

VERSUCH: DÜNNFILMPROZESSIERUNG UND WEISSLICHTREFLEKTOMETRIE

Physikalisches Praktikum PPD
im Sommersemester 2022

Durchgeführt am 02. Mai 2022 von

MARKUS GRIESBACH, FABIAN WEINELT UND
MARKUS RUFF

Betreuer: Eller, Fabian Martin

Inhaltsverzeichnis

1	Motivation und Ziel des Versuchs	5
2	Fragen zur Vorbereitung	6
2.1	Lorentzsches Oszillatormodell	6
2.2	Reflexionsgrad eines isotropen Materials für eine senkrecht einfallende Wellen	7
2.3	Interferenz bei senkrechtem Lichteinfall	8
2.4	Stokes-Relation	9
2.5	Substrat	10
2.6	Quarzglas vs Silizium	10
2.7	Emissionsspektren von Deuterium- und Halogenlampen	11
3	Messprotokoll	13
4	Durchführung und Auswertung	15
4.1	Einfluss der Messmethode (Reflexion/Transmission)	15
4.2	Rotationsgeschwindigkeitsabhängigkeit von Schichtdicken	21
4.3	Konzentrationsabhängigkeit von Schichtdicken	22
5	Zusammenfassung und Fazit	25
	Literaturverzeichnis	27

1 Motivation und Ziel des Versuchs

In diesem Versuch beschäftigen wir uns mit der Prozessierung von Dünnschichten und deren Charakterisierung mittels Reflexions- und Transmissionsmessungen. Die präzise Herstellung von dünnen Schichten und Kontrolle deren Eigenschaften ist in vielen Anwendungsgebieten sehr wichtig, beispielsweise für die Konstruktion von Solarzellen oder integrierten Schaltkreisen. Eine Veränderung der Konzentration der Ausgangslösung oder der Rotationsgeschwindigkeit beeinflusst die Schichtdicke, was von uns quantitativ untersucht wird. Dies geschieht mittels Weißlichtreflektometrie, einer einfachen aber dennoch leistungsfähigen Messmethode, die keine Beschädigung der Probe verursacht. Dabei macht man sich Interferenzeffekte von Licht zunutze, um so Rückschlüsse auf optische Eigenschaften wie den Brechungsindex, aber auch Charakteristika des Film, insbesondere dessen Dicke und Oberflächenbeschaffenheit, zu ziehen. Ziel des Versuchs ist es, einen Einblick in die Herstellung von Dünnschichten zu erhalten und die Prinzipien der Weißlichtreflektometrie sowie deren Anwendung besser zu verstehen.

2 Fragen zur Vorbereitung

2.1 Lorentzsches Oszillatormodell

Mithilfe des Lorentzsches Oszillatormodell lässt sich ein Ausdruck für den komplexen Brechungsindex in dünnen Medien bestimmen. Bei dem Modell wird angenommen, dass das elektrische Feld des Lichts im Material die Elektronen des Atoms gegenüber den Atomrümpfen verschoben werden und die so angeregten Atome sich wie harmonische Oszillatoren verhalten. Der komplexe Brechungsindex $n(\omega) = n_r(\omega) - i\kappa(\omega)$ lässt sich dann schreiben zu

$$n_r(\omega) = \frac{q_e^2 N}{2\epsilon_0 m_e} \frac{\gamma \omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2} \quad (2.1)$$

$$\kappa(\omega) = 1 + \frac{q_e^2 N}{2\epsilon_0 m_e} \frac{\omega_0^2 - \omega^2}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \gamma^2 \omega^2}, \quad (2.2)$$

wobei ω_0 die Eigenfrequenz des ungedämpften harmonischen Oszillators, γ die Dämpfung, N die Teilchenzahldichte der Atome, und q_e/m_e die Elektronenladung bzw. -masse bezeichnen.

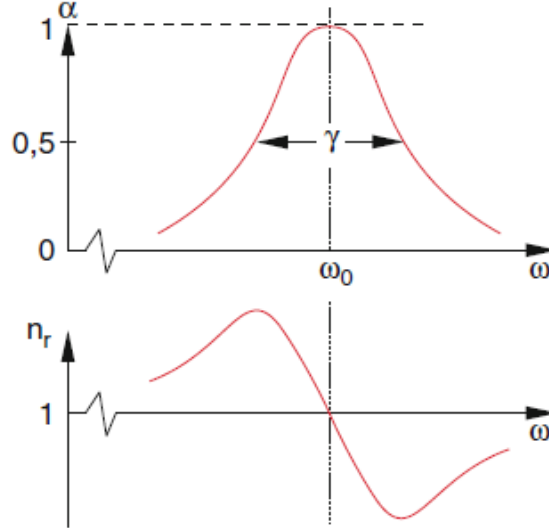


Abbildung 2.1: Absorptionskoeffizient $\alpha = \frac{4\pi}{\lambda_0} \kappa$, mit λ_0 die Wellenlänge des Lichts in Vakuum und Realteil des Brechungsindex in der Umgebung einer Absorptionslinie bei ω_0 [1]

2.2 Reflexionsgrad eines isotropen Materials für eine senkrecht einfallende Wellen

Als normale Dispersion wird der Frequenzbereich bezeichnet, bei dem $\frac{dn_r(\omega)}{d\omega} > 0$ gilt, dementsprechend wird der Frequenzbereich mit $\frac{dn_r(\omega)}{d\omega} < 0$ als anormale Dispersion bezeichnet.

2.2 Reflexionsgrad eines isotropen Materials für eine senkrecht einfallende Wellen

Im Folgenden soll der Reflexionsgrad Schritt für Schritt hergeleitet werden. Betrachtet wird eine elektromagnetische Welle, die senkrecht von Luft ($\tilde{n} = 1$) auf ein isotropes Material ($\tilde{n} = n + i\kappa$) trifft. Zunächst sei o.B.d.A die Ausbreitungsrichtung der Welle in positive x-Richtung gegeben durch $\vec{k} = k\hat{e}_x$, das magnetische Feld durch $\vec{H} = H\hat{e}_y$ sowie das elektrische Feld durch $\vec{E} = E\hat{e}_z$.

Damit definiert man als Stetigkeitsbedingungen 2.3a und 2.3b für jeweils das E - und H -Feld, wobei e die eintreffende, r die reflektierte und m die ins Medium transmittierte Welle bezeichnet.

$$\vec{E}_e + \vec{E}_r = \vec{E}_m \quad (2.3a)$$

$$\vec{H}_e - \vec{H}_r = \vec{H}_m \quad (2.3b)$$

Dabei lässt sich das E -Feld jederzeit in das H -Feld mit 2.4a und 2.4b umrechnen, umgekehrt natürlich genauso. Formel 2.4b folgt durch analoge Rechnung.

$$\vec{H} = -\frac{\vec{k}}{k} \times \vec{E} = -\frac{1}{k} \begin{pmatrix} k \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix} \times \begin{pmatrix} 0 \\ E \\ 0 \end{pmatrix} = -\frac{1}{k} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ kE \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ -E \end{pmatrix} \quad (2.4a)$$

$$\vec{E} = \begin{pmatrix} 0 \\ H \\ 0 \end{pmatrix} \quad (2.4b)$$

Für die ins Medium transmittierte Welle muss eine andere Umrechnung vorgenommen werden, mit der die Materialkonstante μ und den von 1 verschiedenen Brechungsindex \tilde{n} berücksichtigt wird.

$$\vec{H} = \frac{c}{\omega\mu} \vec{k} \times \vec{E} = \frac{\tilde{n}}{k\mu} \vec{k} \times \vec{E} = \frac{\tilde{n}}{k\mu} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ kE \end{pmatrix} = -\frac{\tilde{n}}{\mu} \begin{pmatrix} 0 \\ 0 \\ E \end{pmatrix} \quad (2.5)$$

Es ergeben sich aus 2.3a und 2.3b also skalare Gleichungen:

$$E_e + E_r = E_m \quad (2.6a)$$

$$H_e - H_r = H_m \quad (2.6b)$$

2 Fragen zur Vorbereitung

Durch Einsetzen von 2.5 in 2.6b erhält man

$$-E_e + E_r = -\frac{\tilde{n}}{\mu} E_m \Rightarrow E_e - E_r = \frac{\tilde{n}}{\mu} E_m$$

und mit 2.6a weiterhin

$$E_e - E_r = \frac{\tilde{n}}{\mu} (E_e + E_r)$$

$$E_e \left(1 - \frac{\tilde{n}}{\mu}\right) = E_r \left(1 + \frac{\tilde{n}}{\mu}\right)$$

Der Reflexionsgrad R errechnet sich schließlich durch das Betragsquadrat der reflektierten durch das Betragsquadrat der einfallenden Welle

$$R = \frac{|E_r|^2}{|E_e|^2} = \frac{\left|1 - \frac{\tilde{n}}{\mu}\right|^2}{\left|1 + \frac{\tilde{n}}{\mu}\right|^2} = \frac{|\tilde{n} - \mu|^2}{|\tilde{n} + \mu|^2} = \frac{(n - \mu)^2 + \kappa^2}{(n + \mu)^2 + \kappa^2}$$

2.3 Interferenz bei senkrechtem Lichteinfall

Trifft Licht auf ein Medium mit einer dünnen Schicht auf einem Substrat, so wird das Licht sowohl auf der Schicht als auch auf der Grenzfläche zwischen Schicht und Substrat reflektiert (vgl. Abb. 2.2). Zwischen den beiden reflektierten Strahlen entsteht so ein Gangunterschied Δs . Abhängig vom Gangunterschied interferiert das Licht konstruktiv oder destruktiv, insbesondere interferieren die Lichtstrahlen konstruktiv, wenn der Gangunterschied ein Vielfaches der Laserwellenlänge im Schicht-Medium beträgt, also $\Delta s = \frac{\lambda}{n} \cdot m$ mit $m \in \mathbb{N}$. Bei senkrechtem Einfall ist $\Delta s = 2d$ und damit folgt die Behauptung für konstruktive Interferenz bei

$$\lambda = \frac{2d \cdot m}{n}, \quad m \in \mathbb{N} \quad (2.7)$$

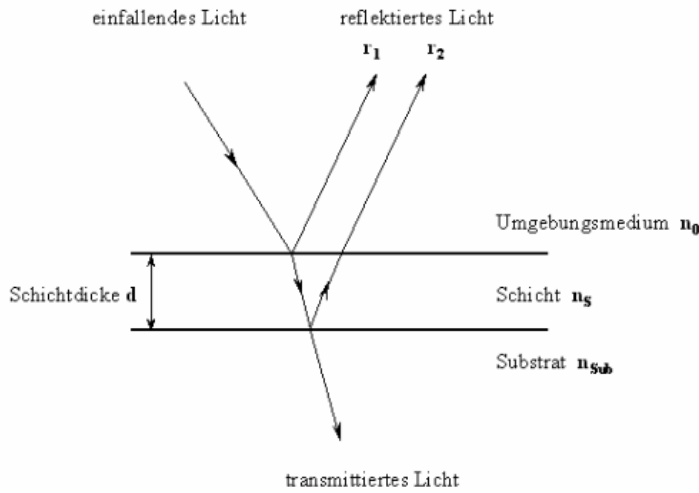


Abbildung 2.2: Strahlengang des Lichts beim Auftreffen auf Substrat mit dünner Schicht[2]

2.4 Stokes-Relation

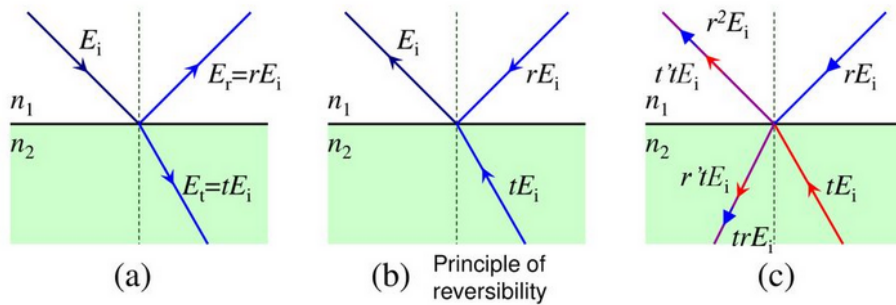


Abbildung 2.3: Skizze zur Herleitung der Stokes-Relation[3]

Die Stokes-Relation macht eine Aussage über die Transmissions- und Reflexionskoeffizienten einer elm. Welle bei Reflexion an einer Grenzfläche von zwei Medien mit unterschiedlichen Brechungsindizes. In Abb. 2.3 (a) ist die Reflexion der Welle an der Grenzfläche abgebildet. Abb. 2.3(b) zeigt das zeit-umgekehrte Bild von (a). Wird die Annahme gemacht, dass das im System keine Absorption auftritt, so muss Abb. 2.3(b) mit Abb. 2.3(c) übereinstimmen, denn Abb. 2.3(c) zeigt den Strahlengang der in (a) reflektierten und transmittierten Lichtstrahlen umgekehrt. Damit die Abbildungen übereinstimmen, muss die Stokes-Relation

$$t \cdot t' + r^2 = 1 \quad \text{und} \quad r = -r' \quad (2.8)$$

2 Fragen zur Vorbereitung

Insbesondere bedeutet der letzte Ausdruck, dass die Phase, welche mit der Reflexion auf der einen Seite der Grenzfläche verbunden ist, auf der anderen Seite der Grenzfläche um 180° verschoben ist.

2.5 Substrat

Das Substrat bezeichnet in diesem Kontext das Material, auf dem die Probe aufgetragen werden. Die Wahl eines für den Verwendungszweck geeigneten Substrats ist sehr wichtig, da insbesondere dessen Oberfläche großen Einfluss auf den Film haben kann. Für organische Halbleiter werden häufig sauerstoffhaltige Verbindungen wie Aluminiumoxid, Siliziumdioxid, Indiumzinnoxid (ITO) oder Zinn(IV)-oxid (FTO) verwendet, allerdings sind hier, da im Gegensatz zu vielen klassischen Halbleitern kein epitaktisches Wachstum nötig ist, die Wahl des Substrats deutlich flexibler, sogar Papier ist in einigen Fällen möglich.

2.6 Quarzglas vs Silizium

Glas absorbiert stark für Licht im UV-Bereich ($\lambda < 200 \text{ nm}$) und für $\lambda > 3000 \text{ nm}$, während Silizium insbesondere Licht unterhalb von etwa 1000 nm stark absorbiert.

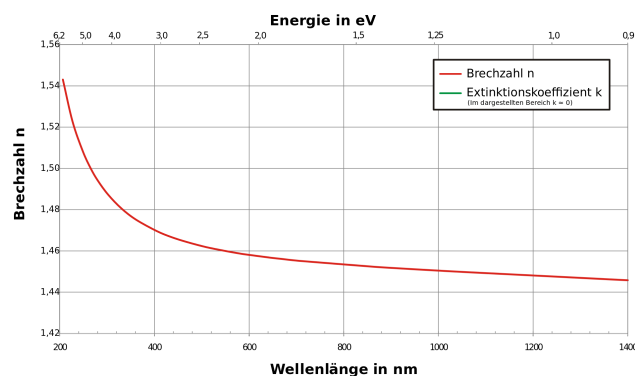


Abbildung 2.4: Dispersionsverlauf von Quarzglas

2.7 Emissionsspektren von Deuterium- und Halogenlampen

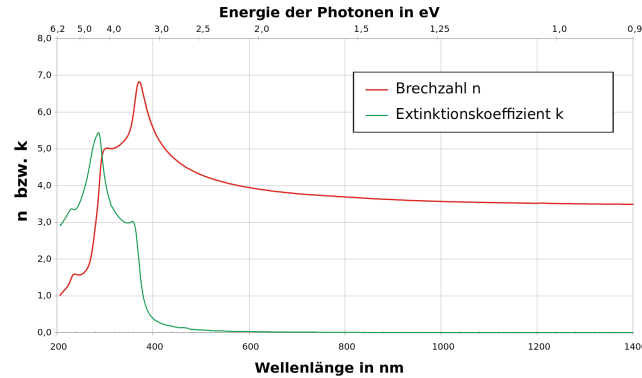


Abbildung 2.5: Dispersionsverlauf von Silizium

Abbildungen 2.4 und 2.5 zeigen die unterschiedlichen Dispersionsverläufe von Quarzglas und Silizium sowie Extinktionskoeffizienten zwischen 200 bis 1400 nm. SiO_2 , am besten bekannt in seiner häufigsten Form Quarz (trigonale Kristallstruktur), ist eines der am häufigsten vorkommenden Mineralien auf der Erde. Ein Großteil des Sandes weltweit besteht aus diesem Material, aber auch Granit, Opale, Obsidian und Basalt beinhalten zumindest teilweise SiO_2 . Wohl der bekannteste Verwendungszweck ist die Herstellung von Glas, durch Erhitzung. Häufig werden hierbei andere Stoffe zugegeben um die Eigenschaften des Glases anzupassen, aber auch Herstellung von reinem Quarzglas ist möglich. Auch bei der Herstellung von Beton, als Füllstoff in Gummiartikeln, als Substrat in der Halbleiterindustrie und in vielen weiteren Anwendungsgebieten spielt SiO_2 eine wichtige Rolle.

2.7 Emissionsspektren von Deuterium- und Halogenlampen

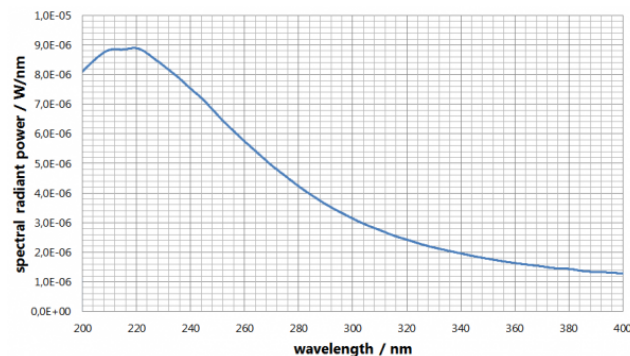


Abbildung 2.6: Emissionsspektrum einer Deuteriumlampe (Quelle: <https://www.gigahertz-optik.com/de-de/produkt/bn-lds-f-2p/>)

2 Fragen zur Vorbereitung

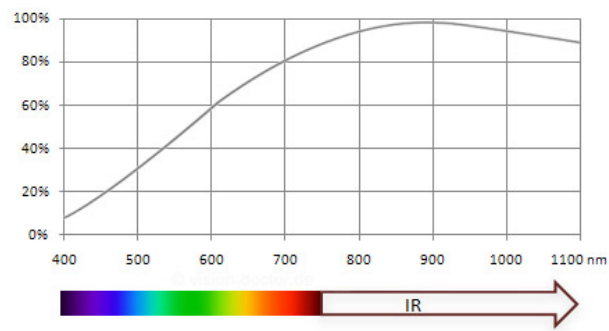


Abbildung 2.7: Emissionsspektrum einer Halogenlampe (Quelle: <https://www.vision-doctor.com/typen-beleuchtung/halogenlampen.html>)

Abbildungen 2.6 und 2.7 zeigen die Emissionsspektren der beiden in diesem Versuch verwendeten Lampen. Während die Deuteriumlampe hauptsächlich im UV-Bereich abstrahlt, deckt die Halogenlampe den sichtbaren und nahen Infrarotbereich ab.

3 Messprotokoll

Mischung

1)	330 μL ($300 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)	+ 330 μL (CB)	\rightarrow 660 μL ($150 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)
2)	420 μL ($150 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)	+ 270 μL (CB)	\rightarrow 630 μL ($100 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)
3)	780 μL ($100 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)	+ 780 μL ($300 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)	\rightarrow 360 μL ($200 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)
4)	720 μL ($200 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)	+ 720 μL ($300 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)	\rightarrow 240 μL ($250 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)
5)	790 μL ($100 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)	+ 790 μL (CB)	\rightarrow 380 μL ($50 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)
6)	730 μL ($50 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)	+ 730 μL (CB)	\rightarrow 260 μL ($25 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)
7)	20 μL ($25 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)	+ 480 μL (CB)	\rightarrow 500 μL ($1 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$)

Dünnschichtprozedur

- 1) Mikroskopobjektträger (aventur 634-1550) werden mit einer Diamantspitze geätzt und gebrochen um Stücke der Größe 25x45 mm herzustellen. Insgesamt werden 12 Stücke produziert und mit einem Diamantstift durchnummeriert (9-1).
- 2) Die Substrate werden in der Alconox-Lsg. für 10 min in den Ultraschallbad gestellt. Nach kurzem Abspülen mit VE-Wasser wird dieser Schritt mit VE-Wasser wiederholt. Anschließend wird der Vorgang auch mit Isopropanol wiederholt. Nun werden die Substrate einzeln mit Isopropanol abgetropft und mit N_2 getrocknet.
- 3) In jedem Probefläschchen werden 0,46572 g Polystyrol abgewogen. Dieses wird in 1,5524 ml Chlorbenzol gelöst, sodass die Lösung eine Konzentration von $300 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ besitzt. Das durchschnittliche Molekulargewicht des Polystyrols beträgt 35000 g/mol (MW). Nach einiger Zeit auf dem elektrischen Schüttler werden aus der Ursprungslösung $c_0 = 300 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$ verdünnte Lösungen hergestellt. Die Verhältnisse finden sich in den Folien zur Vorbereitung.
- 4) Diese Proben werden nun bei 1000 rpm statisch spincoated. Dazu werden je 100 μL gleichmäßig auf dem Substrat verteilt, woraufhin der Spincoater gestartet wird.

Substrat Nr (9-1)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Konzentration (mg/ml)	300	250	200	200	150	100	50	25	1			
Rotationszeit (s)	120	120	90	90	90	90	90	90	90			

↑
 Schüwen
 sichtbar

↑
 etwas
 nassige,
 mit Finger
 abweisbar

* kurze
 Wartezeit,
 evtl. schon
 angebracht

- 5) 2) Transmissionsmessung: 7ms Aufnahmedauer, 600 Mittelungen, um Anfang Dunkelkorrektur. Vor jeder Probe wird eine Dunkel- und eine Referenzmessung durchgeführt. Jede Messung an 6 verschiedenen Stellen. Die modellierten Schichtdicken wurden abfotografiert.

4 Durchführung und Auswertung

4.1 Einfluss der Messmethode (Reflexion/Transmission)

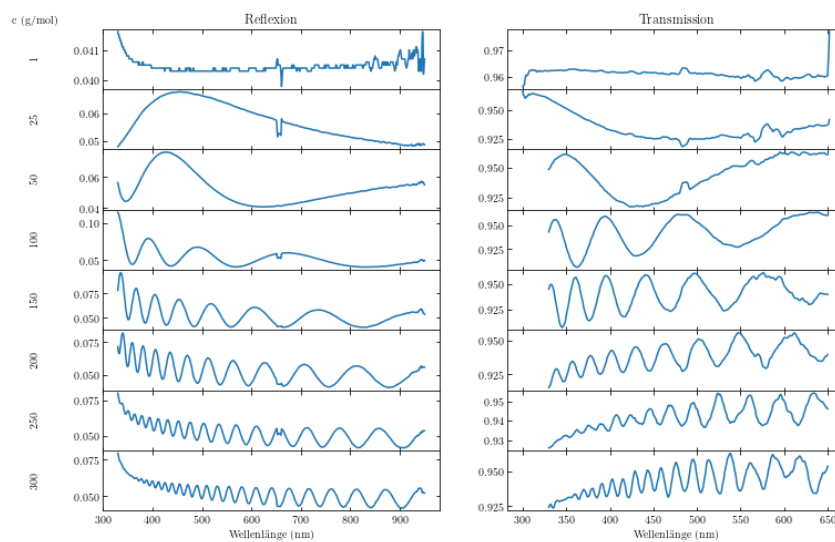


Abbildung 4.1: Reflexions- und Transmissionsspektren der Dünnschichten mit verschiedenen Konzentrationen

Abbildung 4.1 zeigt je eines der aufgenommenen Reflexions- und Transmissionsspektren für die mit verschiedenen Konzentrationen der Polymerlösung hergestellten Dünnschichten. Mit abnehmender Konzentration nimmt die Anzahl an Oszillationen und der Abstand zwischen ihnen bei beiden Messmethoden klar ab. Außerdem fällt auf, dass die Transmissionsspektren stärker verrauscht als die Reflexionsspektren sind.

4 Durchführung und Auswertung

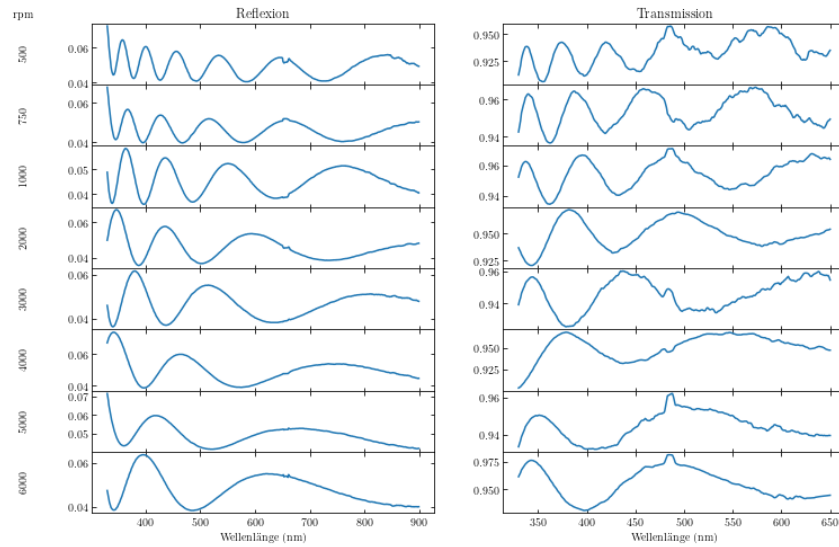


Abbildung 4.2: Reflexions- und Transmissionsspektren der Dünnschichten mit verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten

In Abbildung 4.2 sind je eines der aufgenommenen Reflexions- und Transmissionsspektren für die mit verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten des spin-coaters hergestellten Dünnschichten. Hier führen höhere Rotationsgeschwindigkeiten zu Spektren mit größerem Abstand zwischen den Extrema.

Mehrfache Reflexion in einem Dünnschicht führt, wie in der Praktikumsanleitung beschrieben, zu einer Verstärkung des Interferenzeffekts. Demnach lässt sich aus den aufgenommenen Spektren direkt schließen, dass die Schichtdicke der hergestellten Dünnschichten wie zu erwarten mit niedrigerer Konzentration bzw. höherer Rotationsgeschwindigkeit abnimmt. Auch bei diesen Proben sind die Transmissionsspektren stärker verrauscht als die Reflexionsspektren.

4.1 Einfluss der Messmethode (Reflexion/Transmission)

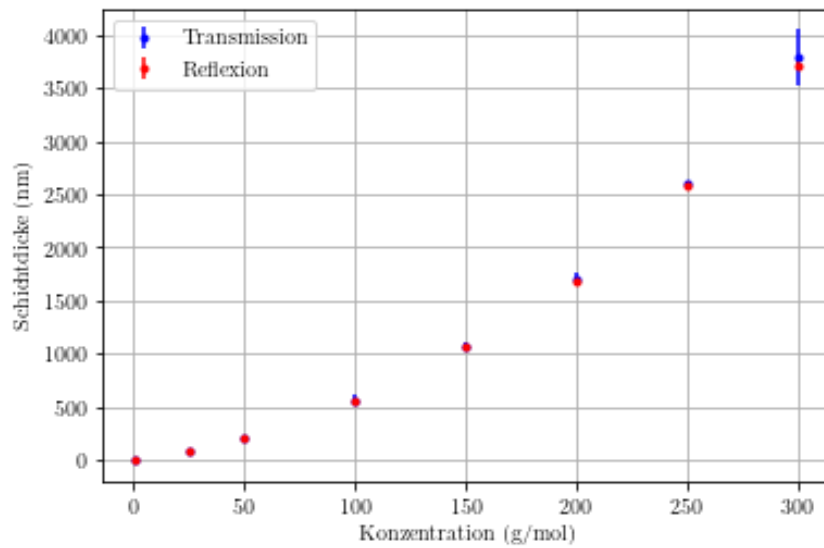


Abbildung 4.3: Mittelwerte der berechneten Schichtdicken der Dünnschichten mit verschiedenen Konzentrationen

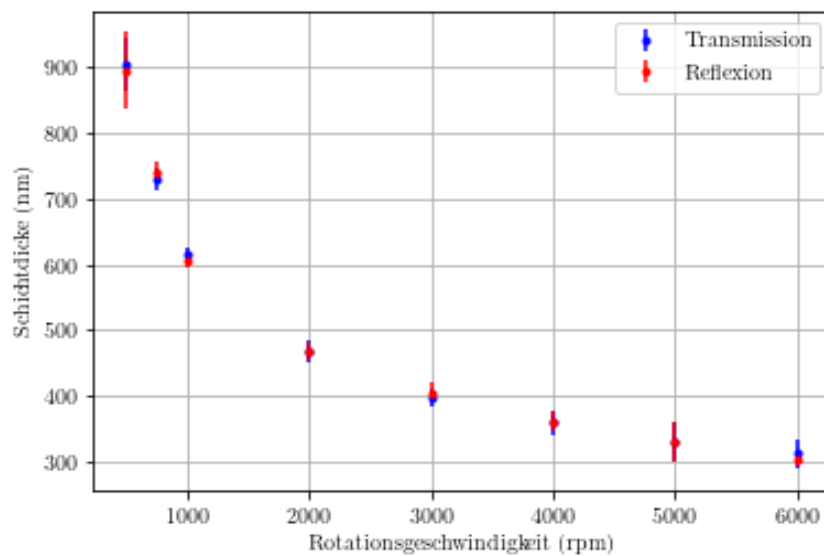


Abbildung 4.4: Mittelwerte der berechneten Schichtdicken der mit verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten hergestellten Proben

In Abbildungen 4.3 und 4.4 sind die Mittelwerte der mithilfe des Messprogramms berechneten Schichtdicken mit Fehler (doppelte Standardabweichung) in Abhängigkeit von Konzentration bzw. Rotationsgeschwindigkeit dargestellt. Wie bereits in den Spektren direkt zu erkennen war, nimmt diese mit niedrigerer Konzentration

4 Durchführung und Auswertung

bzw. höherer Rotationsgeschwindigkeit ab. Beide Messmethoden liefern sehr gut übereinstimmende Ergebnisse, die Standardabweichung ist jedoch bei den Transmissionsmessungen generell etwas höher.

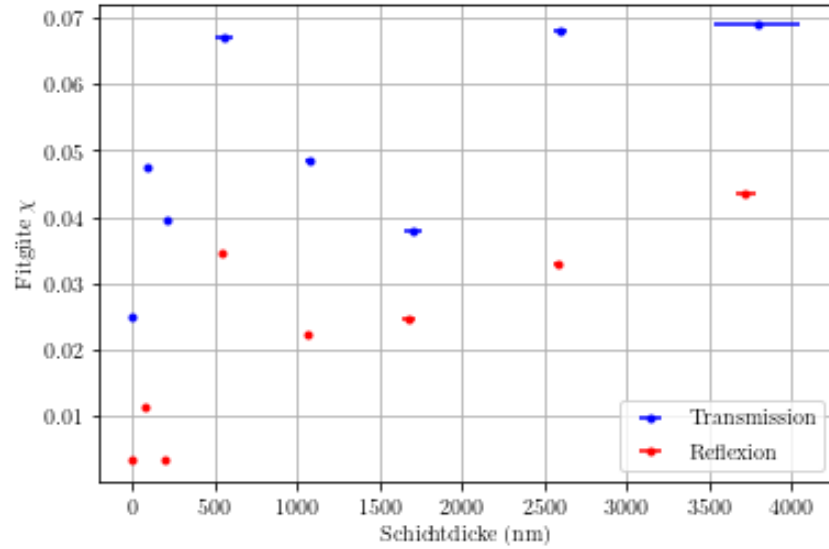


Abbildung 4.5: Fitgüten der mit verschiedenen Konzentrationen hergestellten Proben in Abhängigkeit der Schichtdicke

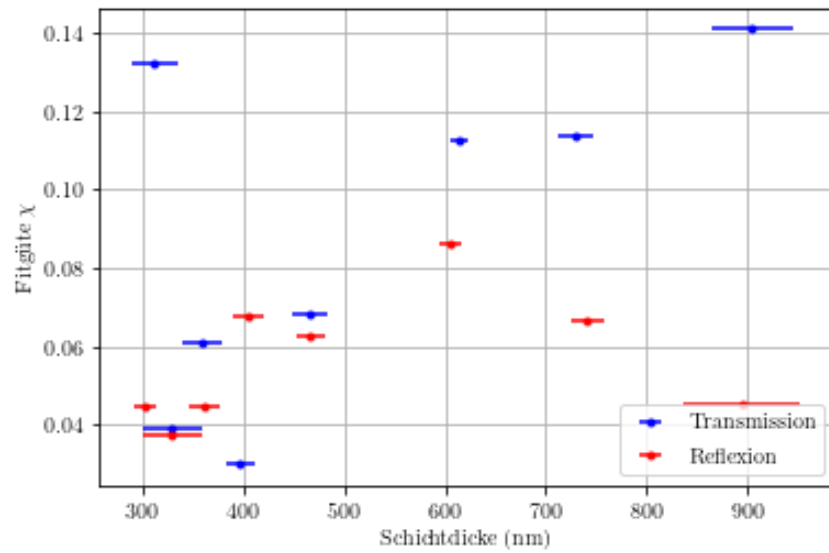


Abbildung 4.6: Fitgüten der mit verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten hergestellten Proben in Abhängigkeit der Schichtdicke

4.1 Einfluss der Messmethode (Reflexion/Transmission)

Abbildungen 4.5 und 4.6 zeigen die vom Programm ausgegebenen Fitgüten in Abhängigkeit von den Schichtdicken. Generell ist die Fitgüte bei den Reflexionsmessungen niedriger, ansonsten lässt sich kein klarer Trend erkennen.

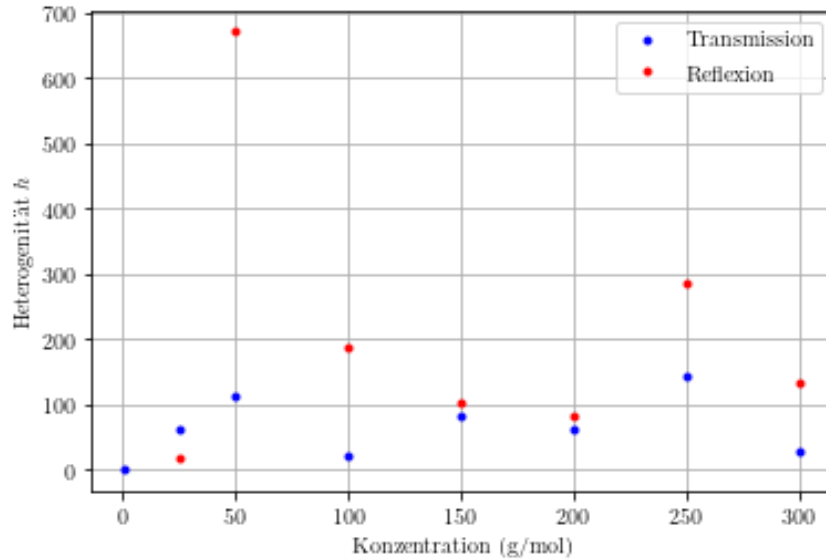


Abbildung 4.7: Heterogenitäten der mit verschiedenen Konzentrationen hergestellten Proben

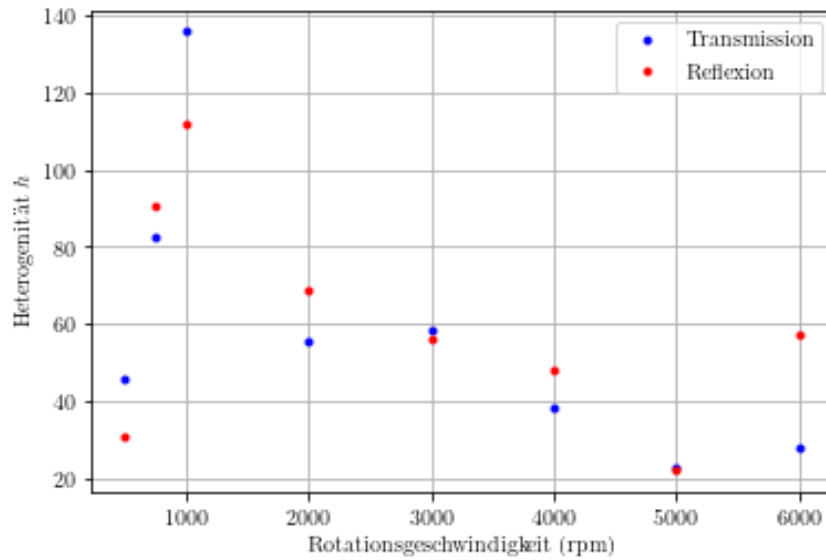


Abbildung 4.8: Heterogenitäten der mit verschiedenen Rotationsgeschwindigkeiten hergestellten Proben

4 Durchführung und Auswertung

In Abbildungen 4.7 und 4.8 sind die Heterogenitäten $h = \frac{\langle d \rangle}{\text{std}(d)}$ der verschiedenen Proben zu sehen. Diese variiert bei den unterschiedlichen Filmen stark und weicht auch beim selben Film je nach Messmethode deutlich ab, wobei sie bei Reflexionsmessungen tendenziell höher liegt. Daher ist es bei den Proben unterschiedlicher Konzentrationen schwer Trends zu erkennen oder Schlussfolgerungen zu ziehen. Bei den Rotationsgeschwindigkeiten scheint es ein Optimum bei 1000 rpm zu geben, langsames bzw. zu schnelles Rotieren führt zu abnehmender Heterogenität. Allgemein scheinen die Proben nicht besonders homogen zu sein, es zeigen erkennbare Unterschiede in den berechneten Schichtdicken. Vermutlich müssten hier deutlich mehr Messungen an verschiedenen Stellen der Filme durchgeführt werden, um klarere Ergebnisse zu erhalten.

Insgesamt zeigt sich, dass die Reflexionsmessungen bessere Ergebnisse liefern als die Transmissionsmessungen, sowohl Fitgüten als auch die Abweichungen der Messwerte ist hier geringer. Dies bestätigt die Beobachtung, dass wie in Abbildungen 4.1 und 4.2 erkennbar ist, die Transmissionsmessungen deutlich stärker verrauscht ist. Insbesondere bei kleinen Schichtdicken macht sich dies stark bemerkbar, da hier die Transmission sehr nahe 1 ist und somit deutlich anfälliger gegenüber äußeren Störeinflüssen, wie Schwankungen in der Intensität, ist.

4.2 Rotationsgeschwindigkeitsabhängigkeit von Schichtdicken

Die nächste Messreihe wird mit Proben durchgeführt, deren Konzentration immer 24 mg/ml entspricht, auch hier soll die Schichtdicke d bestimmt werden. Dabei wurde jeweils eine Messreihe für die Reflexion und eine für die Transmission aufgenommen, gefittet und verglichen. Für den Fit wird dabei die sog. Schubert-Gleichung verwendet mit der Schar

$$d = A \cdot \left(\frac{1950 \text{ 1/min}}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c_0}{20 \text{ g/l}} \right) \left(\frac{M_W}{100 \text{ kg/mol}} \right)^{\frac{1}{4}} \quad (4.1)$$

wobei ω die Rotationsfrequenz, c_0 die Stoffmengenkonzentration, $M_W = 35 \text{ kg/mol}$ die molare Masse der zu messenden Teilchen und A eine Konstante ist, die für den Fit variiert wird. In Abbildung 4.9 sind die Ergebnisse dargestellt. Dabei lässt sich erkennen, dass beide Messmethoden nahezu gleiche Ergebnisse liefern, die Fits sind ebenfalls fast identisch. Der Parameter A ist dem Graphen zu entnehmen.

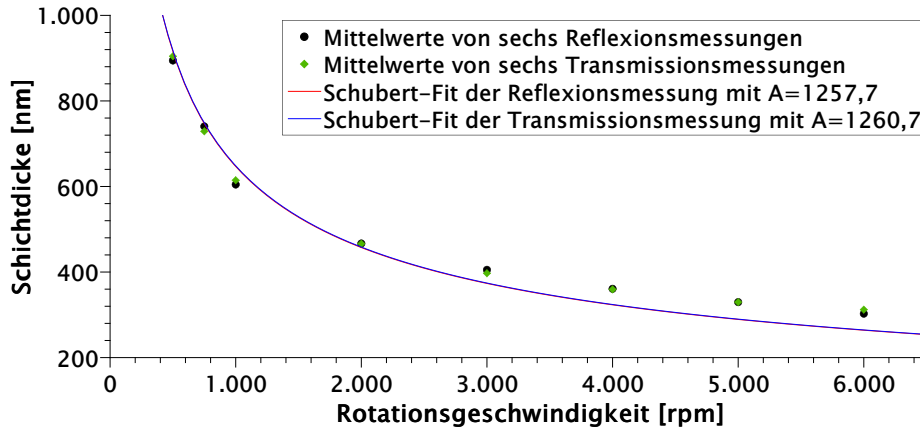


Abbildung 4.9: Gemessene Reflexions- und Transmissionsdaten sowie Fits mittels der Schubert-Gleichung

Durch Limesbetrachtung der Schubert-Gleichung 4.1 für unendlich schnelle und keine Rotation ($\omega = 0$) ergibt sich in der Theorie eine Schichtdicke von 0 bzw. unendlich. Erstere Erkenntnis ist plausibel, letztere natürlich unrealistisch. Beim Auftragen der Lösung und Messung ohne zu rotieren muss ein endlicher Wert raus kommen, im Vergleich zu den Schichtdicken für die hier aufgeführten Rotationsgeschwindigkeiten wird dieser Wert aber sehr viel größer sein. Die zu erwartende Homogenität ist sehr groß, da zum einen die Schichtdicke sehr groß ist und andererseits die Standardabweichung sehr gering.

4.3 Konzentrationsabhängigkeit von Schichtdicken

In diesem Kapitel betrachten wir die Schichtdicken in Abhängigkeit der Konzentration der aufgetragenen Lösung. Im Anschluss werden die aus den Messungen Modellgrößen ermittelt und mehrere Polymer-Modelle für das Polystyrol werden miteinander verglichen.

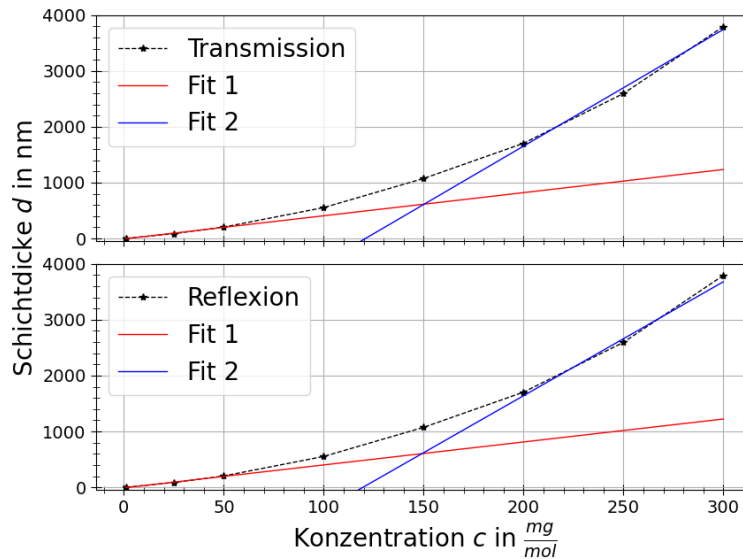


Abbildung 4.10: Schichtdicke in Abhängigkeit der Polystyrol-Konzentration mit linearen Fits wie im Text beschrieben, Messdaten aus der Transmissionsmessung (oben) und der Reflexionsmessung (unten)

Die Schichtdicken in Abhängigkeit der Konzentration ist abgebildet in Abb.4.10. Auf der Abbildung sind zusätzlich zwei lineare Fits angebracht, welche jeweils an die ersten drei, bzw. letzten drei Messpunkte in der Reihe angefitet wurden. Den Schnittpunkt der beiden Graphen identifizieren wir als die kritische Überlappkonzentration c_0 . Der erste und der zweite Fit bilden jeweils zwei lineare Regime mit unterschiedlichen Steigungen ab. Dies stimmt überein mit der Beschreibung von Ref.[4], wo die unterschiedlichen Reime darin begründet sind, dass unterhalb einer kritischen Konzentration die Viskosität der Polymerlösung vernachlässigbar ist, während sie oberhalb einer kritischen Konzentration berücksichtigt werden muss. Für eine größere Konzentration beginnen sich die Polymerketten in der Lösung zu überlappen, wodurch die Viskosität stärker mit der Konzentration ansteigt. Wird die kritische Konzentration aus dem Mittel der Reflexions und der Transmissionsmessung, so erhält man $c_0 = 150,317 \frac{\text{mg}}{\text{mL}}$. Der lineare Fit ist aber aufgrund der niedrigen Menge an Datenpunkte sehr fehlerabhängig, so dass der tatsächliche Fehler der Übergangskonzentration dem Ablesefehler weit überwiegt.

4.3 Konzentrationsabhängigkeit von Schichtdicken

Im nächsten Schritt berechnen wir die root-mean-square end-to-end distance R_{rms} auf zwei Weisen. Zuerst wird der Absatz aus Ref.[5] mit

$$R_{rms} = \sqrt{C_{\infty} l^2 n} = 87,0 \text{ \AA} . \quad (4.2)$$

Dabei wurde verwendet, dass $C_{\infty} = 9,5$, $l = 1.54 \text{ \AA}$ und n sich berechnen lässt mit

$$n = \frac{M}{m_b} \approx 336 \quad (4.3)$$

wobei $M = 35000 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ die molare Masse des verwendeten Polystyrols ist und $m_B = 104,15 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$ die molare Masse der Wiederholeinheit im Polystyrol ist.

Der zweite Ansatz stammt aus Ref.[4] und damit lässt sich R_{rms} berechnen zu

$$R_{rms} = 2,84 \cdot 10^{-8} \left(\frac{M}{c_0} \right)^{\frac{1}{3}} = 174,8 \text{ \AA}, \quad (4.4)$$

Die so berechneten R_{rms} unterscheiden sich um den Faktor 2. Grund hierfür könnte die fehleranfällige Bestimmung der Überlappkonzentration sein, allerdings kann auch das in Ref.[4] postulierte Modell keine gute Näherung für das Verhalten von Polystyrol darstellen.

Zuletzt vergleichen wir drei verschiedene Polymer-Modelle und bewerteten, welches davon Polystyrol am genauesten beschreibt. Dazu wird für jedes Modell die Überlappkonzentration berechnet und mit dem gemessenen Wert verglichen.

Im Random-Coil-Modell lässt sich die Konzentration berechnen zu

$$c_{RC} = 2^3 \frac{M}{N_A R_{rms}^3} = 706,1 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \quad (4.5)$$

wobei $N_A = 6,002 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}}$ die Avogadro-Konstante ist und R_{rms} aus Gleichung 4.2 genommen wurde. Im Wormlike-Chains-Modell lässt sich die Konzentration berechnen zu

$$c_{WC} = 2^{\frac{3}{2}} \frac{M}{N_A (\rho \cdot n \cdot l)^{\frac{3}{2}}} = 247,9 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \quad (4.6)$$

wobei $\rho \approx 10 \text{ \AA}$ die Persistenzlänge von Polystyrol ist [6]. Im Rigid-Rod-Modell lässt sich die Konzentration berechnen zu

$$c_{RR} = 2^{\frac{3}{2}} \frac{M}{N_A (n \cdot l)^3} = 0,8 \frac{\text{mg}}{\text{mL}} \quad (4.7)$$

Im Vergleich passt das Wormlike-Chains-Modell am besten zum Polystyrol, obwohl die Überlappkonzentration deutliche Abweichungen von dem gemessenen Wert aufweist. Polystyrol scheint sich damit wie ein halbfelxibles Polymer zu verhalten, d.h. wie ein durchgängigen, an definierten Stellen flexibler Stab, wobei direkt aufeinanderfolgende Polymer-Segmente ungefähr in die gleiche Richtung zeigen.

4 Durchführung und Auswertung

Unterschiede können wie bereits erwähnt durch die Bestimmung der Überlappkonzentration aus den Messdaten entstehen. Mehr Messpunkte, insbesondere bei höheren Konzentrationen könnten dabei helfen die Überlappkonzentration genauer zu bestimmen. Außerdem ist die aus Ref.[6] entnommene Persistenzlänge lediglich eine theoretische Abschätzung, die tatsächliche Persistenzlänge des speziell hier verwendeten Polystyrols könnte von der Abschätzung abweichen.

5 Zusammenfassung und Fazit

Diesem Versuch wurden die zugrundeliegenden Mechanismen der Weißlichtreflektometrie kennengelernt und eingesetzt um die Dicke einer dünnen Polystyrol-Schicht auf einem Glassubstrat zu vermessen. Zudem haben sich die Versuchsteilnehmern mit der Präparation einer für solch eine Messung benötigte Probe vertraut gemacht, insbesondere die Beschichtung eines Substrats mithilfe von Spincoating. Die Messungen wurden untersucht und auf ihre Fitgüte bewertet. Auf der Basis der Messung wurden unterschiedliche Kenngrößen, wie die Heterogenität, die Schichtdicke in Abhängigkeit der Polymerkonzentration und der Spincoating-Rotationsgeschwindigkeit berechnet. Zudem wurden verschiedene Polymerketten-Modelle vorgestellt und auf Übereinstimmung mit Polystyrol miteinander verglichen. Insgesamt stimmten die Messergebnisse in guter Näherung mit den Erwartungen aus der Theorie überein.

Literaturverzeichnis

- [1] Demtröder W. *Experimentalphysik 2*. Springer Spektrum, 2017.
- [2] <https://sundoc.bibliothek.uni-halle.de/diss-online/06/06H138/t3.pdf>.
- [3] N.Schulz. Stokes Relation. <https://slideplayer.com/slide/15061276/>.
- [4] J. L. S. Wales U. Daum. Critical Concentrations in Polystyrene Solutions. *Polymer Letters*, 7:459–462, 1969.
- [5] J. E. Mark. Physical Properties of Polymers Handbook, 2017.
- [6] G. D. WIGNALL. Measurements of Radius of Gyration and Persistence Length in Bulk Atactic Polystyrene by Low-Angle Neutron Scattering. <https://journals.iucr.org/j/issues/1974/02/00/a11490/a11490.pdf>.