



FORTGESCHRITTENENPRAKTIKUM

Ellipsometrie

Autoren:

[REDACTED]
[REDACTED]

[REDACTED]
[REDACTED]

Abstract

In diesem Versuch wurde der Brechungsindex von Wasser über die Bestimmung des Brewsterwinkels und mit Hilfe der Nullellipsometrie sehr genau ermittelt. Im zweiten Versuchsteil wurden Si-Plättchen mit einer SiO_2 -Schicht im Spin-Coating-Verfahren mit einem Film aus Polystyrol versehen. Die Dicke des Polystyrol-Films hängt dabei von der beim Spin-Coating verwendeten Drehfrequenz ab, sie konnte wieder mit Nullellipsometrie gemessen werden. Dies ermöglichte es, zwischen Filmdicke und Drehfrequenz einen theoretisch hergeleiteten funktionalen Zusammenhang zu bestätigen.

Versuchsdatum: [REDACTED]

Versuchsplatz: [REDACTED]

Abgabedatum: [REDACTED]

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Materialien und Methoden	2
2.1	Brewsterwinkel	2
2.2	Nullellipsometrie	2
2.3	Spin-Coating	3
2.4	Materialien	3
3	Auswertung und Diskussion	3
3.1	Brechungsindex von Wasser	3
3.1.1	Über Brewsterwinkel	3
3.1.2	Über Ellipsometerwinkel	5
3.2	Vermessung von Schichtdicken mit Nullellipsometrie	6
3.2.1	SiO ₂ -Schichtdicke auf Si-Substraten	6
3.2.2	Herstellung der Polystyrol-Filme	6
3.2.3	Bestimmung der Dicke der Polystyrolschicht	6
4	Schlussfolgerungen	8

1 Einleitung

In diesem Versuch wird mit ellipsometrischen Methoden der Brechungsindex von Wasser und die Dicken von Polystyrol-Filmen auf Si-SiO₂-Substraten bestimmt.

Eine detaillierte Behandlung der theoretischen Grundlagen findet sich im Versuchsskript [1] und soll hier nicht noch einmal wiederholt werden.

2 Materialien und Methoden

2.1 Brewsterwinkel

Aus dem snelliusschen Brechungsgesetz folgt, dass wenn Licht auf einer Grenzfläche im Brewsterwinkel Θ_B einfällt, das parallel zur Einfallsebene polarisierte Licht verschwindet. Der reflektierte Strahl ist dann linear und senkrecht zu Einfallsebene polarisiert und Θ_B kann mit Hilfe eines Polarisators parallel zur Einfallsebene durch Messung des Intensitätsminimums bestimmt werden.

Da der Winkel nur von den Brechungsindizes der beiden Medien an der Grenzfläche abhängig ist, kann der Brechungsindex eines Stoffes n_2 durch Messung von Θ_B an der Grenzfläche zu einem bekannten Medium wie Luft ($n_L \approx 1$) ermittelt werden.

$$\Theta_B = \arctan\left(\frac{n_2}{n_L}\right) \quad (1)$$

2.2 Nullellipsometrie

Die Nullellipsometrie ist ein einfaches Verfahren um die optischen Eigenschaften eines reflektierenden Systems zu bestimmen. Hierbei wird die Polarisation des einfallenden Strahls so eingestellt, dass der reflektierte Strahl linear polarisiert ist. Dies kann über die Auslöschung der Intensität des reflektierten Lichts mit Hilfe eines gekreuzten Polarisators als Analysator nachgewiesen werden.

Grundlage des Verfahrens ist die Ellipsometergleichung

$$\mp \tan \Psi \cdot e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} \quad (2)$$

die es erlaubt, aus der Messung von Winkeln und Intensitäten Materialparameter zu bestimmen.

Die Polarisation des einfallenden Lichts kann mit Hilfe eines Polarisators und eines $\lambda/4$ -Plättchens als Kompensator eingestellt werden. Besitzt der Kompensator einen Winkel von $\alpha_K = 45^\circ$, so können der Winkel α_A des Analysators und der Winkel α_P des Polarisators relativ zum Kompensator variiert werden. Am Intensitätsminimum erlauben sie dann die Bestimmung des Ellipsometerwinkels Ψ und des Phasenwinkels Δ :

$$\Psi = |\alpha_A| \quad (3)$$

$$\Delta = 2\alpha_P \pm \frac{\pi}{2}. \quad (4)$$

In der Ellipsometergleichung (2) ist nun die linke Seite bekannt. Die rechte Seite mit den Reflexionskoeffizienten r_p und r_s hängt von der Schichtdicke d und den Brechungsindizes n_i der verwendeten Materialien ab. Bei bekanntem Brechungsindex kann so z.B. d mit den Formeln (18) bis (20) aus [1, S. 8] berechnet werden, was im Versuch automatisch durch

die Software geschah. Umgekehrt kann die Gleichung auch nach einem Brechungsindex umgestellt werden und zu seiner Berechnung dienen.

2.3 Spin-Coating

Unter Spin-Coating versteht man ein Verfahren zur Erzeugung dünner Filme auf einem Trägersubstrat. Dazu wird auf die Mitte des Substrats eine Lösung aufgebracht und anschließend in Rotation versetzt. Dabei wird über die Zentrifugalkraft das Material annähernd gleichmäßig auf dem Träger verteilt und ein Überschuss abgeschleudert. Dazu verdampft auch das Lösungsmittel, was die Viskosität η erhöht.

Die Dicke h des entstehenden Filmes hängt sowohl von der Rotationsgeschwindigkeit ω bzw. der Drehfrequenz $f = \omega/2\pi$ des Spin-Coating-Apparats und von der Viskosität η der Lösung und einigen weiteren Parametern ab. Theoretisch ist die Beziehung

$$h \propto \eta^{1/3} \omega^{-\alpha} \quad (5)$$

zu erwarten, wobei der Exponent im Bereich $\alpha = 1/2 \dots 2/3$ liegt.

2.4 Materialien

Das verwendete Ellipsometer nutzt einen HeNe-Laser ($\lambda = 632,8 \text{ nm}$) und eine am Versuchsplatz vorgegebene Aufnahme- und Analysesoftware.

In diesem Versuch wurden Si-Wafer mit einer dünnen SiO_2 -Schicht verwendet. Um das Polystyrol für die Film-Herstellung zu lösen wurde Toluol benutzt.

3 Auswertung und Diskussion

3.1 Brechungsindex von Wasser

Zuerst soll der Brechungsindex von Wasser bestimmt werden. Diese Messung dient auch zur Kalibrierung des verwendeten Ellipsometers. Die Bestimmung von n_W erfolgt dabei mit zwei unterschiedlichen Methoden: zuerst über die direkte Messung des Brewsterwinkels Θ_B , danach über die Messung des Ellipsometerwinkels Ψ .

3.1.1 Über Brewsterwinkel

Zunächst wird abgeschätzt, wo der Brewsterwinkel Θ_B von Wasser liegt. Die Messung findet an der Grenzfläche Wasser/Luft statt, der Brechungsindex von Luft wird mit $n_L = 1$ angenommen, der Brechungsindex von Wasser wird im Bereich $n_W \approx 1,33$ erwartet. Damit ergibt sich, wenn der Brewsterwinkel von der Grenzfläche aus gemessen wird:

$$\Theta_B = \arctan\left(\frac{n_W}{n_L}\right) \approx 53^\circ. \quad (6)$$

Die genaue Messung wird dann mit Einfallswinkeln Φ um diesen Bereich durchgeführt.

Eine Darstellung der vom Sensor gemessenen Intensitäten in Abhängigkeit vom Einfallswinkel Φ findet sich in Abbildung 1. Das Intensitätsminimum, das beim Brewsterwinkel auftritt, befindet sich offenbar leicht oberhalb des oben geschätzten Punktes.

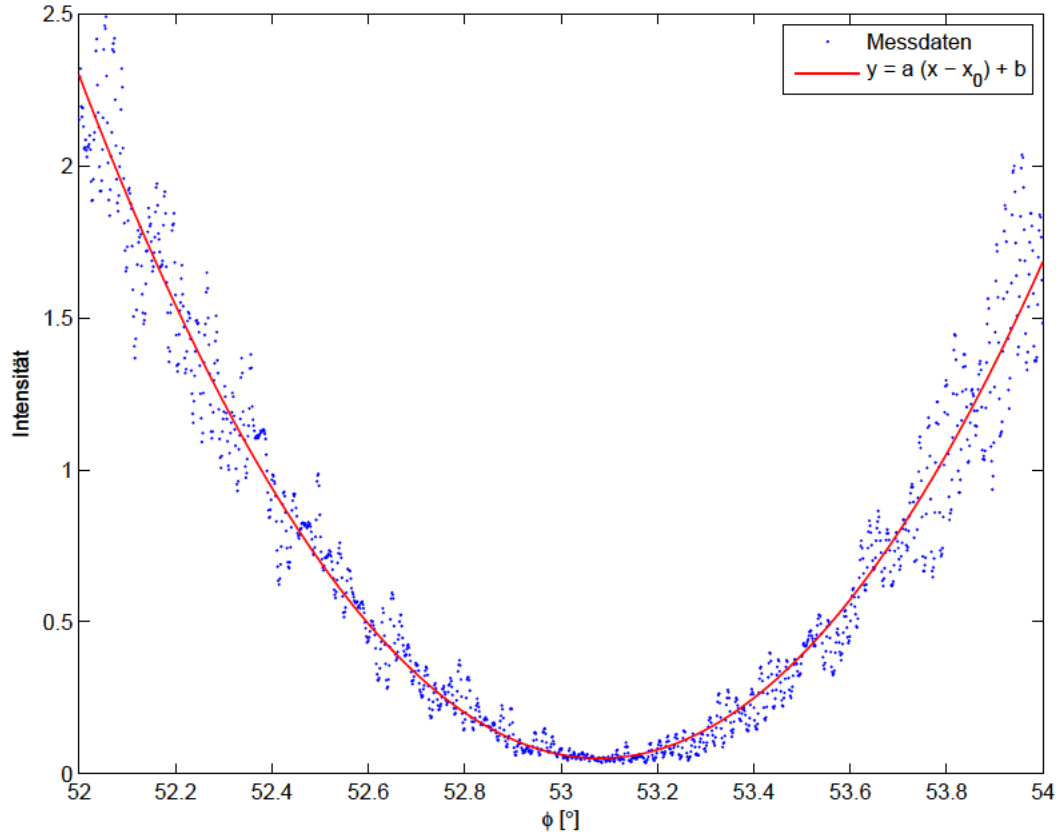


Abbildung 1: Bestimmung des Brewsterwinkels von Wasser über die Abhängigkeit von gemessener Intensität und Einfallswinkel ϕ . Das Intensitätsminimum entspricht dem gesuchten Winkel Θ_B . Die Messwerte wurden mit einer Parabel angenähert.

Um den Brewsterwinkel genauer zu bestimmen, wurden die Messergebnisse mit Hilfe von MATLAB einem nicht-linearen Fit mit einer Parabelfunktion unterzogen. Die resultierende angenäherte Funktion

$$I = a(\Phi - \Phi_0)^2 + b = 1,929(\Phi - 53,080)^2 + 0,051 \quad (7)$$

enthält mit $\Phi_0 = (53,080 \pm 0,003)^\circ$ das gesuchte Intensitätsminimum bzw. den Brewsterwinkel als Parameter. Der statistische Fehler durch den Fit ist hier deutlich geringer als ein möglicher systematischer Fehler der Apparatur beim Einstellen der jeweiligen Einfallswinkel von etwa $0,1^\circ$ (siehe [1, S. 10]), weswegen er im Folgenden vernachlässigt wird.

Aus dem Brewsterwinkel lässt sich der Brechungsindex von Wasser durch Umstellen der Formel (6) berechnen. Die Unsicherheit für den Brechungsindex ergibt sich dann durch Gauß'sche Fehlerfortpflanzung. Das Ergebnis befindet sich, zusammen mit einem Vergleichswert aus der Literatur [2, S. 5], in Tabelle 1.

Tabelle 1: Bestimmung von n_W über den Brewsterwinkel nach Formel (6) und Vergleich mit dem Literaturwert aus [2, S. 5].

	n_W [–]	Θ_B [°]
Messung	$1,331 \pm 0,005$	$53,1 \pm 0,1$
Literaturwert	1,3325	53,1131

Offenbar konnte der Brewsterwinkel und damit auch der Brechungsindex von Wasser mit dieser Methode sehr genau bestimmt werden, die relativen Abweichungen von den Literaturwerten betragen nur 0,12 % für den Brechungsindex und 0,06 % für den Brewsterwinkel.

3.1.2 Über Ellipsometerwinkel

Die zweite Methode zur Bestimmung von n_W greift auf die Methode der Nullellipsometrie zurück, die im Skript [1] ausführlich beschrieben wird. Hier ist die entscheidende Messgröße der Winkel des Analysators, der sogenannte Ellipsometerwinkel Ψ , und der Phasenwinkel Δ , also im Wesentlichen der Winkel zwischen Polarisator und Kompensator. Beide Größen haben laut [1, S. 10] eine Unsicherheit von etwa $u < 0,01^\circ$. Da diese Unsicherheiten über den gesamten Versuch konstant bleiben, werden sie im Folgenden nicht mehr aufgeführt.

Die Ergebnisse der Messungen befinden sich in Tabelle 2. Wie erwartet ist die Bestimmung des Brechungsindex unabhängig von der Wahl des Einfallswinkels.

Tabelle 2: Bestimmung von n_W mit Hilfe des Ellipsometerwinkels Ψ unter den Einfallswinkeln ϕ . Der komplexe Brechungsindex eines Mediums wird mit $\tilde{n} = n + ik$ bezeichnet.

$\phi [^\circ]$	$\Delta [^\circ]$	$\Psi [^\circ]$	$n_W [-]$	$k_W [-]$
$75,0 \pm 0,1$	0,232	30,726	1,3320	0,0047
$65,0 \pm 0,1$	0,248	18,362	1,3311	0,0023
$45,0 \pm 0,1$	180,356	12,935	1,3319	0,0029
$35,0 \pm 0,1$	180,351	26,557	1,3383	0,0089

Da der Brechungsindex von Wasser reell ist, sind die von der Software ermittelten nichtverschwindenden Werte für k_W eine Folge der ungenauen Bestimmung von Δ . Sie können demnach ignoriert werden, oder aber der Wert für Δ wird manuell auf 0° bzw. 180° eingestellt. Während des Versuchs änderte sich der Wert für n_W dabei nicht.

Aus den Werten von Δ und Ψ kann mit folgender Formel, die aus der Ellipsometergleichung (2) hergeleitet werden kann, der Brechungsindex von Wasser berechnet werden:

$$n_W = n_L \sin \Theta_0 \sqrt{\tan^2 \Theta_0 \left(\frac{1 - \tan \Psi}{1 + \tan \Psi} \right)^2 + 1}. \quad (8)$$

Hierbei erhält Ψ für $\Delta \approx 180^\circ$ ein negatives Vorzeichen. Der Brechungsindex von Luft wird wieder mit $n_L = 1$ angenommen. Die von der Software ermittelten Werte von n_W , die auch mit den händisch über Formel (8) berechneten übereinstimmen, sind in Tabelle 2 angegeben.

Aus den gefundenen Werten für n_W wurde der Mittelwert gebildet und seine Unsicherheit mit der größten Abweichung zwischen Einzelwert und Mittelwert abgeschätzt. Die Einzelfehler von Δ und Ψ werden damit vernachlässigt. Damit lautet das Ergebnis für den Brechungsindex n_W von Wasser:

$$n_W = 1,332 \pm 0,006$$

Die relative Abweichung zum Literaturwert beträgt hier nur 0,02 %.

3.2 Vermessung von Schichtdicken mit Nullellipsometrie

Wie oben bereits beschrieben kann die Nullellipsometrie dazu verwendet werden, um die Dicke von Schichten zu vermessen. Dies wird im Folgenden ausgenutzt, um zuerst die SiO₂-Schicht auf den zur Verfügung stehenden Si-Substraten zu bestimmen, und schließlich um die Dicke von Polystyrol-Filmen auf diesen Trägern zu messen.

3.2.1 SiO₂-Schichtdicke auf Si-Substraten

Zuerst wird die Dicke der SiO₂-Schicht auf den Si-Substraten untersucht. Dazu wurde wieder die Nullellipsometrie verwendet. Es wurden insgesamt vier Proben an jeweils zwei Stellen untersucht. Da sich innerhalb der Probenmessungen keine großen Abweichungen ergaben, wurde auf eine dritte Messung verzichtet. Für jede Probe wurde ein Mittelwert \bar{d} aus beiden Dickemessungen gebildet, das Ergebnis ist in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Messung der SiO₂-Schichtdicken auf den Si-Substraten an jeweils zwei Stellen pro Probe.

Probe	Messung 1			Messung 2			\bar{d} [nm]
	d_1 [nm]	Δ_1 [°]	Ψ_1 [°]	d_2 [nm]	Δ_2 [°]	Ψ_2 [°]	
1	5,5	192,17	32,97	5,5	174,04	23,36	5,50
2	4,8	174,74	23,35	4,7	174,87	23,46	4,75
3	4,6	174,94	23,34	4,5	175,02	23,34	4,55
4	4,3	175,20	23,32	4,4	175,14	23,34	4,35

Da die Dicke der SiO₂-Schicht ein Parameter für die nachfolgende Bestimmung der Polystyrol-Schicht in der Software ist, wurde aus den Mittelwerten für die vier Proben wieder ein Mittelwert gebildet. Die Unsicherheit wurde wieder mit der maximalen Abweichung eines Einzelwertes vom Mittelwertes abgeschätzt:

$$d_{SiO_2} = (4,8 \pm 0,7) \text{ nm}$$

Dieser Wert wurde dann in der Software weiterverwendet. Es ist darauf zu achten, dass die wahre Schichtdicke aufgrund von unterschiedlichen Wafern von Probenplättchen zu Probenplättchen variieren kann, hier aber für alle folgenden Messungen mit diesem Wert weitergerechnet wurde, wodurch sich bei einzelnen Proben leichte Abweichungen ergeben können.

3.2.2 Herstellung der Polystyrol-Filme

Die Si-Plättchen wurden nun mit Polystyrol beschichtet. Dazu wurde auf das Spin-Coating-Verfahren zurück gegriffen, wobei als Lösungsmittel Toluol zum Einsatz kam. Es wurden Polystyrol-Filme auf den Si-Wafern bei den Drehfrequenzen

$$f = \frac{\omega}{2\pi} = (10, 11, 20, 21, 30 - 100, 120, 150) \text{ rps}$$

hergestellt, wobei zwischen 30 und 100 in Schritten von 10 rps variiert wurde. Die Drehfrequenzen waren auf etwa 1 rps einstellbar. Die Herstellung von gleichmäßigen Filmen bei sehr niedrigen Drehfrequenzen ist schwierig und wurde deswegen mehrfach vorgenommen.

3.2.3 Bestimmung der Dicke der Polystyrolschicht

Mit Hilfe der Nullellipsometrie wurden die Schichtdicken der Polystyrolfilme h bestimmt. Hier trifft der Laserstrahl aus der Luft auf den Polystyrolfilm, dann auf die SiO₂-Schicht

und schließlich auf das Silizium. In der Software wurde dazu das Schichtmodell *Si-SiO₂-PS-Air.cfg* geladen, und die Dicke der SiO₂-Schicht mit $d_{SiO_2} = 4,8 \text{ nm}$ angegeben. Das Modell arbeitete mit folgenden Parametern:

$$\begin{aligned} n_L &= 1,0 \\ n_{PS} &= 1,5842 \\ n_{SiO_2} &= 1,456 \\ \tilde{n}_{Si} &= 3,882 - i0,019 \end{aligned}$$

Die Messungen wurden sämtlich bei einem Einfallswinkel von $\phi = (60 \pm 0,1)^\circ$ durchgeführt. Die Ergebnisse befinden sich in Tabelle 4.

Tabelle 4: Schichtdicke des Polystyrolfilms h für Proben, die beim Spin-Coating-Verfahren mit der Drehfrequenz f hergestellt wurden.

f [rps]	Messung 1			Messung 2			\bar{h} [—]
	h_1 [—]	Δ_1 [°]	Ψ_1 [°]	h_2 [—]	Δ_2 [°]	Ψ_2 [°]	
150	19,5	153,03	24,09	19,3	153,16	24,14	19,40
120	16,9	155,77	23,94	16,9	155,75	23,97	16,90
100	21,6	150,72	24,26	21,4	150,90	24,24	21,50
90	19,2	153,28	24,10	19,1	153,39	24,25	19,15
80	21,2	151,12	24,25	21,1	151,30	24,22	21,15
70	22,6	149,64	24,38	22,4	149,91	24,34	22,50
60	24,2	148,03	24,47	23,9	148,25	24,45	24,05
50	26,9	145,19	24,72	26,6	145,57	24,75	26,75
40	32,6	139,41	25,31	32,0	140,05	25,30	32,30
30	36,4	135,72	25,73	35,9	136,20	25,67	36,15
21	41,7	130,77	26,43	42,3	130,20	26,49	42,00
20	41,9	130,53	26,49	40,1	132,25	26,30	41,00
11	63,4	113,54	31,11	61,6	114,82	30,62	62,50
10	63,8	113,30	31,26	60,8	115,32	30,43	62,30

Nun wurden die gefundenen Wertepaare von f und Dicke des Films h einem Fit unterzogen, um die in [1] vorhergesagte Beziehung

$$h \propto \eta^{1/3} \omega^{-\alpha} \quad (9)$$

mit $\alpha = 1/2 \dots 2/3$ und $\omega = 2\pi f$ zu bestätigen. Da über die Viskosität der verwendeten Lösung keine Informationen verfügbar waren, wurde in MATLAB ein Fitmodell der Form

$$h = A\omega^{-\alpha} \quad (10)$$

verwendet.

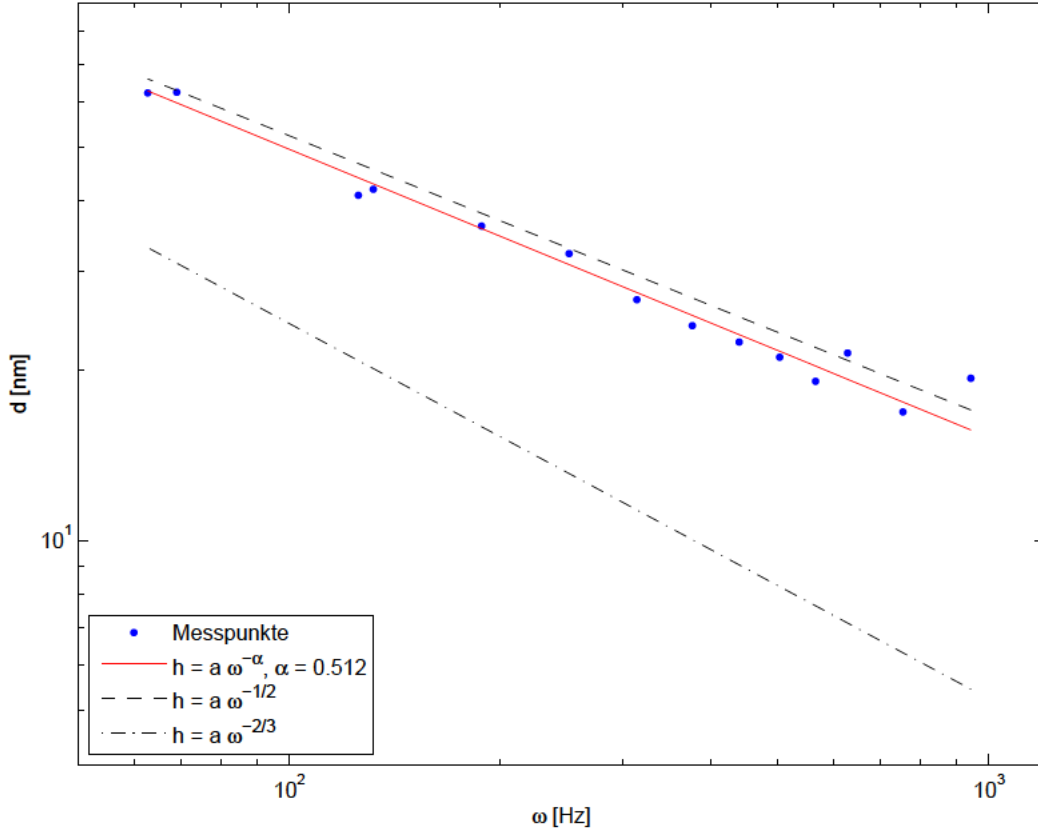


Abbildung 2: Bestimmung der Abhängigkeit von Polystyrolschichtdicke d und Drehzahl beim Spin-Coating-Verfahren ω . Das experimentelle Ergebnis $\alpha = 0,512$ stimmt gut mit der theoretischen Erwartung überein.

Abbildung 2 zeigt das Ergebnis des Fits mit den eingezeichneten Geraden für α_{min} und α_{max} als doppeltlogarithmischen Plot. Der Exponent wurde durch den Fit zu

$$\alpha = 0,51 \pm 0,04 \quad (11)$$

bestimmt. Offenbar konnte die theoretische Vorhersage zur Abhängigkeit der Filmdicke von der beim Spin-Coating-Verfahren verwendeten Drehfrequenz also sehr gut bestätigt werden.

4 Schlussfolgerungen

Im ersten Teil des Versuches konnte der Brechungsindex von Wasser (Literaturwert: $n_W = 1,3325$) mit zwei verschiedenen Methoden sehr genau bestimmt werden. Die erste Methode beruhte dabei auf der Messung des Brewsterwinkels und der anschließenden Berechnung von n_W aus diesem Wert:

$$n_W^B = 1,331 \pm 0,005.$$

Als alternative Methode kam die Nullellipsometrie zum Einsatz, die ein Ergebnis lieferte, das ähnlich nah am Literaturwert liegt:

$$n_W^N = 1,332 \pm 0,006.$$

Im zweiten Versuchsteil wurde die Nullellipsometrie verwendet, um verschiedene Schichtdicken zu vermessen. Dazu wurden Si-Substrate mit einer dünnen SiO_2 -Schicht verwendet,

die mit einem Polystyrol-Film versehen wurden. Zuerst wurde die Dicke der SiO₂-Schicht selbst vermessen. Dann wurden Polystyrol-Filme unterschiedlicher Dicke mit dem Spin-Coating-Verfahren hergestellt. Die Dicke dieser Filme wurde in einem letzten Schritt wiederum mit Hilfe der Nullellipsometrie untersucht.

Mit den Messdaten konnte schließlich noch eine theoretisch hergeleitete Beziehung zwischen der Schichtdicke der Polystyrol-Filme h und der beim Spin-Coating verwendeten Drehfrequenz $f = \omega/2\pi$ bestätigt werden:

$$h \propto \omega^{-0,51}$$

Literatur

- [1] Kaufmann, Kleine und Kirstein. *Versuch im F-Praktikum Physik: Ellipsometrie an dünnen Polymerfilmen*. Humboldt-Universität zu Berlin, 29. Juli 2013.
- [2] Lechner, Lühr und Zahnke (Hrsg.): *Taschenbuch der Wasserwirtschaft*. Gabler Wissenschaftsverlage, 2001.