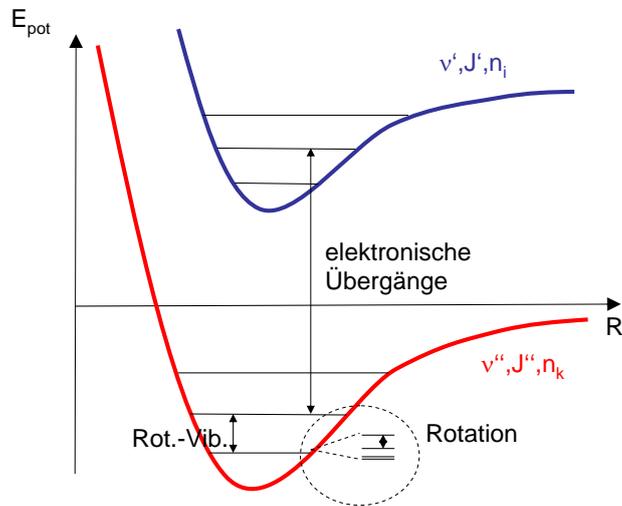


Abbildung 2.11: Elektronische Übergänge in Molekülen.

2.3 Wechselwirkung von Licht mit Festkörpern

2.3.1 Polarisierbarkeit und Brechungsindex

Betrachten wir eine elektromagnetische Welle, die auf einen Festkörper einfällt. In dem Festkörper kann das oszillierende elektrische Feld dieser Welle ein Dipolmoment der Festkörperatome induzieren. Eine sog. **Polarisation** des Materials entsteht. Das elektrische Feld am Ort eines Festkörperatoms besteht demnach aus zwei Anteilen: (i) dem äußeren Feld und (ii) einem Feld, das durch die induzierten Dipolmomente in der lokalen Umgebung des betrachteten Festkörperatoms verursacht wird.

D.h. um die Wechselwirkung von Licht mit Festkörperatomen zu beschreiben ist diese lokale Feldstärke wichtig. Die Polarisierung eines einzelnen Atoms, ausgedrückt durch das Dipolmoment \vec{p} , wird durch die lokale Feldstärke E_{local} induziert. Dies ist im Unterschied zu den Ferroelektrika, bei denen ein statisches Dipolmoment sich im äußeren Feld ausrichtet. Ein Maß für das Induzieren des Dipolmoments ist die sog. **Polarisierbarkeit** α :

$$\vec{p} = \alpha E_{local} \quad (2.63)$$

Dies ist eine *mikroskopische* Größe. Die *makroskopische* Polarisierbarkeit des ganzen Festkörpers wird durch die elektrische **Suszeptibilität** χ be-

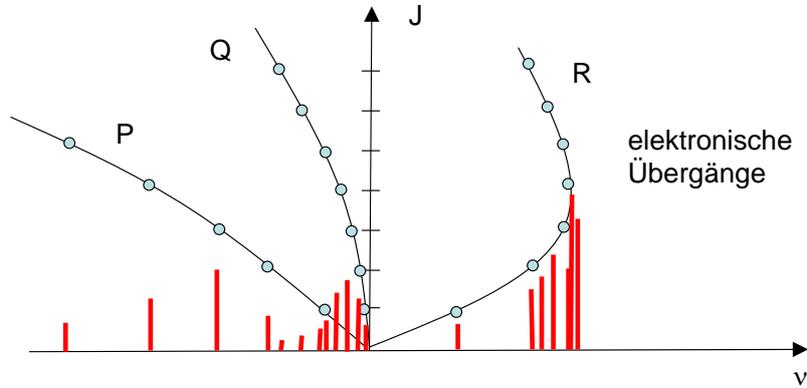


Abbildung 2.12: Fortrat-Diagramme von RoVib Übergängen und elektronischen Übergängen in Molekülen.

schrieben. Sie verknüpft das elektrische Feld \vec{E} mit der Polarisation \vec{P} des ganzen Festkörpers.

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} \quad (2.64)$$

Um jetzt die mikroskopische Größe α , die man aus einem atomistischen Modell der Festkörperatome ableiten kann, aus der makroskopischen Größe χ abzuleiten, benötigt man einen Zusammenhang zwischen \vec{E} und \vec{E}_{local} . Hierfür kann man zwei Fälle diskutieren:

- $\vec{E}_{local} = \vec{E}$

Falls die Polarisation des ganzen Festkörpers einfach die Überlagerung der Dipolmomente seiner Atome der Dichte N ist, so kann man setzen:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi \vec{E} = N \alpha \vec{E} \quad (2.65)$$

Dies gilt zum Beispiel für Materialien, bei denen die freien Elektronen dominieren.

Bei der Diskussion der Maxwell-Gleichungen in Materie wird die Feldstärke \vec{D} eingeführt, als diejenige Feldstärke, die nur durch äußere Ladungen verursacht wird. Formal schreibt man:

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0 \vec{E} + N \alpha \vec{E} = \epsilon \epsilon_0 \vec{E} \quad (2.66)$$

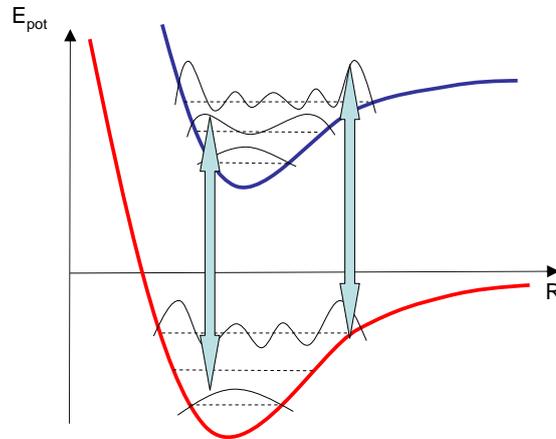


Abbildung 2.13: Nach dem Franck-Condon-Prinzip haben diejenigen Linien eine große Intensität bei denen der Überlapp der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten des Elektron in den beiden beteiligten elektronischen Zuständen groß ist.

Im Rahmen dieser Definition wurde die **Dielektrizitätskonstante** ϵ des Materials eingeführt. Nachdem D nur von äußeren Ladungen abhängt, ist diese Größe außerhalb und innerhalb eines Dielektrikums gleich. D.h. wenn man einem Festkörper ein $\epsilon > 1$ zuweist, heißt das automatisch daß \vec{E} kleiner wird. Demnach schirmt eine Dielektrikum durch die Polarisation ein äußeres elektrisches Feld ab, es wird *abgeschwächt*.

Aus dem Vergleich von Gl. und bekommt man:

$$\boxed{\chi = \epsilon - 1} \quad (2.67)$$

Und aus Vergleich von Gl. 2.3.1 und Gl. 2.67:

$$\boxed{\epsilon = 1 + \frac{1}{\epsilon_0} N \alpha} \quad (2.68)$$

- **lokales E-Feld**

Nehmen wir an, daß in dem betrachteten Festkörper durch ein äußeres Feld ein Dipolmoment induziert wird. Durch die Überlagerung entsteht eine Polarisation \vec{P} , die zunächst versucht das äußere elektri-

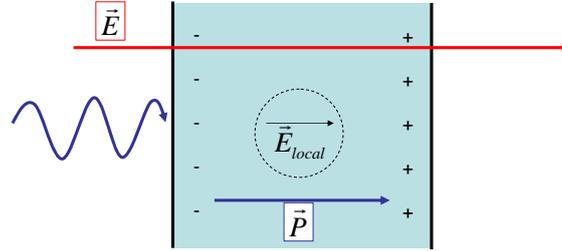


Abbildung 2.14: Die lokale Feldstärke am Ort des Festkörperatoms wird bestimmt durch das äußere Feld \vec{E} und die Polarisation \vec{P} , die sich im Festkörper einstellt.

sche Feld abzuschirmen (Die Polarisation \vec{P} zeigt im Unterschied zu \vec{E} immer von der negativen zur positiven Ladung). Um das lokale elektrische Feld auszurechnen, schneiden wir gedanklich eine Kugel aus dem Festkörper heraus, die ein Atom umgibt. Dies bezeichnet man als **Lorentz-Konstruktion**. Das Feld am Ort dieses Atoms wird durch die Oberflächenladung (i) an der Innenseite dieser Kugel und dem Feld der heraus geschnittenen Atome der Kugel selbst (ii) hervor gerufen. Wie in Abb. 2.15 verdeutlicht, entsteht durch die Oberflächenladungen auf der Innenseite der Kugel ein lokales elektrisches Feld, das das äußere elektrische Feld noch *vergrößert*. Der Beitrag der Dipolmomente der heraus geschnittenen Kugel selbst summieren sich zu Null. Das elektrische Feld im Inneren einer Hohlkugel in einem Festkörper mit makroskopischer Polarisation \vec{P} ist:

$$\vec{E}_{Hohlkugel} = \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (2.69)$$

Damit bekommen wir für das lokale Feld:

$$\vec{E}_{local} = \vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \quad (2.70)$$

Damit wird die makroskopische Polarisation \vec{P} aus $\vec{P} = N\vec{p}$ zu:

$$\vec{P} = N\alpha\vec{E}_{local} \quad (2.71)$$

$$\vec{P} = N\alpha \left(\vec{E} + \frac{1}{3\epsilon_0} \vec{P} \right) \quad (2.72)$$

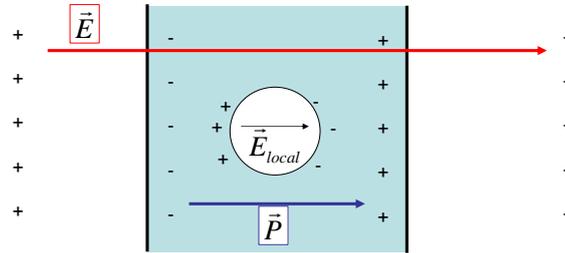


Abbildung 2.15: Lorentzkonstruktion zur Berechnung der lokalen Feldstärke in einem Hohlraum.

$$\vec{P} = \frac{N\alpha}{1 - \frac{N\alpha}{3}} \vec{E} \quad (2.73)$$

mit $\epsilon\epsilon_0\vec{E} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P}$ bekommen wir:

$$\boxed{\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha} \quad (2.74)$$

Dies Gleichung bezeichnet man als **Clausius-Mosotti-Beziehung**. Sie stellt eine Verknüpfung zwischen der mikroskopischen Größe α und der makroskopischen Größe ϵ dar.

Die Verstärkung des lokalen elektrischen Feldes am Ort des Atoms hängt von der Form des Hohlraums ab (siehe Abb. 2.16). So bekommt man für einen Hohlraum parallel zur Oberfläche maximale Verstärkung:

$$E_{local} = \vec{E} + \frac{1}{\epsilon_0} \vec{P} \quad (2.75)$$

Ein Hohlraum senkrecht zur Oberfläche hingegen ergibt keine Verstärkung:

$$E_{local} = \vec{E} \quad (2.76)$$

Man erkennt, daß die Verstärkung im Inneren einer Kugel genau zwischen diesen beiden Extremata liegt. Im Allgemeinen lassen sich auch noch die Verstärkungen für andere Formen wie Ellipsoide ableiten. Diese unterscheiden sich in dem entsprechenden Faktoren in der Clausius-Mosotti-Beziehung.

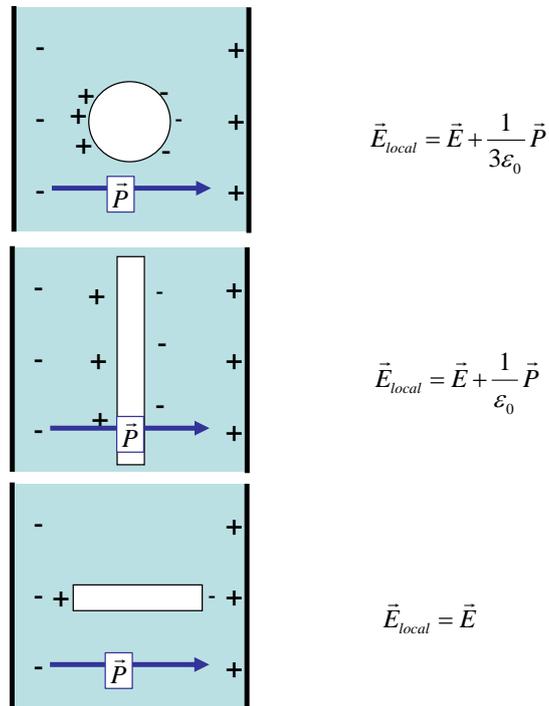


Abbildung 2.16: Je nach Geometrie ergibt sich eine andere Verstärkung des äußeren elektrischen Feldes.

In einem Experiment mißt man generell die makroskopischen Größen. Neben der Dielektrizitätskonstante sind dies der **Brechungsindex** eines Materials und **Absorption**² α . Die Ausbreitung von elektromagnetischen Wellen wird durch die Wellengleichung beschrieben:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x^2} = \frac{1}{\underbrace{\epsilon_0 \mu_0}_{c^2}} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} \quad (2.77)$$

Betrachtet man die Wellengleichung in einem Festkörper, so kann man dies berücksichtigen indem man $\epsilon_0 \rightarrow \epsilon_0 \epsilon$ ersetzt. Die Größe ϵ ist mit dem **Brechungsindex** verknüpft wie:

$$\boxed{\epsilon = n^2} \quad (2.78)$$

²Nicht zu Verwechseln mit der Polarisierbarkeit α .

Die Ausbreitungsgeschwindigkeit von Licht in einem Medium ist um den Brechungsindex verzögert wird:

$$c_{\text{Medium}} = \frac{c_{\text{Vakuum}}}{n} \quad (2.79)$$

Der Brechungsindex $\tilde{n} = n + i\kappa$, als auch die Dielektrizitätskonstante $\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2$ sind im allgemeinen komplexe Zahlen. Die Real- und Imaginärteile verknüpfen sich wie:

$$\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2 \quad (2.80)$$

$$\epsilon_2 = 2n\kappa \quad (2.81)$$

Die Absorption ist eine Maß für die Abschwächung der *Intensität* eines Lichtstrahls über eine Wegstrecke x :

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (2.82)$$

Die Amplitude einer ebenen Welle ist e^{ikx} mit $k = \frac{2\pi}{\lambda}$ dem Wellenvektor. Die Ausbreitung dieser Welle in einem Medium wird formal durch den Brechungsindex berücksichtigt mit

$$e^{i\frac{2\pi}{\lambda}x} \rightarrow e^{i\frac{2\pi}{\lambda}\tilde{n}x} \quad (2.83)$$

Nachdem α ein Maß für die Abschwächung der Intensität ist, kann man α aus Gl. 2.83 ableiten zu:

$$\boxed{\alpha = \frac{4\pi}{\lambda}\kappa} \quad (2.84)$$

2.3.2 Kramers-Kronig Relation

Der Brechungsindex eines Materials ist nicht unabhängig von dem Extinktionskoeffizienten. Ein Zusammenhang zwischen diesen beiden läßt sich aus der *Kausalität* von Response-Funktionen ableiten. Die Suszeptibilität ist zum Beispiel eine solche kausale Response-Funktion. D.h. fällt zu einem Zeitpunkt $t = 0$ eine Lichtwelle gemäß \vec{E} der Frequenz ω auf einen Festkörper ein, kann sie erst zu Zeiten $t > 0$ auch eine Polarisation \vec{P} erzeugen.

$$\vec{P}(\omega) = \chi(\omega)\epsilon_0\vec{E}(\omega) \quad (2.85)$$

Betrachten wir zunächst eine allgemeine Responsefunktion $g(\omega)$. Die Fourier-Transformierte dieser Funktion ist:

$$g(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{i\omega t} g(t) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega t} g(t) \quad (2.86)$$

Die Kausalität besagt nun, daß $g(t)$ für $t < 0$ gleich Null sein muß, da erst zum Zeitpunkt $t = 0$ die Lichtwelle einfällt und damit erst für $t > 0$ eine Polarisation induziert werden kann.

Nehmen wir an, daß $g(\omega)$ nicht nur eine reelle Funktion ist, sondern in der komplexen Ebene existiert. D.h. wir ersetzen das Argument durch $\omega \rightarrow \omega_1 + i\omega_2$. Damit bekommen wir:

$$g(\omega_1 + i\omega_2) = \int_0^{\infty} dt e^{i\omega_1 t} g(t) e^{-\omega_2 t} \quad (2.87)$$

Damit diese Erweiterung zulässig ist und nachdem schon gilt $t > 0$ kann die Funktion nur dann einen endlichen Wert annehmen, wenn zusätzlich gilt $\omega_2 > 0$. Da die Ableitung der Funktion $g(\omega)$ für alle Werte von ω in der oberen Halbebene existent ist, ist $g(\omega)$ in diesem Gebiet analytisch.

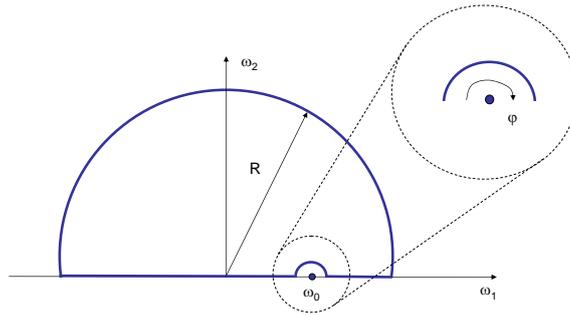


Abbildung 2.17: Pfadintegral in der komplexen Halbebene zur Ableitung der Kramers-Kronig-Beziehung für kausale Response-Funktionen.

Für eine solche Funktion $g(\omega)$ können wir den Residuensatz ausnutzen. Beim Residuensatz führt man ein Pfadintegral um eine Fläche in der komplexen Ebene aus. Dieses Pfadintegral ist gleich der Summe über die Singularitäten im umschlossenen Bereiche, den Residuen. Nachdem $g(\omega)$ in dem ganzen Bereich der oberen Halbebene analytisch ist, können wir sofort schließen, das dieses Pfadintegral Null ist. Als Argument dieses Pfadintegrals wählen wir jedoch nicht nur die Funktion $g(\omega)$ direkt, sondern führen noch eine Polstelle am Ort ω_0 ein, da wir ansonsten nur triviale Lösungen erhalten (siehe Abb. 2.17).

$$0 = \oint d\omega \frac{g(\omega)}{\omega - \omega_0} = \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega - \omega_0} + \int_{R \rightarrow \infty} (\dots) \quad (2.88)$$

Das Integral über den großen Halbkreis verschwindet, d.h. $g(\omega)/(\omega - \omega_0)$ läuft für große Werte von ω gegen 0. Damit haben wir nur noch das Integral über die reelle Achse.

$$0 = P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega - \omega_0} + \int_{\Gamma} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega - \omega_0} \quad (2.89)$$

P bezeichnet hier den *Hauptwert*, d.h. das Integral über die Strecke unter Auslassung der Polstelle bei ω_0 . Das Pfadintegral um die Polstelle selbst ist, mit $\omega - \omega_0 = \rho e^{i\phi}$ und $d\omega = i\rho e^{i\phi} d\phi$:

$$\int_{\Gamma} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega - \omega_0} = g(\omega_0) \int_{-\pi}^0 i\rho \frac{1}{\rho e^{i\phi}} e^{i\phi} d\phi = -i\pi g(\omega_0) \quad (2.90)$$

d.h. wir bekommen schließlich als Ergebnis aus der Betrachtung des Pfadintegrals folgenden Zusammenhang aus Gl. 2.89:

$$\boxed{g(\omega_0) = \frac{1}{i\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} d\omega \frac{g(\omega)}{\omega - \omega_0}} \quad (2.91)$$

An dieser Gleichung ist bemerkenswert, daß auf beiden Seiten die Funktion $g(\omega)$ auftaucht, daß aber auf der rechten Seite auch noch das zusätzliche komplexe i steht. Damit lassen sich aus einem Vergleich von Real- und Imaginärteil sofort neue Beziehungen ableiten:

$$\Re[g(\omega_0)] = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Im[g(\omega)]}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (2.92)$$

$$\Im[g(\omega_0)] = -\frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Re[g(\omega)]}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (2.93)$$

Diese Integrale im Frequenzraum von $-\infty$ bis ∞ lassen sich in Integrale von 0 bis ∞ umschreiben mittels:

$$\Re[g(\omega_0)] = \frac{1}{\pi} P \int_{-\infty}^0 \frac{\Im[g(\omega)]}{\omega - \omega_0} d\omega + \frac{1}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Im[g(\omega)]}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (2.94)$$

$$\Re[g(\omega_0)] = \frac{1}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Im[g(-\omega)]}{-\omega - \omega_0} d\omega + \frac{1}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\Im[g(\omega)]}{\omega - \omega_0} d\omega \quad (2.95)$$

mit $g(\omega) = g^*(-\omega)$ ist auch $\Re[g(\omega_0)] = \Re[g(-\omega_0)]$ und $\Im[g(\omega_0)] = -\Im[g(-\omega_0)]$. Damit bekommt man:

$$\Re[g(\omega_0)] = \frac{1}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\Im[g(\omega)]}{\omega + \omega_0} d\omega + \frac{1}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\Im[g(\omega)]}{\omega - \omega_0} d\omega = \frac{2}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\omega \Im[g(\omega)]}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.96)$$

bzw.

$$\Im[g(\omega_0)] = -\frac{2\omega_0}{\pi}P \int_0^\infty \frac{\Re[g(\omega)]}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.97)$$

Nachdem die Suszeptibilität genau eine solche Responsefunktion ist, kann man mit $\chi = \epsilon - 1$ die Beziehungen ableiten:

$$\epsilon_1(\omega_0) - 1 = \frac{2}{\pi}P \int_0^\infty d\omega \frac{\omega \epsilon_2(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (2.98)$$

und

$$\epsilon_2(\omega_0) = -\frac{2}{\pi}\omega_0 P \int_0^\infty d\omega \frac{\epsilon_1(\omega) - 1}{\omega^2 - \omega_0^2} \quad (2.99)$$

In analoger Weise läßt sich dies auch für den Brechungsindex n ableiten zu:

$$n(\omega_0) = 1 + \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\omega \kappa(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.100)$$

Diese Beziehungen bezeichnet man als **Kramers-Kronig-Beziehungen**. D.h. für die Bestimmung des komplexen Brechungsindex reicht es aus, den Imaginärteil aus einer Absorptionsmessung zu bestimmen. Der Realteil läßt sich dann ausrechnen. Diese Berechnung verlangt allerdings, daß die Absorption über den gesamten Wellenlängenbereich bekannt ist. Dies ist selten der Fall. Allerdings ist die Variation des Realteil von \tilde{n} durch eine Absorption bei ω_0 nur in der Umgebung von ω_0 relevant (siehe Term $\frac{1}{\omega^2 - \omega_0^2}$). Betrachtet man eine Absorptionsbande in einem ansonsten spektral transparenten Bereich, so läßt sich der Einfluss der Absorption von spektral entfernten Bereichen in einem Faktor n_∞ subsumieren. Damit bekommt man:

$$n(\omega_0) = n_\infty + \frac{2}{\pi} \int_{\text{Absorptionsbande}} \frac{\omega \kappa(\omega)}{\omega^2 - \omega_0^2} d\omega \quad (2.101)$$

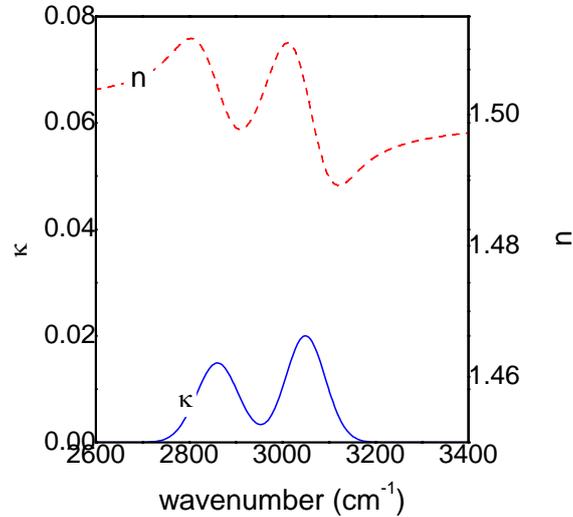


Abbildung 2.18: Beispiel für die Verknüpfung von n und κ durch die Kramers-Kronig-Beziehung.

2.3.3 Optischer Response von Festkörpern

Die Eigenschaften eines Festkörpers verbergen sich in der Beschreibung der Polarisierbarkeit der Atome in einem äußeren Feld, der Lichtwelle. Je nach Festkörper gibt es unterschiedliche Modelle zu deren Beschreibung. Diese seien im folgenden diskutiert:

Modell gebundener Oszillatoren

Die Beschreibung der Absorption beginnt mit einem Ensemble nicht wechselwirkender gedämpfter Lorentz-Oszillatoren, die von einer elektromagnetischen Welle erregt werden. Die Kraft-Bilanz ist:

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + m\Gamma \frac{dr}{dt} + m\omega_0^2 r = -eE_{local} \quad (2.102)$$

aufgelöst nach r erhält man für das Dipolmoment:

$$p = er = \frac{e^2 E_{local}}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.103)$$

und damit für die mikroskopische Polarisierbarkeit α eines einzelnen Oszillators:

$$\alpha = \frac{e^2}{m} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.104)$$

für N Atome im Volumen:

$$P = N\alpha E \quad (2.105)$$

und

$$D = \epsilon_0 \epsilon E = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 (1 + N\alpha/\epsilon_0) E \quad (2.106)$$

ergibt sich für ϵ

$$\epsilon = 1 + \underbrace{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}}_{\omega_p^2} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\Gamma\omega} \quad (2.107)$$

Der Vorfaktor ist die sog. **Plasmafrequenz** ω_p . Betrachtet man ein Ensemble von unterschiedlich gebundenen Oszillatoren läßt sich diese Gleichung verallgemeinern zu:

$$\epsilon = 1 + \frac{e^2}{\epsilon_0 m} \sum_j \frac{N_j}{(\omega_j^2 - \omega^2) - i\Gamma_j \omega} \quad (2.108)$$

Mit $\sum_j N_j = N$. Diese Dielektrizitätskonstante läßt sich in den Real- ϵ_1 und Imaginärteil ϵ_2 auflösen via:

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (2.109)$$

und

$$\epsilon_2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2} \quad (2.110)$$

Der Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 ist in Abb. 2.19 gezeigt:

Betrachtet man den Verlauf von ϵ oder des Brechungsindex n über einen weiten Frequenzbereich, so erkennt man, daß von kleinen Frequenzen angefangen der Brechungsindex kontinuierlich im Mittel abnimmt, weil immer weniger Anregungsformen (Schwingung, elektronische Übergänge etc.) die Möglichkeit haben den Oszillationen des elektrischen Feldes zu folgen. D.h. diese Anregungsformen werden optisch transparent und können die Lichtwelle nicht mehr verzögern, der Brechungsindex sinkt. Im Bereich einer Absorption steigt der Brechungsindex allerdings an (normale Dispersion) um

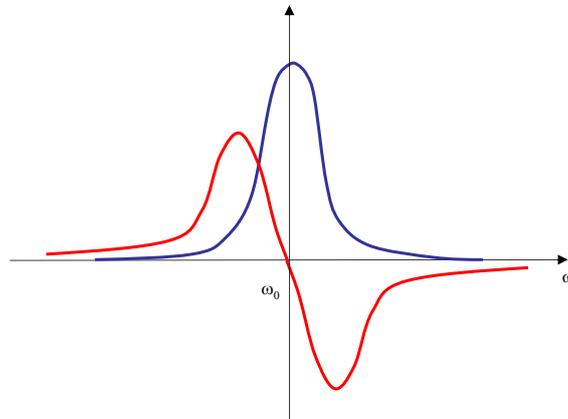


Abbildung 2.19: Verlauf von ϵ_1 und ϵ_2 nach dem Modell gedämpfter Oszillatoren.

am Ort der Absorption selbst zunächst zu fallen (anormale Dispersion). Bei sehr hohen Frequenzen im Röntgenbereich wird der Brechungsindex schließlich kleiner 1, da er im Limes $\omega \rightarrow \infty$ sich der eins annähern muß. Dies ist im prinzipiellen Verlauf in Abb. 2.20 illustriert.

Drude-Modell freier Elektronen

Im Fall von Metallen kann man die Elektronen als freie Ladungsträger betrachten, was dadurch ausgedrückt wird, daß $\omega_0 = 0$ in Gl. 2.110 gesetzt wird. D.h. nachdem die Kraftbilanz

$$m \frac{d^2 r}{dt^2} + m\Gamma \frac{dr}{dt} = -eE_{local} \quad (2.111)$$

lautet, können wir die Dielektrizitätskonstante sofort ableiten zu:

$$\epsilon = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega^2 + i\Gamma\omega} \quad (2.112)$$

Diese Dielektrizitätskonstante läßt sich in den Real- und Imaginärteil ϵ_1 und ϵ_2 auflösen via:

$$\epsilon_1 = 1 - \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{1}{\omega^2 + \Gamma^2} \quad (2.113)$$

und

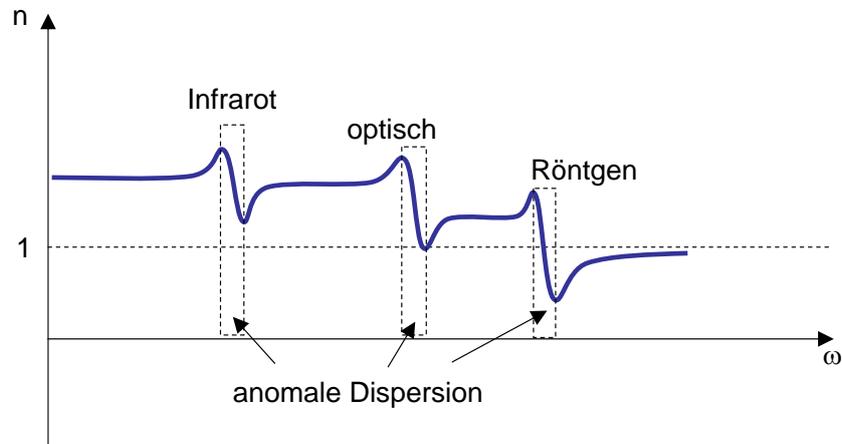


Abbildung 2.20: Prinzipieller Verlauf von ϵ bzw. des Brechungsindex n mit der Frequenz.

$$\epsilon_2 = \frac{Ne^2}{\epsilon_0 m} \frac{\Gamma}{\omega(\omega^2 - \Gamma^2)} \quad (2.114)$$

Diese Dielektrizitätskonstante läßt sich zum Beispiel für die optische Antwort von **Metal-Nitriden** nutzen. Hier betrachtet man eine Mischung aus gebundenen Elektronen und freien Elektronen. Entsprechend kann man als Näherung für ϵ nehmen:

$$\epsilon = \epsilon_\infty - \underbrace{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}}_{\text{freie Elektronen}} \frac{1}{\omega^2 + i\Gamma\omega} + \underbrace{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m}}_{\text{gebundene Elektronen}} \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i\Gamma\omega} \quad (2.115)$$

Interband Übergänge in Halbleitern

Bisher hatten wir die Absorption in einem klassischen Bild beschrieben und haben die absorbierenden Elektronen als frei oder als gedämpfte Oszillatoren beschrieben. Dabei hat sich die Dielektrizitätskonstante durch eine lineare Überlagerung ergeben. Im Falle von Halbleitern, sind allerdings die Anregungen durch die Tatsache beschränkt, daß der Phasenraum stark eingeschränkt sein kann, so daß die endliche Zahl an Ausgangs- und Endzuständen in einem Absorptionsspektrum sichtbar wird. Dies wollen wir jetzt ableiten:

Die Absorption eines Photons wird durch den Einstein-Koeffizienten B_{ki} mal der spektralen Energiedichte $w_\nu(\nu)$ beschrieben:

$$W_{ki} = B_{ki}w_\nu(\nu) = \frac{\pi e^2}{3\epsilon_0\hbar^2} \left| \int \Psi_k \vec{r} \Psi_i dV \right|^2 w_\nu(\nu) N \quad (2.116)$$

Der Absorptionskoeffizient α ist die Zahl der Übergänge pro Sekunde W_{ki} normiert auf die Geschwindigkeit v der Lichtwelle in dem Medium:

$$\alpha = \frac{W_{ki}}{v} \quad (2.117)$$

Die Geschwindigkeit in dem Medium ist mit dem Brechungsindex n verknüpft wie $v = \frac{c}{n}$. Damit bekommt man:

$$\alpha = \frac{W_{ki}}{c} n \quad (2.118)$$

Der Absorptionskoeffizient läßt sich zudem noch mit dem Imaginärteil κ der Brechungsindex Verknüpfen über:

$$\alpha = \frac{4\pi}{\lambda} \kappa = \frac{2\omega}{c} \kappa \quad (2.119)$$

Damit ergibt sich auch für den Imaginärteil der Dielektrizitätskonstante:

$$\epsilon_2 = 2n\kappa = n\alpha \frac{c}{\omega} \quad (2.120)$$

bzw. mit α eingesetzt:

$$\epsilon_2 = n^2 \frac{1}{\omega} W_{ki} \quad (2.121)$$

Nachdem der Realteil der Dielektrizitätskonstante $\epsilon_1 = n^2 - \kappa^2$ ist und $\kappa \ll n$ gilt, kann man $n^2 = \epsilon_1$ setzen und bekommt:

$$\epsilon_2 = \epsilon_1 \frac{1}{\omega} W_{ki} \quad (2.122)$$

Für die Übergangsrate hatten wir schließlich:

$$W_{ki} \propto \left| \int \Psi_k \vec{r} \Psi_i dV \right|^2 w_\nu(\nu) N \quad (2.123)$$

Die Energiedichte pro Frequenzintervall für Photonenenergien sehr viel größer als $k_B T$ skaliert mit der Photonenfrequenz wie $1/\omega$. N ist die Zahl der Übergänge die zur Absorption beitragen. Dies ist die Zustandsdichte die wie folgt definiert ist:

$$\int d^3k \delta(E_{ik} - \hbar\omega) \quad (2.124)$$

Für diese Zustandsdichte können wir mehrere Annahmen machen. Zunächst betrachten wir die Anregung eines Elektrons in das Leitungsband des Halbleiters. Die Energie dieses Elektrons im Leitungsband ist unter der Näherung eines parabolischen Verlaufs der Bänder:

$$E_k = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.125)$$

Das Integral $\int d^3k$ geht im isotropen Fall in $\int 4\pi k^2 dk$ über. Das Integral über den Impulsraum k läßt sich in ein Integral über den Energieraum E mittels Gl. ?? umwandeln via:

$$d^3k = \frac{4\pi}{\hbar^3} m [2m(E_k - E_g)]^{1/2} dE_k \quad (2.126)$$

Damit wird $\int d^3k$ mit $E_k = \hbar\omega$ wegen der Delta-Funktion zu:

$$\alpha \propto W_{ki} \propto \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\omega} \quad (2.127)$$

bzw.:

$$\epsilon_2 \propto \frac{(\hbar\omega - E_g)^{1/2}}{\omega^2} \quad (2.128)$$

Falls wir in einem zweiten Schritt annehmen, daß sowohl die Anfangs- als auch die Endzustände in ihrer Dichte begrenzt sind, müssen wir die **verknüpfte Zustandsdichte** (joint density of states JDOS) verwenden, die die Wahrscheinlichkeiten enthält, daß ein elektronischer Zustand im Valenzband besetzt ist (ausgedrückt durch $f(E)$ gemäß Fermi-Dirac-Statistik) und daß der Zustand im Leitungsband unbesetzt ist (ausgedrückt durch $1 - f(E')$). Diese Bedingung führt zu einer verknüpften Zustandsdichte, die durch die Integration über das Valenzband (Energie E) und das Leitungsband (Energie E') erfolgen muß, gemäß:

$$\int dE \int dE' N(E) f(E) N(E') (1 - f(E')) \delta(E' - (E + \hbar\omega)) \quad (2.129)$$

Hierbei ist $N(E)$ die Zustandsdichte im Valenzband und $N(E')$ die Zustandsdichte im Leitungsband. Durch Auswertung dieses Integrals bekommt man schließlich einen Ausdruck für die Dielektrizitätskonstante von:

$$\epsilon_2 \propto \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\omega^2} \quad (2.130)$$

oder

$$\alpha \propto \frac{(\hbar\omega - E_g)^2}{\omega} \quad (2.131)$$

Diese Formeln bezeichnet man als **Tauc-Formeln**. Der Exponent des Terms $(\hbar\omega - E_g)^2$ ist ein Maß für die Form des Valenz- und Leitungsbandes. Im Falle von parabolischen Bändern war dies der Faktor 2. Dies läßt sich verallgemeinern durch einen beliebigen Exponenten m .

Diese Tauc-Formel läßt sich grafisch auswerten. Trägt man die Absorptionskoeffizienten zum Beispiel als Funktion $\sqrt{\alpha\omega}$ auf, so bekommt man eine Gerade, die beim Schnittpunkt mit der Achse die Bandlücke angibt. Diese Art der Auftragung wird vielfach für amorphe Festkörper genutzt, um die parabolischen Bänder zur Bandlücke hin zu extrapolieren.

Tauc-Lorenz Modell

Diese Art der Parametrisierung läßt sich noch etwas verfeinern, wenn man nicht nur parabolische Bänder annimmt, sondern zusätzlich die Bindungszustände mit einem Lorentz-Oszillator gewichtet. Dies ist das Tauc-Lorenz Modell. Ein Lorentz-Peak beschreibt die Verteilung der Zustände mit E_0 als der Übergangsenergie, A einem Maß für die Übergangswahrscheinlichkeit und C einer Breite des Lorentzpeaks. Durch Multiplikation mit der Tauc-Formel wird die Zustandsdichte und die Besetzung parabolischer Bänder berücksichtigt:

$$\epsilon_2 = A \frac{1}{E^2} (E - E_{\text{gap}})^2 \quad (2.132)$$

Multipliziert mit einem Lorentzpeak ergibt sich die sog. Tauc-Lorenz Formeln zu:

$$\epsilon_2 = \frac{AE_0(E - E_{\text{gap}})^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + c^2 E^2} \frac{1}{E} \quad (2.133)$$

Dies kann auf nicht parabolische Bänder verallgemeinert werden durch einen Exponenten m .

$$\epsilon_2 = \frac{AE_0(E - E_{\text{gap}})^m}{(E^2 - E_0^2)^2 + c^2 E^2} \frac{1}{E} \quad (2.134)$$

Cauchy Modell für Polymere

$$n = A_n + B_n E^2 \quad (2.135)$$

$$\kappa = A_\kappa + B_\kappa E^2 \quad (2.136)$$

	matrix element	density of states $N(E)$	$\alpha(E)$
Urbach ³	const.	$\exp\left(\frac{E-E_{\text{gap}}}{E_{\text{Urbach}}}\right)$	$\exp\left(\frac{E-E_{\text{gap}}}{E_{\text{Urbach}}}\right)$
Tauc ⁴	const.	$\sqrt{E - E_{\text{gap}}}$	$(E - E_{\text{gap}})^2$
Tauc-Lorenz ⁵	$\frac{ACE_0E}{(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2}$	$\sqrt{E - E_{\text{gap}}}$	$\frac{ACE_0E}{(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2}(E - E_{\text{gap}})^2$
generalized Tauc-Lorenz	$\frac{ACE_0E}{(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2}$	$(E - E_{\text{gap}})^?$	$\frac{ACE_0E}{(E^2-E_0^2)^2+C^2E^2}(E - E_{\text{gap}})^m$
Forouhi-Bloomer ⁶	$\frac{A}{E^2-BE+C}$	$\sqrt{E - E_{\text{gap}}}$	$\frac{A}{E^2-BE+C}(E - E_{\text{gap}})^2$
Dasgupta ⁷	const.	$N_\pi \exp\left(-\frac{E'-E_\pi}{(2\sigma^2)}\right)$	
O'Leary ⁸	const.	$\exp\left(-\frac{E'-E_\pi}{E_{\text{Urbach}}}\right)$ $\sqrt{E - E_{\text{gap}}}$	

Tabelle 2.2: Parametrisierung der Absorption α

Die unterschiedlichen Dispersionsrelationen sind in Abb. 2.21 gezeigt.

Urbachkante

Bei amorphen Halbleitern ist eine Bandlücke prinzipiell nicht definiert. Man unterscheidet nur zwischen lokalisierten Zuständen und delokalisierten Zuständen. Die Bandlücke wird somit formal zur **Beweglichkeitslücke**, da Elektronen mit Energien in dieser Beweglichkeitslücke von den lokalisierten Zuständen eingefangen werden. Der Übergang zwischen den lokalisierten Zuständen und den delokalisierten Zuständen an der Bandkante wird empirisch durch die Urbachkante beschrieben.

Sie ist ein exponentielles Gesetz für die Zustandsdichte. Die Steigung dieser Urbachkante ist ein Maß für die Unordnung in dem amorphen Festkörper. Diese Steigung ist an der Valenzbandkante flacher als an der Leitungsbandkante. Bei elektronischen Zuständen an der Valenzbandkante ist das Elektron näher am Atomrumpf. Damit "sieht" es eher die Unordnung in dem Kristallgitter.

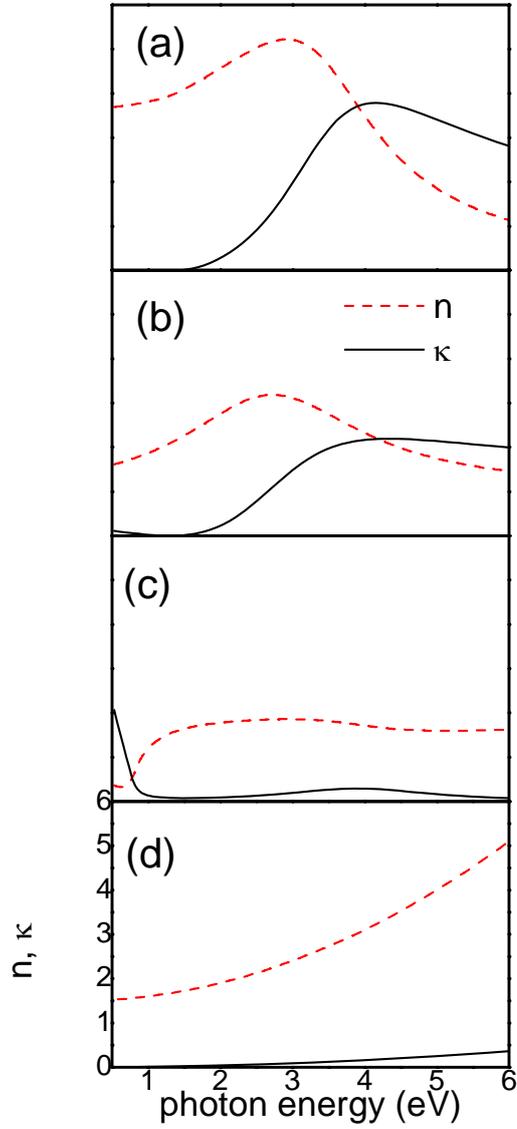


Abbildung 2.21: Example of parameterized dispersion relations: (a) Tauc-Lorentz, $E_{\text{gap}} = 1.385$, $A = 169$, $E_0 = 3.56$ $C = 2.12$ $e_{\text{inf}} = 0.735$. (b) Fourouhi-Bloomer, $E_{\text{gap}} = 1.3$, $A = 1.23$, $B = 5.26$ $C = 9.18$, $n_{\text{inf}} = 1$. (c) Metal-Nitride, $\epsilon_{\text{inf}} = 3$, $\omega_p = 1.5$, $\gamma = 0.1$, $f_0 = 10$, $\omega_0 = 4$, $\gamma_0 = 2.5$. (d) Cauchy: $A_n = 1.5$, $B_n = 0.1$, $A_\kappa = 0$, $B_\kappa = 0.01$.

Kollektive Anregungen, Plasmonen und Phononen

In poly-kristallinen Materialien kann es zudem auch zu kollektiven Anregungen kommen. Hierbei kann Licht an die Gitterschwingungen in einem Festkörper ankoppeln. Auch dies ist nur möglich, wenn ein Dipolmoment in dieser Schwingung vorhanden ist. Aus diesem Grund findet eine Ankopplung nur an optische Phononen statt. Dies sei im folgenden erklärt.

Im folgenden soll die Dynamik in einem Kristallgitter beschrieben werden. Betrachten wir zunächst eine lineare Kette von Atomen, deren Bindung untereinander als Federn angenähert wird. Die Kraftbilanz für ein Teilchen der Masse M am Ort mit Index s , das um u_s aus seiner Gleichgewichtslage ausgelenkt wird ist:

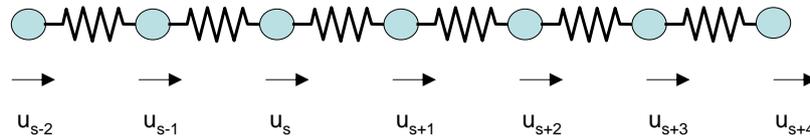


Abbildung 2.22: Lineare Kette aus gleichen Atomen. Die Verschiebung eines Atoms mit Index s aus der Ruhelage wird mit u_s bezeichnet.

$$M \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c(u_{s+1} - u_s) + c(u_{s-1} - u_s) \quad (2.137)$$

c ist die Federkonstante der Bindung. Mit einem Fourier-Ansatz ($u_s(x, t) \rightarrow u_s(x)e^{i\omega t}$) bekommt man:

$$-M\omega^2 u_s = c(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s) \quad (2.138)$$

Diese Gleichung läßt sich mit dem Ansatz

$$u_s = u_0 e^{iska} \quad (2.139)$$

lösen. Der Phasenfaktor e^{iska} berücksichtigt, daß die Amplitude der Welle mit Wellenlänge λ ($k = \frac{2\pi}{\lambda}$) sich jeweils von Atom zu Atom entsprechend einem Abstand s mal a ändert. Damit bekommt man

$$M\omega^2 = -c(e^{ika} + e^{-ika} - 2) \quad (2.140)$$

bzw.

$$\omega^2 = \frac{2c}{M}(1 - \cos ka) \quad (2.141)$$

Die Beziehung zwischen Frequenz ω (bzw. Energie $\hbar\omega$) und Wellenzahl k (bzw. Impuls $\hbar k$) bezeichnet man als **Dispersion**. $\omega(k)$ ist in Abb. 2.9 gezeigt. Es lassen sich zwei Grenzfälle diskutieren:

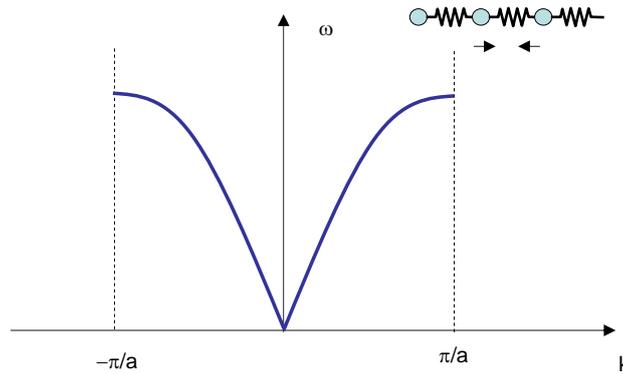


Abbildung 2.23: Phononen-Dispersion einer linearen Kette von Atomen. Die Einheitszelle enthält ein Atom.

- $k = \pm\pi/a$

Für Werte von $k = \pm\pi/a$ ergibt sich:

$$\left. \frac{\partial}{\partial k} \omega^2 = \frac{2ca}{M} \sin ka \right|_{k=\frac{\pi}{a}} = 0 \quad (2.142)$$

Dies entspricht stehenden Wellen, da die Atome sich alle gegenphasig zueinander bewegen. Wellenvektoren mit Werten $k > \frac{\pi}{a}$ beschreiben keine neuen Lösungen, da die Bewegungen der Atome sich immer durch Wellen mit $k \leq \frac{\pi}{a}$ beschreiben lassen (siehe Abb. 2.17).

- $ka \ll 1$

Dies entspricht dem langwelligeren Grenzfall. Mit der Entwicklung des Cosinus zu $\cos ka = 1 - (ka)^2$ schreibt sich:

$$\omega^2 = \frac{c}{M} a^2 k^2 \quad (2.143)$$

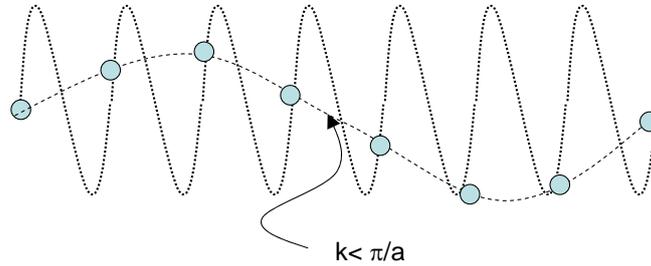


Abbildung 2.24: Wellenlängen mit $k > \pi/a$ lassen sich immer auch mit Wellen mit $k < \pi/a$ beschreiben.

bzw.

$$\omega = \sqrt{\frac{c}{M}} ak \quad (2.144)$$

Dies entspricht der Dispersion **akustischer Wellen**:

$$\omega = vK \quad (2.145)$$

mit der Schallgeschwindigkeit $v = \sqrt{\frac{c}{M}} a$

Wie ändert sich dieses Bild, wenn wir eine lineare Kette mit zwei unterschiedlichen Atomen der Massen M_1 und M_2 in der Einheitszelle betrachten? Die Verschiebungen der Atome aus der Gleichgewichtslage seien jeweils u_s und v_s . Die Kraftbilanz ergibt wieder:

$$M_1 \frac{d^2 u_s}{dt^2} = c(v_s + v_{s-1} - 2u_s) \quad (2.146)$$

$$M_2 \frac{d^2 v_s}{dt^2} = c(u_{s+1} + u_s - 2v_s) \quad (2.147)$$

Diese gekoppelten Differentialgleichungen werden gelöst durch den Ansatz:

$$u_s = u e^{iska} e^{-i\omega t} \quad (2.148)$$

$$v_s = v e^{iska} e^{-i\omega t} \quad (2.149)$$

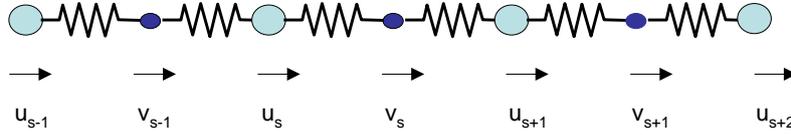


Abbildung 2.25: Lineare Kette aus Einheitszellen mit zwei Atomen als Basis. Die Verschiebung eines Atoms (u) mit Index s aus der Ruhelage wird mit u_s bezeichnet. Die Verschiebung eines Atoms (v) mit Index s aus der Ruhelage wird mit v_s bezeichnet.

und man erhält

$$-\omega^2 M_1 u = cv(1 + e^{-ika}) - 2cu \quad (2.150)$$

$$-\omega^2 M_2 v = cu(e^{ika} + 1) - 2cv \quad (2.151)$$

$$(2.152)$$

mit der Lösung

$$\boxed{M_1 M_2 \omega^4 - 2c(M_1 + M_2)\omega^2 + 2c^2(1 - \cos ka) = 0} \quad (2.153)$$

Für den langwelligen Grenzfall lassen sich jetzt zwei Lösungen finden:

- **optischer Zweig**

Für $ka \ll 1$ ergibt sich eine Lösung zu:

$$\omega^2 \simeq 2c \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \quad ka \ll 1 \quad (2.154)$$

Man erkennt, daß die Frequenz unabhängig von der Wellenlänge wird. Setzt man direkt $k = 0$ ein in Gl. 2.150 ein und benutzt Gl. 2.154, so sieht man, daß:

$$\frac{u}{v} = -\frac{M_2}{M_1} \quad (2.155)$$

d.h. die Atome in einer Einheitszelle bewegen sich gegenphasig zueinander. Diese Art der Gitterschwingungen wird aus zwei Gründen als

optisch bezeichnet: (i) Bei unterschiedlichen Atomen in der Einheitszelle, kann sich ein elektrisches Dipolmoment ausbilden, daß zwingend ist für die Absorption elektromagnetischer Strahlung. (ii) Trägt man die Dispersion von Licht $\omega = ck$ in die Dispersion ein, so erkennt man daß ein Schnittpunkt nur mit dem optischen Phononenzweig entsteht.

- **akustischer Zweig**

Für $ka \ll 1$ ergibt sich die andere Lösung zu

$$\omega^2 \simeq \frac{1}{2} \frac{c}{M_1 + M_2} k^2 a^2 \quad (2.156)$$

Man erkennt wieder die lineare Abhängigkeit der Phononen-Frequenz von dem Wellenvektor, die charakteristisch für Schallwellen ist. Deshalb akustischer Zweig.

Neben den longitudinalen Schwingungen, wie sie in Abb. 2.25 und 2.26 skizziert sind, sind auch transversale Wellen sog. Scherwellen möglich, die mit einer anderen Federkonstante beschrieben werden. Aus diesem Grund hat man eine longitudinale und zwei transversale Moden. Man kürzt diese als LA (longitudinal akustisch), LO (longitudinal optisch) bzw. TA (transversal akustisch), TO (transversal optisch) ab.

2.3.4 Matrixeffekte

In der Plasmatechnik kommen oftmals nicht reine Systeme zum Einsatz. Vielfach entstehen Composite Materialien oder nanostrukturierte Verbindungen. Bei diesen Systemen sind zwar oft die Eigenschaften der Konstituenten bekannt. Allerdings sind die Eigenschaften des Verbundsystems dadurch nicht notwendigerweise gegeben. Dies wird durch die sog. Matrixeffekte berücksichtigt.

Effektive Medien

Wir stellen uns die Frage welche *effektive* Dielektrizitätskonstante in einer optischen Messung sichtbar wird, wenn wir ein Material betrachten, das sich aus mehreren Phasen zusammensetzt. Dazu beginnen wir mit der Clausius-Mosotti-Beziehung:

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} N\alpha \quad (2.157)$$

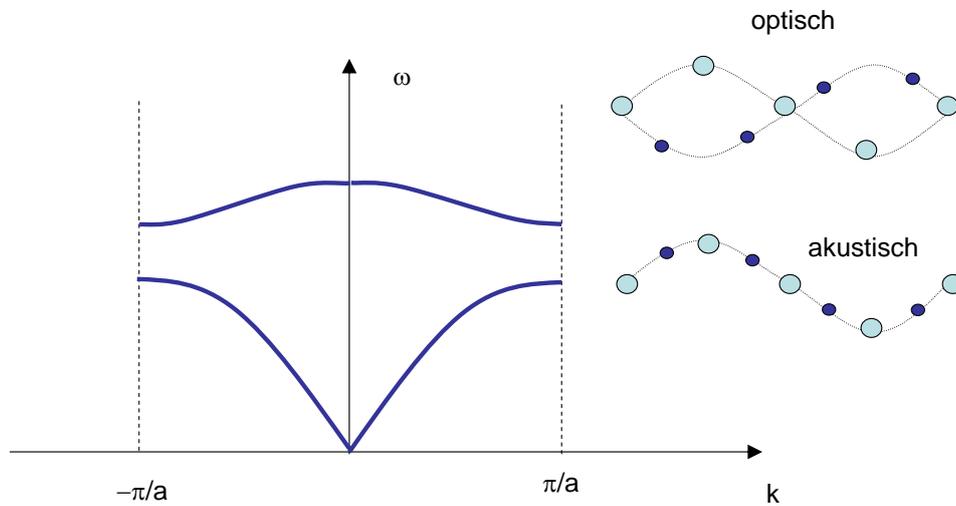


Abbildung 2.26: Phononen-Dispersion einer linearen Kette von Atomen bei denen eine Einheitszelle zwei Atome enthält.

Die Überlagerung von zwei Medien A und B auf atomarer Skala läßt sich im Rahmen der Clausius-Mosotti-Beziehung einfach erweitern zu:

$$\frac{\epsilon_{eff} - 1}{\epsilon_{eff} + 2} = \frac{1}{3\epsilon_0} (f_A N_A \alpha_A + f_B N_B \alpha_B) \quad (2.158)$$

mit f_A und f_B den Anteilen der Medien A und B.

- **Lorentz-Lorenz-Modell**

Der allgemeinste Fall ist beschrieben wenn wir zwei unterschiedliche Materialien A und B in Form von Körnern in einer Matrix mit Dielektrizitätskonstante ϵ_M eingebettet sind. Dies ergibt für ein Ort im Medium in der Umgebung eines Kornes des Materials A:

$$\frac{\epsilon_A - \epsilon_M}{\epsilon_A + 2\epsilon_M} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_A \alpha_A \quad (2.159)$$

Man erkennt aus dem Vergleich mit der Clausius-Mosotti-Beziehung, daß dort das umgebende Medium mit $\epsilon_M = 1$ berücksichtigt werden kann. Für einen Ort im Medium in Umgebung eines Kornes des Materials B ergibt sich:

$$\frac{\epsilon_B - \epsilon_M}{\epsilon_B + 2\epsilon_M} = \frac{1}{3\epsilon_0} N_B \alpha_B \quad (2.160)$$

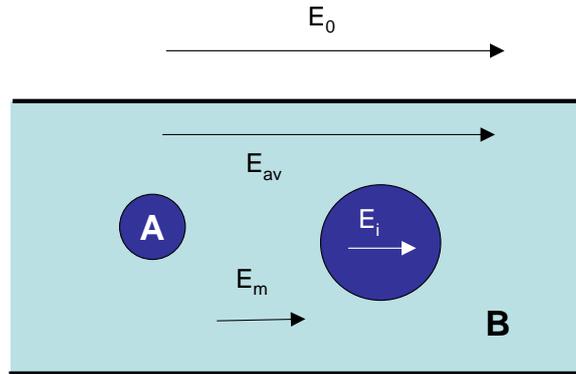


Abbildung 2.27: Dielektrizitätskonstante für ein effektives Medium.

Diese beiden Anteile lassen sich jetzt mischen zu:

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_M}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_M} = f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon_M}{\epsilon_A + 2\epsilon_M} + f_B \frac{\epsilon_B - \epsilon_M}{\epsilon_B + 2\epsilon_M} \quad (2.161)$$

Dies bezeichnet man als den Lorentz-Lorenz-Formel.

- **Maxwell-Garnett-Modell**

Im Rahmen des Maxwell-Garnett Modells kann man den Einschluss von Körnern eines Materials B in eine Matrix beschreiben, die überwiegend durch eine andere Matrix A gegeben ist.

$$\frac{\epsilon_{eff} - \epsilon_A}{\epsilon_{eff} + 2\epsilon_A} = f_B \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{\epsilon_B + 2\epsilon_A} \quad (2.162)$$

Für $f_B = 1$ wird $\epsilon_{eff} = \epsilon_B$ und für $f_B = 0$ wird $\epsilon_{eff} = \epsilon_A$.

- **Bruggemann-Modell**

Das Bruggemann-Modell beschreibt schließlich die gleichmäßige Durchmischung zweier Medien. Hierbei wird angenommen, daß die effektive Dielektrizitätskonstante ϵ_{eff} gleich der Dielektrizitätskonstante ϵ_M der

Matrix ist. Damit wird die linke Seite von Gl. 2.163 zu Null und man bekommt:

$$0 = f_A \frac{\epsilon_A - \epsilon_{eff}}{\epsilon_A + 2\epsilon_{eff}} + f_B \frac{\epsilon_B - \epsilon_{eff}}{\epsilon_B + 2\epsilon_{eff}} \quad (2.163)$$

Mit diesen Näherungen lassen sich jetzt effektive Dielektrizitätskonstante eines Materials berechnen in Abhängigkeit von der Mikrostruktur. Allerdings werden auch einzelne Absorptionslinien in ihrer Lage verschoben, wie im folgenden diskutiert wird:

Frequenz-Verschiebungen

Wir betrachten wieder eine Material mit Dielektrizitätskonstante ϵ , daß in einer Matrix mit Dielektrizitätskonstante ϵ_M eingebettet ist. Das Feld im Außenraum des Festkörpers sei E_0 , was nach Abb. 2.27 wegen der Stetigkeitsbedingungen identisch mit dem mittleren Feld E_{av} im Innern des Festkörpers sein muß.

$$E_{av} = f E_i + (1 - f) E_m \quad (2.164)$$

mit E_i der elektrischen Feldstärke im Innern des Materials und E_m der Feldstärke der Matrix. f ist der Anteil des Materials in der Matrix. Die Polarisation ergibt wieder:

$$\frac{1}{\epsilon_0} P_{av} = (\epsilon_{av} - 1) E_{av} = f(\epsilon - 1) E_i + (1 - f)(\epsilon_m - 1) E_m \quad (2.165)$$

Aus der Lorentzkonstruktion läßt sich wieder das Feld im Material mit dem in der Matrix verknüpfen via:

$$E_i = \frac{\epsilon_m}{g\epsilon + (1 - g)\epsilon_m} E_m \quad (2.166)$$

Hierbei ist g der **Depolarisationsfaktor**, der Werte zwischen 0 und 1 annehmen kann, mit $g = 1/3$ für die Annahme einer Kugel. Mit $g = 1/3$ ergibt sich schließlich aus Gl. 2.164 und Gl. 2.166:

$$E_m = \frac{\epsilon + 2\epsilon_m}{(\epsilon + 2\epsilon_m) - f(\epsilon - \epsilon_m)} E_0 \quad (2.167)$$

Dies eingesetzt in Gl. 2.165 ergibt schließlich:

$$\epsilon_{av}(\omega) = \epsilon_m \frac{\epsilon(\omega)(1 + 2f) + 2\epsilon_m(1 - f)}{\epsilon(\omega)(1 - f) + 2\epsilon_m(2 + f)} \quad (2.168)$$

Betrachtet auf der Basis zum Beispiel eine Absorption, die durch $\epsilon(\omega)$ auf einer bestimmten Frequenz im Vakuum definiert ist, so kann sich diese Frequenz verschieben, falls die entsprechende Gruppe in einen Festkörper der Dielektrizitätskonstante ϵ_m eingebaut ist. Ein Beispiel hierfür ist die Schwingungsfrequenz einer SiH-Schwingung, die im Silan-Molekül bei 2187 cm^{-1} liegt, während sie an Oberflächen bei 2100 cm^{-1} und im Volumen eines Si:H Filmes bei 2000 cm^{-1} liegt.

Kapitel 3

Optik dünner Schichten

3.1 Grenzfläche zwischen zwei Medien

3.1.1 Winkel

Betrachten wir eine elektromagnetische Well an der Grenzfläche zwischen zwei Medien 1 und 2. Nachdem keine äußeren Ladungen vorhanden sind, müssen die Tangentialkomponenten des elektrischen Feldes und die Normalkomponenten von dem D -Feld identisch sein. Mit $\vec{D} = \epsilon\vec{E}$ ergeben sich die Bedingungen:

$$\vec{E}_{t1} = \vec{E}_{t2} \quad (3.1)$$

$$\epsilon_1 \vec{E}_{n1} = \epsilon_2 \vec{E}_{n2} \quad (3.2)$$

Nachdem wir zudem ein unmagnetisches Material betrachten gilt für die Komponenten des Magnetfeldes:

$$\vec{B}_{t1} = \vec{B}_{t2} \quad (3.3)$$

$$\vec{B}_{n1} = \vec{B}_{n2} \quad (3.4)$$

Mit dem Ansatz für $\vec{E} = A e^{i\vec{k}\vec{r} - i\omega t}$ ergibt sich aus den Stetigkeitsbedingungen für den Ort $\vec{r} = 0$ gemäß Abb. :

$$E_{et} + E_{rt} = E_{gt} \quad (3.5)$$

$$A_{et} e^{i\omega_e t} + A_{rt} e^{i\omega_r t} = A_{gt} e^{i\omega_g t} \quad (3.6)$$

Nachdem die Phase erhalten bleiben muß, sieht man sofort, daß:

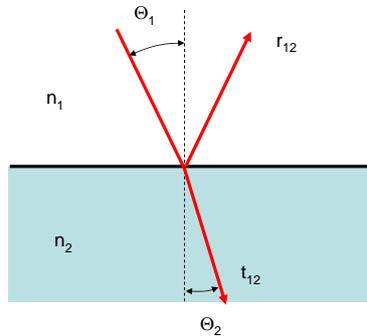


Abbildung 3.1: Reflexion eines Lichtstrahls an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien 1 und 2.

$$\omega_e = \omega_r = \omega_g \quad (3.7)$$

d.h. die Frequenz bleibt gleich, es kann sich allerdings die Wellenlänge in dem Medium ändern, wegen:

$$\frac{c}{n} = \frac{\nu}{\lambda} \quad (3.8)$$

Nehmen wir an, daß der Ort auf der Grenzfläche beliebig sein kann. Damit muß für alle Orte gelten:

$$\vec{k}_e \vec{r} = \vec{k}_r \vec{r} = \vec{k}_g \vec{r} \quad (3.9)$$

D.h. durch die Projektion auf die xy-Ebene ergibt sich:

$$\vec{k}_{ex} = \vec{k}_{rx} = \vec{k}_{gx} \quad (3.10)$$

Aus der Abb. erkennt man, daß gilt:

$$k_{ex} = k_e \sin \alpha \quad (3.11)$$

$$k_{rx} = k_r \sin \alpha' \quad (3.12)$$

$$k_{gx} = k_g \sin \beta \quad (3.13)$$

mit

$$k = n \frac{\omega}{c} \quad (3.14)$$

bekommt man schließlich:

$$n_1 \sin \alpha = n_1 \sin \alpha' = n_2 \sin \beta \quad (3.15)$$

Danach ist $\alpha = \alpha'$, d.h. der Einfallswinkel ist gleich Ausfallswinkel, und

$$\boxed{n_1 \sin \alpha = n_2 \sin \beta} \quad (3.16)$$

Dies bezeichnet man als **Snellius' Gesetz**. Es bleibt anzumerken, daß die Brechungsindizes im Allgemeinen komplexe Zahlen sind. D.h. betrachtet man die Ausbreitungsrichtung in einem Medium, so ist zum Beispiel $\sin \beta$ eine komplexe Zahl. Für die wahre Ausbreitungsrichtung zählt hier nur der Realteil von n . Allerdings ist es bei der Berechnung von Schichtstapeln wesentlich, den Ausdruck für $\sin \beta$ vollständig als komplexe Zahl der Rechnung zu behandeln.

Zur Berechnung der Fresnelkoeffizienten wird die Größe $\cos(\Theta_1)$ benötigt. Diese Größe muß formal als komplexe Zahl behandelt werden im Falle von absorbierenden Materialien.

$$\cos(\Theta_2) = \sqrt{1 - \frac{n_1}{n_2} \sin^2(\Theta_1)} \quad (3.17)$$

Diese Beziehung gilt auch für einen Schichtstapel, da das Snellius's Gesetz alle Schichten verknüpft. Für die Ausbreitungsrichtung in einer beliebigen Schicht i bekommt man mit Θ_0 als Einfallswinkel:

$$\cos(\Theta_i) = \sqrt{1 - \frac{1}{n_i} \sin^2(\Theta_0)} \quad (3.18)$$

3.1.2 Amplituden

Betrachten wir jetzt die Amplituden des elektrischen Feldes. Im folgenden teilen wir die Amplituden auf in eine Komponente parallel (Index p) zur Einfallsebene und ein senkrecht (Index s) dazu.

$$A_{ls} + A_{rs} = A_{gs} \quad (3.19)$$

mit $\vec{B} = \frac{n}{c} \hat{k} \times \vec{E}$ ($\hat{k} = \frac{\vec{k}}{|\vec{k}|}$) ergibt sich:

$$k_{ey} A_{ls} + k_{ry} A_{rs} = k_{gy} A_{gs} \quad (3.20)$$

mit $k_{ey} = -k_{ry}$ und $k_{ey} = k_e \cos \alpha$ und $k_{gy} = k_g \cos \alpha$ ergibt sich:

$$k_g n_1 = k_e n_2 \quad (3.21)$$

Damit wird:

$$r_{s,12} = \frac{A_{rs}}{A_{es}} = \frac{n_1 \cos(\Theta_1) - n_2 \cos(\Theta_2)}{n_1 \cos(\Theta_1) + n_2 \cos(\Theta_2)} \quad (3.22)$$

und

$$t_{s,12} = \frac{A_{gs}}{A_{es}} = \frac{2n_1 \cos(\Theta_1)}{n_1 \cos(\Theta_1) + n_2 \cos(\Theta_2)} \quad (3.23)$$

analog zu dem Komponenten senkrecht zur Einfallsebene, bekommt man für die Komponenten parallel zur Einfallsebene:

$$r_{p,12} = \frac{n_2 \cos(\Theta_1) - n_1 \cos(\Theta_2)}{n_2 \cos(\Theta_1) + n_1 \cos(\Theta_2)} \quad (3.24)$$

und

$$t_{p,12} = \frac{2n_1 \cos(\Theta_{1,p})}{n_2 \cos(\Theta_{1,p}) + n_1 \cos(\Theta_{2,p})} \quad (3.25)$$

Bei der Betrachtung des Brechungsgesetz gibt es zwei Besonderheiten:

- **Brewsterwinkel**

Bei einem bestimmten Einfallswinkel entsteht für den Winkel zwischen dem reflektierten Strahl und dem gebrochenen Strahl 90 Grad. Für den Fall, daß das Licht in der Einfallsebene polarisiert ist, wird die Intensität des reflektierten Strahls zu Null:

$$\tan \alpha = \frac{n_2}{n_1} \quad (3.26)$$

Dies läßt sich mikroskopisch verstehen. Betrachtet man die Festkörperatome als schwingende Dipole, so findet in Richtung dieses Dipolmoments keine Abstrahlung statt. Demnach ist auch eine Abstrahlung in Richtung des reflektierten Strahls nicht mehr möglich wie in Abb. 3.2 veranschaulicht.

- **Totalreflektion**

Fällt ein Lichtstrahl vom optisch dichteren Medium auf eine Grenzfläche zum optischen dünneren Medium, so würde kann bei einem bestimmten Grenzwinkel, der gebrochene Strahl parallel zu Oberfläche verlaufen. Ab diesem Grenzwinkel tritt Totalreflektion auf, und in das optisch dünnere Medium tritt nur eine evaneszente Welle auf.

$$\sin \alpha = \frac{n_1}{n_2} \quad (3.27)$$

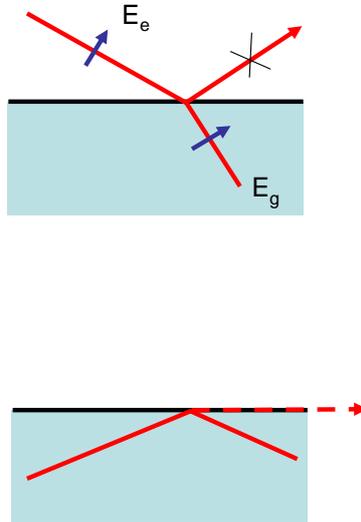


Abbildung 3.2: Brewsterwinkel und Winkel der Totalreflexion.

3.1.3 Transmission durch eine dünne Schicht

Bei der Transmission durch eine dünne Schicht ist es wesentlich die Vielfachinterferenzen zu berücksichtigen, wie in Abb. 3.3 illustriert ist. Um die reflektierte Amplitude zu berechnen müssen wir über alle Lichtbündel summieren und sie kohärent überlagern. Dies ergibt:

$$r = r_{12} + t_{12}r_{23}t_{21}e^{-i2\beta} + t_{12}r_{23}r_{21}r_{23}t_{21}e^{-i4\beta} + \dots \quad (3.28)$$

Hier ist β die Phasenverschiebung in dem dünnen Film:

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda}nd \cos \Theta \quad (3.29)$$

Gl. 3.28 läßt sich umschreiben in eine Summe über n Vielfachinterferenzen gemäß:

$$r = r_{12} + t_{12}t_{21}e^{-i2\beta} \sum_{l=0}^{\infty} \underbrace{(r_{21}r_{23}e^{-i2\beta})^l}_{=q} \quad (3.30)$$

mit $q < 1$. Damit ergibt sich eine geometrische Reihe, die sich schreiben läßt:

$$r = r_{12} + t_{12}t_{21}e^{-i2\beta}\frac{q^n - 1}{q - 1} \quad (3.31)$$

und im Limes $n \rightarrow \infty$ ergibt sich:

$$r = r_{12} + t_{12}t_{21}r_{23}e^{-i2\beta}\frac{1}{1 - r_{21}r_{23}e^{-i2\beta}} \quad (3.32)$$

Nachdem gilt, daß $r_{21} = -r_{12}$ und $t_{12} + r_{12} = 1$ erhalten wir:

$$r = r_{12} + (1 - r_{12})(1 + r_{12})r_{23}e^{-i2\beta}\frac{1}{1 + r_{12}r_{23}e^{-i2\beta}} \quad (3.33)$$

und als Endergebnis schließlich:

$$\boxed{r = \frac{r_{12} + r_{23}e^{-i2\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{2\beta}}} \quad (3.34)$$

Diese Gleichung gilt für *beide* Polarisationsrichtungen, senkrecht und parallel zur Einfallsebene. Analog zur Ableitung von Gl. 3.34 bekommt man für die Transmission eines dünnen Filmes:

$$\boxed{t = \frac{t_{12}t_{23}e^{-i\beta}}{1 + r_{12}r_{23}e^{-i2\beta}}} \quad (3.35)$$

ergibt. Die Reflektivität als ein Mass für das Reflektionsvermögen der Intensität ist:

$$R_{12} = r_{12} \cdot r_{12}^* \quad (3.36)$$

Im Falle der Transmission durch eine Grenzfläche hindurch bekommt man

$$T_{12} = \frac{\cos(\Theta_1)}{\cos(\Theta_2)} t_{12}t_{12}^* \quad (3.37)$$

Die Vorfaktoren verschwinden für den Fall der Transmission durch einen dünnen Film T_{12} , wobei das Medium auf beiden Seiten identisch ist.

3.2 Reflektion und Transmission von Licht an einem Schichtstapel

Wie berechnet man jetzt die Transmission bzw. Reflektion eines ganzen Schichtstapels? Dies gelingt mittels einer rekursiven Methode, die bei der

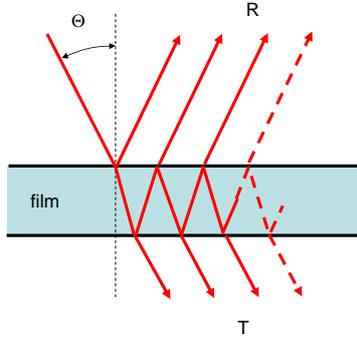


Abbildung 3.3: Reflexion von Licht an einem dünnen Film.

untersten Schicht beginnt und sich sukzessive durch den Schichtstapel iteriert. In einem ersten Schritt werden zunächst die Fresnelkoeffizienten jeder Grenzfläche berechnet. Hier sei i der Index jeder Schicht mit $i=0$ für das Substrat und mit $i = l$ für die oberste Schicht:

$$r_{p,i-1:i} = \frac{n_i \cos(\Theta_{i-1}) - n_{i-1} \cos(\Theta_i)}{n_i \cos(\Theta_{i-1}) + n_{i-1} \cos(\Theta_i)} \quad (3.38)$$

$$r_{s,i-1:i} = \frac{n_{i-1} \cos(\Theta_{i-1}) - n_i \cos(\Theta_i)}{n_{i-1} \cos(\Theta_{i-1}) + n_i \cos(\Theta_i)} \quad (3.39)$$

Der Reflektionskoeffizient an der untersten Schicht 1 ist (Interface 1:2):

$$r_{\text{total},1} = \frac{r_{21} + r_{10}e^{-i2\beta_1}}{1 + r_{21}r_{10}e^{-i2\beta_1}} \quad (3.40)$$

Die Rekursion besteht jetzt darin, daß dieser Reflektionskoeffizient für den Fresnelkoeffizienten der Grenzfläche 2:3 genutzt wird. Die Rekursionsformel lautet somit:

$$r_{\text{total},i} = \frac{r_{i+1,i} + r_{\text{total},i-1}e^{-i2\beta_i}}{1 + r_{i+1,i}r_{\text{total},i-1}e^{-i2\beta_i}} \quad (3.41)$$

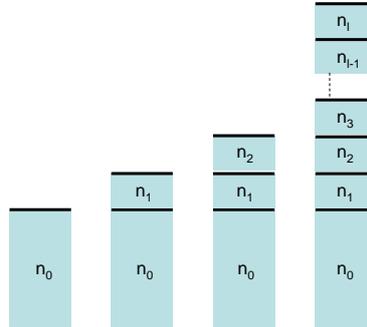


Abbildung 3.4: Reflexion an einem Schichtstapel.

3.3 Kohärente und inkohärente Transmission

3.3.1 Transmission und Reflexion an einem dünnen Film

Was ändert sich jetzt, wenn wir annehmen, daß die Lichttransmission durch einen Film nicht mehr in kohärenter Weise erfolgt, da die Phasenbeziehung zwischen zwei Lichtbündeln nicht mehr erhalten ist. Dies kann berücksichtigt werden indem man den Realteil von β zu Null setzt und die Intensitäten der einzelnen Lichtbündel addiert und nicht die Feldstärken. In Analogie zu der Betrachtung eines dünnen Filmes müssen wir jetzt die Intensitäten der Vielfachreflexionen *inkohärent* aufsummieren:

$$R = R_{12} + T_{12}R_{23}T_{21}e^{4\beta} + T_{12}T_{21}R_{23}e^{4\beta}R_{21}R_{23}e^{4\beta} + \dots \quad (3.42)$$

Auch dies läßt sich als Summe über n Reflexionen schreiben:

$$R = R_{12} + T_{12}R_{23}T_{21}e^{4\beta} \sum_{l=0}^n (R_{21}R_{23}e^{4\beta})^l \quad (3.43)$$

mit $n \rightarrow \infty$ bekommt man schließlich:

$$R = R_{12} + T_{12}R_{23}T_{21}e^{4\beta} \frac{1}{1 - R_{12}R_{23}e^{4\beta}} \quad (3.44)$$

Analog dazu läßt sich die Transmission ableiten

$$T = T_{12}T_{23}e^{2\beta} + T_{12}T_{23}e^{2\beta}R_{23}R_{21}e^{4\beta} + \dots \quad (3.45)$$

Man bekommt:

$$T = \frac{T_{12}T_{23}e^{2\beta}}{1 - R_{12}R_{23}e^{4\beta}} \quad (3.46)$$

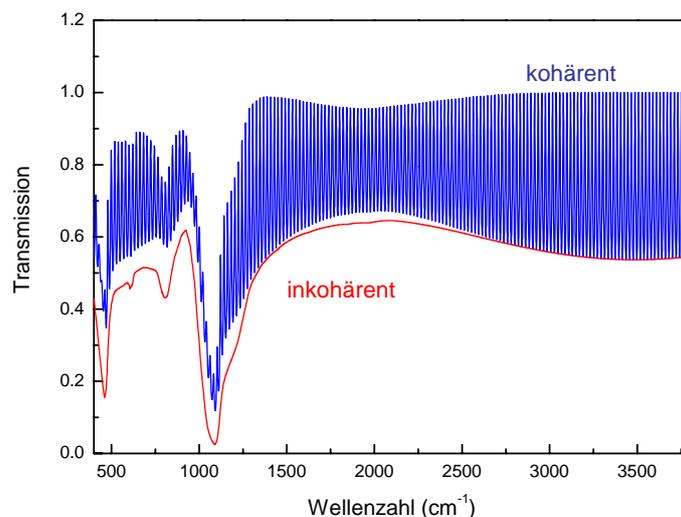


Abbildung 3.5: Transmission eines oxidierten Si-Wafers (Oxiddicke 1000 nm). Die Transmission durch den Wafer selbst wurde einmal kohärent und einmal inkohärent betrachtet.

3.3.2 optischer Hohlraumresonator

Der Unterschied zwischen kohärenter und inkohärenter Transmission soll am Beispiel eines optischen Hohlraumresonators illustriert werden (siehe Abb. 3.5). Ein optischer Hohlraumresonator besteht aus einer resonanten, transparenten Schicht, deren Dicke so eingestellt wird, daß die elektrische Feldstärke an den Grenzflächen maximal wird. Wird nun ein dünner Film auf diesem Substrat aufgebracht, so führt ein kleine Absorption in diesem Film zu einer großen Änderung der Reflektivität. Ein einfaches Verfahren ein solchen Hohlraumresonator herzustellen ist die Oxidation eines Siliziumwafers. Die dicke Oxidschicht wirkt dann als Hohlraumresonator bei gegebener Wellenlänge. Betrachtet man eine Infrarot-Messung zum Beispiel, so liegt die Wellenlänge im μm -Bereich womit sich eine Oxiddicke im Bereich μm bedingt. In Die

Kohärenzlänge einer thermischen Lichtquelle, wie sie in Infrarotspektrometern eingesetzt wird, ist im Bereich von einigen μm bis mm , je nach angestrebter Wellenzahlaufösung. Damit kann der Fall eintreten, daß die Reflektion bzw. Transmission in dem Hohlraumresonator selbst kohärent erfolgt, die Transmission und Reflektion an dem infrarot-transparenten Siliziumwafer darunter inkohärent berechnet werden muß.

Die dünnen Schicht auf dem Hohlraumresonator und der Hohlraumresonator selbst werden als Schichtstapel aufgefasst dessen Reflektions- und Transmissionsvermögen wir kohärent berechnet. Dies ergibt die folgenden Intensitätsfaktoren: R_{film} für die Reflektion an der Filmoberfläche; T_{top} und T_{film} ist die Transmission des einfallenden Lichtes von der Umgebung in den Silizium-Wafer; R_{top} ist die Reflektion des Lichtes von innerhalb des Siliziumwafers auf die Rückseite des Hohlraumresonators; R_{bottom} ist die Reflektion des Lichtes von dem Silizium-Wafer an der Rückseite des Wafers.

Für die Transmission bzw. Reflektion im Bereich des Wafers selber betrachten wir den inkohärenten Fall. Hier wird der Realteil des Phasenkoeffizienten β Null gesetzt. Ähnlich zu Betrachtung der Reflektion eines dünnen Filmes kommen wir wieder auf eine geometrische Reihe mit dem Ergebnis:

$$R_{\text{total}} = R_{\text{film}} + \frac{T_{\text{top}}T_{\text{film}}R_{\text{bottom}}e^{-4\text{Im}\beta_{\text{substrate}}}}{1 - R_{\text{bottom}}R_{\text{top}}e^{-4\text{Im}\beta_{\text{substrate}}}} \quad (3.47)$$

Die Transmission ergibt in analoger Weise:

$$T_{\text{total}} = \frac{T_{\text{top}}T_{\text{bottom}}e^{-2\text{Im}\beta_{\text{substrate}}}}{1 - R_{\text{bottom}}R_{\text{top}}e^{-4\text{Im}\beta_{\text{substrate}}}} \quad (3.48)$$

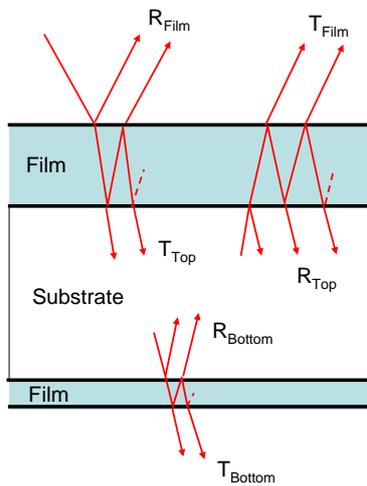


Abbildung 3.6: Reflexion an einem optischen Hohlraumresonator.

Kapitel 4

Optische Messverfahren

Im folgenden werden die wesentlichen optischen Messverfahren, die in der Plasmatechnik maßgeblich sind diskutiert.

4.1 Reflektometrie

Die einfachste Möglichkeit zur Bestimmung der optischen Eigenschaften ist eine Messung des Reflektionsvermögens. Dies kann spektral aufgelöst in einer Transmissions- oder Reflektionsmessung erfolgen, aber auch in-situ während eines Plasmaprozesses.

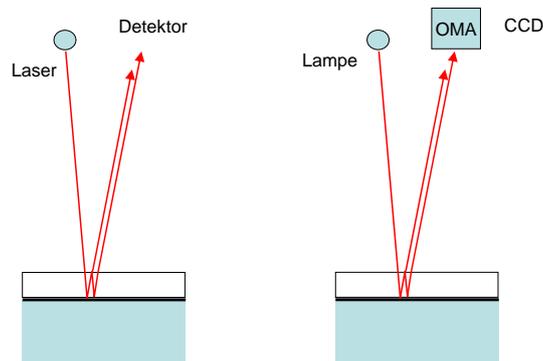


Abbildung 4.1: Typische Anordnung einer Interferometriemessung.

Die Transmissionsmessung läßt sich in einem Plasmaprozeß nur schwierig in situ realisieren. Ein Sonderfall ist die Temperaturmessung von geheizten Wafern. Hierbei macht man eine Bestimmung der Bandlücke eines Wafers die von der Temperatur abhängt. Der empirische Zusammenhang ist:

$$E_{gap}(T) = E_{gap}(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (4.1)$$

Hierbei sind α und β empirische Parameter. In dem Meßaufbau ist die Strahlungsquelle die Heizwendel die sich unterhalb des Wafers befindet, während die Optik den Wafer von außen betrachtet. Die Bandkante ergibt sich dann aus der Wellenlänge ab der diese Optik, die Emission der Heizwendel nicht mehr sieht.

Für die Auswertung von Transmissions- oder Reflektionsmessungen ist es wesentlich ein komplettes optisches Modell des Filmes bzw. der Messung zu erstellen. Mit Hilfe dieses Modells können dann die Messungen quantitativ ausgewertet werden. Ein Beispiel für eine solche Auswertung ist in Abb. 4.2 gezeigt, bei der die Transmission eines 100 nm dicken Filmes mit Hilfe eines Tauc-Lorenz-Modells angepasst wurde.

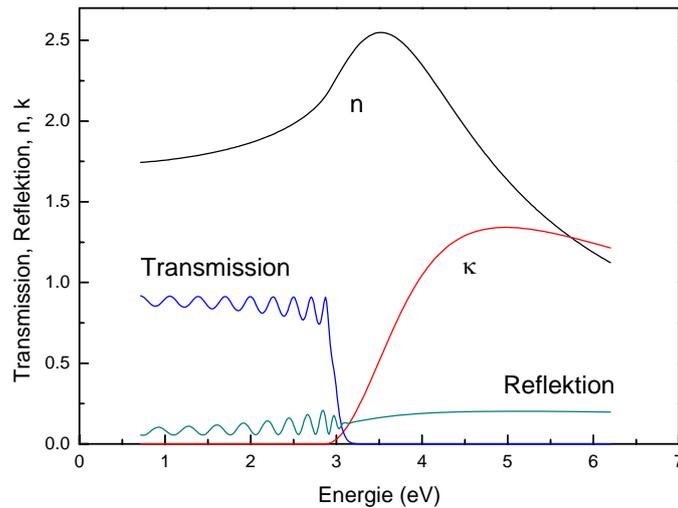


Abbildung 4.2: Transmissionsmessung eines 100 nm Filmes unter der Annahme einer Tauc-Lorenz-Dispersion.

Welche Möglichkeiten gibt es bezüglich einer in-situ Messung? Hier wird oftmals ein Laser an der Probe reflektiert und eine Photodiode mißt dann die Interferenzen während des Plasmaprozesses. Alternativ dazu ist es auch möglich eine weiße Lichtquelle zu verwenden und auf der Empfängerseite eine spektrale Auflösung mittels Spektrographen vorzunehmen. Dies hat den Vorteil, daß redundante Information über die Schichtdicke gemessen wird.

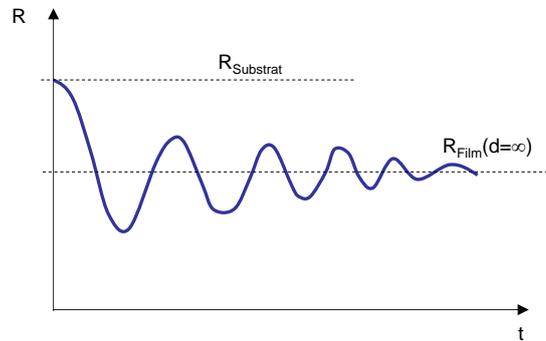


Abbildung 4.3: Interferenzsignal eines Einwellenlängen-Interferometers.

Bei einem Einwellenlängen-Interferometer ist das Meßsignal typischerweise wie in Abb. 4.3 dargestellt. Man erkennt eine periodische Änderung der reflektierten Intensität mit dem Aufwachsen eines dünnen Filmes. Aus dem Einfallswinkel und der Phasenverschiebung läßt sich aus dem Abstand der Maxima bzw. Minima die optische Dicke nd ableiten. Diese Auswertung gelingt allerdings sehr viel genauer falls direkt ein optisches Modell der Messung verwendet wird. Dabei wird die absolute Änderung der Reflektivität ausgewertet. Zu Beginn entspricht die Intensität der Reflektivität des Substrates. Bei einem unendlich dicken Film ist die Reflektivität dann bestimmt durch den Brechungsindex des Filmes. Während der Beschichtung findet ein Übergang zwischen diesen beiden Grenzfällen statt. Nur mit der quantitativen Modellierung ist es möglich etwas über den absoluten Brechungsindex, bzw. über die Extinktion zu erfahren.

Diese Auswertung eines Einwellenlängen-Interferogramms kann immer noch mehrdeutig sein. Bei einer spektral aufgelösten Messung, erhält man eine Verteilung der Maxima der Intensität wie in Abb. 4.4 gezeigt. Man erkennt, daß mit zunehmender Wellenlänge der Abstand der Maxima immer größer wird. Dies ist verständlich, da bei große Wellenlängen der Schichtdickenunterschied zwischen den Maxima immer größer wird. Bei einem konstanten Brechungsindex ergeben sich Geraden in der Auftragung Zeit gegen Wellenlänge. Falls der Brechungsindex variiert (in Abb. ist der Brechungsindex bei kleinen Wellenlängen höher) ergibt sich eine charakteristische Verbiegung dieser Geraden.

Diese Art von Messungen kann auch orts-aufgelöst erfolgen indem man bei dem Laserinterferometer einen CCD Kamera als Detektor verwendet. Diese Art von Messmethode wird oftmals bei der Beurteilung der Photore-

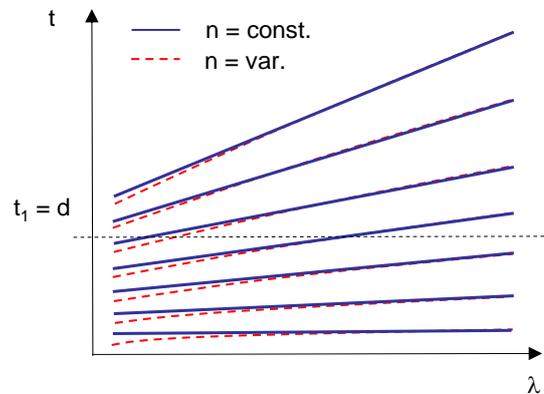


Abbildung 4.4: Verteilung der Maxima einer spektral aufgelösten Interferenzmessung.

sist Beschichtung in der Halbleiterindustrie eingesetzt. Hier ist es wesentlich, daß eine definierte Dicke der Schicht eingestellt wird um die Selektivität des nachfolgenden Ätzprozesses zu gewährleisten (endpoint detection). Hier eignet sich Reflektometrie besonders, da die verwendeten Polymere im sichtbaren transparent sind und damit ausgeprägte Interferenzen produzieren.

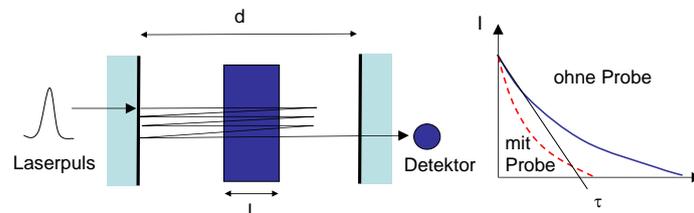


Abbildung 4.5: Cavity-Ring-Down-Spectroscopy.

Hat man sehr schwache Absorption kann man auch empfindlichere Methoden einsetzen um die optischen Eigenschaften zu bestimmen. Ein besonders empfindliche Absorptionsmessung ist die Cavity Ring Down Spectroscopy (CRDS, Abb. 4.5). Hierbei wird ein Laserpuls in einer Laserkavität hoher Güte eingesperret. er wird vielfach reflektiert und wird auf einem Spiegel nur schwach ausgekoppelt. Hat man einen Detektor hinter diesem Spiegel so beobachtet man ein exponentiell abklingendes Signal. Befindet sich nun zwischen den Spiegeln eine Probe, so wird der Laserpuls zusätzlich geschwächt

und das Abklingen der Intensität erfolgt schneller. Aus dem Unterschied zwischen der Abklingzeit mit und ohne Probe läßt sich auf die Absorption zurück schließen. Wesentlich ist hierbei, daß die Absorptionsmessung über eine *Zeitmessung* realisiert ist. Die direkte Messung einer Intensitätsänderung mit und ohne Probe ist zu unempfindlich. Für die Abklingzeit τ gilt:

$$\tau = \frac{d}{(1 - R) + kl} \quad (4.2)$$

Hierbei ist d die Länge der Kavität, l die Länge der Probe, R die Reflektivität der Laserspiegel, k die Extinktion. Man erkennt daß die Abklingzeit sehr lang wird, wenn R in der Nähe von 1 ist. Erst dann ist der Laserpuls lange genug in der Kavität eingesperrt um entsprechend über die Schwächung zu einem auswertbaren Signal zu führen.

Ein weiter empfindliche Methode ist die Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS). Hierbei wird ein Laserstrahl knapp an einer Probe vorbei geführt (siehe Abb. 4.6). Die Probe befindet sich in einer Flüssigkeit. Eine monochromatische Lichtquelle fällt auf die Probe ein. Wird Licht dieser Quelle absorbiert, so erwärmt sich die Probe leicht. Diese Erwärmung führt zu einem Brechungsindexgradienten innerhalb der Flüssigkeit oberhalb der Probe. Im Bereich dieses Brechungsindexgradienten wird der Laserstrahl abgelenkt. Diese Ablenkung wird auf einem ortsempfindlichen Detektor sichtbar gemacht.

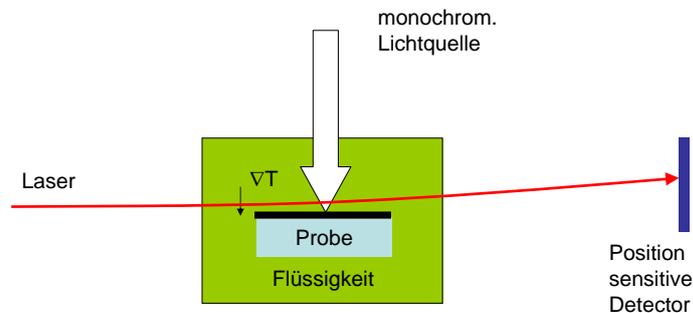


Abbildung 4.6: Photothermal Deflection Spectroscopy.

4.2 Ellipsometrie

Im Unterschied zur Reflektometrie wird bei der Ellipsometrie zusätzlich der Polarisationsgrad des reflektierten Lichtes gemessen. Dies erhöht die Genau-

igkeit der Methode um Größenordnungen.

4.2.1 polarisiertes Licht

Jones-Formalismus

Die Propagation von Licht durch ein optisches System läßt sich durch Matrizen beschreiben, innerhalb eines Koordinatensystems relativ zu der Einfallsebene (siehe Abb. 4.7). Die Richtungen sind parallel p und senkrecht s zur Einfallsebene. Die Reflektionskoeffizienten sind die Eigenwerte dieses Koordinatensystem r_p and r_s . Die Achse der Transmission des Polarisator liegt unter einem Winkel P zur Einfallsebene. Die des Analysators bei A . Wir betrachten zunächst eine ebene Welle, die man mit einem sogenannten Jones-Vektor beschreiben kann mit Komponenten E_p and E_s entsprechende den elektrischen Feldamplituden.

$$\vec{E}_{ein} = \begin{bmatrix} E_p \\ E_s \end{bmatrix} \quad (4.3)$$

Alternativ zu dieser Formulierung läßt sich der Polarisationszustand auch durch die Beschreibung der Form der Ellipse ableiten.

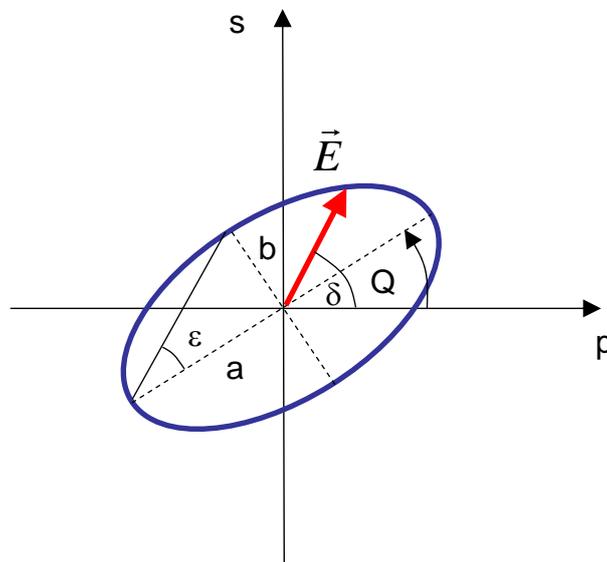


Abbildung 4.7: Beschreibung des Polarisationszustandes von Licht.

$$\chi = \frac{E_p}{E_s} = \frac{|E_p|}{|E_s|} e^{i(\delta_p - \delta_s)} \quad (4.4)$$

Diese Größe χ ist mit der Verkippung der Ellipse Q und der Elliptizität ϵ verknüpft via:

$$\chi = \frac{\tan Q + i \tan \epsilon}{1 - i \tan Q \tan \epsilon} \quad (4.5)$$

Diese Elliptizität ϵ ist mit den Halbachsen der Ellipse verknüpft via:

$$\pm \frac{b}{a} = \pm \tan \epsilon \quad (4.6)$$

Das Vorzeichen unterscheidet links-drehend und rechts-drehende Polarisation. Damit ergibt sich für Q und ϵ :

$$\tan 2Q = \frac{2\Re\chi}{1 - |\chi|^2} \quad (4.7)$$

und

$$\sin 2\epsilon = \frac{2\Im\chi}{1 + |\chi|^2} \quad (4.8)$$

Die Transmission durch einen Polarisator ist durch eine Matrix \hat{T} gegeben. Falls diese Transmissionsachse parallel zur Einfallsebene liegt, erhält man:

$$\hat{T} = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.9)$$

Diese Transmissionsachse könnte allerdings gegenüber der Einfallsebene verkippt sein. Die notwendige Dreh-Transformation wird durch eine Matrix \hat{D} bewerkstelligt mit einem Winkel α als Drehwinkel.

$$\hat{D}(\alpha) = \begin{bmatrix} \cos \alpha & \sin \alpha \\ -\sin \alpha & \cos \alpha \end{bmatrix} \quad (4.10)$$

Die Reflexion an der Probe ist gegeben als:

$$\hat{R} = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} \quad (4.11)$$

Müller Matrix formalism

Die Propagation von nur teilweise kohärentem Licht kann mittels dem Müller Matrix Formalismus beschrieben werden, die auf Intensitäten und nicht Feldamplituden beruht. Das Licht wird hierbei mittels eines Stokesvektors beschrieben:

$$S = \begin{bmatrix} I_0 \\ I_x - I_y \\ I_{+\frac{1}{4}\pi} - I_{-\frac{1}{4}\pi} \\ I_{\text{rechts}} - I_{\text{links}} \end{bmatrix} \quad (4.12)$$

Jedes optische Element besitzt eine entsprechende Müller-Matrix. Ein Linear-Polarisator ist:

$$M_{\text{polarizer}} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.13)$$

Die Drehung um einen Winkel Θ ist:

$$M_{\text{rotation}} = \frac{1}{2} \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & \cos 2\Theta & \sin 2\Theta & 0 \\ 0 & -\sin 2\Theta & \cos 2\Theta & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.14)$$

Die Reflektion von Licht an einer Probe, die durch die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ beschrieben wird ist:

$$M_{\text{sample}} = \begin{bmatrix} 1 & -\cos 2\Psi & 0 & 0 \\ -\cos 2\Psi & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sin 2\Psi \cos \Delta & \sin 2\Psi \sin \Delta \\ 0 & 0 & -\sin 2\Psi \sin \Delta & \sin 2\Psi \cos \Delta \end{bmatrix} \quad (4.15)$$

der ausfallende Stokes-Vektor für Licht, daß unter 45 Grad zur Einfallsebene linear polarisiert ist, ist:

$$S_{OUT} = M_{\text{sample}} M_{\text{rotation}} \left(-\frac{\pi}{4}\right) M_{\text{polarization}} M_{\text{rotation}} \left(\frac{\pi}{4}\right) S_{IN} \quad (4.16)$$

This results in:

$$S_{OUT} = \begin{bmatrix} 1 \\ -\cos 2\Psi \\ \sin 2\Psi \cos \Delta \\ -\sin 2\Psi \sin \Delta \end{bmatrix} \quad (4.17)$$

Die Depolarisation wird berücksichtigt in dem man annimmt, daß nicht alle Intensitäten zum Polarisationszustand beitragen. D.h. die Summe der einzelnen Komponenten von S_{out} addieren sich nicht zu 1. Ein Anteil μ ist depolarisiert.

4.2.2 Ellipsometertypen

Methode des rotierenden Analysators

Der zurzeit einfachste und am weitesten verbreitet Aufbau eines Ellipsometers ist der mit einem rotierenden Analysator (siehe Abb. 4.8). Das Licht fällt zunächst durch einen feststehenden Polarisator, wird an der Probe reflektiert, fällt dann durch einen feststehenden Kompensator, der in den Strahlengang eingeklappt werden kann und dann durch einen rotierenden Analysator.

Das vollständige optische System ergibt für die elektrische Feldstärke des ausfallenden Lichtes \vec{E}_{out} :

$$\vec{E}_{out} = \left[\hat{D}(-A) \hat{T}_{Analysator} \hat{D}(A) \right] \hat{R} \left[\hat{D}(-P) \hat{T}_{Polarisator} \hat{D}(P) \right] \vec{E}_{in} \quad (4.18)$$

Die Änderung des Polarisationsgrades wird als komplexe Zahl ρ ausgedrückt, die gegeben ist als:

$$\rho = \frac{E_{s,ein}/E_{p,ein}}{E_{s,aus}/E_{p,aus}} = \frac{E_{p,aus}/E_{p,ein}}{E_{s,aus}/E_{s,ein}} = \frac{r_p}{r_s} \quad (4.19)$$

ρ kann auch durch die **ellipsometrischen Winkel** Ψ und Δ ausgedrückt werden zu:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta} \quad (4.20)$$

Die Intensität auf dem Detektor ist gegeben als das Produkt der Feldamplituden $\vec{E}_{out} \vec{E}_{out}^*$:

$$I_{Detector} = g [1 - \cos 2\Psi (\cos 2A + \cos 2P) + \cos 2A \cos 2P + \sin 2\Psi \cos \Delta \sin 2A \sin 2P] \quad (4.21)$$

g ist ein Skalierungsfaktor. Diese Gleichung hat die Form von:

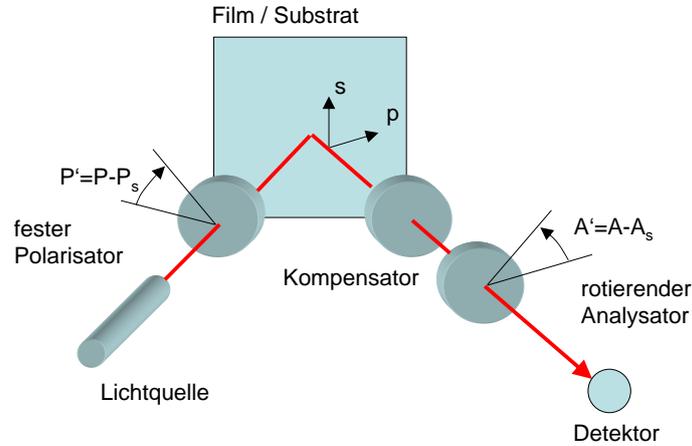


Abbildung 4.8: Ellipsometer mit rotierendem Analysator.

$$I_{Detector} = f [1 + \alpha \cos 2A + \beta \sin 2A] \quad (4.22)$$

mit einem Skalierungsfaktor f und

$$\alpha = \frac{\cos 2P - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2\Psi \cos 2P} \quad \text{und} \quad \beta = \frac{\sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta}{1 - \cos 2\Psi \cos 2P} \quad (4.23)$$

Bei einem rotierenden Analysator Ellipsometer, wird die Intensität N mal pro Umlauf gemessen. Mittels Fourier-Transformation des Signals lassen sich die Koeffizienten a und b bestimmen:

$$\alpha = \frac{2}{N\langle I \rangle} \sum_{i=1}^N I_i \cos \left(\frac{2\pi(i-1)}{N} \right) \quad \text{und} \quad \beta = \frac{2}{N\langle I \rangle} \sum_{i=1}^N I_i \sin \left(\frac{2\pi(i-1)}{N} \right) \quad (4.24)$$

Aus diesen Koeffizienten a and b ergeben sich die ellipsometrischen Winkel Ψ, Δ zu:

$$\cos 2\Psi = \frac{\cos 2P - \alpha}{1 - \alpha \cos 2P} \quad \text{und} \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \quad (4.25)$$

Es ist wichtig zu bemerken, daß nur Ψ eine eindeutige Lösung besitzt. Für Δ existieren zwei Lösungen, da dieser Winkel Werte zwischen 0° and 360° annehmen kann. Diese Mehrdeutigkeit kann innerhalb einer kinetischen

Ellipsometriemessung aufgelöst werden. Eine weitere Möglichkeit ist es einen Retarder einzufügen, der zu einer Verschiebung der Phase um $\delta = \pi/2$ führt. Mißt man einmal mit und einmal ohne Retarder, so bekommt man für die Bestimmungsgleichung für Δ zwei Lösungen:

$$\cos(\Delta + \delta) = \frac{\beta}{\sqrt{1 - \alpha^2}} \quad (4.26)$$

Nach Abb. 4.9 erkennt man, daß im Falle daß Δ zwischen Null und 180° liegt, das Vorzeichen sich bei beiden Messungen umdreht, während im Falle daß Δ zwischen 180° und 360° liegt sich das Vorzeichen nicht umdreht. In kommerziellen Ellipsometern wird deshalb bei jedem Messpunkt ein retarder eingeklappt.

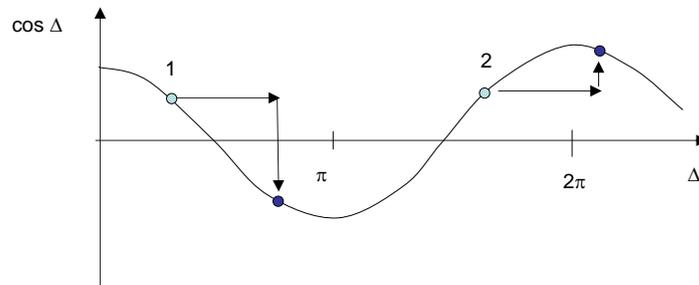


Abbildung 4.9: Durch einen eingeklappten Retarder läßt sich die Unbestimmtheit der Messung mit einem rotierenden Analysator auflösen. Bei der Auswertung von $\cos\Delta$ ändert sich das Vorzeichen von b nur falls Δ zwischen 0 und π liegt.

Die Ableitung des Ellipsometersignals ist bislang davon ausgegangen, daß wir alle Größen bezüglich der Einfallsebene unserer Messung kennen. Dies ist im allgemeinen zunächst nicht der Fall. Beim Aufbau eines Ellipsometers muß deshalb zuerst dieses kalibriert werden. Bei dieser Kalibrierung muß die Lage der Einfallsebene sowie die Transmissionsrichtung der Polarisatoren bezüglich der Einfallsebene bestimmt werden. Das experimentelle Messsignal ist zunächst gegeben durch:

$$I^{exp} = 1 + \alpha' \cos 2\omega t + \beta' \sin 2\omega t \quad (4.27)$$

$$I^{exp} = 1 + (\alpha'^2 + \beta'^2)^{1/2} \cos(2\omega t - \Theta') \quad (4.28)$$

mit

$$\Theta' = \arctan\left(\frac{\beta'}{\alpha'}\right) \quad (4.29)$$

Im Vergleich dazu haben wir als theoretisches Signal:

$$I^{theo} = 1 + \eta\alpha \cos(2(\omega t - A_c - \phi/2)) + \eta\beta \sin(2(\omega t - A_c - \phi/2)) \quad (4.30)$$

mit

$$\alpha = \frac{\cos 2(P - P_c) - \cos 2\Psi}{1 - \cos 2(P - P_c) \cos 2\Psi} \quad (4.31)$$

und

$$\beta = \frac{\sin 2(P - P_c) \sin 2\Psi \cos \Delta}{1 - \cos 2(P - P_c) \cos 2\Psi} \quad (4.32)$$

Auch dies kann man auf die Form führen:

$$I^{theo} = 1 + \eta(\alpha^2 + \beta^2)^{1/2} \cos(2\omega t - \Theta) \quad (4.33)$$

$$\Theta = \arctan \frac{\beta}{\alpha} + 2A_c + \phi \quad (4.34)$$

Hierbei ist P_c und A_c ist die Lage der Einfallsebene nach dem Koordinatensystem von Polarisator und Analysator (Ablesewinkel) und η ist die Dämpfung des modulierten Anteils im Vergleich zum DC Anteil. Diese drei Größen gilt es zu kalibrieren.

- **Residuen-Kalibrierung**

Zunächst soll die Lage der Einfallsebene bestimmt werden. Hat man den Polarisator in die Nähe der Einfallsebene gebracht, so ist das reflektierte Licht nahezu linear polarisiert da in der s-Komponente keine Intensität vorliegt. In der Umgebung von $P \sim P_c$ kann man das sogenannte Residuum R aufstellen:

$$R = 1 - (\alpha'^2 + \beta'^2) \equiv 1 - \eta^2(\alpha^2 + \beta^2) \quad (4.35)$$

Dieser Ausdruck ist *unabhängig* von A_c .

$$R = 1 - \eta^2 + \left[\eta \frac{\sin \Delta \sin 2\Psi \sin 2(P - P_c)}{1 - \cos 2\Psi \cos 2(P - P_c)} \right]^2 \quad (4.36)$$

für $P - P_c \ll 1$ gilt:

$$R = 1 - \eta^2 + \left[\frac{2 \sin \Delta \sin 2\Psi}{1 - \cos 2\Psi} \right] (P - P_c)^2 \quad (4.37)$$

Dies ist eine Parabel der Form $R = C_0 + C_1 P + C_2 P^2$. Das Minimum der Parabel ist am Ort $P = P_c$. D.h. in der Kalibrierung wird das Residuum bei Variation von P aufgenommen und eine Parabel an dieser Kurve angepasst. Aus dem Minimum läßt sich P_c bestimmen.

Die Werte für A_c , η und ϕ lassen sich bei bekannter Einfallsebene bestimmen. Dazu fährt man den Polarisator einmal in die Einfallsebene und einmal auf 90° dazu. Aus dem Vergleich von Gl. 4.33 und 4.28 lassen sich dann die unbekanntes bestimmen. Für $P - P_c = 0^\circ$ ergibt sich $\alpha = 1$ und $\beta = 0$ und für $P - P_c = 90^\circ$ ergibt sich $\alpha = -1$ und $\beta = 0$. Damit wird das Signal unabhängig von den Eigenschaften der Probe und die verbleibenden Unbekanntes lassen sich bestimmen.

- **Phasenkalibrierung**

Bei der Phasenkalibrierung vergleicht man die Argumente des arctan in Gl. 4.33 und 4.28:

$$\Theta' = \arctan \frac{\beta'}{\alpha'} = \arctan \frac{\beta}{\alpha} + 2A_c + \phi \quad (4.38)$$

bzw.

$$\Theta' = \arctan \left[\frac{\sin 2\Psi \sin 2(P - P_c) \cos \Delta}{\cos 2(P - P_c) - \cos 2\Psi} \right] + 2A_c + \phi \quad (4.39)$$

Der Wert für Θ' wird experimentell bestimmt aus den gemessenen Werten für α' und β' . Man betrachtet dazu zwei Werte für Θ' die für zwei Einstellungen von P gemessen werden, die um jeweils 90° untereinander verschoben sind:

$$\tan [\Theta'(P + \pi/2) - \Theta'(P)] = \frac{K \sin 2(P - P_c)}{L + M \sin^2(P - P_c)} \quad (4.40)$$

Man erkennt, daß diese bis auf Vorfaktoren K , L und M in der Umgebung von $P \sim P_c$ sich wie $\sin(P - P_c)$ verhält. D.h. der Nulldurchgang dieser Funktion markiert die Einfallsebene und damit P_c . Nach der Bestimmung dieser Einfallsebene lassen sich alle anderen Größen wie A_c , η und ϕ analog zur Residuunkalibrierung bestimmen.

- **Simultane Kalibrierung**

Nachteil der Residuen- und Phasenkalibrierung ist die Tatsache, daß die einzelnen Parameter nacheinander bestimmt werden. D.h. ein Fehler in der Bestimmung der Einfallsebene pflanzt sich in die Bestimmung von A_c , η und ϕ fort. Dies vermeidet die simultane Kalibrierung. Hierbei wird ein Scan des Polarisators um 180° gemacht und die Fourierkoeffizienten jeweils bestimmt. An diese Verteilung von Fourierkoeffizienten wird Gl. 4.33 angefitet unter Variation von P_c , A_c , η , ϕ , Ψ und Δ . Nachdem die Fourierkoeffizienten bei typischerweise 200 Winkeln auf 180° bestimmt wurden, läßt sich so die Unterbestimmtheit des Problems auflösen. Diese Art der Kalibrierung ist inzwischen in den meisten modernen Ellipsometern implementiert.

Methode des rotierenden Kompensators

Alternativ zu der Methode des rotierenden Analysators ist es auch möglich den Kompensator ($\lambda/4$ -Plättchen) als rotierendes Element zu verwenden (siehe Abb. 4.10). Dies besitzt eine Reihe von Vorteilen wie unten erläutert wird. Grundsätzliche experimentelle Schwierigkeit ist allerdings die Tatsache, daß eine möglichst gute Phasenverschiebung realisiert werden muß. Diese Phasenverschiebung ist zudem wellenlängenabhängig, was den Aufbau eines spektroskopischen Ellipsometers erschwert. Aus diesem Grund sind spektroskopische Ellipsometer mit rotierendem Kompensator erst seit kurzem kommerziell erhältlich.

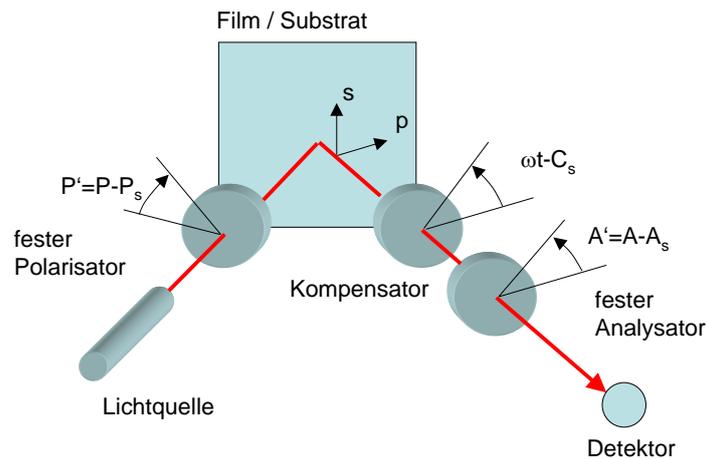


Abbildung 4.10: Ellipsometer mit rotierendem Kompensator.

Beim Strahlengang des Ellipsometers mit rotierendem Kompensator, tritt der Lichtstrahl durch einen feststehenden Polarisator wird an der Probe reflektiert, tritt durch den rotierenden Kompensator und danach durch den feststehenden Analysator. Betrachtet man diesen Strahlengang durch ein Ellipsometer mit rotierendem Kompensator, so kann man die Transmission mit den Matrizen beschreiben wie:

$$\vec{E}_{out} = \left[\hat{D}(-A) \hat{T}_{Analyzator} \hat{D}(A) \right] \left[\hat{D}(-C) \hat{T}_{Kompensator} \hat{D}(C) \right] \hat{R} \left[\hat{D}(-P) \hat{T}_{Polarisator} \hat{D}(P) \right] \vec{E}_{in} \quad (4.41)$$

Führt man diese Matrix-Multiplikation durch und bestimmt da Betragsquadrat der elektrischen Feldstärke nach dem Analysator.

$$I = I_0 (1 + \alpha'_2 \cos(2\omega_C t) + \beta'_2 \sin(2\omega_C t) + \alpha'_4 \cos(4\omega_C t) + \beta'_4 \cos(4\omega_C t)) \quad (4.42)$$

Man erkennt, daß im Unterschied zum rotierenden Analysator Ellipsometer, Komponenten zu $2\omega_c$ and auch Komponenten zu $4\omega_c$ auftauchen. Die Vorfaktoren sind zunächst:

$$\alpha_m = \alpha'_m \cos(mC_s) + \beta' \sin(mC_s) \quad m = 2, 4 \quad (4.43)$$

$$-\beta_m = -\alpha'_m \sin(mC_s) + \beta' \cos(mC_s) \quad m = 2, 4 \quad (4.44)$$

Die Umrechnung von α' in α bzw. β' in β transformiert die Fourierkoeffizienten auf die Achsen der Einfallsebene. Die Vorfaktoren α und β sind:

$$\alpha_2 = (p \sin \delta \sin 2\chi \sin 2A') / \alpha_0 \quad (4.45)$$

$$\beta_2 = (-p \sin \delta \sin 2\chi \cos 2A') / \alpha_0 \quad (4.46)$$

$$\alpha_4 = [p \sin^2(\delta/2) \cos 2\chi \cos 2(A' + Q)] / \alpha_0 \quad (4.47)$$

$$\beta_4 = [p \sin^2(\delta/2) \cos 2\chi \sin 2(A' + Q)] / \alpha_0 \quad (4.48)$$

$$\alpha_0 = 1 + [p \cos^2(\delta/2) \cos 2\chi \cos 2(A' - Q)] \quad (4.49)$$

p is der Grad der Polarisation ($0 < p < 1$) mit $p = 1$ vollständig polarisiertem Licht. Q ist der Winkel der Hauptachse der elliptischen Polarisation

nach der Reflexion und χ , die entsprechende Phasenverschiebung. Aus den Meßsignalen α und β lassen sich diese Größen bestimmen via:

$$Q = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left(\frac{\beta_4}{\alpha_4} \right) - A' \quad (4.50)$$

$$\chi = \frac{1}{2} \tan^{-1} \left[\frac{\alpha_2 \cos(A' + Q) \tan(\delta/2)}{2\alpha_4 \sin A'} \right] \quad (4.51)$$

$$p = \alpha_2 \left[\sin 2A' \sin \delta \sin 2\chi - \alpha_2 \cos^2(\delta/2) \cos 2\chi \cos 2(A' - Q) \right]^{-1} \quad (4.52)$$

$$\cos 2\Psi = \frac{\cos 2P' - \cos 2Q \cos 2\chi}{1 - \cos 2Q \cos 2\chi \cos 2P'} \quad (4.53)$$

$$\tan \Delta = -\frac{\tan 2\chi}{\sin 2Q} \quad (4.54)$$

Auch die Kalibrierung eines Ellipsometers mit rotierendem Kompensator beginnt mit der Bestimmung der Einfallsebene. Anschließend lassen sich wieder bestimmte Polarisationszustände präparieren, an Hand derer die Verbleibenden Unbekannten kalibriert werden können.

Ein Ellipsometer mit rotierendem Kompensator hat zahlreiche Vorteile gegenüber einem mit rotierendem Polarisator oder Analysator.

- **Helizität läßt sich bestimmen**

Aus den Fourier-Koeffizienten α_m und β_m läßt sich auch die absolute Größe von Δ bestimmen. Damit ist auch die Helizität der Polarisationsellipse bekannt.

- **Sensitiv auch im Bereich $\Delta \sim 0^\circ$ und $\Delta \sim 180^\circ$**

Die Messgenauigkeit des Ellipsometers ist gleich bleibend im ganzen Bereich von Δ . Ein Ellipsometer mit rotierendem Analysator kann linear polarisiertes Licht schlecht nachweisen, da dabei bei einer Einstellung des Analysators senkrecht zu dieser Polarisation das Lichtsignal vollständig ausgelöscht wird. Dieser Nulldurchgang wird stark vom Rauschen und vom Untergrund der Messung beeinflusst.

- **Depolarisation messbar**

Nachdem der Grad der Polarisation mit bestimmt wird, lassen sich Effekte wie Streuung an Partikeln oder Inhomogenitäten in der Schicht berücksichtigen. Zudem lassen sich transparente Substrate analysieren bei denen die Lichttransmission durch das Substrat hindurch inkohärent überlagert werden muß.

- **Quellenpolarisation**

Nachdem der Analysator und der Polarisator feststehen, spielt die Polarisationsabhängigkeit der Quelle und des Detektors keine Rolle.

4.2.3 Messprozeß und Auswertung

Bei einer Ellipsometriemessung werden die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ bestimmt. Alternativ dazu kann die Eigenschaften der Probe auch durch den komplexen Brechungsindex oder Dielektrizitätskonstante ausgedrückt werden. Im Falle eines halbbunendlichen Mediums haben die letzten beiden Größen eine konkrete physikalische Bedeutung. Im Falle von dünnen Filmen sind dieser Brechungsindex und diese Dielektrizitätskonstante nur effektive Werte, die sich erst aus der Reflektion an einem komplexen Schichtsystem ergeben. Die gemessenen ellipsometrischen Winkel müssen mit einem optischen Modell dieser Größen verglichen werden um die Unbekannten Brechungsindizes und Schichtdicken zu bestimmen.

Hat man nur einen Meßpunkt ausgedrückt durch Ψ und Δ ist das Problem zunächst unterbestimmt, da man bei einem dünnen Film drei Größen, n und κ sowie die Schichtdicke d bestimmen möchte. Dies ist in der Regel nicht möglich. Hat man allerdings die Möglichkeit die Wellenlänge oder den Einfallswinkel zu variieren läßt sich diese Unterbestimmtheit auflösen, da man jetzt für ein und dieselbe Probe eine Vielzahl an Messdaten hat.

Bei einer Ellipsometriemessung existieren zwei wesentliche Modi. (i) Bei einer in-situ Messung wird ein Plasmaprozeß kontinuierlich verfolgt. Diese Echtzeit-Messung bezeichnet man auch als kinetische Ellipsometrie. Die Information über den Schichtaufbau inklusive seiner Historie verbringt sich in einer Trajektorie im Parameterraum Ψ und Δ . Durch die Zeitentwicklung dieser Parameter läßt sich auch die Unterbestimmtheit auflösen, wenn man annimmt das der Brechungsindex nur eine langsam variierende Funktion mit der Schichtdicke ist. (ii) Als zweite Methode wird ex-situ die Probe spektral aufgelöst vermessen, in Kombination mit einer Variation des Einfallswinkels lassen sich Daten hoher Güte produzieren, die den Vergleich zwischen Modell und Messung eindeutig machen.

Der optimale Einfallswinkel ist in der Gegend des Brewsterwinkels. Bei diesem Winkel wird ein wesentlicher Teil des Lichtes in die Probe hinein gebrochen. Damit enthält das reflektierte Licht viel Information über die Beschaffenheit des Schichtsystems.

Als Beispiel einer kinetischen Ellipsometriemessung ist Abb. 4.11 gezeigt. Eine typische Beschichtung auf einer Siliziumprobe beginnt bei $\Psi \sim 10^\circ$ und $\Delta \sim 180^\circ$. Nachfolgend verschieben sich die Ψ, Δ mit zunehmender Schicht-

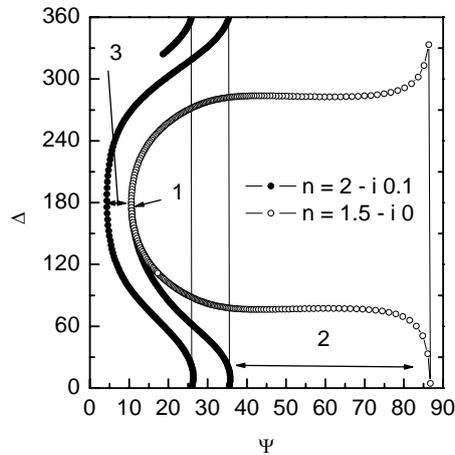


Abbildung 4.11: Beschichtung bei unterschiedlichen optischen Konstanten.

dicke. Als Beispiel ist die Beschichtung mit zwei unterschiedlichen Materialien dargestellt. Aus der Form der Trajektorie läßt sich der Brechungsindex ableiten. Zusammen mit dem optischen Modell läßt sich aus der Abfolge der Punkte die Wachstumsrate bestimmen. Bei vollständig transparenten Proben läuft die Kurve in sich selbst wieder zurück. Bei absorbierenden Proben entsteht eine kontinuierlich variierende Kurve.

Falls der Film sehr stark absorbierend (siehe Abb. 4.12) ist, so beobachtet ab einer bestimmten Schichtdicke, daß sich die Ψ , Δ -Werte nicht mehr ändern. Ab diesem Punkt kann die eindringende Lichtwelle nicht mehr das Interface zwischen Probe und Substrat erreichen. D.h. das Licht "sieht" nur noch die Oberfläche.

Die Ellipsometriedaten zeichnen sich durch eine hohe Schichtdickenempfindlichkeit aus. Änderungen in der Schichtdicke im Subangstrom Bereich sind detektierbar. Der Vergleich mit unabhängigen Messmethoden hat zudem gezeigt, daß die Auswertung der Daten bis zu kleinsten Schichtdicken immer noch zuverlässige Ergebnisse liefert.

4.3 Mie-Streuung

Die Streuung von Licht an Partikeln in der Größe der Wellenlänge, kann nicht mehr mit der Theorie der dünnen Filme beschrieben werden. Hierfür benötigt man die Mie-Theorie. Der Wirkungsquerschnitt für die Lichtstreu-

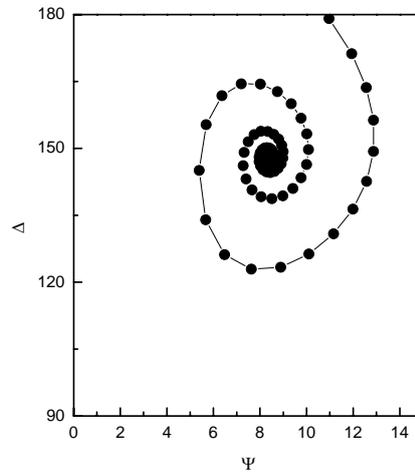


Abbildung 4.12: Ellipsometriemessung eines sehr stark absorbierenden Films.

ung an Partikeln der Größe a ist:

$$\sigma \sim \frac{a^6}{\lambda^4} \quad (4.55)$$

Man erkennt, daß die gestreute Intensität für sehr kleine Partikel gewöhnlich sehr klein ist. Durch die Analyse des gestreuten Lichtes sowie der Änderung des Polarisationszustand läßt sich die Größe der Partikel und deren Anzahl ableiten.

4.3.1 Theorie

Die theoretische Beschreibung der Streuung eine ebenen Lichtwelle an einer Kugel sei im folgenden skizziert.

Streuung einer Kugel

Die Lösung der Maxwell Gleichungen für die Propagation einer elektromagnetischen Well lassen sich durch die skalare Wellengleichung ausdrücken:

$$\Delta\psi + k^2m^2\psi = 0 \quad (4.56)$$

Für das Streuproblem nutzen wir Polarkoordinaten der Form

$$\psi(r, \theta, \phi) = R(r)\Theta(\theta)\Phi(\phi) \quad (4.57)$$

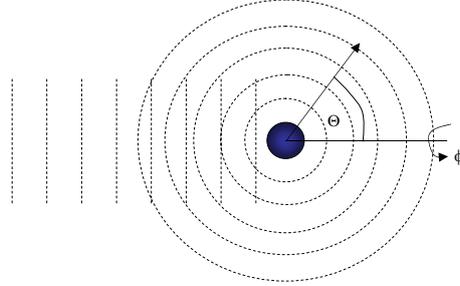


Abbildung 4.13: Streuung einer ebenen Welle an einer homogenen Kugel.

Die Wellengleichung ergibt in Polarkoordinaten für die neuen Variablen r , θ und ϕ

$$\frac{d^2\Phi}{d\phi^2} + m\Phi^2 = 0 \quad (4.58)$$

$$\frac{1}{\sin\theta} d\theta \left(\sin\theta \frac{d\Theta}{d\theta} \right) + \left[n(n+1) - \frac{m^2}{\sin^2\theta} \right] \Theta = 0 \quad (4.59)$$

$$\frac{d}{dr} \left(r^2 \frac{dR}{dr} \right) + [k^2 r^2 - n(n+1)] R = 0 \quad (4.60)$$

Die Konstanten m und n müssen durch die Randbedingungen bestimmt werden. Die Lösung der Gl. 4.58 ist von der Form:

$$\Phi = \cos(m\phi) \quad \Phi = \sin(m\phi) \quad (4.61)$$

Die Lösung der Gl. 4.59 sind assoziierte Legendre Polynome:

$$P_n^m \quad (4.62)$$

Die Lösung der Gl. 4.60 sind sphärische Bessel-Funktionen:

$$j_n(z) \quad (4.63)$$

Die Lösung ψ kann zusätzlich in ein Vektorfeld erweitert werden mittels **M**

$$\mathbf{M} = \nabla \times (\mathbf{c}\psi) \quad (4.64)$$

Mit diesem Vektorfeld \mathbf{M} wird ein weiteres Vektorfeld \mathbf{N} konstruiert:

$$\mathbf{N} = \frac{\nabla \times \mathbf{M}}{k} \quad (4.65)$$

Das elektrische und das magnetische Feld \mathbf{E} und \mathbf{H} sind durch Linearkombinationen von \mathbf{M} und \mathbf{N} gegeben.

Die einfallende, interne und gestreute Welle

Das Streuproblem wird gelöst indem man eine Lösung sucht, die die einfallende und die gestreute Welle überlagert. Alle Wellen müssen in Polarkoordinaten ausgedrückt werden. Die gestreute Welle ist:

$$\psi_{\text{ln}}(\Theta, \varphi, r) = \cos(l\varphi) P_n^l \cos(\Theta) z_n(mkr) \quad (4.66)$$

oder

$$\psi_{\text{ln}}(\Theta, \varphi, r) = \sin(l\varphi) P_n^l \cos(\Theta) z_n(mkr) \quad (4.67)$$

Die einfallende Welle ist in Polarkoordinaten mit den Lösungen u und v :

$$u = e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(kr) \quad (4.68)$$

$$v = e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(kr) \quad (4.69)$$

Die ausfallende Welle außerhalb der Kugel ist in Polarkoordinaten mit den Lösungen u und v :

$$u = e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} -a_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) h_n^{(2)}(kr) \quad (4.70)$$

$$v = e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} -b_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) h_n^{(2)}(kr) \quad (4.71)$$

Die ausfallende Welle innerhalb der Kugel ist in Polarkoordinaten mit den Lösungen u und v :

$$u = e^{i\omega t} \cos \varphi \sum_{n=1}^{\infty} m c_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(mkr) \quad (4.72)$$

$$v = e^{i\omega t} \sin \varphi \sum_{n=1}^{\infty} m d_n (-i)^n \frac{2n+1}{n(n+1)} P_n^1(\cos \Theta) j_n(mkr) \quad (4.73)$$

Die Randbedingungen an der Grenzfläche zwischen der Kugel und dem umgebenden Medium werden genutzt um die Koeffizienten a_n, b_n, c_n, d_n für $r = a/2$ zu bestimmen. Dazu verwenden wir die Substitutionen:

$$x = ka = \frac{2\pi}{\lambda} \quad (4.74)$$

und

$$y = mka \quad (4.75)$$

Man erhält folgende Bedingungen für die Koeffizienten a_n und b_n für die ausfallende Welle:

$$a_n = \frac{\psi'_n(y)\psi_n(x) - m\psi_n(y)\psi'_n(x)}{\psi'_n(y)\varsigma_n(x) - m\psi_n(y)\varsigma'_n(x)} \quad (4.76)$$

und

$$b_n = \frac{m\psi'_n(y)\psi_n(x) - \psi_n(y)\psi'_n(x)}{m\psi'_n(y)\varsigma_n(x) - \psi_n(y)\varsigma'_n(x)} \quad (4.77)$$

Die einzelnen Funktionen ψ_n werden von sphärischen Besselfunktionen abgeleitet:

$$\psi_n(z) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} z J_{n+1/2}(z) \quad (4.78)$$

$$\varsigma_n(z) = -\sqrt{\frac{\pi}{2}} z N_{n+1/2}(z) \quad (4.79)$$

Die einzelnen Funktionen π_n werden von assoziierten Legendre Polynomen abgeleitet:

$$\pi_n(\cos \Theta) = \frac{dP_n(\cos \Theta)}{d \cos \Theta} \quad (4.80)$$

$$\tau_n(\cos \Theta) = \cos \Theta \pi_n(\cos \Theta) - \sin \Theta \frac{d\pi_n(\cos \Theta)}{d \cos \Theta} \quad (4.81)$$

Schließlich erhalten wir das Verhältnis der Amplituden parallel und senkrecht zur Einfallsebene S_1 and S_2 :

$$S_1(\Theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos \Theta) + b_n \tau_n(\cos \Theta)\} \quad (4.82)$$

and

$$S_2(\Theta) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n(\cos \Theta) + a_n \tau_n(\cos \Theta)\} \quad (4.83)$$

The einzelnen Summanden in der Summe entsprechen Dipol-, Quadrupolstrahlung use. Die Zahl der relevanten Summanden steigt mit der Größe der Partikel. Ein Ergebnis einer solchen Streuberechnung ist in Abb. 4.14 gezeigt.

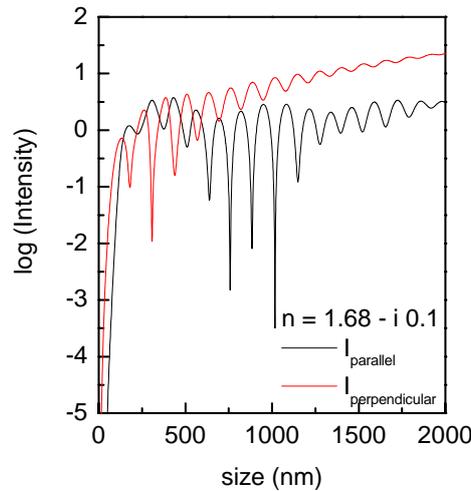


Abbildung 4.14: Streuintensitäten parallel und senkrecht zur Einfallsebene für homogenen Kugeln mit variabler Größe bei einer Wellenlänge von 488 nm.

4.3.2 Mie-Ellipsometrie

Aus den Streuamplituden lassen sich die ellipsometrischen Winkel Ψ und Δ ableiten. Der Streuprozess kann als Jones Vektor ausgedrückt werden zu:

$$\begin{bmatrix} E_{p,OUT} \\ E_{s,OUT} \end{bmatrix} = \frac{e^{ikr}}{-ikr} \begin{bmatrix} S_2 & 0 \\ 0 & S_1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} E_{p,IN} \\ E_{s,IN} \end{bmatrix} \quad (4.84)$$

Für nicht-sphärische Partikel erscheinen Nebendiagonalelemente in der Streumatrix S . Mit dem Verhältnis der Amplituden aus Gl. A.49 und A.50 erhält man die ellipsometrischen Winkel direkt mittels:

$$\tan \Psi e^{i\Delta} = \frac{S_2}{S_1} \quad (4.85)$$

4.3.3 Einfluss der Partikelgrößen-Verteilung

Bei Streuung an einem Ensemble von Partikeln unterschiedlicher Größe, werden die Phasen randomisiert und Intensitäten an Stelle von Feldamplituden müssen addiert werden. Im kohärenten Fall war

$$I_p = \left| \sum_i^N S_{2,i} \right|^2 \quad (4.86)$$

Im inkohärenten Fall wird dies zu:

$$I_p = \sum_i^N |S_{2,i}|^2 \quad (4.87)$$

Im Falle einer monodispersen Partikelverteilung führt die inkohärente Addition der individuellen Streueignisse zu einer Depolarisation des einfallenden Lichtes. Das Signal in einem Ellipsometer mit rotierendem Analysator war:

$$I_i = I_{0,i} (1 + a_i \cos(2\omega t) + b_i \sin(2\omega t)) \quad (4.88)$$

Die Streuung an einem Partikel i entspricht einem spezifischen Fourierkoeffizienten a_i und b_i . Die Summation über die Intensitäten unterschiedlicher Partikel kann man deshalb durch entsprechende Gewichte f_i ausdrücken:

$$I = \sum_i^N f_i I_{0,i} (1 + a_i \cos(2\omega t) + b_i \sin(2\omega t)) \quad (4.89)$$

Dies kann separiert werden zu:

$$I = \sum_i^N I_{0,i} + \cos(2\omega t) \sum_i^N I_{0,i} a_i + \sin(2\omega t) \sum_i^N I_{0,i} b_i \quad (4.90)$$

Das einfallende Licht hat eine konstante Intensität $I_0 = NI_{0,1}$. Damit bekommt man:

$$I = I_0 \left(1 + \cos(2\omega t) \sum_i^N a_i + \sin(2\omega t) \sum_i^N b_i \right) \quad (4.91)$$

bzw. die effektiven Fourier-Koeffizienten:

$$a_{eff} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N a_i \quad (4.92)$$

und

$$b_{eff} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N b_i \quad (4.93)$$

Dies zeigt, daß die Summation über die Fourier-Koeffizienten einer Summe über Intensitäten entspricht. Im Falle von monodispersen Partikeln, bedeutet dies, daß die Phasenverschiebung zwischen der senkrecht und der parallel Komponente erhalten bleibt auch wenn die Streuung an vielen Partikeln gleichzeitig stattfindet.

Eine Randomisierung der Phase findet nur dann statt. Falls eine ungleiche Partikelgrößen auch eine Verteilung von Fourierkoeffizienten bedingt. Diese Koeffizienten für ein einzelnes Partikel i waren:

$$a_i = \frac{\cos 2P - \cos 2\Psi_i}{1 - \cos 2\Psi_i \cos 2P} \quad (4.94)$$

und

$$b_i = \frac{\sin 2P \sin 2\Psi \cos \Delta_i}{1 - \cos 2\Psi_i \cos 2P} \quad (4.95)$$

Die ellipsometrischen Winkel Ψ_i und Δ_i werden aus Gl. 4.85 für gegebene Partikelgrößen abgeleitet. Ein Größenverteilung kann berücksichtigt werden wenn man die Fourier-Koeffizienten für unterschiedliche Größen aufsummiert mit entsprechenden Gewichten.

$$a_{eff} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N f_i a_i(d) \quad (4.96)$$

mit einer Verteilung f_i . Für die Verteilung verwendet man oft eine log normal Verteilung, da sie aus der Agglomeration in Aerosolen entsteht. Mit

einer mittleren Größe d_m und einer geometrischen Standardabweichung σ bekommt man:

$$f(d) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \ln(\sigma) d} \exp \left\{ -\frac{[\ln d - \ln d_m]^2}{2 [\ln \sigma]^2} \right\} \quad (4.97)$$

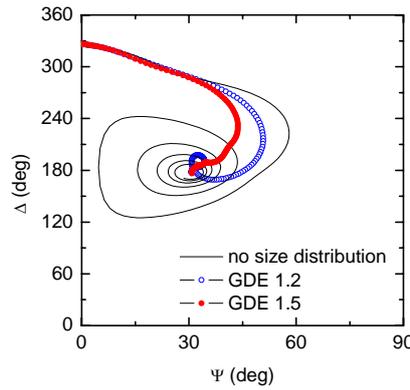


Abbildung 4.15: Ellipsometrie-Daten für die Streuung an einem Partikel-Ensemble mit einer Größenverteilung entsprechend einer geometrischen Standardabweichung von 1.2 and 1.5.

Für eine einfache Gaußverteilung der Größen setzt man:

$$f(d) = \frac{1}{2\sigma} \exp \left\{ -\frac{(d - d_m)^2}{2\sigma^2} \right\} \quad (4.98)$$

Die experimentelle Bestimmung der Größenverteilung wird durch die Variation eines externen Parameters während der Messung durchgeführt. Im Falle einer kinetischen Messung ist dies das Wachstum der Partikel. Die Trajektorie in der Ψ, Δ -Ebene enthält die Information über die Größenverteilung. Alternativ dazu kann auch ein anderer externer Parameter wie der Streuwinkel, die Lichtwellenlänge oder der Polarisatorwinkel variiert werden. Als ein Beispiel ist ein Polarisator-Variation für eine Partikel-Verteilung mit einer gaussförmigen Verteilung in Abb. 4.18 gezeigt.

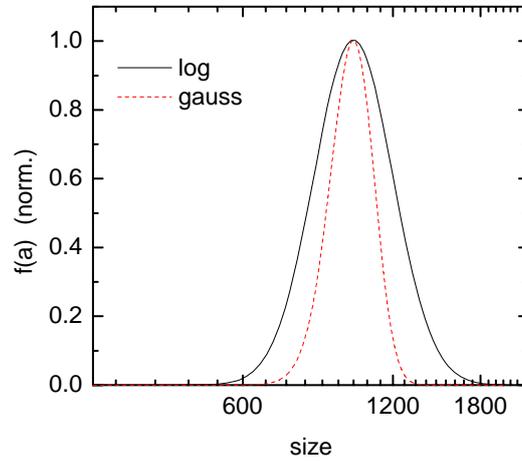


Abbildung 4.16: Vergleich zwischen einer Gauss- und einer Log-Normal Verteilung.

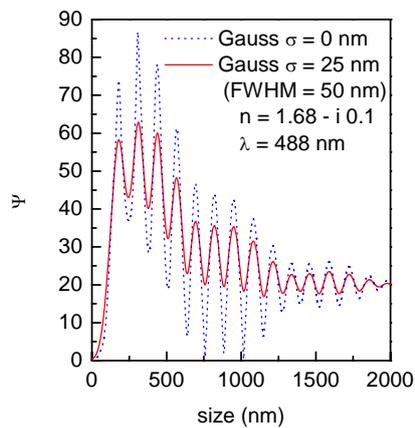


Abbildung 4.17: Mittelung durch eine Partikelgrößenverteilung gemäß einer Gaußverteilung.

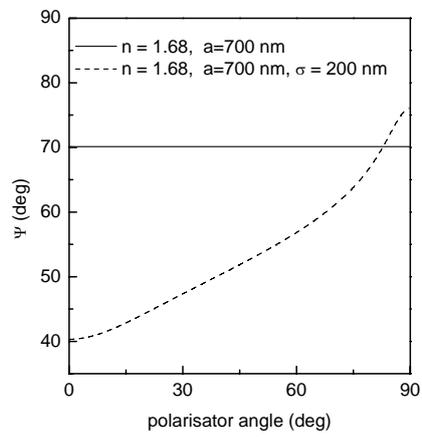


Abbildung 4.18: Variation des Winkels Ψ bei Variation des Polarisator-Winkels für eine monodisperse und eine gaussförmige Verteilung mit Halbwertsbreite von 50 nm.

4.4 Schwingungsspektroskopie

Betrachten wir im folgenden die Absorption von Licht durch Anregung von Schwingungen der Moleküle. Die Absorption von Infrarot-Licht findet nur statt, wenn das Molekül ein statisches Dipolmoment besitzt. D.h. homonukleare Moleküle besitzen kein Infrarot-Spektrum.

Betrachtet man das Dipolmoment eines schwingenden Moleküls mit der Auslenkung x , so kann sich das Dipolmoment durch die Schwingung ändern, falls $\frac{\partial p_{el}}{\partial x} \neq 0$

$$p_{el}(x) = p_{el}(0) + \frac{\partial p_{el}}{\partial x} x \quad (4.99)$$

Liegt ein äußeres elektrische Feld \vec{E} an, so kann es das Molekül polarisieren, gemäß dessen Polarisierbarkeit α . Auch diese kann sich mit der Schwingung des Moleküls ändern wie:

$$\alpha(x) = \alpha(0) + \frac{\partial \alpha}{\partial x} x \quad (4.100)$$

Das gesamte elektrische Dipolmoment ergibt sich aus dem statischen und dem induzierten Anteil zu:

$$p = p_{el}(x) + \alpha \vec{E} \quad (4.101)$$

Mit dem Ansatz $x = x_0 \cos(\omega t)$ für die Molekül-Schwingung bei Frequenz ω und dem einfallenden Licht $\vec{E} = E_0 \cos \omega_0 t$ erhält man:

$$p_{el}(x) = p_{el}(0) + \underbrace{\frac{\partial p_{el}}{\partial x} x_0 \cos \omega t}_{IR\text{-Spektrum}} + \underbrace{\alpha(0) E_0 \cos \omega_0 t}_{\text{Rayleigh-Spektrum}} + \underbrace{\frac{\partial \alpha}{\partial x} x_0 \frac{E_0}{2} \cos(\omega_0 \pm \omega) t}_{\text{Raman-Spektrum}} \quad (4.102)$$

Man erkennt neben dem statischen Anteil gemäß $p_{el}(0)$, drei Anteile: **IR-Absorption oder Emission** des schwingenden Dipols, der bei dieser Schwingung sein Dipolmoment ändert; **Rayleigh-Streuung** als der elastischen Streuung von Licht an dem Molekül (od. Atom); **Raman-Streuung** als der inelastischen Streuung der Photonen an dem schwingenden Molekül. Bei der inelastischen Streuung kann entweder eine Schwingung/Rotation angeregt werden, d.h. das gestreute Licht ist energetisch niedriger, die sog. **Stokes-Linien**, oder es wird eine Schwingung/Rotation abgeregt und das gestreute Licht ist energetisch höher als das eingestrahlte, die sog. **Anti-Stokes-Linien** (siehe Abb. 4.19).

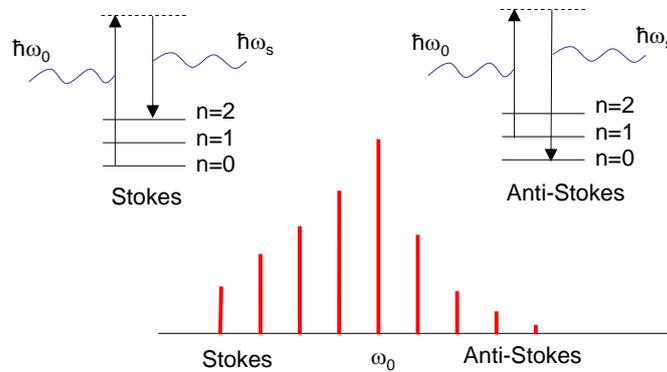


Abbildung 4.19: Bei der inelastischen Lichtstreuung, der Raman-Streuung, kann ein Schwingungsquant angeregt (Stokes-Linien) oder abgeregt (Anti-Stokes) werden.

Die Infrarot-Spektroskopie und die Ramanspektroskopie werden als komplementär zueinander betrachtet. Dies läßt sich am Beispiel der IR bzw. Raman-Empfindlichkeit einiger Schwingungsmoden illustrieren.

Betrachten wir dazu ein zwei-atomiges Molekül das eine Streckerschwingung ausführt. Sind die Atome gleich, so ändert sich die Polarisierbarkeit mit der Streckung, da die Elektronenhülle und die Atomkerne sich relativ zueinander verschieben um die gestreckte Form des Moleküls zu stabilisieren. Das Dipolmoment ändert sich allerdings nicht. Deshalb ist eine solche Schwingung Raman- aber nicht infrarot-aktiv. Bei einem zweiatomigen Molekülen mit zwei unterschiedlichen Atomen findet IR- als auch Ramanabsorption statt.

Bei einem drei-atomigen Molekül mit einem schwererem Atom in der Mitte kann eine symmetrische und eine anti-symmetrische Schwingung auftreten. Bei der symmetrischen Schwingung ändert sich die Polarisierbarkeit, allerdings heben sich die Dipolmomente der zwei Bindungen untereinander auf. D.h. diese symmetrische Schwingung ist IR-inaktiv aber Raman-aktiv. Bei der anti-symmetrischen Schwingung hingegen tritt keine Raman-Streuung auf, da die Erniedrigung der Polarisierbarkeit der einen Bindung durch die Erhöhung der Polarisierbarkeit durch die andere Bindungen kompensiert wird (siehe Abb. 4.20). Das Dipolmoment ändert sich hingegen mit der Schwingung. Eine solche Oszillation ist infrarot-aktiv aber Raman-inaktiv.

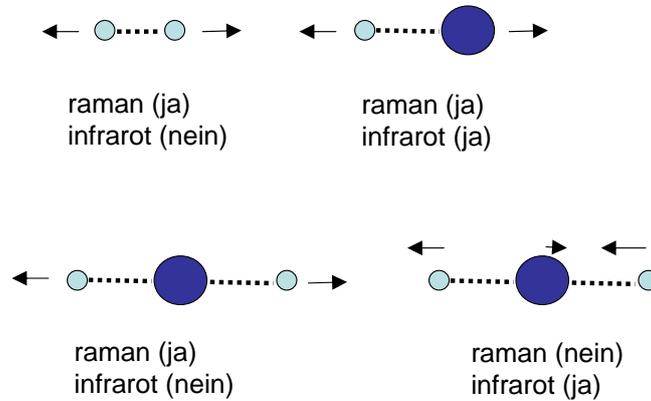


Abbildung 4.20: Je nach der Abhängigkeit des Dipolmoments von der Auslenkung der Atome und der entsprechenden Polarisierbarkeit kann eine Schwingung Infrarot- und/oder Raman-aktiv sein.

4.4.1 Infrarot-Spektroskopie

Fourier-Transformation-Infrarot-Spektrometer

Um Rotations-Schwingungs-Spektren von Molekülen zu bestimmen, wird z.B. das Spektrum einer Lichtquelle, das teilweise von Molekülen absorbiert wird, mit einem Monochromator spektral aufgelöst gemessen. Durch diesen Monochromator, wird nur ein kleiner Wellenlängenbereich ausgewählt was im Infraroten den Nachteil hat, daß die Lichtintensitäten sehr klein werden ($I \propto \hbar\omega$).

Ein elegantes Verfahren, dieses Problem zu umgehen, ist die Fourier-Transformations-Infrarot-Spektroskopie (Abb. 4.21). Hierbei wird das Licht einer Infrarotlichtquelle durch ein **Michelson-Interferometer** geleitet. Ein Spiegel dieses Interferometers ist verfahrbar und wird kontinuierlich bewegt. Betrachten wir zunächst eine monochromatische Strahlungsquelle die Licht ($E = E_0 \cos \omega_0 t$) einer Frequenz ω_0 aussendet. Durch die Überlagerung des Lichtes aus beiden Interferometerarmen ergibt sich beim Verfahren des Spiegels ein cosinusförmiges Signal auf dem Detektor in Abhängigkeit vom Spiegelweg s_2 .

$$I = c\epsilon_0 E^2 = c\epsilon_0 E_0^2 [\cos(\omega_0 t + ks_1) + \cos(\omega_0 t + ks_2)]^2 RT \quad (4.103)$$

E_0 ist die Amplitude der Feldstärke des Lichtes. R ist das Reflektions-

vermögen des festen und des beweglichen Spiegels. T die Transmission des Strahlteilers. Die beiden Wege s_1 und s_2 unterscheiden sich durch das Verfahren des Spiegels mit einer Geschwindigkeit v :

$$s_2 = s_1 + vt \quad (4.104)$$

Auf dem Detektor bekommt man dadurch das zeitlich gemittelte Signal:

$$\langle I(t) \rangle_t = RTI_0 \left[1 + \cos \left(\omega_0 \frac{v}{c} t \right) \right]^2 \quad (4.105)$$

D.h. die Modulation des Signals auf dem Detektor erfolgt mit einer Frequenz die um den Faktor v/c herunter transformiert wurde. Führt man eine Fourier-Transformation dieses so modulierten Signals durch,

$$I(\omega) = \int_{t=0}^{\infty} \langle I(t) \rangle_t \cos \left(\omega_0 \frac{v}{c} t \right) dt \quad (4.106)$$

so bekommt man im Frequenzspektrum eine Linie entsprechend der Frequenz ω_0 . Bei einer spektral breiten Lichtquelle, ergibt die Fourier-Transformation das gesamte Frequenzspektrum. D.h. nach dieser Methode werden immer *alle* Frequenzen *gleichzeitig* gemessen. Die Lichtintensität ist groß, was die Messtechnik erleichtert. Bringt man jetzt eine Probe in den Strahlengang, beobachtet man das entsprechende Absorptions-Spektrum.

Das Auflösungsvermögen eines FTIR-Spektrometers errechnet sich aus der Bedingung, daß zwei Frequenzen erst dann getrennt werden können, wenn das Signal mindestens über eine Zeit Δt gemessen wurde gemäß:

$$\Delta\omega\Delta t \geq 2\pi \quad (4.107)$$

Demnach ist die Auflösung wegen $\Delta t = \frac{\Delta s}{v}$ durch die Verfahrenlänge des Spiegels gegeben als:

$$\Delta\omega = \frac{2\pi}{\Delta s} v \quad (4.108)$$

D.h. man benötigt einen großen Verfahrensweg um eine gute Auflösung zu realisieren. Dies ist sehr aufwändig, da das Verfahren des Spiegels absolut linear erfolgen muß. Dies wird durch einen HeNe-Interferometer realisiert, daß dem IR Strahlengang überlagert wird und nur dazu dient die Position des Spiegels sehr genau zu vermessen.

Eine beliebig scharfe Linie läßt sich nur messen, wenn der Verfahrensweg unendlich wird. Nachdem dies nicht möglich ist, bekommt man eine endliche Linienbreite. Durch die Tatsache, daß die Fourier-Transformation von 0 bis ∞ läuft, das Signal aber nur von 0 bis Δt , entstehen zusätzliche Frequenzen im

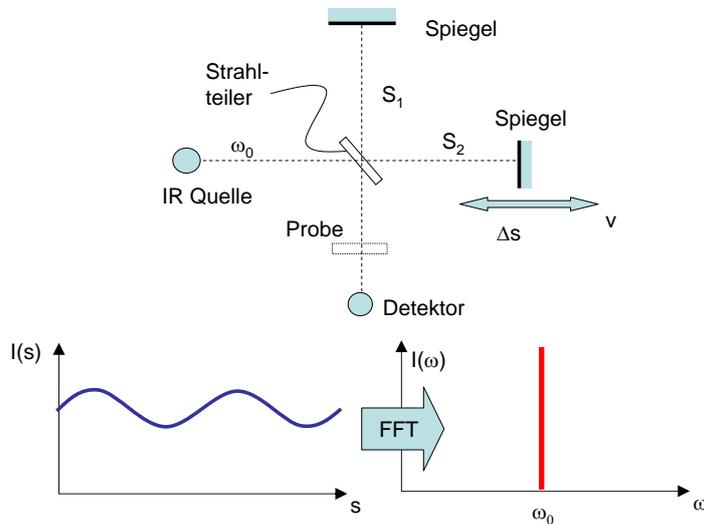


Abbildung 4.21: Fourier-Transformations-Spektroskopie. Eine spektral breite Lichtquelle wird durch eine Michelson-Interferometer geleitet, bei dem ein Spiegel kontinuierlich verfahren wird. Die Fourier-Transformation des Detektorsignals gibt das Frequenzspektrum dieser Lichtquelle wieder. Dies ist für *eine* Frequenz-Komponente ω_0 der Lichtquelle illustriert.

Spektrum durch den Abbruch des Signals bei Δt . Dieser scharfe Abbruch läßt sich Abmildern indem man eine **Apodisierungs-Funktion** $D(t)$ einführt, die dem Signal überlagert wird.

$$I(\omega) = \int_{t=0}^{\infty} \langle I(t) \rangle_t D(t) \cos\left(\omega_0 \frac{v}{c} t\right) dt \quad (4.109)$$

Hier wählt man oftmals eine Trapezfunktion für D .

Methoden der Sensitivitätssteigerung

In der Infrarotspektroskopie ist der Absorptionskoeffizient der Schwingungen in der Regel relativ klein. D.h. um die Absorption der physikalischen Oberfläche direkt auflösen zu können, ist es notwendig die Sensitivität des Verfahrens zu erhöhen. Hierfür gibt es mehrere optische Konfigurationen, wie in Abb. 4.22 illustriert.

- **metallisches Substrat**

Bei einem metallischen Substrat, muß das elektrische Feld senkrecht zur Einfallsebene eine Wellenknoten haben. das Feld parallel zur Ein-

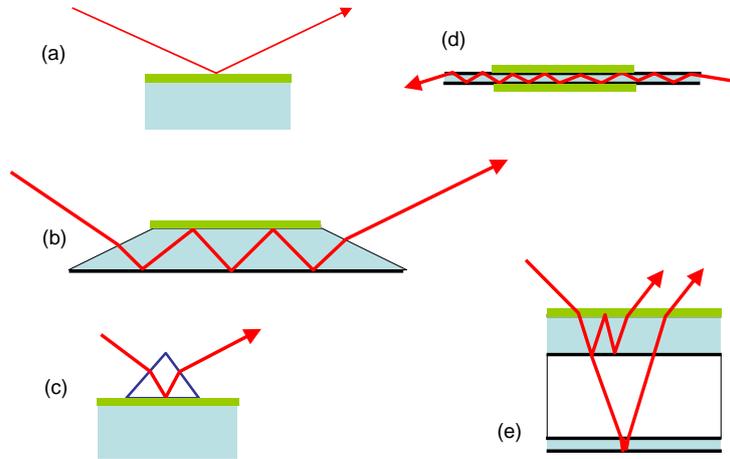


Abbildung 4.22: Methoden um die Sensitivität einer Infrarotmessung zu erhöhen: (a) metallisches Substrat; (b) interne Totalreflektion ITR; (c) abgeschwächte Totalreflektion; (d) Glasfaser; (e) optischer Hohlraumresonator.

fallsebene wird dann maximal (siehe Abb. 4.22a). Durch diese maximale Feldstärke wird die Absorption besonders sensitiv auf die Anwesenheit eines dünnen Filmes auf diesem metallischen Substrate. Diese Konfiguration wird oftmals in der Oberflächenphysik genutzt, die oft metallische, katalytische Oberflächen als Untersuchungsgegenstand betrachten. In der Plasmatechnik ist diese Konfiguration nur relevant in Systemen in denen auch Metall deponiert wird.

- **Abgeschwächte Interne Totalreflektion (ITR)**

Bei der abgeschwächten Totalreflektion wird Licht in einen trapezförmig geschnittenen Kristall eingekoppelt (siehe Abb. 4.22b). Der Einfallswinkel und der Brechungsindex des Lichtes sind so gewählt, daß bei der internen Reflexion an der Grenzfläche Beschichtung–Kristall, die Welle total reflektiert wird. Die elektrische Feldstärke nimmt exponentiell in dem Film ab (siehe Abb. 2.22):

$$E = E_{z=0} \exp(-\gamma z) \quad (4.110)$$

mit

$$\gamma = \frac{2\pi}{\lambda_s} (\sin^2 \Theta - n_{as}^2)^{1/2} \quad (4.111)$$

$\lambda_s = \frac{\lambda_{Vakuum}}{n_s}$, $n_{as} = \frac{n_a}{n_s}$ mit n_a der Brechungsindex des Films und n_s der Brechungsindex des Substrates.

$$E_{y,z=0} = \frac{2 \cos \Theta}{(1 - \epsilon_{as})^{1/2}} E_{in} \quad (4.112)$$

mit $\epsilon_{as} = \frac{\epsilon_a}{\epsilon_s} = \left(\frac{n_a}{n_s}\right)^2$

$$E_{x,z=0} = \frac{2 (\sin^2 \Theta - \epsilon_{as})^{1/2}}{(1 - \epsilon_{as})^{1/2} [(1 + \epsilon_{as}) \sin^2 \Theta - \epsilon_{as}]^{1/2}} \cos \Theta E_{in} \quad (4.113)$$

$$E_{y,z=0} = \frac{2 \cos \Theta}{(1 - \epsilon_{as})^{1/2} [(1 + \epsilon_{as}) \sin^2 \Theta - \epsilon_{as}]^{1/2}} \sin \Theta E_{in} \quad (4.114)$$

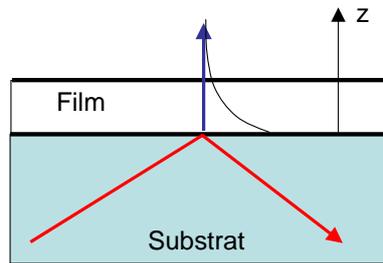


Abbildung 4.23: Exponentieller Abfall der Feldstärke bei der Totalreflexion.

Ein Nachteil der Totalreflexion ist die Tatsache, daß viele Reflexionen aufgesammelt werden müssen. Wegen dem Strahlversatz des Lichtes im Innern des Wafers ist es notwendig eine großflächige Beschichtung zu realisieren um die Information über einen großen lateralen Bereich aufzusammeln. Die verwendeten Substrate sind zum Beispiel Silizium-Wafer, die im Infraroten in der Regel transparent sind. Für die Ausrichtung des Infrarotstrahls birgt das das Problem, daß die Justage mit sichtbarem Licht nicht mehr möglich ist.

In einer einfacheren Konfiguration wird die abgeschwächte Totalreflexion auch für die Analyse von dünnen Filmen in Reflektion eingesetzt.

Hat man eine Probe, die keine optische Güte hat und nicht transparent ist, so eignet sie sich nicht für eine Messung in Transmission oder Reflektion. Dafür verwendet man ein ATR-Prisma (ATR, attenuated total reflection), das auf die Oberfläche gedrückt wird. Der Infrarotstrahl wird dann über eine Facette des Prismas eingekoppelt und erleidet Totalreflektion an der Grenzfläche Prisma - Probe (siehe Abb. 4.22c).

Eine weitere elegante Variante der internen Totalreflektion ist die Verwendung einer Infrarot-transparenten Glasfaser bei der die Ummantelung entfernt wurde (siehe Abb. 4.22d). Eine solche Faser wird durch eine Plasmaanlage gespannt und ihre Transmission gemessen. Findet nun Beschichtung auf dieser Glasfaser statt, so wird die Transmission geschwächt, was als Signal auf dem Detektor sichtbar wird.

- **Optischer Hohlraumresonator**

Ähnlich gute Erhöhung der Sensitivität, wie die interne Totalreflektion, bietet die Verwendung eines optischen Hohlraumresonators (siehe Abb. 4.22e). Hierbei wird ein Wafer zunächst oxidiert um auf beiden Seiten eine SiO_2 im Bereich $1 \mu\text{m}$ zu erzeugen. Bei dieser Schichtdicke findet eine resonante Überhöhung der Feldstärke an der Oberfläche dieses Wafers statt. Diese Überhöhung tritt für die Komponente senkrecht zur Einfallsebene ein. Die Rückseite des Wafers läßt sich zusätzlich noch mit Metall beschichten.

Allerdings kann die Verstärkung nur über einen begrenzten Wellenlängenbereich realisiert werden, da die Resonanzbedingung auf das zu untersuchende System abgestimmt werden muß.

Zeitauflösung

Die zeitliche Auflösung der Infrarotspektroskopie ist in der Regel stark begrenzt, da die entsprechenden Detektionssysteme im Infrarot nicht empfindlich genug arbeiten, so daß für das Erreichen eines bestimmten Signal-zu-Rauschverhältnisses eine lange Messzeit erforderlich ist. Falls man periodische Vorgänge beobachten kann, läßt sich diese Begrenzung überwinden. Dies gelingt mit der **Step-Scan** Methode. Hierbei wird der Verlauf eines physikalischen Vorgangs (Scan) für eine einzelne *feste* Spiegelposition des FTIR-Spektrometers vermessen. Danach verfährt man den Spiegel (Step) und mißt den Ablauf dieses Vorgangs wiederholt. Über eine Rückrechnung lassen sich dann die Interferogramme zu den einzelnen Zeitpunkten wieder zusammensetzen. Dabei sind Zeitauflösungen bis in den ns-Bereich möglich.

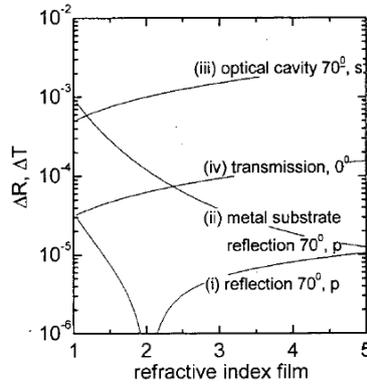


FIG. 1. Change in reflectivity at 70° incidence angle due to the presence of a thin film ($n = n - i0.04$ thickness 1 nm) with varying refractive index n on top of three different substrates: (i) crystalline silicon in p polarization, (ii) metal substrate in p polarization, and (iii) OCS in s polarization. (iv) Change in transmission at normal incidence of a silicon wafer.

Abbildung 4.24: Vergleich der Empfindlichkeit einzelner Substratkonfigurationen hinsichtlich des Nachweises einer SiH Schwingung bei 2100 cm^{-1} .

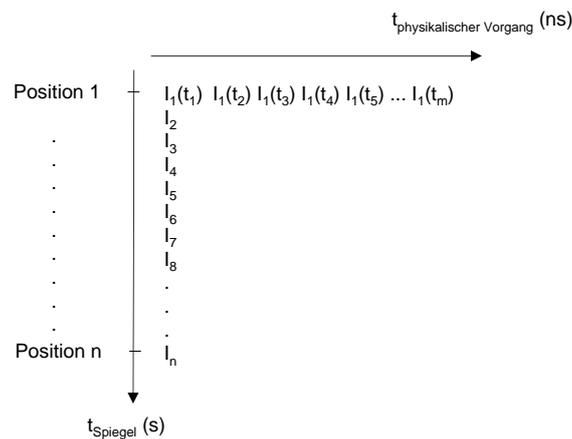


Abbildung 4.25: Bei der Step-Scan-Methode wird ein periodischer Vorgang zu fester Spiegelposition gemessen.

4.4.2 Raman-Spektroskopie

Konzeption Raman-Spektrometer

Bei der Raman-Spektroskopie wird die inelastische Streuung von Licht analysiert. Wegen des kleinen Wirkungsquerschnitts für die Streuung ($\propto \omega^4$), muß für die primäre Lichtquelle ein starker Laser verwendet werden. Die Wahl der Laserwellenlänge legt zunächst die Art der elektronischen Anregung fest. Im Falle von Kohlenstofffilmen und einer Laserwellenlänge im Sichtbaren, wird so das π -Elektronensystem angeregt. Der Ramaneffekt hängt dann von der Änderung der Polarisierbarkeit des Materials bei dieser Anregung ab. Das gestreute Licht ist in seiner Frequenz verschoben, was als Ramanspektrum aufgenommen wird.

Vom Aufbau her wird ein intensiver Laser durch eine Probe transmittiert oder von dieser reflektiert. Über eine spektrale Filterung muß der intensive Peak der elastischen Streuung (Rayleigh-Streuung) separiert werden. Die erhaltenen Raman-Spektren werden dann ausgewertet.

Der primäre Laserstrahl führt allerdings zu einem Aufheizen der Probe. Die Temperaturerhöhung ΔT_{max} ist:

$$\Delta T_{max} = \frac{(1 - R)P}{2\sqrt{\pi}\lambda w} f(\alpha w) \quad (4.115)$$

mit R dem Reflektionsvermögen, P der Laserleistung auf einen Fleck mit Durchmesser w , λ der Wärmeleitfähigkeit und f einer Funktion die die Absorption im Material beschreibt. Ist die Absorption schwach, so ergibt f eine Zahl kleiner 1, ist die Absorption stark so ist $f = 1$. Diese Aufheizung der Probe läßt sich vermeiden indem man den Laser gepulst einstrahlt, oder indem man den Laser durch eine Zylinderlinse aufweitet und die Linien über einen Spektrographen auf eine CCD Chip abbildet. Somit verteilt sich die Leistung auf eine größere Fläche was einen geringeren Temperaturanstieg zur Folge hat.

Die Signalhöhe kann gesteigert werden ähnlich zur Infrarotspektroskopie durch optische Resonatoren. Ein Sonderfall hierbei ist die Methode SERS (surface enhanced raman scattering). Hier hat man beobachtet, daß die Linienintensität von dünnen Filmen sehr stark ansteigt, wenn sie sich auf einer rauhen metallischen Oberfläche befinden. Es hat sich gezeigt, daß durch die primäre Laserstrahlung Plasmonen resonant in dem Metall angeregt werden, die die elektrische Feldstärke an der Oberfläche stark erhöhen. Durch diese stark oszillierenden Felder hat man eine Feldüberhöhung und eine etwaige Absorption wird empfindlich nachgewiesen.

Raman-Spektroskopie an kristallinen Proben

Betrachtet man die Raman-Spektroskopie an kristallinen Proben, so wird der Strukturfaktor wesentlich, der die kohärente Überlagerung der Streueignisse beschreibt. Der Wirkungsquerschnitt ist gegeben als:

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega d\omega_s} = \left(\frac{\omega_s}{c}\right)^4 \left(\frac{V^2\omega_s}{2\pi\omega_i}\right) S(\vec{k}, \omega) \quad (4.116)$$

mit ω_s der Frequenz des gestreuten Lichtes, ω_i der Frequenz des einfallenden Lichtes, V dem Streuvolumen. Die Streubedingung basiert auf der Impuls- und Energieerhaltung gegeben als:

$$\vec{k} = \vec{k}_i - \vec{k}_s \quad (4.117)$$

$$\omega = \omega_i - \omega_s \quad (4.118)$$

$$(4.119)$$

Der Strukturfaktor fasst die kohärente Überlagerung der Polarisierbarkeiten an zwei unterschiedlichen Orten r und r' zusammen. Für einen Energieverlust gemäß ω ist dies:

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{1}{V^2} \Im \int dr dr' dt \langle \delta\alpha^*(\vec{r}, z) \delta\alpha(\vec{r}', 0) \rangle e^{-i\vec{k}(\vec{r}-\vec{r}')-i\omega t} \quad (4.120)$$

Die Änderung der Polarisierbarkeit läßt sich in erster Näherung darstellen als eine Funktion der *Position* der Atome $u(r, t)$ darstellen:

$$\delta\alpha = Au(\vec{r}, t) \quad (4.121)$$

Die Korrelationsfunktion der Orte der Atome ist aus dem Phononenspektrum ableitbar gemäß:

$$\langle u^*(\vec{r}, t) u(\vec{r}, 0) \rangle = \frac{1}{V} \sum_q \langle u^*(\vec{q}) u(\vec{q}) \rangle e^{i\vec{q}(\vec{r}-\vec{r}')+i\omega t} \quad (4.122)$$

Dies läßt sich zusammenfassen als

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{N}{V^2} \frac{1}{V} \sum |A(\vec{q})|^2 \delta(\omega - \omega_0(\vec{q})) \langle u^*(\vec{q}) u(\vec{q}) \rangle |F(\vec{k} - \vec{1})|^2 \quad (4.123)$$

mit

$$F(\vec{k} - \vec{q}) = \int dr e^{i(\vec{k} - \vec{q})\vec{r}} \quad (4.124)$$

in erster Näherung ist $\langle u^*(\vec{q})u(\vec{q}) \rangle = \frac{n(\omega)+1}{\omega}$ mit $n(\omega)$ der Besetzungszahl der Phononen. Man bekommt schließlich:

$$S(\vec{k}, \omega) = \frac{N}{V^2} \frac{n(\omega) + 1}{\omega} \frac{1}{V} \sum |A(\vec{q})|^2 \delta(\omega - \omega_0(\vec{q})) |F(\vec{k} - \vec{1})|^2 \quad (4.125)$$

Kapitel 5

Mechanische Eigenschaften

In der Plasmatechnik sind Hartstoffe ein wichtiger Anwendungsbereich. Die Bestimmung der Härte ist demnach ein häufige Anforderung an die Schichtdiagnostik. Materialien großer Härte zeichnen sich oftmals auch durch hohe innere Spannungen aus, die von einem Substrat aufgenommen werden müssen.

5.1 Spannung und Dehnung

5.1.1 Grundlagen

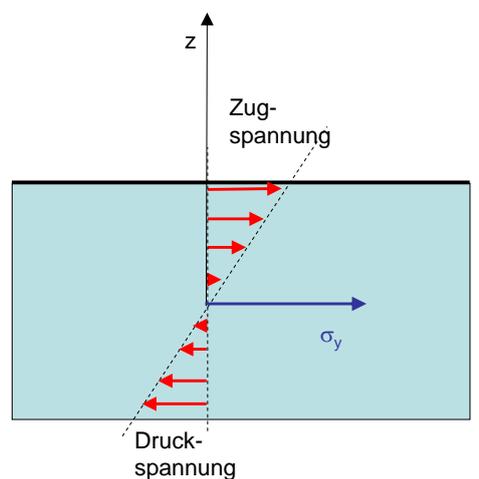


Abbildung 5.1: Zug- und Druckspannung in einer Schicht.

Die Größen Spannung σ (stress) und Dehnung ϵ (strain) sind linear miteinander verknüpft. Dies wird als das Hook'sche Gesetz bezeichnet:

$$\boxed{\sigma = E\epsilon} \quad (5.1)$$

mit E dem Elastizitätsmodul. Wird ein Körper in eine Richtung gedehnt, so verkürzt er sich in die dazu senkrechte Richtung. Dieser Anteil wird durch das Poisson-Verhältnis ν ausgedrückt:

$$\boxed{\epsilon_{yy} = -\nu\epsilon_{xx}} \quad (5.2)$$

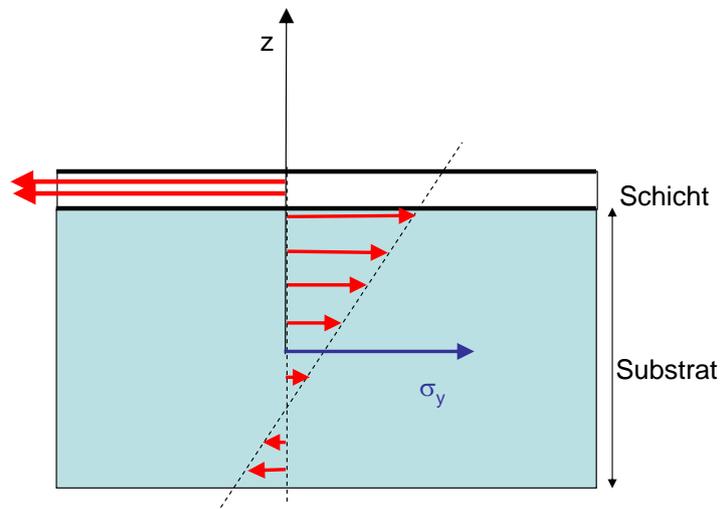


Abbildung 5.2: Spannungsprofil in einem beschichteten Wafer.

Gl. 5.1 und 5.2 lassen sich wie folgt verknüpfen für den Fall einer isotropen Spannung (keine Nebendiagonalelemente von E):

$$\epsilon_{xx} = \frac{1}{E} [\sigma_{xx} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{zz})] \quad (5.3)$$

$$\epsilon_{yy} = \frac{1}{E} [\sigma_{yy} - \nu(\sigma_{xx} + \sigma_{zz})] \quad (5.4)$$

$$\epsilon_{zz} = \frac{1}{E} [\sigma_{zz} - \nu(\sigma_{yy} + \sigma_{xx})] \quad (5.5)$$

D.h. die Dehnung in x-Richtung ϵ_{xx} ist zunächst abhängig von der Spannung in x-Richtung σ_{xx} aber über das Poisson-Verhältnis auch abhängig von

der Spannung in der y- und der z-Richtung. Der Term $-\nu$ bringt zum Ausdruck, daß z.B. eine Zugspannung in x-Richtung zu einer Kompression in z-Richtung führt und umgekehrt.

Betrachten wir jetzt den Fall eines dünnen Filmes, wie er in der Plasmatechnik die Regel ist. Ein dünner Film kann keine Spannung in z-Richtung aufnehmen. Aus diesem Grund ist $\sigma_{zz} = 0$. Die Spannung in dem Film selber sei isotrop. D.h. es gilt $\sigma_{xx} = \sigma_{yy} = \sigma_f$. Damit bekommt man:

$$\epsilon_{xx} = \frac{1}{E} [\sigma_f - \nu (\sigma_f + 0)] \quad (5.6)$$

bzw.

$$\epsilon_{xx} = \frac{1}{E} (1 - \nu) \sigma_f \quad (5.7)$$

Dies läßt sich umformen zu:

$$\sigma_f = \underbrace{\frac{E}{1 - \nu}}_Y \epsilon_{xx} \quad (5.8)$$

Y bezeichnet man als bi-axialen Elastizitätsmodul oder auch *Youngs-Elastizitätsmodul*:

$$Y = \frac{E}{1 - \nu} \quad (5.9)$$

Für die Dehnung in z-Richtung eines dünnen Filmes bekommt man:

$$\epsilon_{zz} = \frac{-2\nu}{E} \sigma_f \quad (5.10)$$

5.1.2 Spannungsverteilung Wafer - Beschichtung

Im folgenden wollen wir das System aus beschichtetem Substrat bzw. Wafer genauer analysieren. Die Beschichtung auf einem Wafer erfolgt zum Beispiel in einem Plasmaprozeß, bei dem ein signifikantes Ionenbombardement auftritt. Dadurch entsteht eine Druck- oder Zugspannung in dem Material. Als Konsequenz wird der Wafer durch diese Spannung in dem dünnen Film verbogen. D.h. die Verbiegung bzw. Krümmung dieses Wafers ist ein Maß für die eingebaute Spannung in dem dünnen Film.

Betrachten wir zunächst den Wafer der Dicke h , der durch ein angreifendes Biegemoment M (z.B. Druckspannung in dem Film) verformt sei. An der Oberseite herrscht z.B. eine Zugspannung und an der Unterseite eine

Druckspannung, wie in Abb. 5.2 verdeutlicht ist. Nachdem das ganze System kräftefrei sein muß, gilt immer:

$$\int \sigma dz = 0 \quad (5.11)$$

Als einfachsten Ansatz setzen wir $\sigma_{xx}(z) = z\alpha$. Das Biegemoment M , das durch diesen inneren Spannungen entspricht ist:

$$M = \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{xx} z dz = \alpha \frac{h^3}{12} \quad (5.12)$$

daraus läßt sich α bestimmen bei gegebenem Biegemoment M und man bekommt:

$$\sigma_{xx} = \frac{12M}{h^3} z \quad (5.13)$$

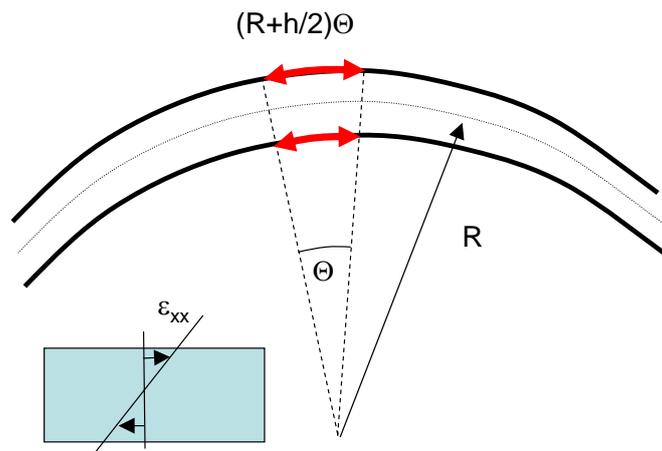


Abbildung 5.3: Krümmungsradius eines verbogenen Substrates.

Der Wafer wird durch die auftretenden Spannungen verbogen und man beobachtet einen Krümmungsradius R . Wie ist jetzt die Dehnung mit der Spannung in dem Material verknüpft? Die Dehnung (bzw. Stauchung) ϵ_{xx} bekommt man nach Abb. 5.3 aus:

$$\epsilon_{xx} = \frac{(R+z)\Theta - R\Theta}{R(\Theta)} = \frac{z}{R} \quad (5.14)$$

bzw. mit der bi-axialen Spannung in einem dünnen Film:

$$\frac{z}{R} = \epsilon_{xx} = \frac{\sigma_s}{Y_s} = \frac{12M}{h^3} z \frac{1}{Y_s} \quad (5.15)$$

D.h. eine Biegemoment M , das auf einen Wafer der Dicke h einwirkt, führt zu einer Krümmung mit Krümmungsradius R gemäß:

$$\frac{1}{R} = \frac{12}{Y_s h^3} M \quad (5.16)$$

Bei der Beschichtung gehen wir jetzt davon aus, daß dieses Biegemoment durch den dünnen Film auf der Oberfläche zustande kommt. Dieses Biegemoment auf das Substrat durch die Spannung σ_f in dem dünnen Film der Dicke $d_{Schicht}$ ist:

$$M = \underbrace{\sigma_f d_{Schicht}}_{=Kraft} \underbrace{\frac{d_{Substrat}}{2}}_{=Hebel} \quad (5.17)$$

Kombiniert man Gl. 5.17 und Gl. 5.16, so bekommt man:

$$\frac{1}{R} = \frac{12}{Y_{Substrat} d_{Substrat}^3} \left(\sigma_{Schicht} d_{Schicht} \frac{d_{Substrat}}{2} \right) \quad (5.18)$$

D.h. die Spannung in der Schicht $\sigma_{Schicht}$ läßt sich durch die Messung des Krümmungsradius eines Wafers mit bekannten mechanischen Eigenschaften erhalten. Dies wird durch die **Stoney-Gleichung** ausgedrückt:

$$\boxed{\frac{1}{R} = \frac{6}{Y_{Substrat} d_{Substrat}^2} \sigma_{Schicht} d_{Schicht}} \quad (5.19)$$

Die Stoney-Gleichung beschreibt die Spannung, die eine Schicht in einem Substrat induziert. Wie ist es aber umgekehrt? Biegen wir das Substrat, so entsteht eine Dehnung in dem dünnen Film von:

$$\epsilon_{Schicht} = \frac{z}{R} = \frac{\frac{d_{Substrat}}{2} + \frac{d_{Schicht}}{2}}{R} = \frac{d_{Substrat}}{2R} \quad (5.20)$$

$$\sigma_{Schicht} = E_{Schicht} \epsilon_{Schicht} = \frac{E_{Schicht} d_{Substrat}}{2R} \quad (5.21)$$

Nachdem $d_{Substrat} \ll R$ gilt, ist $\sigma_{Schicht}$ sehr klein. D.h. durch die Verbiegung des Substrates kann man kaum eine Spannung in der Schicht induzieren.

5.1.3 Messtechnik

Für die Bestimmung der Schichtspannung existieren mehrere Methoden, die zum einen ex-situ oder in-situ eingesetzt werden können.

Laserscanning

Bei der Auswertung mittels eines Laser-Scanners wird die Krümmung eines Substrates gemessen. Ein unverbogenes Substrat führt zu einer punktförmigen Abbildung des reflektierten Laserstrahls, der über die Probe gescannt wird (siehe Abb. 5.4). Ist das Substrat durch die Schichtspannung verbogen, so vergrößert sich die Abbildung. Mit dieser Methode ist es möglich Krümmungsradien bis zu 10 km bei einer Scanlänge von 100 mm zu detektieren.

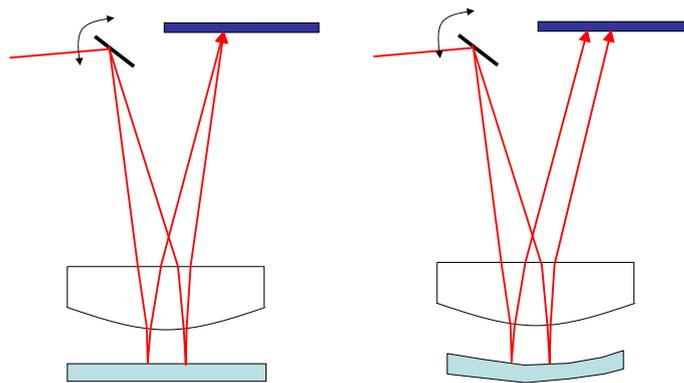


Abbildung 5.4: Laser-Scanner zur Bestimmung des Krümmungsradius einer Probe. Die Aufweitung des Laserspots auf dem Detektor ist ein Maß für die Krümmung.

Profilometer

Ähnlich zu einem Laser-Scanner kann auch durch mechanisches Abtasten eines Wafers mit einem Profilometer die Krümmung eines Wafers gemessen werden.

Röntgenbeugung

Die Spannung in einer Schicht führt zu einer Änderung des mittleren Abstandes der Atome untereinander. Dies wird sichtbar in der Röntgenbeugung

für den Fall polykristalliner Materialien (Titanitrid, Bornitrid). Die Bragg-Bedingung für konstruktive Beugung ist (siehe Abb. 5.5):

$$d \sin \Theta = \frac{\lambda}{2} \quad (5.22)$$

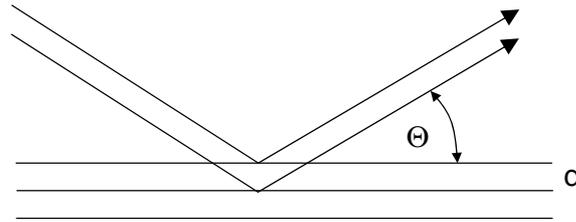


Abbildung 5.5: Bragg-Bedingung bei der Röntgenbeugung.

Der gemessene Gitterebenenabstand d kann sich von den tabellierten Werten für den unverspannten Festkörper d_0 unterscheiden. Dies entspricht der Dehnung ϵ gemäß:

$$\epsilon = \frac{d - d_0}{d_0} \quad (5.23)$$

Nachdem die Verspannung in der Regel in der Schichtebene wirkt und der Gitterebenenabstand senkrecht dazu gemessen wird, benötigt man das Poisson-Verhältnis um die endgültige Schichtspannung zu bestimmen. Mit $\epsilon_{xx} = -\nu\epsilon_{zz}$ bekommt man für die Schichtspannung:

$$\sigma_{Schicht} = -\frac{E}{2\nu}\epsilon_{zz} = -\frac{E}{2\nu}\left(\frac{d - d_0}{d_0}\right) \quad (5.24)$$

In dieser Gleichung können prinzipiell die Schichtspannung $\sigma_{Schicht}$ als auch das Elastizitätsmodul E des Materials unbekannt sein. Für diesen allgemeinen Fall ist es notwendig, die Röntgenbeugung winkelaufgelöst durchzuführen (siehe Abb. 5.6).

Die Dehnung der Gitterebenen ϵ_{11} , die bei einem beliebigen Winkel sichtbar wird, errechnet sich aus den Dehnungen der Hauptrichtungen zu:

$$\epsilon_{\Psi} = \sin^2 \Psi \cos^2 \Psi \epsilon_{xx} + \sin^2 \Psi \sin^2 \Psi \epsilon_{yy} + \cos^2 \Psi \epsilon_{zz} \quad (5.25)$$

Nachdem $\epsilon_{zz} = -\nu\epsilon_{xx} = -\nu\epsilon_{yy}$ ist, kann man ableiten:

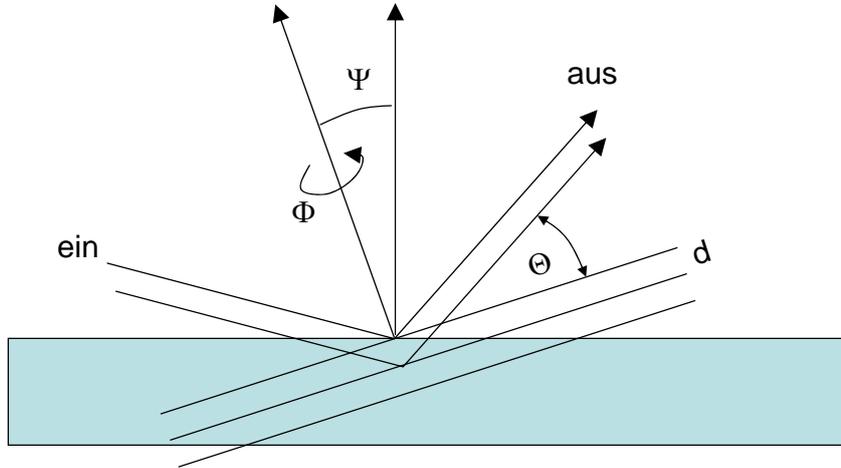


Abbildung 5.6: Bragg-Bedingung der Röntgenbeugung bei verkippter Probe.

$$\epsilon_{\Psi} = \frac{1 + \nu}{E} \sigma_f \sin^2 \Psi - \frac{2\nu}{E} \sigma_f \quad (5.26)$$

Die Dehnung ist allgemein:

$$\epsilon_{\Psi} = \frac{d_{\Psi} - d_0}{d_0} \quad (5.27)$$

damit ergibt sich aus Gl. 5.26 und Gl. 5.27:

$$d_{\Psi} = \frac{1 - \nu}{E} \sigma_{Schicht} d_0 \sin^2 \Psi + \left(1 - \frac{2\nu}{E} \sigma_f \right) d_0 \quad (5.28)$$

Trägt man jetzt die Größe d_{Ψ} gegenüber $\sin^2 \Psi$ auf, so kann man aus der Steigung der Geraden und dem Achsenabschnitt, E und $\sigma_{Schicht}$ ableiten. Dies ist in Abb. 5.7 veranschaulicht.

5.2 Härte

Die Härte ist prinzipiell keine physikalische Größe im Unterschied zu dem Elastizitätsmodul. Formal ist die Härte erst bezüglich eines bestimmten Messverfahrens definiert. Bei allen Verfahren wird ein Prüfkörper mit einer bekannten

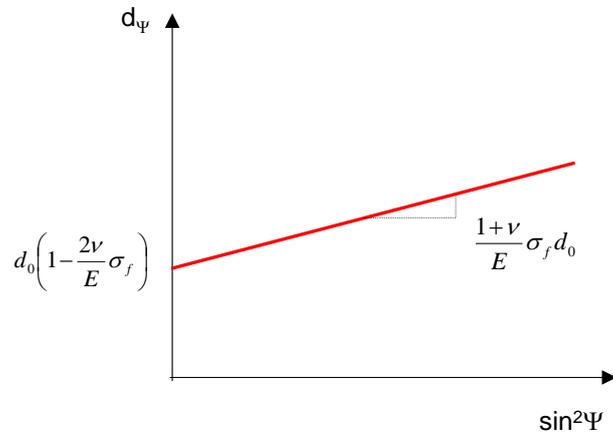


Abbildung 5.7: Auswertung der Röntgenbeugung bei variablen Einfallswinkel .

Kraft in das Werkstück eingedrückt. Diese Kraft wird in Bezug gesetzt zur Größe des Eindrucks. Die Härte H ist damit:

$$H = \frac{F_{max}}{A} \quad (5.29)$$

mit A der Querschnittsfläche des Eindrucks. In einem einfachen Modell läßt sich die Härte einer Probe mit den inneren Spannungen in dem Film verknüpfen wie in Abb. 5.8 verdeutlicht.

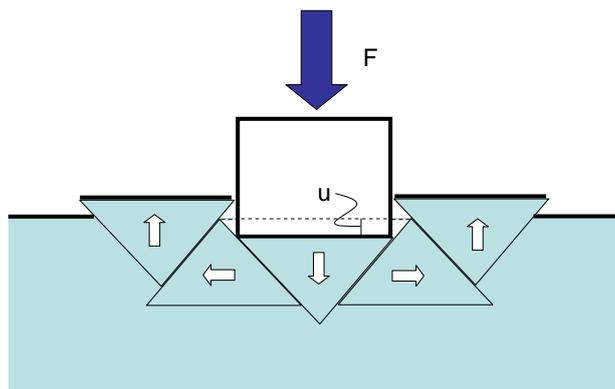


Abbildung 5.8: Verknüpfung zwischen Härte und Spannung in der Schicht.

Die Verformung der Probe wird als das Verschieben von 5 Dreiecken gegen angenähert. An den Grenzflächen dieser Dreiecke muß Arbeit gegen die Schichtspannung geleistet werden. Nachdem die Bewegungsrichtung an den Grenzflächen unter 45° gegen die Schichtspannung (parallel zur Oberfläche) verläuft, ist es sinnvoll, die in dieser Richtung wirkende Spannung als

$$k = \frac{\sigma_y}{2} \quad (5.30)$$

abzukürzen. Ein Körper wird nun mit einer Kraft F um einen Weg u in ein Werkstück eingedrückt und verschiebt die Dreiecke, wie in Abb. 5.8 illustriert. Diese Arbeit Fu wird durch das Verschieben aller Dreiecke gegen die Schichtspannung bilanziert. Die Arbeit, die beim Verschieben des mittleren Dreiecks gegenüber den benachbarten Dreiecken geleistet wird ist:

$$2 \left[\underbrace{\frac{1}{\sqrt{2}} A}_{\text{Fläche}} \underbrace{k}_{\text{Spannung}} \right] \underbrace{\sqrt{2} u}_{\text{Weg}} \quad (5.31)$$

Nimmt man die Verschiebung von allen Dreiecken gegeneinander zusammen, so bekommt für alle 5 Dreiecke die Energiebilanz:

$$Fu = 2 \left(\frac{Ak}{\sqrt{2}} \right) \sqrt{2} u + 2Aku + 4 \left[\frac{Ak}{\sqrt{2}} \right] \frac{u}{\sqrt{2}} \quad (5.32)$$

und damit

$$\frac{F}{A} = 6k \quad (5.33)$$

Die Härte ist somit wie

$$\boxed{H = \frac{F}{A} = 3\sigma_y} \quad (5.34)$$

mit der inneren Spannung verknüpft

5.2.1 Klassifikation

Für die Klassifikation der Härte existieren eine Reihe von Messverfahren.

- **Brinell**

In der Metallurgie wird oftmals die Brinellhärte verwendet. Hierbei wird eine makroskopischen Kugel (Durchmesser cm) in das Werkstück

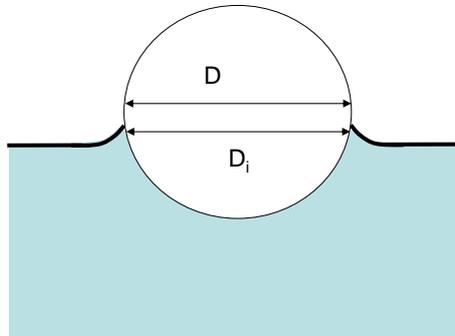


Abbildung 5.9: Verformung durch das Eindringen eines Körpers in die Schicht.

eingedrückt (siehe Abb. 5.9) und die Verformung mit der aufgebrauchten Kraft in Relation gesetzt.

$$BHN = \frac{F}{\frac{\pi}{2}D \left(D - \sqrt{D^2 - D_i^2} \right)} \quad (5.35)$$

- **Vickers**

Bei der Härtebestimmung nach Vickers wird hingegen ein Diamantstempel (als härtestes Material) benutzt, bei dem eine Facette in das Werkstück eingedrückt wird. Dabei entsteht ein Abdruck der Fläche D_2 .

$$HK = 14.229 \frac{F}{D_2} \quad (5.36)$$

- **Rockwell**

Bei der Rockwellhärte wird der Gradient des Kraftaufbaus beim Eindringen in das Werkstück ausgewertet. Die Flächenbestimmung des Eindrucks selber ist damit nicht mehr nötig.

- **Mohs**

Die Mohs-Härte ist eine empirische Skala von 1 bis 10 bei der das Ritzvermögen zweier Substanzen verglichen wird. Die Testsubstanzen reichen von Gipsmehl bis zu Diamant. Die Mohshärte ist die Testsubstanz bei der die Probe gerade noch angeritzt werden kann.

Diese Messverfahren sind bislang für Vollmaterialien validiert. Für die Bestimmung der Härte dünner Filme muß jedoch die Endlichkeit der Probe berücksichtigt werden. Beim Eindringen des Prüfkörpers dürfen nur die mechanischen Eigenschaften der Beschichtung maßgeblich sein und nicht die des Substrats. Dies läßt sich erreichen, indem man die Größe der Eindrücke auf den Mikrometer- oder Nanometerbereich beschränkt. Mit dieser Methode sind dann auch dünne Filme zugänglich.

5.2.2 Nanoindentation

Beim sog. Nanoindenter wird ein Prüfkörper mit einer Kraft in der Größenordnung von mN in eine Probe eingedrückt. Aus der Kraft-Weg-Kurve läßt sich die Härte ermitteln. Neuere Modelle haben noch zusätzlich die Möglichkeit die Form des Eindrucks optisch zu erfassen. Ein typischer Nanoindentation-Messplatz ist in Abb. 5.10 gezeigt.

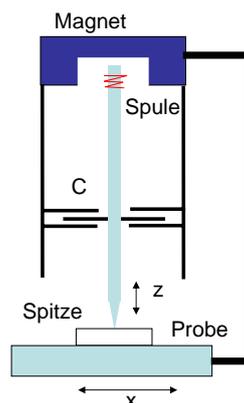


Abbildung 5.10: Ein μ - bzw. Nanoindenter mißt die Kraft beim Eindringen einer Spitze in die Probe. Die Wegänderung wird über einen Kondensator C gemessen.

Die Kraft-Weg-Kurve beim Eindringen läßt sich in mehrere Phasen unterteilen. Zunächst wird die Oberfläche *plastisch* und *elastisch* verformt bis eine maximale Kraft erreicht ist. Nachfolgend wird die Probe wieder entlastet wobei man davon ausgeht, daß diese Entlastung rein *elastisch* erfolgt. Am Punkt der maximalen Kraft wird diese typischerweise für 30 Sekunden gehalten. Ändert sich dabei noch die Eindringtiefe, so spricht man von einem *Kriechen* des Materials. In Abb. 5.11 ist dies am Beispiel der beiden Materialien Al und Al_2O_3 illustriert. Nach dem Entlasten des Prüfkörpers verbleibt

der Eindruck der anfänglich plastischen Verformung (siehe Abb. 5.12).

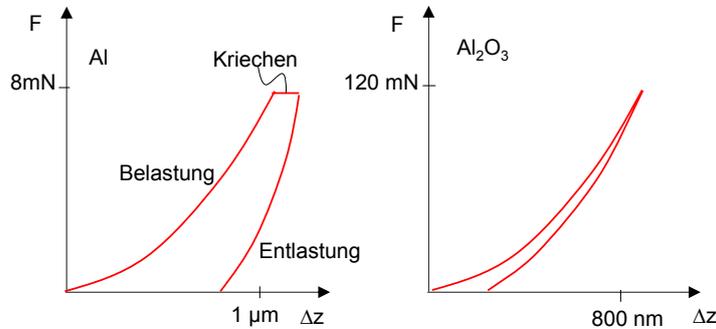


Abbildung 5.11: Belastung und Entlastungskurven von Al und Al₂O₃.

Die modernen Instrumente der Härtebestimmung verwenden ein hochauflösendes SEM oder AFM, um die Größe des Eindrucks der plastischen Verformung zu bestimmen. Hat man ein solches Gerät nicht zur Verfügung ist es auch möglich, die Größe des Eindrucks aus der Belastungs- und Entlastungskurve abzuleiten. Dies geschieht mit Hilfe der Oliver & Pharr Methode. Voraussetzung ist wieder, daß die Entlastungskurve vollständig elastisch erfolgt. Hat man einen Prüfkörper mit waagerechter Grenzfläche, so verbleibt die ganze Fläche in Kontakt mit dem Festkörper, bis der Prüfkörper von der Probe abhebt. Im elastischen Bereich erwartet man eine lineare Abhängigkeit der Kraft vom Weg. D.h. die Entlastungskurve ist eine Gerade, die die x-Achse in Abb. 5.12 bei einer Tiefe schneidet, die dem letzten Kontakt des plastisch verformten Körpers entspricht. Nachdem die meisten Prüfkörper allerdings komplizierte drei-dimensionale Formen besitzen, folgt die Belastungs- und Entlastungskurve einem allgemeinen Potenzgesetz der Form:

$$F \propto (h - h_0)^m \quad (5.37)$$

Für einen quadratischen Körper ist $m = 1$, für einen kegelförmigen $m = 2$ und für einen kugelförmigen $m = 1.5$. Aus der Entlastungskurve muß man jetzt versuchen, die Größe des Eindrucks der plastischen Verformung zu ermitteln. Hierbei geht man wie folgt vor: (i) zunächst bestimmt man die Steigung der Kurve am Ort maximaler Belastung S_{max} und maximaler Eindringtiefe h_{max} . Diese Steigung wird auf die x-Achse extrapoliert und man bekommt die Eindringtiefe h_i . Die Eindringtiefe h_c beim Übergang von der elastischen zur plastischen Verformung ergibt sich aus:

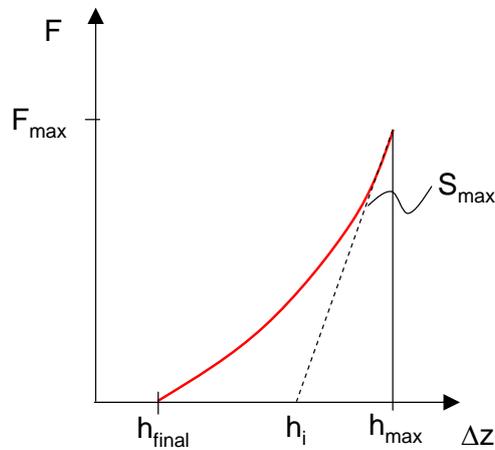


Abbildung 5.13: Auswertung Entlastungskurve.

Verformung bis ans Interface reichen kann. Deshalb sollte die Tiefe des Eindruckes typischerweise nur 1/10 der Dicke der Schicht betragen.

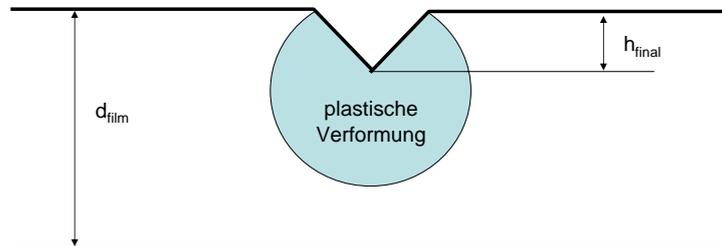


Abbildung 5.14: Einfluss der endlichen Substratdicke auf die Auswertung der Nanoindentation.

In komplexeren Schichtsystemen ist es zudem wesentlich die Ausbreitung der Schichtspannung in den einzelnen Schichten zu verfolgen. Hierbei können je nach Lastverteilung anscheinend paradoxe Effekte auftauchen, wenn ein weicher Film die Härte einer darunter liegenden Schicht erhöht weil die Spannung gleichmäßiger verteilt wird.

Alternativ zur Nanoindentation existieren noch weitere Methoden der Härtemessung. So ist es möglich in Echtzeit die Schichtverspannung zu vermessen, wenn man einen freistehenden Cantilever einem Plasmaprozeß aussetzt. Durch die aufwachsende Schicht wird dieser Cantilever zunehmend

verbogen. Diese Verbiegung wird über die Ablenkung eines Laserstrahls gemessen.

In einem weiteren ex-situ Verfahren wird ein beschichteter Wafer chemisch so weit abgelöst bis ein frei tragender Film entsteht. Danach wird die Rückseite mit einem Druck beaufschlagt, der zur einer Aufwölbung der Schicht führt. Die Höhe dieser Wölbung ist ein Maß für die Härte der Schicht.

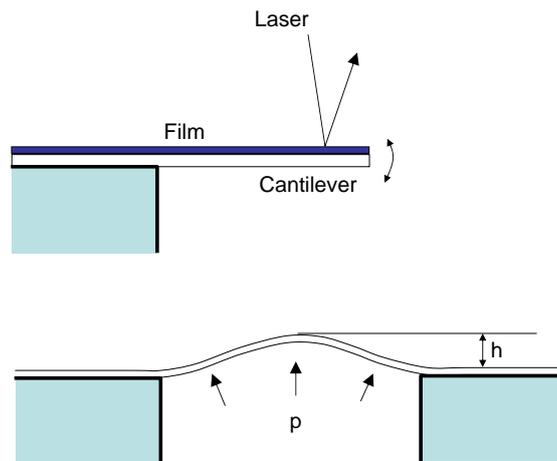


Abbildung 5.15: Methode des verbogenen Cantilevers und Aufwölbungstest.

Neben der Messung der Härte existieren noch Methoden, um den Verschleiß zu charakterisieren. Hier wird ein Prüfkörper mit definierter Kraft über die Probe bewegt. Die abgetragene Menge an Material wird dabei gemessen. Typischer Aufbau ist die Bewegung einer Kugel oder eines Stiftes über eine rotierende Scheibe.

Kapitel 6

Grenzflächeneigenschaften

6.1 Oberflächenenergie

In der Plasmatechnik gibt es viele Anwendungen in denen der Grenzfläche eines Werkstückes besondere Eigenschaften hinsichtlich Benetzbarkeit verliehen werden sollen. Die Benetzung einer Oberfläche kann durch die Einstellung der sogenannten Oberflächenenergie gesteuert werden. Ist diese Oberflächenenergie groß, so kann das System durch Benetzung die Gesamtenergie reduzieren. Ist die Oberflächenenergie hingegen gering bleibt auch die Benetzung gering.

Die Oberflächenenergie ist als diejenige Arbeit definiert, die aufgebracht werden muß um eine Oberfläche eines Festkörpers zu erzeugen. Betrachten wir die Spaltung eines Festkörpers so entstehen zwei neue Oberflächen wie in Abb. ?? illustriert. Die Arbeit die beim Spalten geleistet werden muß ist.

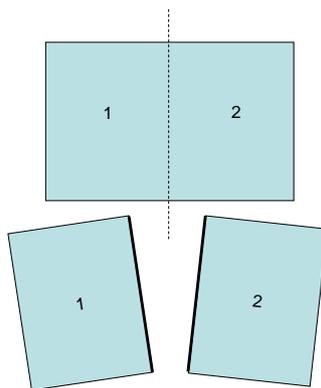


Abbildung 6.1: Definition Oberflächenenergie.

$$W_{12} = 2\sigma \quad (6.1)$$

Nachdem zwei Oberflächen entstehen ist die Oberflächenenergie σ . Hat man zwei unterschiedliche Materialien 1 und 2, so ist die aufgewendete Arbeit

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - V_{12} \quad (6.2)$$

da die Grenzfläche zwischen Medium 1 und 2 verschwindet und damit ein Anteil V_{12} abgezogen werden muß. Für diesen Wechselwirkungsanteil gibt es unterschiedliche *empirische* Formeln. Der einfachste Ansatz gemäß

$$V_{12} = |\sigma_1 - \sigma_2| \quad (6.3)$$

konnten die gemessenen Werte nicht zufrieden stellend reproduzieren. Das geometrische Mittel beschreibt allerdings den Wechselwirkungsbeitrag gut:

$$V_{12} = 2\Phi\sqrt{\sigma_1\sigma_2} \quad (6.4)$$

Die Größe Φ ist ein Skalierungsfaktor. Demnach bekommen wir:

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\Phi\sqrt{\sigma_1\sigma_2} \quad (6.5)$$

Die Wechselwirkung von zwei Medien kann auf unterschiedliche Art und Weise erfolgen: (i) induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung für unpolare Substanzen; (ii) Dipol-Dipol-Wechselwirkung für polare Substanzen; (iii) H-Brückenbindung. Die Oberflächenenergie enthält also mehrere Beiträge:

$$\sigma = \sigma^d + \sigma^p + \sigma^h \quad (6.6)$$

mit σ^d dem Anteil für die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung (d: dispersive), σ^p dem Anteil der Dipol-Dipol-Wechselwirkung (p: polar) und σ^h dem Anteil der H Brückenbindung (h: hydrogen).

Man macht jetzt folgende wichtige Annahme: Die Wechselwirkungsanteil V_{12} zwischen zwei Medien enthält allerdings nur Terme, falls *beiden* Medien die gleiche Art des Bindungstypes enthalten. So kann ein unpolare Medium 1 nur mit dem unpolaren Bindungscharakter im Medium 2 Wechselwirkung. D.h. für die Terme in V_{12} :

$$V_{12} \propto \sqrt{\sigma_1\sigma_2} = 2 \left(\sqrt{\sigma_1^d\sigma_2^d} + \sqrt{\sigma_1^p\sigma_2^p} + \sqrt{\sigma_1^h\sigma_2^h} \right) \quad (6.7)$$

Gemischte Terme der Form $\sigma_1^d\sigma_2^p$ treten *nicht* auf! In diesem Sinne läßt sich eine Hierarchie von Wechselwirkungsenergien aufstellen. Betrachtet man

zum Beispiel die Benetzung einer Schicht (Medium 1) mit einem unpolaren Lösungsmittel (Medium 2), so bekommt man:

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2\sqrt{\sigma_1^d \sigma_2^d} \quad (6.8)$$

Hat man allerdings ein polares Lösungsmittel so bekommt man einen Anteil der induzierten und der direkten Dipol-Dipol-Wechselwirkung:

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 \left(\sqrt{\sigma_1^d \sigma_2^d} + \sqrt{\sigma_1^p \sigma_2^p} \right) \quad (6.9)$$

Der Anteil der polaren Wechselwirkung lässt sich nicht unabhängig von der unpolaren Wechselwirkung untersuchen, da die induzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung sehr viel schwächer ist, aber *immer* vorhanden ist. Nimmt man noch die H-Brückenbindung hinzu bekommt man:

$$W_{12} = \sigma_1 + \sigma_2 - 2 \left(\sqrt{\sigma_1^d \sigma_2^d} + \sqrt{\sigma_1^p \sigma_2^p} + \sqrt{\sigma_1^H \sigma_2^H} \right) \quad (6.10)$$

Alternativ zum geometrischen Mittel ist auch noch das arithmetische Mittel möglich

$$4 \frac{\sigma_1^d \sigma_2^d}{\sigma_1^d + \sigma_2^d} \quad (6.11)$$

Die Bestimmung der Oberflächenenergie erfolgt in der Regel mit der Tropfenmethode. Hierbei wird eine Flüssigkeit (l: liquid) mit bekannten Anteilen σ_l^d und σ_l^p auf eine Oberfläche getropft und der Kontaktwinkel gemessen wie in Abb. illustriert.

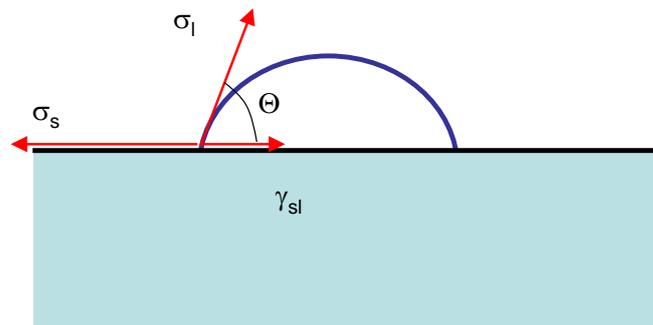


Abbildung 6.2: Kontaktwinkel eines Tropfens.

Aus dem Kräftegleichgewicht an dem Umfang der Basisfläche des Tropfens erkennt man:

$$\boxed{\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta} \quad (6.12)$$

Der Winkel Θ wird über die Beobachtung des Tropfens mit einem Fernrohr bestimmt. In dieser Gleichung sind allerdings die Größen σ_s und σ_l unbekannt. Dies kann mit mehreren Verfahren aufgelöst werden:

6.1.1 Verfahren nach Zisman

Nach dem Verfahren nach Zisman benutzt man Flüssigkeiten mit unterschiedlichem σ_l . Trägt man den $\cos \Theta$ für unterschiedliche Werte auf, so läßt sich dies zu dem Punkt $\cos \Theta = 1$ extrapolieren. $\cos \Theta = 1$ entspricht $\Theta = 0^\circ$, d.h. vollständig Benetzung. D.h. hat man eine Flüssigkeit gewählt, deren Oberflächenenergie genau der des Festkörpers entspricht kann vollständig **Spreitung** stattfinden und die Oberfläche wird vollständig benetzt. Die Extrapolation des Meßwerte ist in Abb. ?? gezeigt.

$$\cos \Theta = 1 \quad (6.13)$$

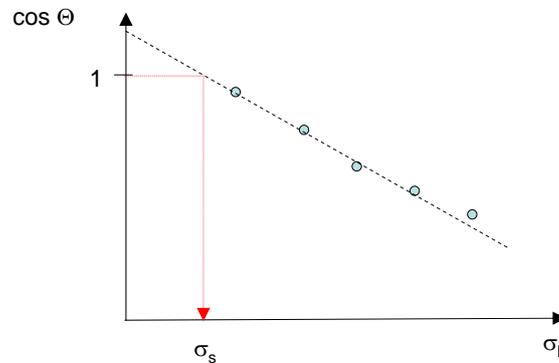


Abbildung 6.3: Verfahren nach Zisman.

6.1.2 Verfahren nach Fowkes

Mit Zisman verfahren läßt sich σ_s bestimmen. Die Unterscheidung in den unpolaren und polaren Anteil ist damit noch nicht möglich. Dies erfordert die Verwendung von polaren als auch unpolaren Lösungsmitteln als Medien des

Tropfens. Für die Bestimmung von σ_s^d und σ_s^p geht man im Fowkes-Verfahren zweistufig vor:

- **unpolare Flüssigkeiten**

Zunächst wird der unpolare Anteil bestimmt. Wir hatten für die Wechselwirkungsenergie an der Grenzfläche Flüssigkeit Beschichtung:

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} \quad (6.14)$$

und das Kräftegleichgewicht an der Grenzfläche.

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (6.15)$$

Kombiniert man diese beiden Gleichung, so bekommt man:

$$\cos \Theta = 2\sqrt{\sigma_s^d} \frac{1}{\sqrt{\sigma_l^d}} - 1 \quad (6.16)$$

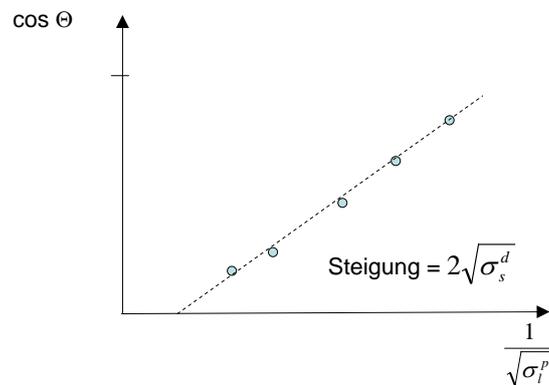


Abbildung 6.4: Verfahren nach Fowkes, unpolarer Anteil.

Diese Gleichung läßt sich graphisch auswerten. Nach der Messung der Kontaktwinkel unterschiedlicher Flüssigkeiten mit bekanntem Anteil σ_l^d erhält man bei der Auftragung gemäß Abb. eine Gerade aus deren Steigung man σ_s^d ableiten kann.

- **polare Flüssigkeiten**

In einem zweiten Schritt wird σ_s^p bestimmt. Man verwendet jetzt polare Lösungsmittel:

$$\gamma_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \right) \quad (6.17)$$

Das Kräftegleichgewicht ist wieder:

$$\sigma_s + \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (6.18)$$

Die geleistete Arbeit beim Aufbringen des Tropfens ist:

$$W_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - \gamma_{sl} \quad (6.19)$$

Auch diese geleistete Arbeit läßt sich in einen unpolaren und polaren Anteil aufteilen:

$$W_{sl} = W_{sl}^p + W_{sl}^d \quad (6.20)$$

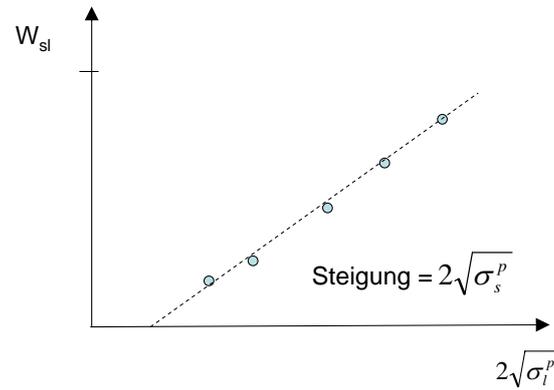


Abbildung 6.5: Verfahren nach Fowkes, polarer Anteil.

Aus 6.18 und 6.19 läßt sich ableiten:

$$W_{sl} = \sigma_l(1 + \cos \Theta) \quad (6.21)$$

$W_{sl}^p = W_{sl} - W_{sl}^d$ läßt sich ausdrücken als:

$$W_{sl}^p = \sigma_l(\cos \Theta + 1) - 2\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} \quad (6.22)$$

Bei dieser Gleichung ist σ_l^d und σ_l der polaren Flüssigkeit bekannt und σ_s^d der Schicht aus dem ersten teil des Verfahrens. Damit läßt sich für eine gegeben unpolare Flüssigkeit, der Werte von W_{sl}^p bestimmen. Aus diesem Wert bestimmt sich dann σ_s^p gemäß:

$$W_{sl}^p = 2\sqrt{\sigma_l^p \sigma_s^p} \quad (6.23)$$

6.1.3 Verfahren nach Owens, Wendt

Nach dem Verfahren nach Owens und Wendt kann man den polaren und unpolaren Anteil der Wechselwirkung gleichzeitig bestimmen. Kombiniert man die Gleichungen

$$W_{sl} = \sigma_s + \sigma_l - 2 \left(\sqrt{\sigma_s^d \sigma_l^d} + \sqrt{\sigma_s^p \sigma_l^p} \right) \quad (6.24)$$

und

$$\sigma_s = \gamma_{sl} + \sigma_l \cos \Theta \quad (6.25)$$

kann man sie in einer Form $a = mx + b$ bringen mit Termen gemäß:

$$\underbrace{\frac{(1 + \cos \Theta)\sigma_l}{\sqrt{\sigma_l^d}}}_y = \underbrace{\sqrt{\sigma_s^p}}_m \underbrace{\sqrt{\frac{\sigma_l^p}{\sigma_l^d}}}_x + \underbrace{\sqrt{\sigma_s^d}}_b \quad (6.26)$$

D.h. bestimmt man den Kontaktwinkel für mehrere Flüssigkeiten mit bekanntem σ_l^p und σ_l^d , so bekommt man eine Gerade der Steigung σ_l^d und deren Achsenabschnitt bei $x = 0$, σ_l^d bestimmen läßt.

$$(6.27)$$

6.2 Permeation

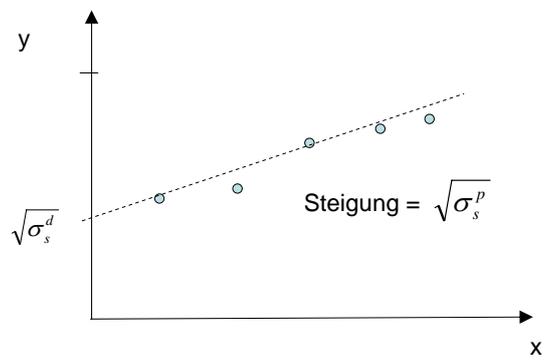


Abbildung 6.6: Verfahren nach Owens, wendt.

Anhang A

Numerische Lösung der Mie-Streuung

Bohren und Huffmann entwickelten einen sehr schnellen Algorithmus um S_1 und S_2 zu berechnen. Dieser basiert auf einer Rekursionsformel für die Bessel Funktionen and Legendre Polynome.

A.1 Iterative Bestimmung der Randbedingungen

Die Koeffizienten a_n und b_n an einer beliebigen Grenzfläche zwischen zwei Medien 1 und 2 bei einer Größe x und Brechungsindizes m_1 und m_2 ist gegeben als:

$$a_n = \frac{m_2 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)}{m_2 \chi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x) - m_1 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x)} \quad (\text{A.1})$$

und

$$b_n = \frac{m_2 \psi_n(m_1 x) \psi'_n(m_2 x) - m_1 \psi_n(m_2 x) \psi'_n(m_1 x)}{m_2 \chi'_n(m_2 x) \psi_n(m_1 x) - m_1 \psi'_n(m_1 x) \chi_n(m_2 x)} \quad (\text{A.2})$$

Diese Ausdrücke lassen sich iterativ berechnen mittels der logarithmischen Ableitung:

$$D_n = \frac{\psi'_n}{\psi_n} \quad (\text{A.3})$$

Dieser Ausdruck genügt folgenden Bedingungen:

$$\psi_n(z) = \frac{2n-1}{z}\psi_{n-1}(z) - \psi_{n-2}(z) \quad (\text{A.4})$$

$$\chi_n(z) = \frac{2n-1}{z}\chi_{n-1}(z) - \chi_{n-2}(z) \quad (\text{A.5})$$

$$D_n(z) = \frac{1}{\frac{n}{z} - D_{n-1}(z)} - \frac{n}{z} \quad (\text{A.6})$$

Für die Ableitungen bekommt man:

$$\psi'_n(z) = \psi_{n-1}(z) - \frac{n}{z}\psi_n(z) \quad (\text{A.7})$$

$$\chi'_n(z) = \chi_{n-1}(z) - \frac{n}{z}\chi_n(z) \quad (\text{A.8})$$

Unter Ausnutzung des Zusammenhangs

$$\frac{1}{\psi_n}(z) = \chi_n(z)D_n(z) - \chi'_n(z) \quad (\text{A.9})$$

können die Koeffizienten a_n und b_n in effizienter Weise numerisch ausgewertet werden. Hierbei werden Verhältnisse von Bessel Funktionen benutzt anstatt die Funktionen selbst. Dies ist numerisch stabiler, da alle Werte in der Nähe von 1 bleiben. Dividiert man durch $\psi_n(m_1x)\psi_n(m_2x)$ bekommt man:

$$a_n = \frac{m_2 \frac{\psi'_n(m_1x)}{\psi_n(m_1x)} - m_1 \frac{\psi'_n(m_2x)}{\psi_n(m_2x)}}{m_2 \chi_n(m_2x) \frac{\psi'_n(m_1x)}{\psi_n(m_1x)\psi_n(m_2x)} - m_1 \chi'_n(m_2x) \frac{1}{\psi_n(m_2x)}} \quad (\text{A.10})$$

bzw.

$$a_n = \frac{m_2 D_n(m_1x) - m_1 D_n(m_2x)}{m_2 D_n(m_1x) \chi_n(m_2x) - m_1 \chi'_n(m_2x)} \psi_n(m_2x) \quad (\text{A.11})$$

oder

$$a_n = \left(\frac{m_2 D_n(m_1x) - m_1 D_n(m_2x)}{m_2 D_n(m_1x) \chi_n(m_2x) - m_1 \chi'_n(m_2x)} \right) \left(\frac{1}{\chi_n(m_2x) D_n(m_2x) - \chi'_n(m_2x)} \right) \quad (\text{A.12})$$

Für den Koeffizienten b_n erhält man:

$$b_n = \frac{m_2 \frac{\psi'_n(m_2x)}{\psi_n(m_2x)} - m_1 \frac{\psi'_n(m_1x)}{\psi_n(m_1x)}}{m_2 \chi'_n(m_2x) \frac{1}{\psi_n(m_2x)} - m_1 \chi_n(m_2x) \frac{\psi'_n(m_1x)}{\psi_n(m_1x)\psi_n(m_2x)}} \quad (\text{A.13})$$

bzw.

$$b_n = \frac{m_2 D_n(m_2 x) - m_1 D_n(m_1 x)}{m_2 \chi'_n(m_2 x) - m_1 D_n(m_1 x) \chi_n(m_2 x)} \psi_n(m_2 x) \quad (\text{A.14})$$

oder

$$b_n = \left(\frac{m_2 D_n(m_2 x) - m_1 D_n(m_1 x)}{m_2 \chi'_n(m_2 x) - m_1 \chi_n(m_2 x) D_n(m_1 x)} \right) \left(\frac{1}{\chi_n(m_2 x) D_n(m_2 x) - \chi'_n(m_2 x)} \right) \quad (\text{A.15})$$

A.2 Iterative Lösung für einfache Kugel

Für den Fall einer einfachen Kugel, teilt man den Ausdruck durch $\psi_n(m_1 x)$ und die iterative Lösung für $\psi'_n(x)$ wird eingesetzt ($m_2 = 1.0$). Damit bekommt man:

$$a_n = \frac{m_2 D_n(m_1 x) \psi_n(m_2 x) - m_1 \psi'_n(m_2 x)}{m_2 D_n(m_1 x) \chi_n(m_2 x) - m_1 \chi'_n(m_2 x)} \quad (\text{A.16})$$

Setzt man $m_2 = 1.0$ bekommt man für die Ableitung:

$$a_n = \frac{m_2 D_n(m_1 x) \psi_n(x) - m_1 (\psi_{n-1} - \frac{n}{x} \psi_n(x))}{m_2 D_n(m_1 x) \chi_n(m_2 x) - m_1 (\chi_{n-1} - \frac{n}{x} \chi_n(x))} \quad (\text{A.17})$$

oder

$$a_n = \frac{\left[\frac{m_2}{m_1} D_n(m_1 x) + \frac{n}{x} \right] \psi_n(x) - \psi_{n-1}(x)}{\left[\frac{m_2}{m_1} D_n(m_1 x) + \frac{n}{x} \right] \chi_n(x) - \chi_{n-1}(x)} \quad (\text{A.18})$$

Diese Iteration hat folgende Startwerte:

$$\psi_0(z) = \cos(z) \quad \psi_1(z) = \sin(z) \quad (\text{A.19})$$

$$\chi_0(z) = -\sin(z) \quad \chi_1(z) = \cos(z) \quad (\text{A.20})$$

$$D_0 = \frac{\cos(z)}{\sin(z)} \quad (\text{A.21})$$

Diese Iteration wird durchgeführt bis zu einem maximalen n_{max} , das sich empirisch bestimmt als:

$$n_{max}(x) = x + 4x^{1/3} + 2 \quad (\text{A.22})$$

Eine ähnliche Iteration wird benutzt für die Winkelabhängige Funktion:

$$\pi_{n+1} = \frac{1}{n} [(2n + 1) \cos(\Theta)\pi_n - (n + 1)\pi_{n-1}] \quad (\text{A.23})$$

mit

$$\pi_0 = 0 \quad \pi_1 = 1 \quad (\text{A.24})$$

Die Funktion τ_n wird abgeleitet von π mittels:

$$\tau_n = n \cos(\Theta)\pi_n - (n + 1)\pi_{n-1} \quad (\text{A.25})$$

Diese Iteration wird durchgeführt um die Streuamplituden S zu bestimmen. Anstelle der Funktionen χ wird der Ausdruck $\xi = \psi - i\chi$ benutzt.

A.3 Iterative Lösung Kugeln aus mehreren Schichten

The important quantities are illustrated for a 2 layer sphere. The expression for a two-layer sphere are similar as for the homogeneous sphere. m_1 is the refractive of the core and m_2 the index of the coating. x_1 and x_2 are the size parameters of the core and the coating. The refractive index of the ambient is m_3 . The coefficient a_n of the core itself is denoted A_n . The expression for the outer layer is achieved via recursion from the underlying layer. The expression for a_n is modified by exchanging $\psi_n(m_2x_2)$ with $\psi_n(m_2x_2) - A_n\chi_n(m_2x_2)$.

$$a_n = \frac{m_3\psi_n(m_3x_2) [\psi'_n(m_2x_2) - A_n\chi'_n(m_2x_2)] - m_2\psi'_n(m_3x_2) [\psi_n(m_2x_2) - A_n\chi_n(m_2x_2)]}{m_3\chi_n(m_3x_2) [\psi'_n(m_2x_2) - A_n\chi'_n(m_2x_2)] - m_2\chi'_n(m_3x_2) [\psi_n(m_2x_2) - A_n\chi_n(m_2x_2)]} \quad (\text{A.26})$$

For efficient computing this expression is again divided by $\psi_n(m_2x_2)$ and $\psi_n(m_3x_2)$. One obtains:

$$a_n = \frac{m_3 \left[D_n(m_2x_2) - A_n \frac{\chi'_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)} \right] - m_2 D_n(m_3x_2) \left[1 - A_n \frac{\chi_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)} \right]}{m_3 \frac{\chi_n(m_3x_2)}{\psi_n(m_3x_2)} \left[D_n(m_2x_2) - A_n \frac{\chi'_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)} \right] - m_2 \frac{\chi'_n(m_3x_2)}{\psi_n(m_3x_2)} \left[1 - A_n \frac{\chi_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)} \right]} \quad (\text{A.27})$$

Then by dividing denominator and nominator with $1 - A_n \frac{\chi_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)}$ one obtains with

$$\tilde{D}_n(m_2x_2) = \frac{D_n(m_2x_2) - A_n \frac{\chi'_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)}}{1 - A_n \frac{\chi_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)}} \quad (\text{A.28})$$

or

$$\tilde{D}_n(m_2x_2) = \frac{D_n(m_2x_2) - A_n \chi'_n(m_2x_2) [\chi_n(m_2x_2) D_n(m_2x_2) - \chi'_n(m_2x_2)]}{1 - A_n \chi_n(m_2x_2) [\chi_n(m_2x_2) D_n(m_2x_2) - \chi'_n(m_2x_2)]} \quad (\text{A.29})$$

results to:

$$a_n = \frac{m_3 \tilde{D}_n(m_2x_2) - m_2 D_n(m_3x_2)}{m_3 \chi_n(m_3x_2) \tilde{D}_n(m_2x_2) - m_2 \chi'_n(m_3x_2)} \psi_n(m_3x_2) \quad (\text{A.30})$$

This expression is very similar to the expression for the homogenous sphere if one replaced \tilde{D}_n again with D_n . This holds if A_n and B_n are zero.

The solution is again given by:

$$a_n = \left(\frac{m_3 \tilde{D}_n(m_2x_2) - m_2 D_n(m_3x_2)}{m_3 \chi_n(m_3x_2) \tilde{D}_n(m_2x_2) - m_2 \chi'_n(m_3x_2)} \right) \left(\frac{1}{\chi_n(m_3x_2) D_n(m_3x_2) - \chi'_n(m_3x_2)} \right) \quad (\text{A.31})$$

Equivalent expressions for b_n yield:

$$b_n = \frac{m_2 \psi_n(m_3x_2) [\psi'_n(m_2x_2) - B_n \chi'_n(m_2x_2)] - m_3 \psi'_n(m_3x_2) [\psi_n(m_2x_2) - B_n \chi_n(m_2x_2)]}{m_2 \chi_n(m_3x_2) [\psi'_n(m_2x_2) - B_n \chi'_n(m_2x_2)] - m_3 \chi'_n(m_3x_2) [\psi_n(m_2x_2) - B_n \chi_n(m_2x_2)]} \quad (\text{A.32})$$

For efficient computing this expression is again divided by $\psi_n(m_2x_2)$ and $\psi_n(m_3x_2)$. One obtains:

$$b_n = \frac{m_2 \left[D_n(m_2x_2) - B_n \frac{\chi'_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)} \right] - m_3 D_n(m_3x_2) \left[1 - B_n \frac{\chi_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)} \right]}{m_2 \frac{\chi_n(m_3x_2)}{\psi_n(m_3x_2)} \left[D_n(m_2x_2) - B_n \frac{\chi'_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)} \right] - m_3 \frac{\chi'_n(m_3x_2)}{\psi_n(m_3x_2)} \left[1 - B_n \frac{\chi_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)} \right]} \quad (\text{A.33})$$

Then by dividing denominator and nominator with $1 - B_n \frac{\chi_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)}$ one obtains with

$$\tilde{G}_n(m_2x_2) = \frac{D_n(m_2x_2) - B_n \frac{\chi'_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)}}{1 - B_n \frac{\chi_n(m_2x_2)}{\psi_n(m_2x_2)}} \quad (\text{A.34})$$

or

$$\tilde{G}_n(m_2x_2) = \frac{D_n(m_2x_2) - B_n \chi'_n(m_2x_2) [\chi_n(m_2x_2) D_n(m_2x_2) - \chi'_n(m_2x_2)]}{1 - B_n \chi_n(m_2x_2) [\chi_n(m_2x_2) D_n(m_2x_2) - \chi'_n(m_2x_2)]} \quad (\text{A.35})$$

results to:

$$b_n = \frac{m_2 \tilde{G}_n(m_2x_2) - m_3 D_n(m_3x_2)}{m_2 \chi_n(m_3x_2) \tilde{G}_n(m_2x_2) - m_3 \chi'_n(m_3x_2)} \psi_n(m_3x_2) \quad (\text{A.36})$$

The solution is again given by:

$$b_n = \left(\frac{m_2 \tilde{G}_n(m_2x_2) - m_3 D_n(m_3x_2)}{m_2 \chi_n(m_3x_2) \tilde{G}_n(m_2x_2) - m_3 \chi'_n(m_3x_2)} \right) \left(\frac{1}{\chi_n(m_3x_2) D_n(m_3x_2) - \chi'_n(m_3x_2)} \right) \quad (\text{A.37})$$

As iteration only the different D_n and χ_n and χ'_n need to be iterated with the corresponding starting expressions:

The expressions for the arguments m_2x_2 as well as for m_3x_2 .

A.4 Beschreibung des Algorithmus

The following set of equations is used to calculate the scattering coefficients for a multilayered sphere consisting of $i = \text{NB}$ layers. The size parameters x_i are given with the corresponding radii r_i as:

$$x_i = \frac{2\pi}{\lambda} r_i \quad (\text{A.38})$$

The coefficient $a_{n,i|i+1}$ at the interface i to $i+1$ is expressed as. It is important to note that various functions have mixed arguments of layer i and $i+1$:

$$a_{n,i|i+1} = \left(\frac{m_{i+1} \tilde{D}_n(m_i x_i) - m_i D_n(m_{i+1} x_i)}{m_{i+1} \chi_n(m_{i+1} x_i) \tilde{D}_n(m_i x_i) - m_i \chi'_n(m_{i+1} x_i)} \right) \left(\frac{1}{\chi_n(m_{i+1} x_i) D_n(m_{i+1} x_i) - \chi'_n(m_{i+1} x_i)} \right) \quad (\text{A.39})$$

with the parameter \tilde{D} depending only on layer i:

$$\tilde{D}_n(m_i x_i) = \frac{D_n(m_i x_i) - A_n \chi'_n(m_i x_i) [\chi_n(m_i x_i) D_n(m_i x_i) - \chi'_n(m_i x_i)]}{1 - A_n \chi_n(m_i x_i) [\chi_n(m_i x_i) D_n(m_i x_i) - \chi'_n(m_i x_i)]} \quad (\text{A.40})$$

The coefficient $b_{n,i|i+1}$ at the interface i to i+1 is expressed as. It is important to note that various functions have mixed arguments of layer i and i+1:

$$b_{n,i|i+1} = \left(\frac{m_i \tilde{G}_n(m_i x_i) - m_{i+1} D_n(m_{i+1} x_i)}{m_i \chi_n(m_{i+1} x_i) \tilde{G}_n(m_i x_i) - m_{i+1} \chi'_n(m_{i+1} x_i)} \right) \left(\frac{1}{\chi_n(m_{i+1} x_i) D_n(m_{i+1} x_i) - \chi'_n(m_{i+1} x_i)} \right) \quad (\text{A.41})$$

with the parameter \tilde{G} depending only on layer i:

$$\tilde{G}_n(m_i x_i) = \frac{D_n(m_i x_i) - B_n \chi'_n(m_i x_i) [\chi_n(m_i x_i) D_n(m_i x_i) - \chi'_n(m_i x_i)]}{1 - B_n \chi_n(m_i x_i) [\chi_n(m_i x_i) D_n(m_i x_i) - \chi'_n(m_i x_i)]} \quad (\text{A.42})$$

For the topmost layer the coefficients a_{NB} and b_{NB} are calculated differently with m_{NB+1} the coefficient of the ambient:

$$a_{NB} = \left(\frac{m_{NB+1} \tilde{D}_n(m_{NB} x_{NB}) - m_{NB} D_n(m_{NB+1} x_{NB})}{m_{NB+1} \xi_n(m_{NB+1} x_{NB}) \tilde{D}_n(m_{NB} x_{NB}) - m_{NB} \xi'_n(m_{NB+1} x_{NB})} \right) \left(\frac{1}{\chi_n(m_{NB+1} x_{NB}) D_n(m_{NB+1} x_{NB}) - \chi'_n(m_{NB+1} x_{NB})} \right) \quad (\text{A.43})$$

and

$$b_{NB} = \left(\frac{m_{NB} \tilde{G}_n(m_{NB} x_{NB}) - m_{NB+1} D_n(m_{NB+1} x_{NB})}{m_{NB} \xi_n(m_{NB+1} x_{NB}) \tilde{G}_n(m_{NB} x_{NB}) - m_{NB+1} \xi'_n(m_{NB+1} x_{NB})} \right) \left(\frac{1}{\chi_n(m_{NB+1} x_{NB}) D_n(m_{NB+1} x_{NB}) - \chi'_n(m_{NB+1} x_{NB})} \right) \quad (\text{A.45})$$

As the next ingredient we need the angular dependent function π_n and τ_n :

$$\pi_n = \frac{1}{n-1} [(2n-1) \cos(\Theta) \pi_{n-1} - n \pi_{n-2}] \quad (\text{A.46})$$

the function τ_n is derived from π as:

$$\tau_n = n \cos(\Theta) \pi_n - (n+1) \pi_{n-1} \quad (\text{A.47})$$

After calculating all elements a_n , b_n , π_n and τ_n by using the recurrence rules, the scattering amplitudes S_1 and S_2 are derived. The maximum number of coefficients n_{stop} is determined by:

$$n_{stop} = x_{NB} + 4x_{NB}^{1/3} + 2 \quad (\text{A.48})$$

$$S_1(\Theta) = \sum_{n=1}^{n_{stop}} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{a_n \pi_n(\cos \Theta) + b_n \tau_n(\cos \Theta)\} \quad (\text{A.49})$$

and

$$S_2(\Theta) = \sum_{n=1}^{n_{stop}} \frac{2n+1}{n(n+1)} \{b_n \pi_n(\cos \Theta) + a_n \tau_n(\cos \Theta)\} \quad (\text{A.50})$$

The necessary iterations are listed in the following table:

variable	iteration rule	0th element	1st
$D_n(z)$	$D_n(z) = \left[\frac{n}{z} - D_{n-1}(z) \right]^{-1} - \frac{n}{z}$		$\frac{\cos(z)}{\sin(z)}$
$\chi_n(z)$	$\chi_n(z) = \frac{2n-1}{z} \chi_{n-1} - \chi_{n-2}$	$\cos(z)$	$-\sin(z)$
$\chi'_n(z)$	$\chi'_n(z) = \chi_{n-1} - \frac{n}{z} \chi_n(z)$		
$\xi_n(z)$	$\xi_n(z) = \frac{2n-1}{z} \xi_{n-1} - \xi_{n-2}$	$\cos(z)$	$-\sin(z)$
$\xi'_n(z)$	$\xi'_n(z) = \xi_{n-1} - \frac{n}{z} \xi_n(z)$		
$\pi_n(z)$	$\pi_n(z) = \frac{1}{n-1} [(2n-1)z\pi_{n-1}(z) - n\pi_{n-2}(z)]$	0	1

These expressions are needed for the arguments $m_{i+1}x_i$ as well as $m_i x_i$ for a given layer i . The algorithm follows a two times nested iteration. The inner iteration treats the stack of layers for a given n . It starts with the innermost sphere and taking $A_{n,0} = 0$ and $A_{n,0} = 0$. Then the stack of $i=NB$ layers is solved recursively by inserting $a_{n,i}$ again as the coefficients A_n and B_n in the expressions for \tilde{D}_n and \tilde{G}_n for the $(i+1)$ 'th layer. The outer iteration

proceeds the index n by using the recurrence relation for the functions D_n and χ_n etc. until it n_{stop} coefficients are evaluated.

Index

- Apodisierung, 96
- Bandenkante, 25
- Bandenkopf, 25
- Bandenursprung, 21
- Born-Oppenheimer-Näherung, 17
- Dipolmatrixelement, 11
- Dispersion, 46
- Einstein-Koeffizient, 8
- Fortrat-Diagramm, 22
- Franck-Condon-Prinzip, 25
- FTIR, 94
- Michelson-Interferometer, 94
- Morse-Potential, 19
- Phononen
 - akustisch, 47
 - optisch, 49
- Raleigh-Streuung, 93
- Raman-Spektroskopie, 99
- Raman-Streuung, 93