

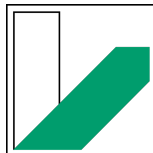
SS2023

PPD

Dünnschichtprozessierungstechniken und Filmmhomogenität

Manuel Lippert - Paul Schwanitz

Gruppe 1



Informationen

Versuchstag	28.03.2023
Versuchsplatz	Chemie- und Charakterisierungs-laber der Gruppe Herzig
Betreuer	Fabian Eller
Gruppen Nr.	1
Teilnehmer	Manuel Lippert (Manuel.Lippert@uni-bayreuth.de) Paul Schwanitz (Paul.Schwanitz@uni-bayreuth.de)

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Fragen zur Vorbereitung	6
2.1	Normale und anormale Dispersion	6
2.2	Konstruktive Interferenz senkrecht zu Medium	7
2.3	Herleitung des Reflexionsgrads R	9
2.3.1	Fresnel-Formeln	9
2.3.2	Der Reflexionsgrad R	11
2.4	Stokes Relation	12
2.5	Substrate organischer Halbleiter	12
2.6	Absorption von Glas und Silizium	12
2.7	Spektren der verwendeten Lampen dieses Versuches	13
3	Messprotokoll	14
3.1	Probenpräparation	14
3.1.1	Substratherstellung	14
3.1.2	Stammlösung	14
3.1.3	Verdünnung	14
3.1.4	Spincoating	15
3.2	Spektroskopie	15
4	Auswertung und Diskussion	18
4.1	Einfluss der Messmethode	18
4.1.1	Verlauf der Reflexions- und Transmissionsmessung	18
4.1.2	Hetrogenität h der Probe	19
4.1.3	Schichtdicke d der Proben im Vergleich zur Fitgüte χ	20
4.1.4	Vergleich der Messmethoden	22
4.2	Rotationsgeschwindigkeitsabhängigkeit von Schichtdicken	23
4.3	Konzentrationsabhängigkeit von Schichtdicken	26
4.3.1	Bestimmung der kritischen Überlapp-Konzentration c_0	27
4.3.2	Berechnung der root-mean-square end-to-end distance	28
4.3.3	Vergleich der Messdaten mit den bekannten Polymer Modellen	29
5	Fazit	30
	Literaturverzeichnis	31

1 Einleitung

Dieser Versuch nutzt Interferenzeffekte verursacht von einer Halogen-Deuterium-Lampe (Weißlicht), um optische Eigenschaften von lichtdurchlässigen Materialien zu untersuchen. Die Dicke dieser sog. dünnen Filme reicht dabei von einigen Nano- bis Mikrometern und können durch Reflexion als auch durch Transmission gemessen werden.

Mit diesen Messmethoden lassen sich der Brechungsindex, die Schichtdicke des Films und die Oberflächenbeschaffenheit (Homogenität) bestimmen. Die vergleichsweise simple, nicht destruktive Art der Messung und der geringe Aufwand der Probenpräparation machen diese Messmethode für Laboranwendungen besonders attraktiv und auch für diesen Praktikums Versuch.

Wir betrachten hierbei mehrere Proben mit unterschiedlichen Konzentrationen an Polystyrol und Chlorbenzol aufgebracht auf Glas (Substart) via Spincoating und Vergleichen die jeweiligen Messmethoden.

2 Fragen zur Vorbereitung

2.1 Normale und anormale Dispersion

Normale Dispersion: Mit zunehmender Wellenlänge sinkt der Brechungsindex. (Reeller Anteil)

Annormale Dispersion: Mit zunehmender Wellenlänge steigt der Brechungsindex. (Imaginärer Anteil)

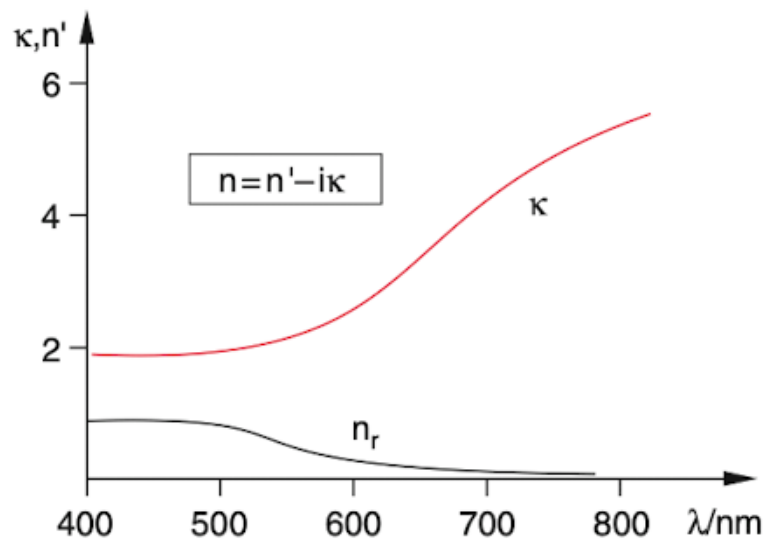


Abbildung 8.23 Wellenlängenabhängigkeit von Real- und Imaginärteil des Brechungsindex von Gold

Abbildung 2.1: Dispersionrelation, entnommen aus Demtröder, Elektrizität und Optik, Auflage 6 (2013).

2.2 Konstruktive Interferenz senkrecht zu Medium

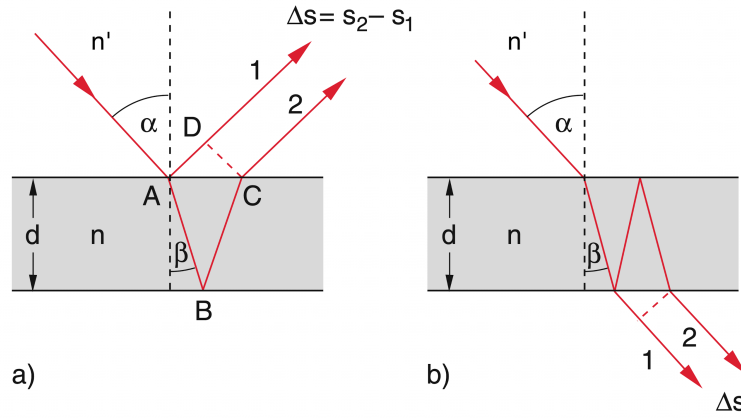


Abbildung 2.2: Brechung an einer planparallelen Platte mit allgemeinem Einfallswinkel α

- a) Ebene Welle wird am Medium reflektiert
 b) Ebene Welle wird im Medium transmittiert³

Es wird ein Substrat (Medium) mit endlicher Dicke d und Brechungsindex n untersucht. Außerhalb des Mediums (Brechungsindex n') trifft ein ebene Welle mit Wellenlänge λ unter dem Winkel α (Winkel zwischen Lot und Lichtstrahl) auf das Medium und wird ein Teil der Welle reflektiert (Teilwelle 1) [Abb. 2.2 a)] und der andere Teil der Welle gebrochen Teilwelle 2 [Abb. 2.2 b)]. Die gebrochene Welle wird an der unteren Begrenzungsfläche erneut reflektiert, tritt parallel zur Teilwelle 1 durch die obere Grenzfläche und überlagert sich dieser Teilwelle.

Um Interferenz in einem optischen Medium zu berechnen wird zu erst der Gangunterschied Δs benötigt. Dieser ist definiert als der Wegunterschied zwischen Teilwelle 1 und Teilwelle 2:

$$\Delta s = s_2 - s_1 = n(\overline{AB} + \overline{BC}) - n'(\overline{AD})$$

$$\xrightarrow[\text{Abb. 2.2a)}]{\text{Trigonometrie}} \Delta s = \frac{2nd}{\cos \beta} + 2n'd \tan \beta \sin \alpha \quad (2.1)$$

Gleichung 2.1 gilt auch für die transmittierte Welle [Abb. 2.2 b)], was aber hier nicht explizit gezeigt wird. Wenn nun die ebene Welle senkrecht auf das Substrat fällt ($\alpha = 0$) folgt aus dem Snellius'schen Brechungsgesetz:

$$n' \sin \alpha = n \sin \beta \xrightarrow{\alpha=0} n \sin \beta = 0 \Rightarrow \boxed{\beta = 0} \quad (2.2)$$

Setzt man nun das Ergebnis von Gleichung 2.2 in die Gleichung für den Gangunterschied 2.1 folgt:

$$\xrightarrow[\beta=0]{\alpha=0} \boxed{\Delta s = 2nd} \quad (2.3)$$

Als nächstes wird er Phasenunterschied $\Delta\varphi$ betrachtet, der wie folgt definiert ist:

$$\begin{aligned}\Delta\varphi &= \frac{2\pi}{\lambda}\Delta s - \pi && \text{(reflektierte Welle)} \\ \Delta\varphi &= \frac{2\pi}{\lambda}\Delta s && \text{(transmittierte Welle)}\end{aligned}\tag{2.4}$$

Hierbei ist zu beachten, dass die reflektierte Welle eine Phasensprung um π aufweist. Zusätzlich gilt für konstruktive Interferenz die Bedingung:

$$\boxed{\Delta\varphi = 2\pi m; \quad m \in \mathbb{N}}\tag{2.5}$$

wobei m die Beugungsordnung der Interferenz ist. Setzt man nun den Gangunterschied aus Gleichung 2.3 und die Bedingung für konstruktive Interferenz (Gleichung 2.5) in Gleichung 2.4 ein und löst nach der Wellenlänge λ auf, erhält man:³

$$\boxed{\begin{aligned}\lambda &= \frac{2nd}{m + 1/2} && ; \quad m \in \mathbb{N} \text{ (reflektierte Welle)} \\ \lambda &= \frac{2nd}{m} && ; \quad m \in \mathbb{N} \text{ (transmittierte Welle)}\end{aligned}}\tag{2.6}$$

2.3 Herleitung des Reflexionsgrads R

2.3.1 Fresnel-Formeln

Trifft eine elektromagnetische Welle senkrecht (y-Richtung) auf ein optisches Medium (x-z-Ebene), wird diese gebrochen und reflektiert. Dabei entstehen drei ebene Wellen die einfallende Welle mit Index e, die reflektierte Welle mit Index r und die gebrochene Welle mit Index g mit der Gleichung für die elektrische Feldstärke \vec{E} :

$$\vec{E}_i = \vec{A}_i \cdot e^{i(\omega_i t - \vec{k}_i \vec{r})}; \quad i = e, r, g, \quad (2.7)$$

wobei \vec{A}_i die Amplitudenvektor der Welle, ω_i die Frequenz, \vec{k}_i der Wellenvektor und \vec{r} der Richtungsvektor ist. Es gilt des weiteren, dass die Tangentialkomponenten von \vec{E} stetig an der Grenzfläche ($\vec{r} = 0$) ist, wodurch folgt:

$$E_{et} + E_{rt} = E_{gt} \Rightarrow A_{et}e^{i\omega_e t} + A_{rt}e^{i\omega_r t} = A_{gt}e^{i\omega_g t}; \quad t = x, z \quad (2.8)$$

Die Gleichung 2.8 hat für beliebige Zeiten t nur dann nicht-triviale Lösung, wenn:

$$\omega_e = \omega_r = \omega_g, \quad (2.9)$$

gilt. Daraus folgt für die tangential Komponenten:

$$A_{et} + A_{rt} = A_{gt}; \quad t = x, z. \quad (2.10)$$

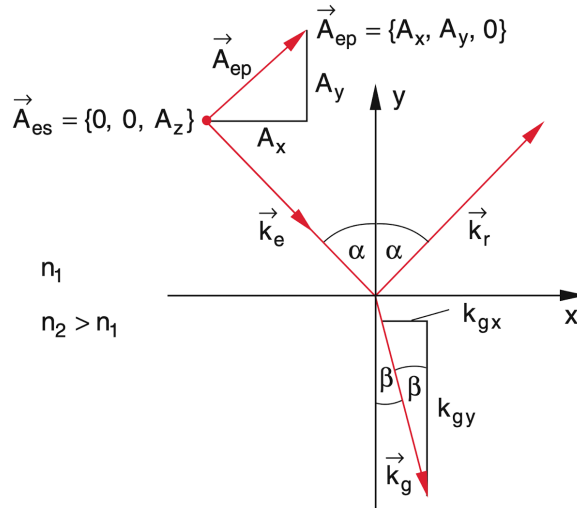


Abbildung 2.3: Darstellung der Geometrie zur Herleitung der Fresnel-Gleichung. Komponente A_{es} steht senkrecht zur Zeichenebene.³

Die Vektoren lassen sich für diesen Sachverhalt in zwei Komponenten zerlegen. In einen Parallelkomponente mit Index p, welche die Koordinaten x und y enthält und eine

senkrechten Komponente mit Index s, welche die Koordinate z beinhaltet, siehe Abb. 2.3. Aus Gleichung 2.10 folgt für die senkrechte Komponente an der Grenzfläche:

$$A_{es} + A_{rs} = A_{gs}. \quad (2.11)$$

Betrachtet man nun die Tangentialkomponente der magnetischen Flussdichte \vec{B} und setzt die Stetigkeit dieser Komponente voraus, folgt aus der Relation

$$\vec{B} = \frac{1}{\omega} (\vec{k} \times \vec{E}), \quad (2.12)$$

dass

$$(\vec{k}_e \times \vec{E}_e)_x + (\vec{k}_r \times \vec{E}_r)_x = (\vec{k}_g \times \vec{E}_g)_x, \quad (2.13)$$

$$\Rightarrow k_{ey}A_{es} + k_{ry}A_{rs} = k_{gy}A_{gs} \quad (2.14)$$

$$\xrightarrow{k_{ry}=-k_{ey}} A_{es} + A_{rs} = \frac{k_{gy}}{k_{ey}}A_{gs} = aA_{gs}; \text{ mit } a = \frac{k_{gy}}{k_{ey}} \quad (2.15)$$

Aus Gleichung 2.11 und Gleichung 2.15 erhält man:

$$\frac{A_{rs}}{A_{es}} = \frac{1-a}{1+a} \quad \frac{A_{gs}}{A_{es}} = \frac{2}{1+a}. \quad (2.16)$$

Aus Abb. 2.3 entnimmt man die Relation:

$$\frac{k_{ey}}{k_e} = \cos \alpha \quad \frac{k_{gy}}{k_g} = \cos \beta. \quad (2.17)$$

Zusammen mit $k_g = \frac{n_2}{n_1}k_e$ ergibt sich:

$$\frac{k_{gy}}{k_{ey}} = \frac{k_g \cos \beta}{k_e \cos \alpha} = \frac{n_2 \cos \beta}{n_1 \cos \alpha} = a. \quad (2.18)$$

Zuletzt setzt man nun Gleichung 2.18 in Gleichung 2.16 und erhält:

$$\boxed{\begin{aligned} \rho_s = \frac{A_{rs}}{A_{es}} &= \frac{n_1 \cos \alpha - n_2 \cos \beta}{n_1 \cos \alpha + n_2 \cos \beta} \\ \tau_s = \frac{A_{gs}}{A_{es}} &= \frac{2n_1 \cos \alpha}{n_1 \cos \alpha + n_2 \cos \beta} \end{aligned}} \quad (2.19)$$

Analoge Überlegungen ergeben für die parallelen Komponenten:

$$\boxed{\begin{aligned} \rho_p = \frac{A_{rp}}{A_{ep}} &= \frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} \\ \tau_p = \frac{A_{gp}}{A_{ep}} &= \frac{2n_1 \cos \alpha}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} \end{aligned}} \quad (2.20)$$

Hierbei handelt es sich bei ρ um den **Reflexionskoeffizient** und bei τ um den **Transmissionskoeffizient**, welche das Amplitudenverhältnis für die gebrochene und reflektierte Welle angeben. Zusammen ergeben Gleichungen 2.19 und 2.20 die **Fresnel-Formeln**.³

2.3.2 Der Reflexionsgrad R

Der Reflexionsgrad R ist definiert als das Verhältnis aus reflektierter Intensität I_r und einfallender Intensität I_e :

$$R = \frac{I_r}{I_e} = \left(\frac{A_r}{A_e} \right)^2 . \quad (2.21)$$

Zusammen mit den Fresnel-Formeln 2.19 und 2.20 ergibt sich:

$$R_s = \left(\frac{n_1 \cos \alpha - n_2 \cos \beta}{n_1 \cos \alpha + n_2 \cos \beta} \right)^2 \quad (2.22)$$

$$R_p = \left(\frac{n_2 \cos \alpha - n_1 \cos \beta}{n_2 \cos \alpha + n_1 \cos \beta} \right)^2 \quad (2.23)$$

Für eine senkrecht einfallende Welle ($\alpha = 0$) und der Bedingung 2.2 aus Kapitel 2.2 folgt für den Reflexionsgrad, dass senkrechte und parallele Komponente gleich sind und damit:

$$\boxed{R(\alpha = 0) = \left(\frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2} \quad (2.24)$$

Nimmt man nun an, dass das Medium außerhalb Luft ($n_1 = 1$) und der Brechungsindex des Materials $n_2 = n + i\kappa$ folgt daraus für Gleichung 2.24:

$$\boxed{R = \left| \frac{(1 - n) - i\kappa}{(1 + n) + i\kappa} \right|^2 = \frac{(1 - n)^2 + \kappa^2}{(1 + n)^2 + \kappa^2}} \quad (2.25)$$

2.4 Stokes Relation

$$t^2 + r^2 = 1 \quad (2.26)$$

Die Stokes Relation sagt aus, dass reflektierte und transmittierte Intensität zusammen die Intensität der einfallenden Welle ergeben, sofern keine Absorption durch das Material auftritt.

2.5 Substrate organischer Halbleiter

Ein Substrat bezeichnet ein zu behandelndes Material.

Beispiele für Substrate organischer Halbleiter sind Kohlenwasserstoffe wie Anthracen, Perylen oder Polymere wie Polypyrrol.

2.6 Absorption von Glas und Silizium

Glas absorbiert bei kurzen Wellenlängen bis einschließlich UV und wieder ab Infrarot (ca. 2000 nm).

Siliziumdioxid oder auch Quarz absorbiert in nahezu reiner Form lediglich bei 2,5 bis 3 micrometer, dies wird durch OH-Gruppen verursacht.

Durch Dotierung kann man aus diesem Material Halbleiter herstellen.

2.7 Spektren der verwendeten Lampen dieses Versuches

1. Halogenlampe

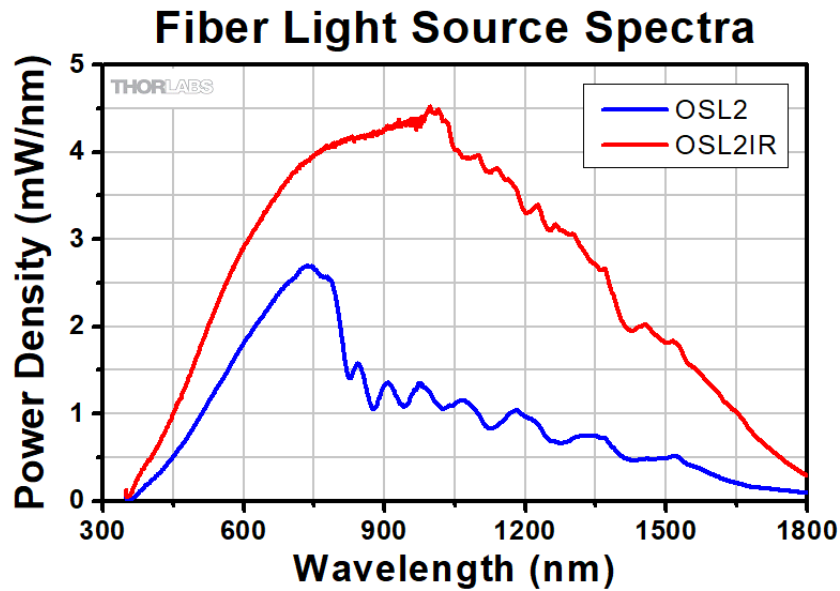


Abbildung 2.4: Spektrum einer Halogenlampe.⁶

2. Deuteriumlampe

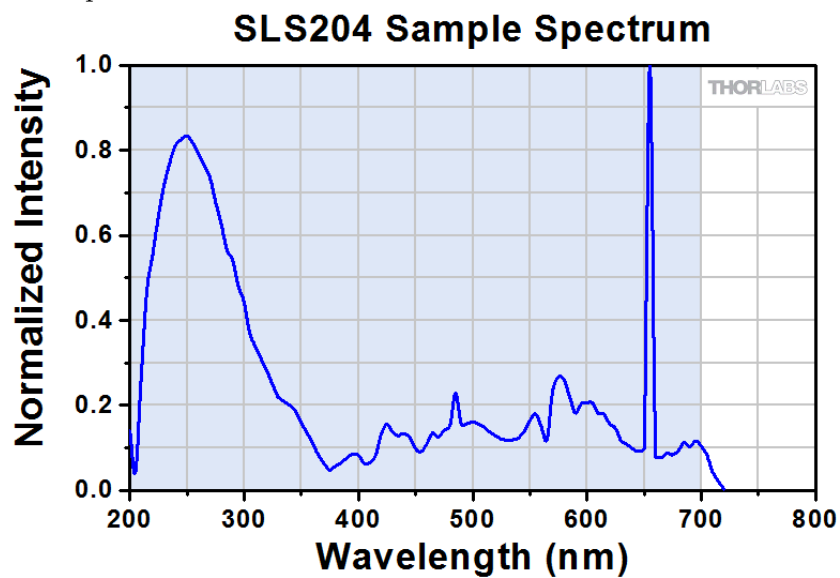


Abbildung 2.5: Spektrum einer Deuteriumlampe.⁷

3 Messprotokoll

3.1 Probenpräparation

3.1.1 Substratherstellung

Als Substrat werden Glasplättchen verwendet die in passender Länge (2.5 cm) und Breite (1.5 cm) zugeschnitten, welche dann wiederum mit dem Schema *GruppennummerSubstratnummer* (z.Bsp. 13 (Substrat 3) und 111 (Substrat 11)).

3.1.2 Stammlösung

Als Stammlösung wird Polystyrol (PS) und Chlorbenzol (CB) verwendet. Diese werden im dem Fläschen „*PS-CB; 300 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$; Gruppe 1*“ angerührt. Dabei erhalten wir 297.92 mg PS, was zur Folge hat, dass 0.9931 ml CB zugegeben werden muss, um die gewünschte Konzentration von 300 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ zu erhalten.

3.1.3 Verdünnung

Um aus der angesetzte Lösung aus Kapitel 3.1.2 die gewünschten Konzentration von 1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, 25 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, 50 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, 100 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, 150 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$, 200 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ und 250 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ zu erhalten, werden folgende Formeln verwendet:

$$V_0 = V_S + V_{CB} \quad (3.1)$$

$$V_{CB} = V_0 \cdot \left(1 - \frac{c_0}{c_S}\right) \quad (3.2)$$

$$\Rightarrow V_S = V_0 \cdot \frac{c_0}{c_S}, \quad (3.3)$$

wobei V_{CB} das Volumen von Chlorbenzol, V_S das Volumen der Stammlösung mit der Konzentration c_S und V_0 das Endvolumen der verdünnten Lösung mit der gewünschten Konzentration c_0 ist. Das Endvolumen V_0 wird hierbei frei gewählt. Von 25 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ bis 250 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ wird die Stammlösung zum verdünnen verwendet, während für die Konzentration 1 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ die Konzentration 25 $\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$ als Stammfunktion verdünnt wird. Für die Werte zur Verdünnung siehe Tabelle 3.1.

3.1.4 Spincoating

Beim Spincoating wird die verdünnten Konzentrationen aus Kapitel 3.1.3 auf die Substrate aus Kapitel 3.1.1 verteilt. Dabei wird nur die **Serie 2** (alle Konzentrationen mit 1000 rpm bei 90 sec) aus der Versuchsanleitung gemacht. Die verwendeten Substrate für die jeweilige Konzentrationen können in 3.1 nachgelesen werden. Als Referenzsubstrate dienen die Proben 19, 11, 111 und 112 verwendet.

$c_0/\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$	$V_0/\mu\text{l}$	$V_S/\mu\text{l}$	$V_{CB}/\mu\text{l}$	Substrat
300	$933 - V_{S;250-25} = 373$	373	0	12
250	240	200	40	13
200	240	160	80	14
150	240	120	120	15
100	240	80	160	16
50	240	40	200	17
25	$240 - V_{S;1} = 220$	20	220	18
1	500	20	480	110

Tabelle 3.1: Werte für die Verdünnung

3.2 Spektroskopie

Es werden für jede Konzentration eine Reflexions- und Transmissionsmessung gemacht. Dabei wird eine Halogen-Deuterium-Lampe der Firma *OceanOptics* mit der Inventarnummer 107628 verwendet [Abb. 3.1].

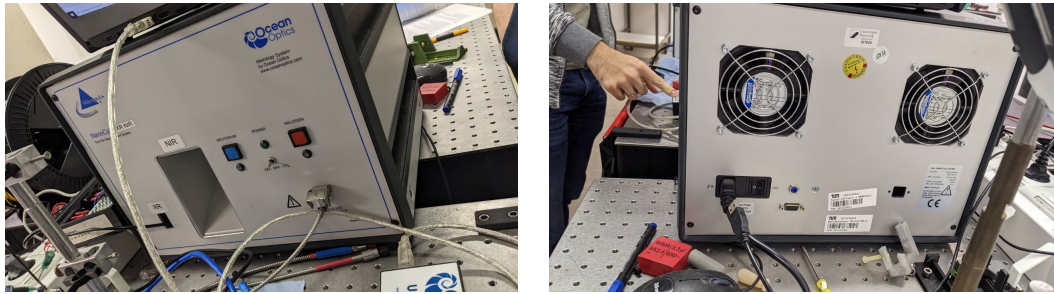


Abbildung 3.1: Halogen-Deuterium-Lampe (links Vorderansicht, rechts Hinteransicht)

Von der Halogen-Deuterium-Lampe gehen Glasfaserkabel zum Aufbau für die Reflexions- und Transmissionsmessung [Abb. 3.2].

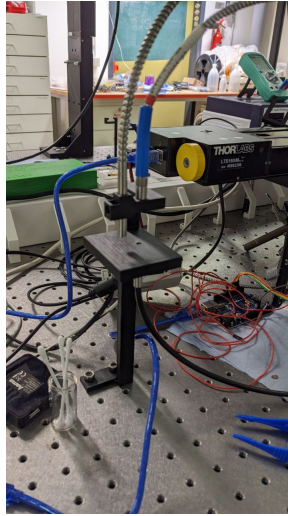


Abbildung 3.2: Messaufbau (links Reflexion, rechts Transmission)

Das Signal wird wiederum von einer *OceanOptics* Schnittstelle [Abb. 3.3] an den PC gesendet und von dem Messprogramm *NanoCalc* ausgewertet.

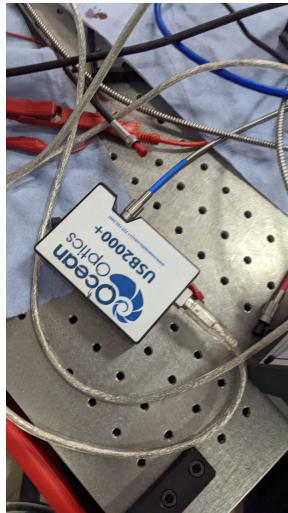


Abbildung 3.3: Mikrocontroller zum Verarbeiten des Signals

Für alle Messungen wird die Probe 19 als Referenzprobe genommen. Die Proben mit unterschiedlicher Konzentration werden 6 mal gemessen an 6 verschiedenen auf der Probe.

Die Daten werden nach dem Schema:

$(Konzentration)mg_ml_ (Messungsnummer).xy$

und später in csv Dateien umgewandelt und umbenannt nach dem Schema:

- $Reflexion_ (Konzentration)mg_ml_ (Messungsnummer).csv$
- $Transmission_ (Konzentration)mg_ml_ (Messungsnummer).csv$

Das Programm *NanoCalc* fittet auch sofort für die gemessenen Werte die Dicke d in nm mit einem Parameter names Fitness, was eine Güte für den Fit ist. Die jeweiligen werte wurden in:

- $Reflexion_ (Konzentration)mg_ml_ Fit.csv$
- $Transmission_ (Konzentration)mg_ml_ Fit.csv$

gespeichert. Dabei ist zu erwähnen, dass das Programm für die Konzentration von $1 \frac{mg}{ml}$ keinen Fit mehr machen konnte.

Weiterhin wurden die Integrationszeit, boxcar und die Anzahl der Messung bevor gemittelt (Sample) wird für jede Messart geändert, welche in Tabelle 3.2 gegeben sind.

	Integrationszeit/m sec	boxcar/pixel	Sample
Reflexion	25	1	150
Transmission	7	1	600

Tabelle 3.2: Veränderte Parameter in *NanoCalc*

4 Auswertung und Diskussion

4.1 Einfluss der Messmethode

4.1.1 Verlauf der Reflexions- und Transmissionsmessung

Zuerst wird der Einfluss der Konzentrationsvariation auf die Reflexion und Transmission untersucht. Dabei wird der Verlauf beider Messungen graphisch dargestellt in Abb. 4.1 den der Reflexionsmessung und in Abb. 4.2 den der Transmissionsmessung. Um die verläufe graphisch darzustellen wurde aus allen 6 Messungen der gleiche Bereich ausgewählt und der Mittelwert über die Amplitude des Signals gebildet.

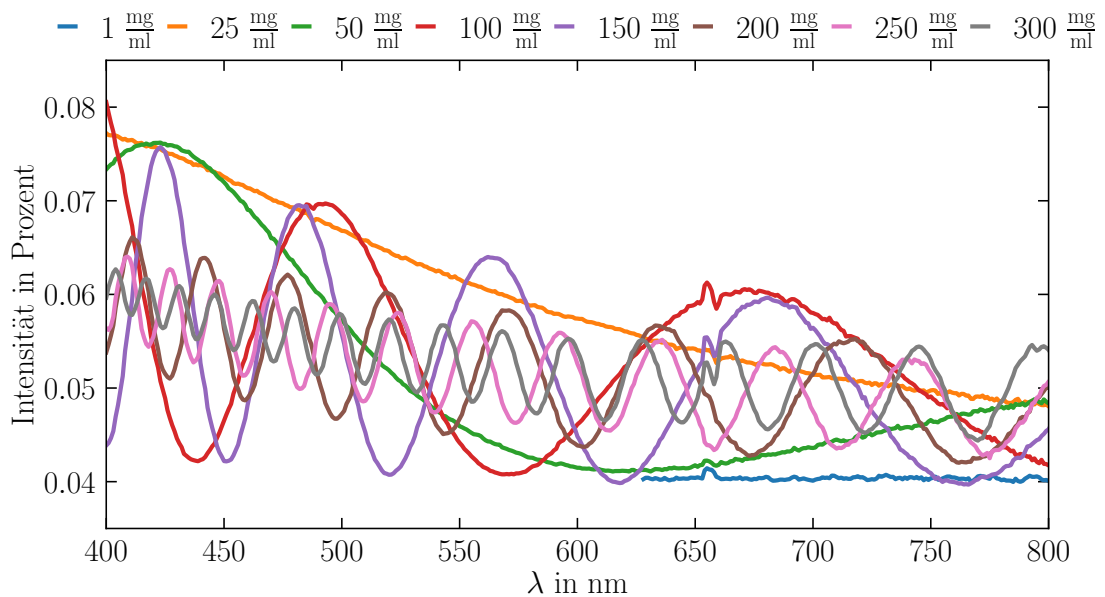


Abbildung 4.1: Verlauf der Reflexionsmessung

Mit Gleichung 2.6 lässt sich schlussfolgern, dass die Schichtdicke mit zunehmender Konzentration zunimmt. Dies wird verdeutlicht, wenn man die Differenz zweier benachbarten Maximas im Spektrum. Dafür stellen wir Gleichung 2.6 der reflektierten Welle (mit transmittierter Welle analog) für die Beugungsordnung m um:

$$\left(m_1 + \frac{1}{2}\right) - \left(m_2 + \frac{1}{2}\right) = 2nd \left(\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}\right). \quad (4.1)$$

Da m_1 und m_2 benachbarte Maxima sind ergibt die Differenz einfach nur 1, zusammen mit dem Wellenlängenunterschied $\Delta\lambda = \lambda_2 - \lambda_1$ ergibt sich:

$$\boxed{\frac{\lambda_1 \lambda_2}{\Delta\lambda} = 2nd \Rightarrow d \xrightarrow{\Delta\lambda \rightarrow 0} \infty} . \quad (4.2)$$

Dieser Zusammenhang zeigt, je kleiner der Wellenlängenunterschied $\Delta\lambda$ wird, desto größer ist die Schichtdicke d . Deswegen lässt sich aus Abb. 4.1 und Abb. 4.2 erkennen, dass mit zunehmender Konzentration die Schichtdicke d zunimmt, da der Wellenlängenunterschied $\Delta\lambda$ kleiner wird.

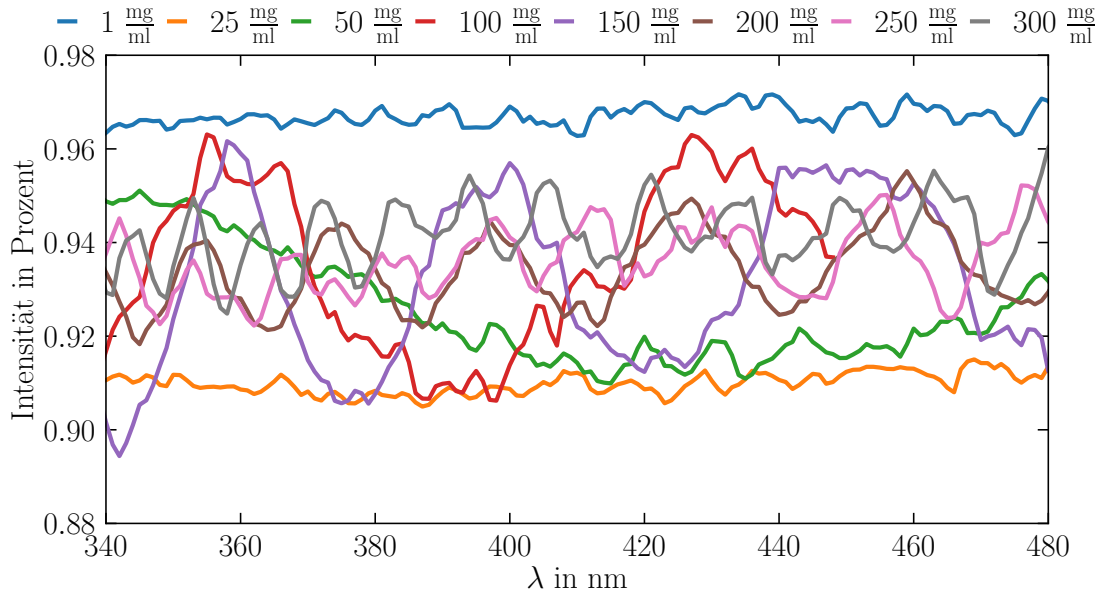


Abbildung 4.2: Verlauf der Transmissionsmessung

4.1.2 Hetrogenität h der Probe

Als nächstes betrachten wir die Heterogenität h der Probe, um daraus die Homogenität dieser zu bestimmen. Dafür wird die Heterogenität h mit folgender Formel berechnet:

$$\boxed{h = \frac{\langle d \rangle}{std(d)} = \frac{\langle d \rangle}{d^*}} , \quad (4.3)$$

wobei $\langle d \rangle$ der Mittelwert und $std(d) = d^*$ die Standardabweichung der Schichtdicke d für jede einzelne Probe ist. Als Werte für die Statistik werden die aufgenommenen Daten des NanoCalc Programms verwendet. Weiterhin wird auch die Fitgüte χ aus dem Programm auch gemittelt ($\langle \chi \rangle$). Die Ergebnisse werden in Tab. 4.1 dargestellt und wurden mit der $mean()$ und $std()$ Funktion des *python*-Modules *pandas* berechnet.

$c/\frac{\text{mg}}{\text{ml}}$	Reflexion				Tranmission			
	$\langle d \rangle/\text{nm}$	d^*/nm	h	$\langle \chi \rangle \cdot 10^2$	$\langle d \rangle/\text{nm}$	d^*/nm	h	$\langle \chi \rangle \cdot 10^2$
300	3656.3	33.1	110.5	1.60	3756.9	23.2	161.9	10.12
250	2708.4	33.1	81.8	1.65	2835.6	37.5	75.6	9.32
200	1702.4	20.0	85.1	1.13	1833.5	24.3	75.5	10.20
150	975.0	3.7	263.5	0.79	981.4	5.3	185.2	20.37
100	539.2	3.6	149.8	0.79	564.1	41.1	13.7	29.90
50	60.6	1.0	60.6	0.57	200.1	7.3	27.4	21.50
25	60.6	1.0	60.6	0.57	64.1	1.5	42.7	43.55

Tabelle 4.1: Werte für Heterogenität h bei Reflexion und Transmission

In Tab. 4.1 lässt durch die Heterogenität h sehen, dass die Probe selber nur wenig homogen verteilt ist. Dies bedeutet, dass sich einige dichtere Stellen von Material auf der Probe gebildet haben. Jedoch je höher die Konzentration war, desto homogener wurde der Dünnsfilm auf der Probe. Anzumerken ist noch, dass die Heterogenität h der Transmission am aussagekräftigsten ist, da für das Messsignal das Licht der Halogen-Deuterium-Lampe durch die ganze Probe laufen muss.

4.1.3 Schichtdicke d der Proben im Vergleich zur Fitgüte χ

Im nächsten Schritt wird der Mittelwert der Fitgüte $\langle \chi \rangle$ mit den Mittelwert und der Schichtdicke $\langle d \rangle$ und der Standardabweichung der Schichtdicke d^* verglichen. In Abb. 4.3 und Abb. 4.4 wird dieser Zusammenhang graphisch mit den Werten aus Tab. 4.1 dargestellt. Dabei lässt sich erkennen, dass bei der Reflexion die Verläufe linearer Proportionalität und bei der Transmission indirekter Proportionalität sind. Ein Fit mit der `curve_fit()` Funktion aus dem `python`-Modules `scipy.optimize` ergibt dann folgende Werte in Tab. 4.2

	Reflexion		Tranmission	
	$\langle \chi \rangle = a \langle d \rangle + b$	$\langle \chi \rangle = a d^* + b$	$\langle \chi \rangle = a/\langle d \rangle^2 + b$	$\langle \chi \rangle = a/(d^*)^2 + b$
a/nm^{-1}	0.000003	0.000304	1.34	0.77
b	0.005714	0.006008	-0.39	-0.36

Tabelle 4.2: Ermittelte Fitparameter für Reflexion- und Transmissionsmessung

Es zeigt sich, dass die Fitgüte χ je nach Art der Messung verschieden skaliert abhängig von der Konzentration auf der Probe und damit der Schichtdicke d .

Dabei weisen Reflexion und Transmission gegenläufige Ergebnisse auf, dass sich in den Verläufen in Abb. 4.3 und Abb. 4.4 erkennen lässt. Für die Reflexion ist hierbei die Fitgüte χ maximal, wenn die Schichtdicke d groß ist, während für die Transmission die Fitgüte χ minimal ist für große Schichtdicken d .

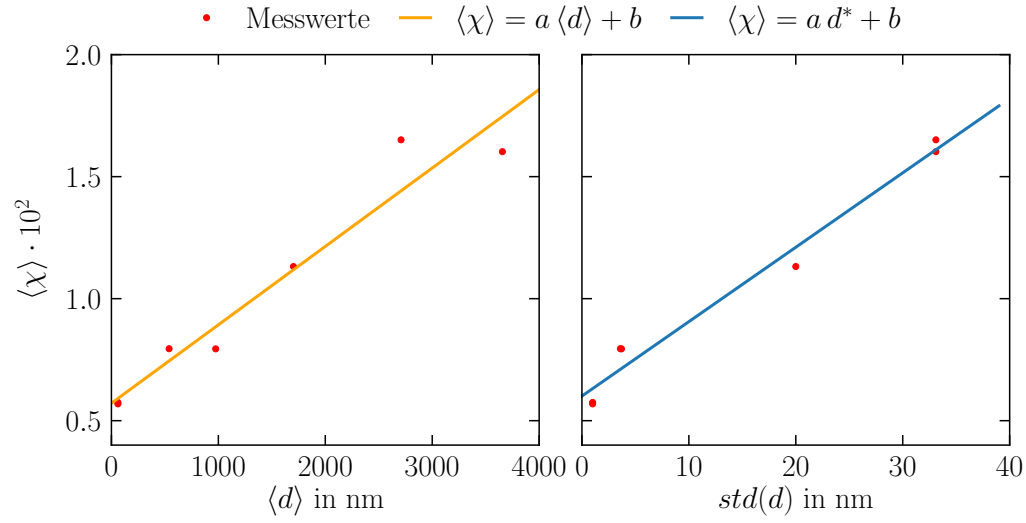


Abbildung 4.3: Mittelwert und Standardabweichung der Schichtdicke d aufgetragen gegen den Mittelwert der Fitgüte $\langle \chi \rangle$ bei Reflexion

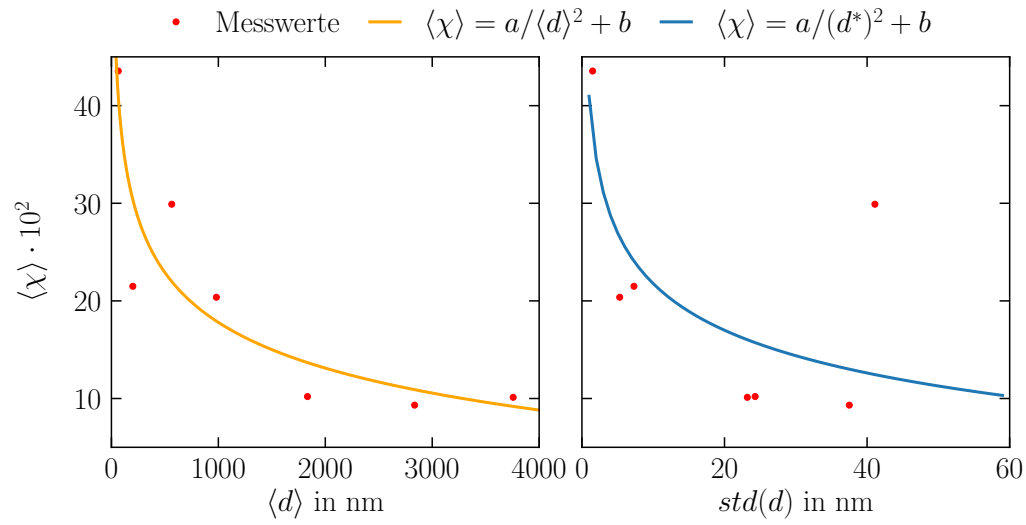


Abbildung 4.4: Mittelwert und Standardabweichung der Schichtdicke d aufgetragen gegen den Mittelwert der Fitgüte $\langle \chi \rangle$ bei Transmission

4.1.4 Vergleich der Messmethoden

Tab. 4.1 zeigt, dass bei Reflexion und Transmission ähnliche Werte für die Schichtdicke d gemessen werden. Jedoch ist die Messung der Reflexion mit einem besseren Signal möglich als bei der Transmission [Fig. 4.1, 4.2]. Auch liefert die Reflexionsmessung einen linearen Zusammenhang [Fig. 4.3] zwischen Fitgüte χ und der Schichtdicke d , was eine klare Prognose für die Fits der NanoCalc Software verspricht. Dennoch kann die Transmissionsmessung, dafür genutzt werden die Heterogenität und damit die Homogenität der Probe zu bestimmen und ist der Messung mit Reflexion vorzuziehen.

4.2 Rotationsgeschwindigkeitsabhängigkeit von Schichtdicken

In diesem Abschnitt wird die Abhängigkeit der Schichtdicke d von der Rotationsgeschwindigkeit ω betrachtet. Dafür wird die *Schubert-Gleichung* zum Fitten der Messwerte benutzt und ist gegeben durch:

$$d = A \cdot \left(\frac{1950 \frac{1}{\text{min}}}{\omega} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{c_0}{20 \frac{\text{g}}{\text{l}}} \right) \cdot \left(\frac{M_W}{100 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \right)^{\frac{1}{4}}, \quad (4.4)$$

wobei c_0 die Polymerkonzentration der Lösung, M_W das Molekulargewicht der Lösung und A der Skalierungsfaktor (abhängig von Umgebungsparameter) in Einheiten von nm ist.⁵

Um die Gleichung 4.4 besser zu fitten wird die Polymerkonzentration c_0 mit $100 \frac{\text{mg}}{\text{mg}}$ und das Molekulargewicht M_W von $0,217 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ (Chlorbenzol: $0,113 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ ¹ und Polystyrol: $0,104 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$ ²) eingesetzt und zusammen mit dem Wert von $1950 \frac{1}{\text{min}}$ umgerechnet in 1950 rpm ⁴ zusammengezogen zur Konstante:

$$C = (1950 \text{ rpm})^{\frac{1}{2}} \cdot \left(\frac{100 \frac{\text{g}}{\text{l}}}{20 \frac{\text{g}}{\text{l}}} \right) \cdot \left(\frac{0,217 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{100 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}} \right)^{\frac{1}{4}} \Rightarrow \boxed{C = 47,654 \text{ rpm}^{1/2}}.$$

Damit vereinfacht sich die *Schubert-Gleichung* zu:

$$\boxed{d = A \cdot C \cdot \omega^{-1/2}}. \quad (4.5)$$

Der Fit wird wie in Kapitel 4.1.3 durchgeführt, wobei wieder für jede einzelne Messung über die gemessenen Schichtdicken d gemittelt wird. Zusätzlich wird auch die Heterogenität h berechnet, was in Tabelle 4.3 nachzulesen ist. Durch den Fit ergeben sich Werte für den Skalierungsfaktor A , welche in Tabelle 4.4 dargestellt wurden.

ω/rpm	Reflexion			Transmission		
	$\langle d \rangle/\text{nm}$	d^*/nm	h	$\langle d \rangle/\text{nm}$	d^*/nm	h
500	894.6	31.6	28.3	904.4	21.8	41.5
750	740.5	9.0	82.3	729.1	9.7	75.2
1000	604.6	5.9	102.5	614.6	5.0	122.9
2000	466.7	7.5	62.2	466.2	9.2	50.7
3000	405.2	7.9	51.3	397.2	7.4	53.7
4000	360.8	8.2	44.0	359.4	10.3	34.9
5000	329.7	16.4	20.1	329.7	15.8	20.9
6000	302.7	5.8	52.2	312.1	12.3	25.4

Tabelle 4.3: Werte für Heterogenität h bei Reflexion und Transmission

	Reflexion	Transmission
A/nm	429.2	430.2

Tabelle 4.4: Ermittelter Skalierungsfaktor A für Reflexion- und Transmissionsmessung

Weiterhin kann in Abb. 4.5 die Messwerte der Schichtdicke in Abhängigkeit der Rotationsgeschwindigkeit extrapoliert dargestellt. Die Extrapolation wurde hierbei für $\omega \in [0, 10000]$ rpm durchgeführt. Dabei lässt sich an den Grenzwerten feststellen:

$$\langle d \rangle \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \infty \quad \langle d \rangle \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} 0, \quad (4.6)$$

was von einer $y = x^{-1/2}$ Funktion, wie die *Schubert-Gleichung* 4.5 eine ist, erwartet wird.

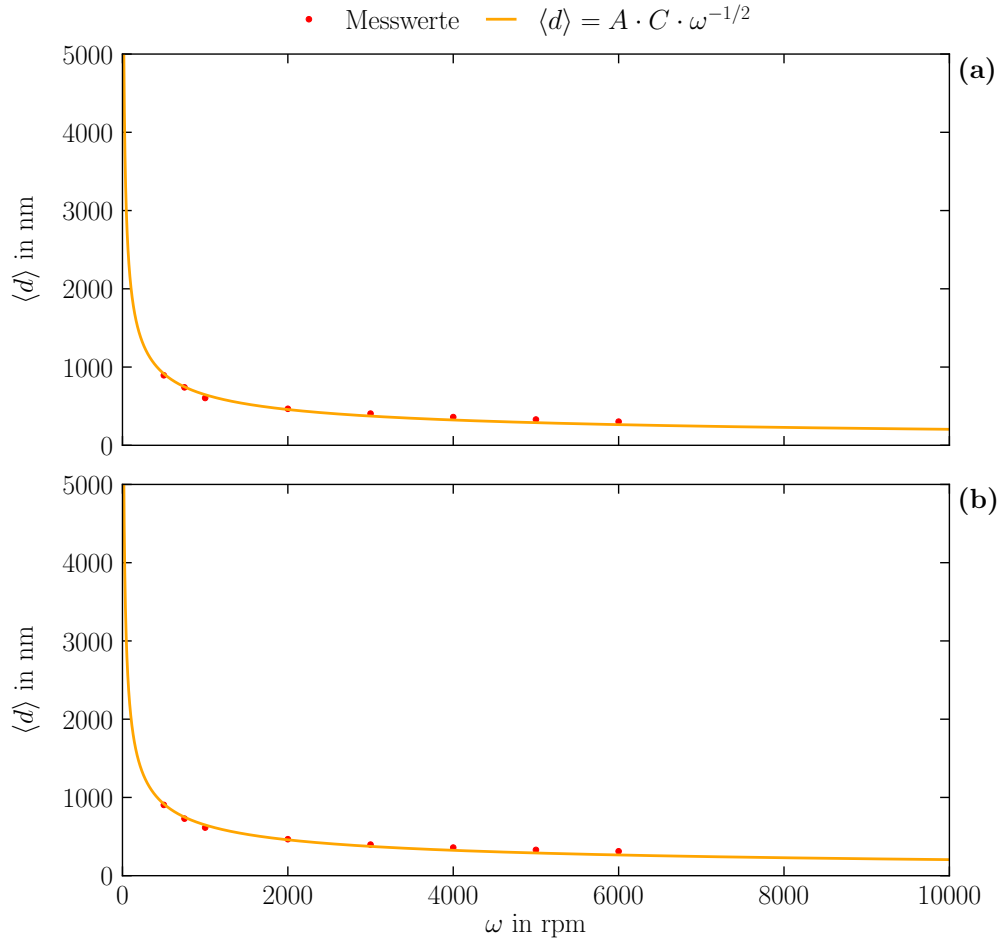


Abbildung 4.5: Mittelwert der Schichtdicke $\langle d \rangle$ in Abhängigkeit zur Rotationsgeschwindigkeit ω für Reflexion **(a)** und Transmission **(b)** extrapoliert für $\omega \in [0, 10000]$ rpm

Physikalisch ist aber eine Schichtdicke von unendlich weniger sinnvoll, da sich eine endliche Menge von der Lösung auf dem Substrat befindet. Es könnte mit genährt eine maximale Schichtdicke angeben, wenn man das Volumen der Lösung auf dem Substrat durch den Flächeninhalt des Substrats teilt. Dies ist aber nicht Teil dieser Arbeit. Zudem ist aber eine unendliche Rotationsgeschwindigkeit genauso nicht physikalisch,

da einerseits solche Maschinen nicht existieren, andererseits das Substrat bei zu hohen Rotationsgeschwindigkeiten aus der Fassung des Spincoater fliegen kann, was die Probe unbrauchbar macht. Dennoch sind die Messwerte physikalisch richtig, da sich mit höherer Rotationsgeschwindigkeit weniger Lösung auf dem Substrat befindet.

Aus Tabelle 4.3 lässt sich auch entnehmen, dass für kleinere Rotationsgeschwindigkeit ω die Homogenität zunimmt. Es scheint so, dass bei der Heterogenität ein Maximum bei 1000 rpm erreicht wird, was zur Folge hätte, dass bei **kleinern und großen** Rotationsgeschwindigkeiten die Homogenität zunimmt. Dies kann vor allem bei der Transmissionsmessung am deutlichsten erkannt werden. Die Gründe warum die Transmissionsmessung am besten geeignet ist, wurde schon in Kapitel 4.1.4 erklärt.

4.3 Konzentrationsabhängigkeit von Schichtdicken

Zuerst werden die ermittelten Schichtdicken gegen die Polymerkonzentration aufgetragen:

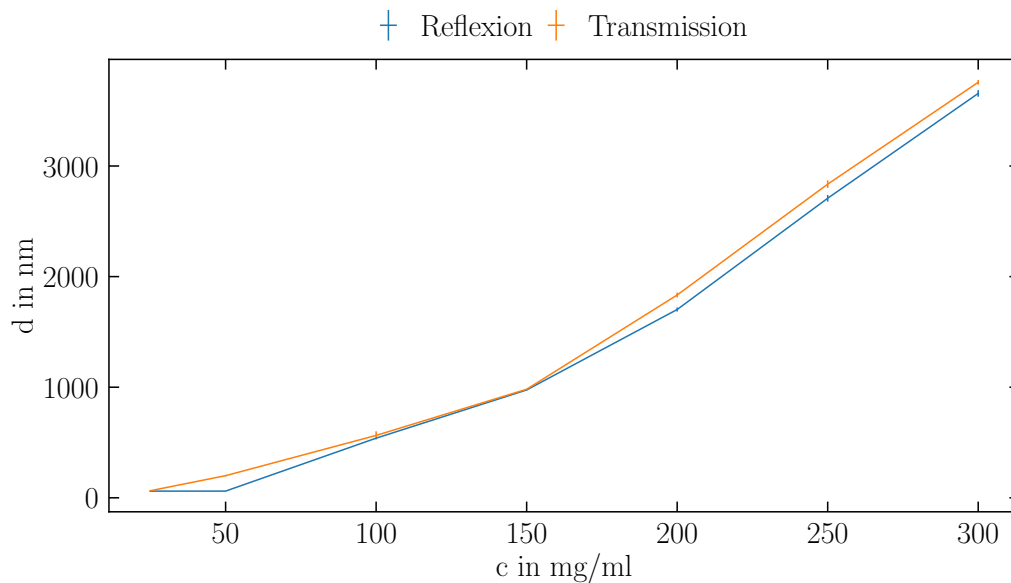


Abbildung 4.6: Schichtdicken d der Proben in Abhängigkeit von der Konzentration der Polymerlösung c .

Besonders hervorstechend ist ein Knickpunkt bei etwas über 150 mg/ml rechts von diesem scheint eine lineare Abhängigkeit zwischen Konzentration und Schichtdicke zu bestehen.

Links von dem Knickpunkt ist auch eine lineare Abhängigkeit vorstellbar, jedoch fällt für niedrige Konzentrationen auf, dass möglicherweise eine asymptotische Annäherung gegen eine Minimaldicke stattfindet. Dies wird besonders deutlich wenn die durch Reflexion gewonnenen Messwerte betrachtet werden. Wohingegen eine linearer Abfall bei den Messwerten der Transmission vermutet werden kann. Prinzipiell würde eine Annäherung zu einer Minimaldicke plausibel wirken, da man vermuten könnte, dass sich eine Polymer-Monolage für kleine Konzentrationen ausbildet. Auch die Größenordnung, von um die 60 nm, dieser kleinsten Dicke setzt dem nichts entgegen.

Abgesehen von den Differenzen bei kleinen Konzentrationen ist noch eine kleine Verschiebung bei großen Konzentrationen zu sehen. Jedoch scheint diese vernachlässigbar zu sein.

4.3.1 Bestimmung der kritischen Überlapp-Konzentration c_0

Zur Bestimmung der kritischen Überlapp-Konzentration wurde im Bereich vor und nach dem Knick je ein linearer Fit durchgeführt. Somit konnte die Stelle des Knicks und die kritischen Überlapp-Konzentration genau bestimmt werden.

Verwendete Fitfunktion:

$$y = ax + b \quad (4.7)$$

Fit:

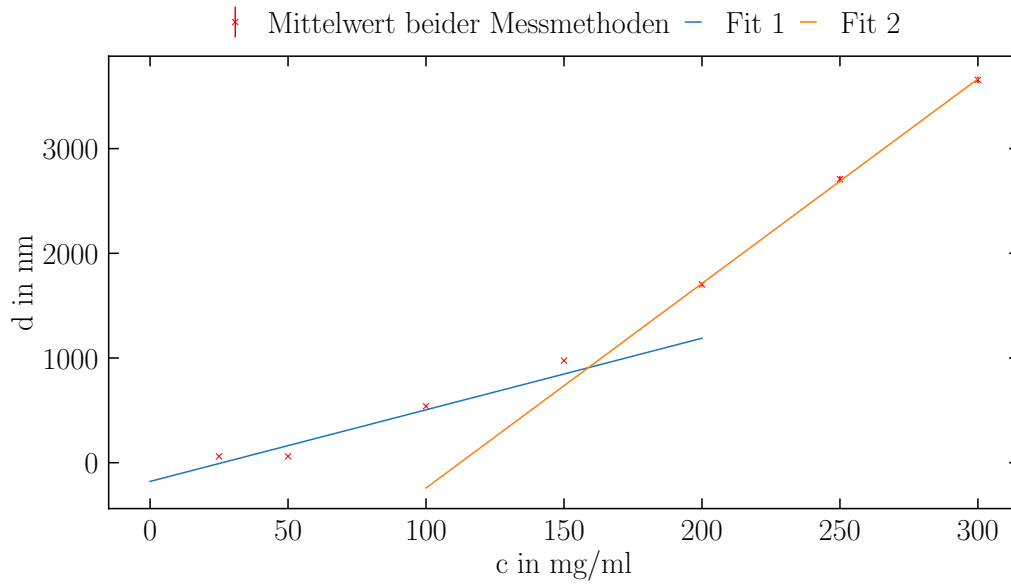


Abbildung 4.7: Mittelwert der Schichtdicken d der Proben, aus beiden Messwerten, in Abhängigkeit von der Konzentration der Polymerlösung c . Und lineare Fits zur ermittlung der kritischen Überlapp-Konzentration c_0 .

	a	b
Fit 1	6,84	-178,86
Fit 2	19,54	-2195,79

Tabelle 4.5: Ergebnisse des linearen Fits.

Da c_0 die x-Koordinate des Schnittpunktes ist, kann die folgendermaßen berechnet werden:

$$c_0 = \frac{b_2 - b_1}{a_1 - a_2} \quad (4.8)$$

$$\Rightarrow c_0 = (159 \pm 1) \frac{\text{mg}}{\text{ml}} \quad (4.9)$$

4.3.2 Berechnung der root-mean-square end-to-end distance

Nach Mark Die root-mean-square end-to-end distance wird im folgenden, ausgehend vom charakteristischen Flory Verhältnis von $C_\infty = 9.5$ berechnet. Hierzu wird folgende Formel benutzt:

$$R_{rms,M} = \sqrt{C_\infty n l^2} \quad (4.10)$$

Wobei l die Länge im Polymerrückrat ist (Annahme: $l = 1.54$ Anström) und n die Anzahl der Bindungen im Polymerrückrat ist. n wird mittels Division der Masse der Polymerkette (ca. 35 000 u) durch die Masse des einzelnen Styrolmonomers (104,15 g/mol) ermittelt. Somit gilt: $n = 336$. Durch einsetzen in die Formel erhält man:

$$R_{rms,M} = 87,0 \cdot 10^{-10} \text{ m} \quad (4.11)$$

Nach Daum Nun wird root-mean-square end-to-end distance mittels folgender Formel berechnet:

$$R_{rms,D} = 2,84 \cdot 10^{-8} \cdot \sqrt[3]{\frac{M}{c_0}} \quad (4.12)$$

Wobei M das Molekulargewicht des Polymers ist und c_0 die kritische Überlapp-Konzentration in g/cm^3 . Einsetzen liefert hier wieder folgendes Ergebnis:

$$R_{rms,D} = 1,71 \cdot 10^{-6} / \text{m} \quad (4.13)$$

Die Autoren merken an, dass diese Gleichung unter der Annahme gilt, dass sich die Polymerketten bei steigender Konzentration mit ihren Nachbarn verheddern. Dies wirkt verkleinernd auf die root-mean-square end-to-end distance aus, was womöglich erklärt, warum sie hier 2 Größenordnungen kleiner ist als mit der Berechnung nach Mark.

4.3.3 Vergleich der Messdaten mit den bekannten Polymer Modellen

Bei den random coils wird wie der Name suggeriert von einem zufällig angeordneten Knäuel ausgegangen. Wohingegen bei der wormlike chain von starren Segmenten, welche durch Scharniere miteinander verbunden sind, ausgegangen wird. Zusätzlich wirkt eine Kraft, die versucht, die Segmente in die gleiche Richtung zeigen zu lassen. Es gibt also entropische und elastische Beiträge zur Kraft. Nähert man polymere als Rod, geht man von starren, geradlinig aneinander gebundenen Monomeren aus.

Die Gleichungen der Überlapp-Konzentrationen C^* wurden aus dem Paper "Overlap Concentration of Macromolecules in Solution" von Qicong Ying und Benjamin Chu aus 1987 entnommen.

Table I
Equations for C^* of Random Coils, Wormlike Chains, and Rigid Rods

	eq	eq no.
random coils	$2^3 M / (N_A h_0^3)$	6
wormlike chains	$2^{3/2} M / (N_A L^3)$ $L^* = (\rho L)^{1/2}$	18
rods	$2^{3/2} M / (N_A L^3)$	19

Abbildung 4.8: Gleichungen für C^* aus Ying et al. (1987).

Wobei bei den Formeln aus dem Paper M die molekulare Masse des Polymers, N_A die Avogadrokonstante, h_0 die root-mean-square end-to-end distance ($R_{rms,M} = 87,0 \cdot 10^{-10}$ m), ρ die Persistenzlänge und L die Konturlänge ist. Für Polystyrol gilt $\rho = 11 \cdot 10^{-10}$ m⁸.

Modell	C^* in mg/ml
random coils	706
wormlike	215
rods	964

Tabelle 4.6: Ergebnisse für die kritische Überlapp-Konzentration für die verschiedenen Polymer-Modelle.

Vergleicht man die mit dem Experiment ermittelte kritische Überlapp-Konzentration ($c_0 = (159 \pm 1)$ mg/ml) mit den Ergebnissen aus den Modellen, so fällt auf, dass das Modell der wormlike chain am besten passt. Das Polymer lässt sich also am besten durch eine semiflexible Kette erklären.

5 Fazit

Abschließend ist anzumerken, dass die Reflexion ein deutlicheres und stabileres Signal erzeugt [4.1, 4.2]. Außerdem ist der Einfluss des Substarts auf diese Messmethode geringer als bei der Transmissionsmessung. Woraus man schließen könnte, dass mit der Reflexionsmessung reproduzierbarer Ergebnisse gewonnen werden. Dennoch liefert der Vergleich der beiden Messmethode keine aussagekräftigen Ergebnisse für die Schichtdicke d , um mit Sicherheit eine der beiden Messmethoden als genauer deklarieren zu können.

Literaturverzeichnis

- [1] CHEMIE.DE 2023 Chlorbenzol. URL <https://www.chemie.de/lexikon/Chlorbenzol.html> – Zugriffsdatum: 2023-04-13.
- [2] CHEMIE.DE 2023 Polystyrol. URL <https://www.chemie.de/lexikon/Polystyrol.html> – Zugriffsdatum: 2023-04-13.
- [3] DEMTRÖDER, WOLFGANG 2004 *Experimentalphysik 2: Elektrizität und Optik*, 6. Auflage. Berlin: Springer.
- [4] COSMOS INDIREKT.DE 2023 rpm (einheit). URL [https://www.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/Rpm_\(Einheit\)?utm_content=cmp-true](https://www.cosmos-indirekt.de/Physik-Schule/Rpm_(Einheit)?utm_content=cmp-true) – Zugriffsdatum: 2023-04-13.
- [5] RUDERER, M. A., METWALLI, E., WANG, W., S.V.ROTH, G. KAUNEDANS & MÜLLER-BUSCHBAUM, P. 2009 Thin films of photoactive polymer blends. *ChemPhysChem* 10, 664–671.
- [6] THORLABS 1999-2023 Broadband halogen fiber optic illuminators. URL https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=884 – Zugriffsdatum: 27.03.2023.
- [7] THORLABS 1999-2023 Stabilized deuterium uv light source. URL https://www.thorlabs.com/newgrouppage9.cfm?objectgroup_id=11783 – Zugriffsdatum: 27.03.2023.
- [8] ÖTTINGER, HANS CHRISTIAN, HÜTTER, MARKUS & SCHURTENBERGER, PETER 2000 Polymere ii: Polymerphysik (ws 1999/2000). URL <https://www.research-collection.ethz.ch/bitstream/handle/20.500.11850/145961/eth-24895-01.pdf> – Zugriffsdatum: 2023-04-18.