

# **Charakterisierung von dotierten Zinnoxidschichten für die Detektion von Gasen durch ellipsometrische Messung der Oberflächenplasmonenresonanz**

vorgelegt von  
M.Sc. (Chemie)  
Daniel Fischer  
geboren in Potsdam

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften  
der Technischen Universität Berlin  
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften  
- Dr. rer. nat. -

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:  
Vorsitzende: Prof. Dr. Birgit Kanngießer  
Gutachter: Prof. Dr. Norbert Esser  
Gutachter: Dr. Andreas Hertwig  
Gutachter: Dr. Klaus-Jochen Eichhorn

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 12.05.2017

Berlin 2017



# Im Rahmen der Promotion entstandene Veröffentlichungen

## Referierte Artikel in Zeitschriften

- [1] M. Kormunda, D. Fischer, A. Hertwig, U. Beck, M. Sebik, J. Pavlik und N. Esser, „Deposition and characterization of single magnetron deposited Fe:SnO<sub>x</sub> coatings“, *Thin Solid Films*, vol. 595, pp. 200-208, 2015.
- [2] M. Kormunda, D. Fischer, A. Hertwig, U. Beck, M. Sebik, N. Esser, „Preparation of pulsed magnetron deposited Fe doped SnO<sub>2</sub> coatings“, *Phys. Stat. Sol. A*, vol. 213, pp. 2303-2309, 2016.
- [3] D. Fischer, A. Hertwig, U. Beck, D. Negendank, V. Lohse, M. Kormunda und N. Esser, „Dependence of the optical constants and the performance in the SPREE gas measurement on the thickness of doped tin oxide over coatings“, *Appl. Surf. Sci.*, 2016, in press, DOI: 10.1016/j.apsusc.2016.11.188.
- [4] D. Fischer, A. Hertwig, U. Beck, M. Kormunda, V. Lohse, D. Negendank, N. Esser, „Thin SnO<sub>x</sub> films for surface plasmon resonance enhanced ellipsometric gas sensing (SPREE)“, *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 8, pp. 522-520, 2017.

## Beiträge zu internationalen Konferenzen

- [5] **Poster:** „Gas sensors using the SPR-effect detected by ellipsometry“, 8th Workshop Ellipsometry, Dresden, Deutschland, 2014.
- [6] **Vortrag:** „Doped tin oxide layers as sensitising layers in optical gas sensors: A study of optical properties using spectral ellipsometry“, Spring Meeting of the European Material Research Society, Lille, Frankreich, 2014.
- [7] **Vortrag:** „Doped tin oxide layers as sensitising layers in optical gas sensors (SPREE)“, PSE Conference on Plasma Surface Engineering, Garmisch-Partenkirchen, Deutschland, 2014.
- [8] **Poster:** „Ellipsometric characterization of Fe-doped SnO<sub>2</sub> layers for novel SPR-based gas sensors“, 9th Workshop Ellipsometry, Twente, Niederlande, 2015.

- [9] **Vortrag:** „Ellipsometric characterization of Fe-doped SnO<sub>2</sub> layers for novel SPREE-based gas sensors“, Spring Meeting of the European Material Research Society, Lille, Frankreich, 2015.
- [10] **Poster:** „Ellipsometric characterization of doped SnOx layers for SPR-based gas sensors“, Frühjahrstagung der deutschen physikalischen Gesellschaft, Regensburg, Deutschland, 2016.
- [11] **Vortrag:** „Ellipsometric characterization of metal doped SnOx thin films for SPREE-based gas sensors“, Spring Meeting of the European Material Research Society, Lille, Frankreich, 2016.
- [12] **Vortrag:** „Ellipsometric characterization of doped SnOx layers for gas sensors based on SPREE“, ICSE-7 International conference of spectroscopic ellipsometry, Berlin, Deutschland, 2016.

# Inhaltsverzeichnis

<b>I. Einleitung</b>	<b>1</b>
1. Einleitung	3
<b>II. Theoretischer Teil</b>	<b>7</b>
<b>2. Theoretische Grundlagen</b>	<b>9</b>
2.1. Polarisiertes Licht . . . . .	9
2.2. Ellipsometrie . . . . .	11
2.2.1. Jones Formalismus . . . . .	12
2.2.2. Müller Matrix Formalismus . . . . .	13
2.3. Dielektrische Funktion . . . . .	15
2.3.1. Fresnel Gleichungen . . . . .	16
2.3.2. Schichtsysteme . . . . .	18
2.3.3. Mathematische Modellierung der dielektrischen Funktion	19
2.4. Oberflächenplasmonenresonanzverstärkte Ellipsometrie - SPREE	24
2.4.1. Die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen . . . . .	25
2.4.2. Die Anregung von Oberflächenplasmonen . . . . .	26
2.4.3. Die ellipsometrische Quantifizierung von Oberflächen- plasmonen . . . . .	28
<b>III. Experimenteller Teil</b>	<b>31</b>
<b>3. Herstellung der Schichtsysteme</b>	<b>33</b>
3.1. Elektronenstrahlverdampfung . . . . .	33
3.2. Magnetronspütern . . . . .	34
<b>4. Materialcharakterisierung</b>	<b>37</b>
4.1. Rasterkraftmikroskopie . . . . .	37
4.2. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	38
4.3. Röntgenfluoreszenz mit streifendem Einfall . . . . .	39
4.4. Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie . . . . .	39

4.5. Spektrale Ellipsometrie . . . . .	40
<b>5. Gasdetektion mittels SPREE</b>	<b>41</b>
<b>IV. Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>45</b>
<b>6. Strukturelle und chemische Charakterisierung</b>	<b>47</b>
6.1. Strukturelle Charakterisierung . . . . .	48
6.1.1. Rasterkraftmikroskopie . . . . .	48
6.1.2. Transmissionselektronenmikroskopie . . . . .	50
6.2. Chemische Zusammensetzung der Schicht . . . . .	55
6.2.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie . . . . .	55
6.2.2. Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie . . . . .	60
6.2.3. Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall . . . . .	62
<b>7. Ellipsometrische Charakterisierung</b>	<b>65</b>
7.1. Modellierung der ellipsometrischen Daten . . . . .	65
7.1.1. Modellgüte und Nichtidealitäten . . . . .	66
7.1.2. Substrate – Siliziumwafer und BK7 Glas . . . . .	68
7.1.3. NiCr-Adhäsionsschicht zwischen BK7 und Gold . . . . .	70
7.1.4. Goldschicht . . . . .	71
7.1.5. SnO <sub>x</sub> -Schicht . . . . .	73
7.1.6. Dotierte SnO <sub>x</sub> -Schicht . . . . .	76
7.2. Homogenität der Schichtdicke . . . . .	77
7.3. Optische Eigenschaften der SnO <sub>x</sub> -Schichten . . . . .	79
7.3.1. Einfluss des Sauerstoffgehalts . . . . .	81
7.3.2. Variation des Dotierungsgrads . . . . .	83
7.3.3. Variation der Schichtdicke . . . . .	86
<b>8. Gasdetektion mittels SPREE</b>	<b>89</b>
8.1. Simulation des SPR Effekts . . . . .	90
8.2. Simulation der Auswirkungen von adsorbierten Gasmolekülen auf den SPR Effekt . . . . .	93
8.3. SPREE an unbeschichteten Goldschichten . . . . .	96
8.4. Verbesserung des SPREE Experiments . . . . .	98
8.5. Abhängigkeit der SPREE Messung vom Gasdruck . . . . .	100
8.6. Detektion von Gaskonzentrationen . . . . .	102
8.6.1. Detektion von Gaskonzentrationen mit undotierten SnO <sub>x</sub> - Schichten . . . . .	102

8.6.2. Detektion von Gaskonzentrationen mit Eisen- und Nickel-dotierten $\text{SnO}_x$ Schichten . . . . .	105
8.6.3. Vergleich der Effizienz der Schichtsysteme in der Gasdetektion . . . . .	108
8.7. Schichtdickenabhängigkeit der Gasdetektion . . . . .	114
<b>V. Zusammenfassung</b>	<b>117</b>
<b>VI. Anhang</b>	<b>125</b>
Formelzeichenverzeichnis	127
Abkürzungsverzeichnis	129
Danksagung	145



**Teil I.**  
**Einleitung**



# 1. Einleitung

Die qualitative und quantitative Detektion von Gasen in Luft oder abgeschlossenen Räumen (z.B. Rohrleitungen) ist für viele Bereiche in Wissenschaft und Technik eine wichtige Messmethode [1–5]. Typische Anwendungsgebiete in der Wissenschaft sind etwa die Untersuchung der Atmosphärenchemie [6] oder der Einsatz in der medizinischen Diagnostik durch Analyse von Atemrückständen [7]. In der technischen Anwendung findet sich eine Vielzahl von Gasmessgeräten insbesondere im Bereich der synthetischen Chemie und Erdölraffination [8] sowie bei sicherheitstechnischen Anwendungen [9] oder der Kontrolle von Verbrennungsmotoren [10].

Dabei wurde eine Vielzahl von verschiedenen Messmethoden entwickelt, um die unterschiedlichen möglichen Einsatzgebiete abzudecken. In der Laboranalytik wird dabei auf die Gaschromatografie zurückgegriffen, die, gekoppelt mit der Massenspektrometrie, die Detektion von Gasen bis in den ppb-Bereich (parts per billion,  $10^{-9}$ ) ermöglicht [7]. Diese Methode ist allerdings aufgrund ihrer Komplexität und Größe der Apparatur nur bedingt für die technische Anwendung geeignet.

Eine Methode zur optischen Messung von Gasen ist die Infrarot-Spektroskopie. Dabei werden die charakteristischen Absorptionslinien der Gase analysiert. Das Einsatzgebiet dieser Methode hängt dabei maßgeblich von dem verwendeten IR-Bereich ab. Dabei ist es möglich, Geräte zu verwenden, die einen sehr großen Spektralbereich abdecken, dann aber entsprechend groß sind. Es lassen sich aber auch spezifische Sensoren mit dieser Technik herstellen, die einzelne Gasspezies sehr genau erfassen und damit durchaus in der technischen Anwendung genutzt werden können [9].

Weiterhin wurden einige Verfahren entwickelt, welche die spezifische Oberflächenchemie von Gasen ausnutzen. Dazu zählen Pellistoren, Metalloxid und

## 1. Einleitung

elektrochemische Sensoren.

Pellistoren sind mit einer Oberfläche beschichtet, auf der die Gase bei entsprechender Wärmezufuhr katalytisch verbrannt werden. Die entsprechende Verbrennungswärme führt zu einer Änderung des elektrischen Widerstands. Da diese Änderung proportional zur Anzahl der verbrannten Gasmoleküle ist, kann so die Gaskonzentration gemessen werden [11]. Der Nachteil dieser Methode sind die hohen Temperaturen und die eingeschränkte Möglichkeit zur Messung mehrerer Gase.

Metalloxid (MOS)-Sensoren basieren auf einer leitfähigen Metalloxidoberfläche, auf der die zu messenden Gasspezies adsorbiert wird. Da durch diese Adsorption die Leitfähigkeit der Schicht verändert wird, lassen sich so Gase mit einer Genauigkeit bis in den ppm-Bereich (parts per million,  $10^{-6}$ ) messen. Der Vorteil gegenüber dem Pellistor ist die niedrige Betriebstemperatur, allerdings ist auch diese Methode sehr unspezifisch, da hier oft Querempfindlichkeiten zu anderen Gasen und zur Luftfeuchtigkeit auftreten [12, 13].

Elektrochemische Gassensoren basieren auf der Messung von Redoxvorgängen auf der Oberfläche und sind mit einer für ein Gas spezifischen Sensorschicht ausgestattet und ermöglichen Messungen bis in den ppb-Bereich [14]. Auch hier ist der Nachteil der limitierte Einsatz für ein spezifisches Gas sowie Querempfindlichkeiten. Außerdem nachteilig ist die kurze Lebensdauer aufgrund der Redoxprozesse auf ihrer Oberfläche.

In den letzten Jahren wurden Methoden entwickelt, welche die Vorteile von optischer Charakterisierung mit spezifischer Adsorption an Oberflächen verbinden. Dazu gehören oberflächenverstärkte Ramanspektroskopie (SERS [15]) und Oberflächenplasmonenresonanzspektroskopie (SPR [16, 17]). Im Fall der SPR-Spektroskopie wird ein polarisierter Lichtstrahl - über ein Glasprisma in Kretschmannkonfiguration - auf eine dünne Metalloberfläche (Gold, Silber) geleitet, um die dort auftretenden Oberflächenplasmonen anzuregen. Detektiert wird dann der an der Oberfläche reflektierte Lichtstrahl in Abhängigkeit von Einfallswinkel und Wellenlänge des Lichts [18]. Wenn die Resonanzbedingung zur Anregung der Oberflächenplasmonen bei einem spezifischen Winkel/Wellenlängen-Paar erfüllt ist, so wird die Intensität des reflektierten Lichts sehr klein. Da die Resonanzbedingung von Gasspezies und

-konzentration über der Metalloberfläche abhängig ist, können mit dieser Technik Gaskonzentrationen bis in den ppm-Bereich gemessen werden.

Bei weiterführenden Untersuchungen mit dieser Methode zeigte sich, dass eine Auswertung des reflektierten Lichtes mittels ellipsometrischer Methoden zu einer erhöhten Sensitivität in der Gasmessung führt. So zeigten bereits frühe Arbeiten von Abelés, dass die ellipsometrische Messung von elektromagnetischen Oberflächenwellen an Oberflächen sehr sensitiv ist [19]. Darauf aufbauende Arbeiten von Bortchagovsky et al. zeigten dann die Verknüpfung von Ellipsometrie und Oberflächenplasmonenresonanz an Fullerenen, die in Langmuir-Blodgett Filmen eingebunden sind [20]. Weitere Arbeiten von Arwin et al. [17, 21] entwickelten das Konzept weiter und nutzen totale interne Reflexion (TIRE) in einem Glasprisma in Kretschmann-Konfiguration [22], um die Bedeckung von Proteinen auf Oberflächen zu messen. Weiterhin wurde die Messung von Gasen und Gaskonzentrationen mittels dieser Methode (hier als SPREE –Surface Plasmon Resonance Enhanced Ellipsometry– bezeichnet) von Nooke et al. [23–25] technisch weiter evaluiert, indem sehr dünne Metalloxidoberflächen (5 nm) aufgebracht wurden, um eine spezifische Adsorption von Gasen zu ermöglichen.

Ausgehend von diesen Arbeiten soll das Verständnis der zugrundeliegenden Sensormechanismen des SPREE Verfahrens bei Verwendung von Metalloxidoberflächen als sensitive Schichten weiterentwickelt werden. Um dieses Ziel zu erreichen, wird die selektive Adsorption von Gasen an der Oberfläche weiter untersucht. Um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten wird, ein einziges Metalloxid ( $\text{SnO}_2$ ) als Zusatzschicht ausgewählt. Diese Schicht wird mit Eisen oder Nickel dotiert, um die Auswirkungen auf die Messung einzelner Gase zu untersuchen. Als Gase werden hierfür Wasserstoff, Propan und Kohlenmonoxid ausgewählt, um ein möglichst großes Spektrum an unterschiedlichen Gastypen abzudecken.

Bevor die modifizierten Schichten in der SPREE Gasmessung verwendet werden können, muss eine Methode entwickelt werden, um solche dünnen, dotierten Metalloxide auf die Goldoberfläche des SPREE Sensors aufbringen zu können. Hierfür wurde die Methode des Magnetronsputterns ausgewählt.

Weiterhin sollen die hergestellten Metalloxidschichten, in Abhängigkeit von

## 1. Einleitung

den Parametern des Herstellungsprozesses, hinsichtlich ihrer dielektrischen Eigenschaften untersucht werden, um den Einfluss der Dotierung auf die Schichteigenschaften nachvollziehen zu können. Diese Untersuchungen sollen mittels spektraler Ellipsometrie (SE) vorgenommen werden.

Zusätzlich zur optischen Charakterisierung soll die Morphologie, Topographie und chemische Zusammensetzung der hergestellten Schichten analysiert werden, um etwaige Effekte dieser Parameter auf die SPREE Gasmessung ermitteln zu können. Dazu werden komplementäre Techniken wie Rasterkraftmikroskopie (AFM), Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), energiedispersive Röntgenspektroskopie (EDX), Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) und Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall (GIXRF) durchgeführt.

In den anschließenden SPREE Gasmessungen werden die hergestellten Schichten hinsichtlich ihrer Selektivität und Effektivität für die drei verwendeten Gasspezies überprüft, um daraus Rückschlüsse auf die zugrundeliegenden Sensormechanismen zu bekommen.

**Teil II.**

**Theoretischer Teil**



## 2. Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel werden die theoretischen Grundlagen für das Verständnis der experimentellen Methoden, der Auswertung der Messergebnisse und der anschließenden Schlussfolgerungen erläutert. Der Fokus liegt dabei auf der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Oberflächen (Ellipsometrie) und plasmonischen Effekten an Grenzflächen (SPR).

### 2.1. Polarisiertes Licht

Die Polarisation ist eine zwingende Eigenschaft einer dreidimensionalen, transversalen, elektromagnetischen Welle, die beschreibt, in welche Richtung die Welle schwingt [26–28]. Die mathematische Beschreibung ergibt sich aus den Maxwellgleichungen

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = 4\pi\rho \quad (2.1)$$

$$\nabla \cdot \mathbf{B} = 0 \quad (2.2)$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t} \quad (2.3)$$

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{1}{c} \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \mathbf{j} \quad (2.4)$$

und den daraus folgenden Materialgleichungen

$$\mathbf{D} = \epsilon \mathbf{E} \quad (2.5)$$

$$\mathbf{B} = \mu \mathbf{H} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E}, \quad (2.7)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

wobei  $\mathbf{D}$  die elektrische Flussdichte,  $\rho$  die Ladungsdichte,  $\mathbf{B}$  die magnetische Flussdichte,  $\mathbf{E}$  das elektrische Feld,  $c$  die Geschwindigkeit der elektromagnetischen Welle,  $t$  die Zeit,  $\mathbf{H}$  die magnetische Feldstärke,  $\epsilon$  die Dielektrizitätszahl,  $\mu$  die magnetische Permeabilität,  $\mathbf{j}$  die elektrische Stromdichte und  $\sigma$  die elektrische Leitfähigkeit angeben.

Eine elektromagnetische Welle lässt sich unter Beachtung der Maxwellgleichungen mithilfe des folgenden Ausdrucks in einem kartesischen Koordinatensystem beschreiben

$$\nabla^2 \mathbf{E} = \frac{\epsilon_0}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{\sigma}{\epsilon_0 c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t}. \quad (2.8)$$

Unter Annahme einer monochromatischen Welle, die sich innerhalb eines isotropen Mediums in z-Richtung bewegt, ergibt sich folgende Lösung der elektromagnetischen Wellengleichung (Gl. 2.8) für die beiden Raumrichtungen  $x$  und  $y$

$$E_x = E_{0x} \exp[i(kz - \omega t)] \exp(i\delta_x) \quad (2.9)$$

$$E_y = E_{0y} \exp[i(kz - \omega t)] \exp(i\delta_y). \quad (2.10)$$

Dabei sind  $k = \frac{2\pi}{\lambda}$  die Wellenzahl und  $\omega = 2\pi\nu$  die Kreisfrequenz der Welle. Die Amplituden der Wellengleichung in x- und y-Richtung ( $E_{0x}$ ,  $E_{0y}$ ) sowie die entsprechenden Phasen ( $\delta_x$ ,  $\delta_y$ ) definieren dann den Polarisationszustand der Lichtwelle. Für dessen Beschreibung ergibt sich folgender Vektor

$$\mathbf{E} = \begin{pmatrix} E_{0x} \exp(i\delta_x) \\ E_{0y} \exp(i\delta_y) \end{pmatrix}. \quad (2.11)$$

Aufgrund der jeweiligen Auslenkung der elektromagnetischen Welle in die beiden Raumrichtungen  $x$  und  $y$  unterscheidet man zwischen drei Fällen: linearer, zirkularer und elliptischer Polarisation. Bei der linearen Polarisation erfolgt die Ausbreitung in eine konstante Richtung mit einer periodischen Auslenkung der Welle aus der Ruhelage. Von zirkularer Polarisation spricht man, wenn die aufeinander senkrecht stehenden Komponenten des Feldvektors die gleiche Amplitude und einen Gangunterschied von  $\lambda/2$  besitzen. Dann dreht sich die

Schwingungsrichtung um die Ausbreitungsrichtung mit konstanter Winkelgeschwindigkeit. Die elliptische Polarisierung beschreibt den Fall, wenn der Betrag der Auslenkung in die verschiedenen Raumrichtungen unterschiedlich groß ist.

## 2.2. Ellipsometrie

Ellipsometrie ist eine Methode, die die Änderung des Polarisationszustandes einer ebenen elektromagnetischen Welle nach Reflektion an einer Oberfläche beschreibt. Eine Illustration dieses Effekts ist in Abb. 2.1 dargestellt.

Dabei wird das Komplexverhältnis  $\tilde{\rho}$  der linear unabhängigen Komponenten der elektromagnetischen Welle vor Wechselwirkung mit der Oberfläche ( $E_i$ ) und nach Reflektion ( $E_r$ ) bestimmt. Typischerweise werden dabei die parallel (p) und senkrecht (s) zur Einfallsebene stehenden Komponenten verwendet [29].

$$\tilde{\rho} = \frac{E_{r,p}/E_{i,p}}{E_{r,s}/E_{i,s}} \quad (2.12)$$

In der ellipsometrischen Messung werden der Betrag von  $\tilde{\rho}$  und die relative Phasenverschiebung der p- und s-Komponenten der reflektierten elektromagnetischen Welle gemessen. Dabei wird der Betrag von  $\tilde{\rho}$  mit  $\tan \Psi$  und die Phasendifferenz mit  $\Delta$  bezeichnet und es ergibt sich folgende Gleichung für die Beschreibung von  $\tilde{\rho}$  [26–28]:

$$\tilde{\rho} = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (2.13)$$

Um Informationen über das zu untersuchende Material zu erhalten, ist es nötig Gl. (2.13) mit der pseudo-dielektrischen Funktion zu verknüpfen. Bei der Annahme eines einfachen Zweiphasensystems, welches im Einfallswinkel  $\Phi$  gemessen wird, lässt sich folgende Relation für die pseudo-dielektrische Funktion  $\langle \epsilon \rangle$  erhalten [30]:

$$\langle \epsilon \rangle = \epsilon_a \left( \left[ \frac{1 - \tilde{\rho}}{1 + \tilde{\rho}} \right]^2 \sin^2 \Phi + \cos^2 \Phi \right) \tan^2 \Phi \quad (2.14)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

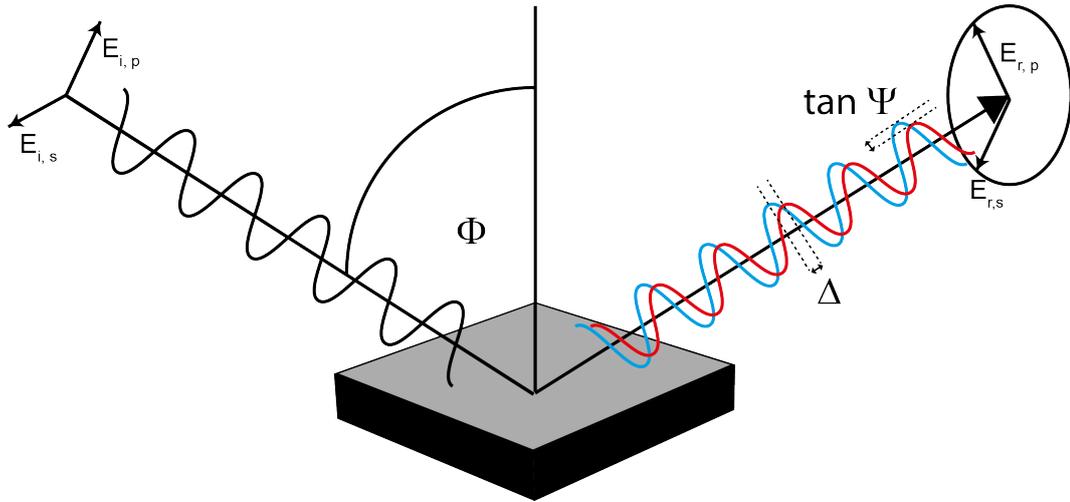


Abbildung 2.1.: Reflexion einer s- und p-linear polarisierten ebenen elektromagnetischen Welle an einer Oberfläche.

Unter der Annahme von vernachlässigbarer Rauheit und in Abwesenheit von Oberflächendefekten entspricht  $\langle \epsilon \rangle$  näherungsweise der realen dielektrischen Funktion  $\epsilon$  des Materials am Winkel  $\Phi$  [31].

### 2.2.1. Jones Formalismus

Um die Änderung des Polarisationszustandes nach Interaktion mit der Probe zu erklären, wird im einfachsten Fall der Formalismus nach Jones benutzt. Diese Variante ermöglicht eine komplette Beschreibung der ellipsometrischen Eigenschaften von Proben, die den einfallenden Strahl nicht partiell polarisieren. Dazu wird eine materialabhängige Jones Matrix  $\mathbf{J}$  mit den Matrixelementen  $j_{kl}$  aufgestellt.

$$\begin{pmatrix} R_i \\ R_j \end{pmatrix} = \mathbf{j} \begin{pmatrix} E_i \\ E_j \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} j_{ii} & j_{ji} \\ j_{ij} & j_{jj} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_i \\ E_j \end{pmatrix} \quad (2.15)$$

Bei der gewählten Notation von  $j_{kl}$  beschreibt der erste Index den Polarisationszustand des einfallenden Strahl und der zweite Index den Zustand des reflektierten Strahls. Für einen reflektierten  $\mathbf{r}$  oder transmittierten  $\mathbf{t}$  Strahl im p-s-polarisierten Koordinatensystem würden sich beispielsweise folgende Ma-

trizen ergeben:

$$\mathbf{r} = \begin{pmatrix} r_{pp} & r_{sp} \\ r_{ps} & r_{ss} \end{pmatrix} \quad (2.16)$$

$$\mathbf{t} = \begin{pmatrix} t_{pp} & t_{sp} \\ t_{ps} & t_{ss} \end{pmatrix} \quad (2.17)$$

### 2.2.2. Müller Matrix Formalismus

Für den Fall einer Probe, die zu einem partiell polarisierten, reflektierten Strahl führt, ist es notwendig den Formalismus nach Müller und Stokes anzuwenden um eine vollständige Beschreibung der Materialeigenschaften zu garantieren. Dabei werden zunächst die Stokes-Parameter  $S_0$ - $S_3$  gebildet, welche den Polarisationszustand der planaren Welle nach Interaktion mit der Probe im p-s-System hinreichend genau beschreiben [26].

$$S_0 = I_p + I_s \quad (2.18)$$

$$S_1 = I_p - I_s \quad (2.19)$$

$$S_2 = I_{45} - I_{-45} \quad (2.20)$$

$$S_3 = I_{\sigma+} - I_{\sigma-} \quad (2.21)$$

Dabei beschreiben  $I_p$  und  $I_s$  die Intensität für den p- und s-polarisierten Anteil,  $I_{45}$  und  $I_{-45}$  den Anteil in  $+45^\circ$  und  $-45^\circ$  Richtung, sowie  $I_{\sigma+}$  und  $I_{\sigma-}$  den Anteil an rechts- und linksdrehender zirkular polarisierter Strahlung [27]. Dabei ist zu beachten, dass  $S_0$  proportional zur Gesamtintensität des Lichtstrahls ist und damit gilt

$$S_0 \geq \sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}. \quad (2.22)$$

Diese Vorgehensweise ermöglicht auch eine Aussage darüber, inwiefern der reflektierte Lichtstrahl polarisiert ist. Denn es gilt

$$P = \frac{\sqrt{S_1^2 + S_2^2 + S_3^2}}{S_0}, \quad (2.23)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

wobei  $P = 1$  vollständig polarisiertes Licht,  $P = 0$  unpolarisiertes Licht und  $0 < P < 1$  partiell polarisiertes Licht beschreibt.

Um die Änderung des Polarisationszustandes in Form der Stokes-Parameter vor und nach der Interaktion mit der Probe zu beschreiben wird eine Müller-Matrix  $\mathbf{M}$  benutzt, wobei gilt

$$\begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{\text{Vorher}} = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} & M_{13} & M_{14} \\ M_{21} & M_{22} & M_{23} & M_{24} \\ M_{31} & M_{32} & M_{33} & M_{34} \\ M_{41} & M_{42} & M_{43} & M_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} S_0 \\ S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix}_{\text{Nachher}}. \quad (2.24)$$

Mithilfe dieser Matrix lassen sich alle Einflüsse auf den Polarisationszustand beschreiben [27]. Auf die ausführliche Beschreibung aller Elemente der Müller-Matrix wird hier allerdings verzichtet, da diese in der Auswertung der experimentellen Daten in dieser Arbeit keine weitere Beachtung finden.

Allerdings benutzt die Software des Ellipsometers einige Elemente zur Bestimmung von  $\tilde{\rho}$  (vgl. Gl. (2.13)) und damit der ellipsometrischen Quantitäten  $\Psi$  und  $\Delta$ , daher wird hier eine spezielle Form der Müller-Matrix erläutert. Da alle in dieser Arbeit verwendeten Proben als isotrop angenommen werden, vereinfacht sich  $\mathbf{M}$  wie folgt [32]

$$\mathbf{M} = \begin{pmatrix} 1 & -N & 0 & 0 \\ -N & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & C & S \\ 0 & 0 & -S & C \end{pmatrix}. \quad (2.25)$$

Die Parameter  $N$ ,  $C$  und  $S$  sind dabei verknüpft mit  $\Psi$  und  $\Delta$ . Es ergibt sich folgende Relation:

$$N = \cos 2\Psi, \quad (2.26)$$

$$C = \sin 2\Psi \sin \Delta, \quad (2.27)$$

$$S = \sin 2\Psi \cos \Delta. \quad (2.28)$$

Dabei sind  $N$ ,  $C$  und  $S$  nicht unabhängig voneinander, für nicht-depolarisierte Proben ergibt sich die Einschränkung

$$N^2 + S^2 + C^2 = 1. \quad (2.29)$$

Der Vorteil des Formalismus nach Gl. (2.25) ist, dass sich nun  $\tilde{\rho}$  und damit  $\Psi$  und  $\Delta$  über eine einfache Beziehung berechnen lassen:

$$\tilde{\rho} = \frac{C + iS}{1 + N} = \tan \Psi \exp(i\Delta) \quad (2.30)$$

## 2.3. Dielektrische Funktion

Die dielektrische Funktion beschreibt die optischen Eigenschaften eines homogenen Materials in Bezug auf die Veränderung der Polarisation einer einfallenden transversalen elektromagnetischen Welle. Diese Eigenschaft lässt sich mithilfe der Maxwell-Gleichungen erklären, da diese das elektrische Feld  $\mathbf{E}$  mit der elektrischen Flussdichte  $\mathbf{D}$  verknüpfen. Der Beitrag des durchstrahlten Materials wird dann durch dessen Polarisierbarkeit  $\mathbf{P}$  ausgedrückt. In Fourier-Schreibweise ergeben sich folgende Materialgleichungen:

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}(\omega) + \mathbf{P}[\mathbf{E}(\omega), \omega] \quad (2.31)$$

$$= \epsilon_0 \epsilon(\omega) \mathbf{E}(\omega) \quad (2.32)$$

Die Verknüpfung von  $\mathbf{E}$  und  $\mathbf{D}$  ergibt sich also aus der (konstanten) Dielektrizitätszahl im Vakuum  $\epsilon_0$  sowie über den dielektrischen Tensor  $\epsilon$ . Dieser Tensor ist abhängig von der Kreisfrequenz  $\omega$  und teilt sich als komplexer Tensor in einen Realteil  $\epsilon_1$  und einen Imaginärteil  $\epsilon_2$ .

$$\epsilon = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (2.33)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

Im Fall eines isotropen Mediums wird  $\epsilon$  zur skalaren dielektrischen Funktion  $\epsilon$ :

$$\epsilon \begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon \end{pmatrix} = \epsilon \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.34)$$

Zur Beschreibung der optischen Eigenschaften eines Materials dient dann der komplexe Brechungsindex  $\tilde{N}$ . Dessen Real- und Imaginärteil ( $n$  und  $k$ ) beschreiben die makroskopischen Brechungs- und Absorptionseigenschaften des Materials.

$$\tilde{N} = n + ik \quad (2.35)$$

Diese intrinsischen Materialkonstanten werden in der Folge als Brechungsindex  $n$  und Extinktionskoeffizient  $k$  bezeichnet.

Dieser Schritt ist möglich, da  $\epsilon$  und  $\tilde{N}$  über folgende Relation miteinander verknüpft sind:

$$\epsilon = \tilde{N}^2. \quad (2.36)$$

Dementsprechend lassen sich  $n$  und  $k$  aus dem Real- und Imaginärteil von  $\epsilon$  berechnen:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (2.37)$$

$$\epsilon_2 = 2nk. \quad (2.38)$$

### 2.3.1. Fresnel Gleichungen

Damit der komplexe Brechungsindex und damit die dielektrische Funktion aus den ellipsometrischen Daten berechnet werden können, ist es nötig eine Beziehung zwischen den Messgrößen  $\Psi$  und  $\Delta$  und den optischen Eigenschaften des Materials herzustellen. Dazu muss zunächst die Änderung des komplexen Brechungsindex  $\tilde{N}$  nach Übertritt von einem (homogenen) Umgebungsmedium 1 in das zu messende Medium 2 bestimmt werden. Dabei lässt sich das

### 2.3. Dielektrische Funktion

Brechungsgesetz nach Snell heranziehen, welches die Änderung der Phasengeschwindigkeit einer ebenen Welle beim Übergang in ein anderes Medium beschreibt. Es gilt

$$\widetilde{N}_1 \sin \Phi_1 = \widetilde{N}_2 \sin \Phi_2 \quad (2.39)$$

mit  $\Phi_1$  und  $\Phi_2$  als Einfallswinkel- und Brechungswinkel.

Um die Reflexion an einer Oberfläche in Abhängigkeit ihrer Polarisation zu beschreiben, ist es nötig, die komplexen Reflektionskoeffizienten  $r_p$  und  $r_s$  zu bestimmen. Dabei gilt, dass  $r_p$  die Wechselwirkung für einen p-polarisierten Einfallstrahl nach Reflexion beschreibt, während  $r_s$  die Situation für einen s-polarisierten Einfallstrahl angibt. Um diese Polarisationsabhängigkeit darstellen zu können, müssen wiederum die Maxwell-Gleichungen herangezogen werden, da dort die Polarisierbarkeit als Materialkonstante in die Änderung des elektrischen Feldes der ebenen Welle eingeht (vgl. Gl.(2.31)). Die Lösungen für die Bestimmung der Reflektionskoeffizienten unter Beachtung von Snell und Maxwell-Gleichungen sind die sogenannten Fresnel-Gleichungen

$$r_p = \frac{\widetilde{N}_2 \cos \Phi_1 - \widetilde{N}_1 \sin \Phi_2}{\widetilde{N}_2 \sin \Phi_1 + \widetilde{N}_1 \sin \Phi_2} \quad (2.40)$$

$$r_s = \frac{\widetilde{N}_1 \cos \Phi_1 - \widetilde{N}_2 \sin \Phi_2}{\widetilde{N}_1 \sin \Phi_1 + \widetilde{N}_2 \sin \Phi_2}. \quad (2.41)$$

Die so erhaltenen Fresnel-Reflektionskoeffizienten lassen sich in Gl. (2.13) einsetzen, sodass sich folgende Relation ergibt:

$$\frac{r_p}{r_s} = \tilde{\rho} = \tan \Psi \exp(i\Delta). \quad (2.42)$$

Als Folge dieser Betrachtungen kann die pseudo-dielektrische Funktion bestimmt werden (siehe Gl. (2.14)):

$$\langle \epsilon \rangle = \epsilon \left( \left[ \frac{1 - \tilde{\rho}}{1 + \tilde{\rho}} \right]^2 \sin^2 \Phi + \cos^2 \Phi \right) \tan^2 \Phi. \quad (2.43)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

Wie bereits erläutert, gilt diese Relation im engeren Sinne nur für den Fall einer glatten Oberfläche und ohne die Betrachtung zusätzlicher Schichten. Allerdings ist diese Funktion eine gute Näherung für die Analyse der optischen Eigenschaften eines Materials [33].

### 2.3.2. Schichtsysteme

Wenn die zu untersuchende Probe nicht nur aus einem (Volumen)-Material besteht, sondern eine zusätzliche Schicht auf der Oberfläche mit der Dicke  $d$  aufweist, lassen sich die Fresnel-Reflektionskoeffizienten nicht mehr nach Gl. (2.40) und Gl. (2.41) bestimmen. Wie in Abb. 2.2 dargestellt, treten in einem solchen 3-Phasen System eine Serie von Reflektionen auf. Die signifikantesten Reflektionen treten an der Grenzfläche von Umgebungsmaterial (0) und Zusatzschicht (1) und zwischen Zusatzschicht und (Volumen)-Material (2) auf. Allerdings gibt es noch weitere zusätzliche Rückreflektionen, die ebenfalls bei der Bestimmung der Reflektionskoeffizienten berücksichtigt werden müssen. Die Summe dieser geometrischen Reihe lässt sich mithilfe der Airy-Formel lösen und ergibt dann folgende Relation für  $r_p$  und  $r_s$  [34, 35]:

$$r_p = \frac{r_{01_p} + r_{12_p} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01_p} r_{12_p} \exp(-i2\beta)} \quad (2.44)$$

$$r_s = \frac{r_{01_s} + r_{12_s} \exp(-i2\beta)}{1 + r_{01_s} r_{12_s} \exp(-i2\beta)} \quad (2.45)$$

wobei  $r_{01_p}$  den Koeffizienten für die Reflektion zwischen Umgebungsmedium und Zusatzschicht mit einem p-polarisierten Strahl bezeichnet.  $r_{12_p}$  wird dann entsprechend für die Reflektion zwischen Zusatzschicht und (Volumen)-Material verwendet.

Der Parameter  $\beta$  wird als Phasenfaktor bezeichnet und ergibt sich aus

$$\beta = \frac{2\pi}{\lambda} d \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 2\Phi} \quad (2.46)$$

mit  $\lambda$  als der Wellenlänge des einstrahlenden Lichts. Aus Gl. (2.46) lässt sich ableiten, dass eine Abhängigkeit des Phasenfaktors zur Dicke der Schicht  $d$  besteht. Weiterhin wird deutlich, dass zur gleichzeitigen Bestimmung von

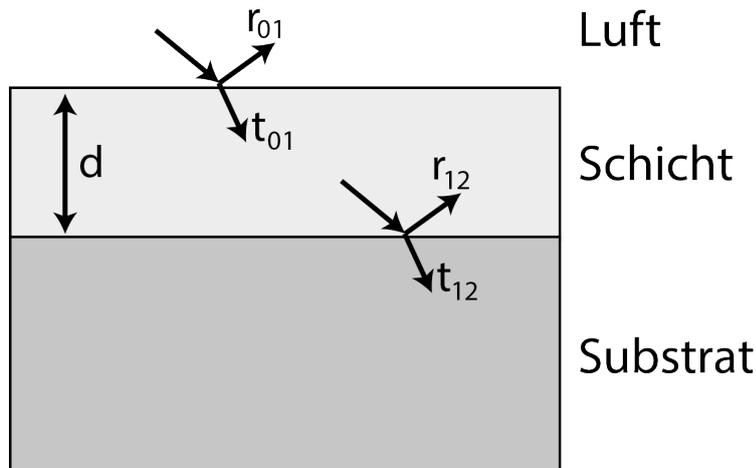


Abbildung 2.2.: Schematische Darstellung eines 3-Phasen-Schichtsystems mit den jeweiligen Reflektions- und Transmissionskoeffizienten.

Schichtdicke  $d$  und optischen Eigenschaften der Schicht  $n_1$  eine Variation des Einfallswinkels  $\Phi$  nötig ist. Bei der Messung nur eines Winkels wäre die Anzahl an unbestimmten Parametern zu groß für eine Lösung der Gleichungen.

Ein weiteres generelles Problem der Ellipsometrie lässt sich in Gl. (2.46) bei der Betrachtung von Schichtdicken  $d \leq 1$  nm erkennen. Bei solchen ultradünnen Schichten wird der Wert des Phasenfaktors so klein, dass die Änderung von  $r_p$  und  $r_s$  nicht mehr sicher bestimmbar ist. Zusätzlich kann bei solchen Schichtdicken nicht mehr von einer geschlossenen Schicht ausgegangen werden. In diesem Fall ist eine gleichzeitige Analyse von Schichtdicke und dielektrischer Funktion aus den ellipsometrischen Daten oft physikalisch nicht sinnvoll [26, 36].

### 2.3.3. Mathematische Modellierung der dielektrischen Funktion

Eine direkte Bestimmung der optischen Materialeigenschaften ohne parametrisierten Fit ist, bei Vorliegen von dünnen Schichten, mittels Ellipsometrie nicht möglich, da Gl. (2.13) nicht analytisch lösbar ist. Dieses Problem wird gelöst, indem eine dielektrische Funktion vorgegeben und an die experimentellen Daten angepasst wird.

## 2. Theoretische Grundlagen

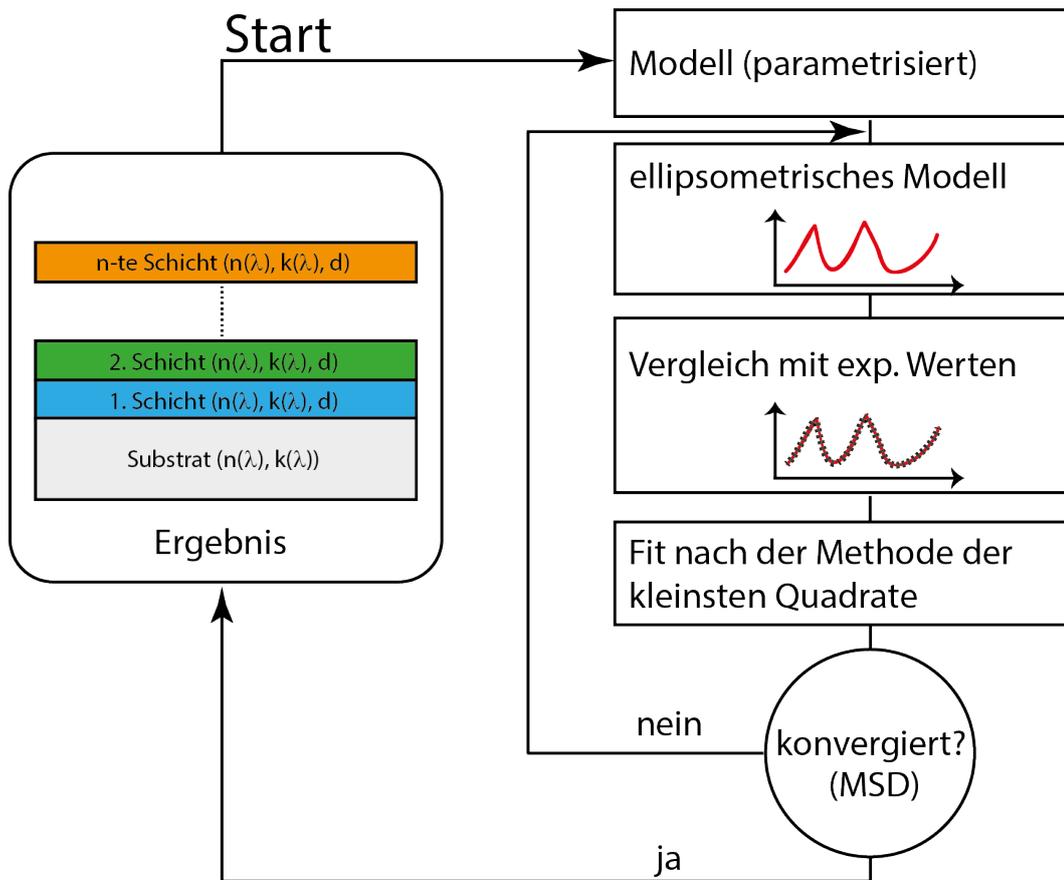


Abbildung 2.3.: Schematischer Algorithmus zur Modellierung der dielektrischen Funktion für die Messungen mittels spektraler Ellipsometrie.

Dieser Vorgang wird als Modellierung und die angepasste dielektrische Funktion als Modell- oder Anpassungsfunktion bezeichnet. Die Vorgehensweise für die Modellierung ist in Abb. 2.3 dargestellt.

Der Ausgangspunkt der Modellierung ist eine parametrisierte Modellfunktion. Diese Funktion sollte so ausgewählt werden, dass sie in der Lage ist, die dielektrischen Eigenschaften des jeweiligen Materials wiederzugeben. Dabei stehen eine Reihe von mathematischen Funktionen zur Verfügung, die entweder einzeln oder in Kombination benutzt werden können. Das Modell für die di-

elektrische Funktion ergibt sich dann aus der Summe der Einzelfunktionen

$$\epsilon(\lambda) = \epsilon_\infty + \sum \epsilon_i(\lambda). \quad (2.47)$$

Die für die hier verwendeten Materialien benutzten Funktionen für  $\epsilon_i$  sind die Lorentz-Funktion, die Tauc-Lorentz-Funktion, die Drude-Funktion und die Gauss-Funktion. Diese Funktionen werden im weiteren Verlauf dieses Kapitels im Detail erläutert. Der Parameter  $\epsilon_\infty$  repräsentiert den Beitrag zur dielektrischen Funktion bei hohen Frequenzen.

Ist eine Modellfunktion ausgewählt, wird weiter nach dem in Abb. 2.3 gezeigten Schema verfahren, indem die modellierten Werte für  $\Psi$  und  $\Delta$  berechnet und nach der Methode der kleinsten Quadrate an die Messwerte angepasst werden. Dabei wird nach jeder Berechnung von  $\Psi$  und  $\Delta$  geprüft, ob die Anpassung konvergiert ist. Falls dies nicht der Fall ist, wird die Modellfunktion minimal verändert, um dann wiederum die entsprechenden berechneten Werte von  $\Psi$  und  $\Delta$  mit den experimentellen Werten zu vergleichen. Dieser Algorithmus wird solange durchgeführt, bis ein willkürlich gesetzter Fehlerwert unterschritten wird und die Rechnung damit konvergiert ist.

Wenn die Anpassung konvergiert ist, ergibt sich eine dielektrische Funktion für die jeweilige Schicht bzw. für das Schichtsystem, aus der die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  berechnet werden können. Zudem ergibt sich aus der Modellierung die jeweilige Schichtdicke  $d$ .

### Kramers-Kronig-Relation

Die Kramers-Kronig Relation ermöglicht die mathematische Umformung des Real- und Imaginärteils der dielektrischen Funktion zueinander [37–39]. Daraus ergibt sich, dass  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  nicht voneinander unabhängig sind [28]. Die entsprechenden Umformungsvorschriften sind

$$\epsilon_1(E) = 1 + \frac{2}{\pi} \text{CH} \int_0^\infty \frac{E' \epsilon_2(E')}{E'^2 - E^2} dE' \quad \text{und} \quad (2.48)$$

$$\epsilon_2(E) = -\frac{2E}{\pi} \text{CH} \int_0^\infty \frac{\epsilon_1(E') - 1}{E'^2 - E^2} dE'. \quad (2.49)$$

## 2. Theoretische Grundlagen

Die Schlussfolgerung aus dieser Umformung ist, dass nur  $\epsilon_1$  oder  $\epsilon_2$  modelliert werden müssen, da sich der jeweils andere Parameter automatisch ergibt. Dieser Fall wird als Kramers-Kronig-Konsistenz bezeichnet und trifft auf alle genutzten Modellfunktionen zu. In der Folge wird bei den einzelnen hier gezeigten Modellen nur der Imaginärteil  $\epsilon_2$  der dielektrischen Funktion diskutiert.

### Die Lorentz-Funktion

Das Lorentz-Model beschreibt die natürliche Linienverbreiterung von Absorptionsbanden. Im klassischen Ansatz resultiert diese Verbreiterung daraus, dass ein angeregtes Atomelektron durch einen harmonischen Oszillator beschrieben wird, der durch Energieabstrahlung gedämpft wird. In der quantenmechanischen Betrachtung lässt sich die natürliche Linienbreite aus der Lebensdauer des angeregten Zustandes als Folge der Heisenbergschen Unschärferelation herleiten [28].

Der Imaginärteil der dielektrischen Funktion eines einzelnen Lorentz-Oszillators lässt sich folgendermaßen mathematisch beschreiben:

$$\epsilon_2(E) = \frac{AE_0\Gamma}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2}, \quad (2.50)$$

wobei  $E_0$  die Position,  $A$  die Amplitude und  $\Gamma$  die Breite der Oszillatorfunktion angibt [40].

Die Lorentz-Funktion wird typischerweise zur Modellierung von Metallen und Halbleitern benutzt, sowie für alle Materialien, bei denen Absorptionsbanden auftreten.

### Die Tauc-Lorentz-Funktion

Das Tauc-Lorentz Modell wurde entwickelt, um die optischen Eigenschaften von amorphen Halbleitern in der Nähe der Bandkante beschreiben zu können [41]. Dabei wird der Lorentz-Oszillator dahingehend modifiziert, dass der Anteil der Absorption nahe der Bandkante separat berücksichtigt wird [42]. Dabei

wird folgende Gleichung erhalten:

$$\epsilon_2(E) = \frac{1}{E} \frac{AE_0\Gamma(E - E_g)^2}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2} \quad E > E_g \quad (2.51)$$

$$\epsilon_2(E) = 0 \quad E \leq E_g, \quad (2.52)$$

wobei  $E_g$  die Bandlückenenergie bezeichnet.

### Die Drude-Funktion

Das Drude Modell ermöglicht die Beschreibung der dielektrischen Funktion von freien Elektronen in Metallen [43, 44] und Ladungsträgern in Halbleitern [45]. Im Fall von halbleitenden Materialien lässt sich diese Absorption durch den Übergang von Elektronen vom Valenz- in das Leitungsband beschreiben. Zur Modellierung der ellipsometrischen Daten wird dabei folgende Gleichung verwendet

$$\epsilon(E) = \frac{A}{E^2 + i\Gamma E}, \quad (2.53)$$

wobei  $A$  die Amplitude und  $\Gamma$  die Dämpfung der Funktion angeben.

Wenn es physikalisch sinnvoll ist, können aus der modellierten Drude-Funktion einige Materialeigenschaften gewonnen werden. Dazu zählt die Beweglichkeit der freien Ladungsträger  $b$  und die Konzentration freier Ladungsträger  $N_f$ , woraus sich die elektrische Leitfähigkeit  $\sigma = eN_f b$  berechnen lässt [46]. Die Umwandlung der Modellparameter erfolgt durch folgende Gleichungen

$$A = \epsilon_\infty E_p^2 \quad (2.54)$$

$$E_p = \sqrt{\frac{\hbar^2 e^2 N_f}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*}} \quad (2.55)$$

$$\Gamma = \frac{\hbar e}{m^* b}, \quad (2.56)$$

wobei  $m^*$  als reduzierte Masse und  $E_p$  als Plasmaenergie Materialkonstanten sind.

## 2. Theoretische Grundlagen

### Die Gauss-Funktion

Die Gauss-Funktion wird zur Modellierung von Absorptionen benutzt, die eine inhomogene Linienverbreiterung aufweisen [47]. Diese Art der Verbreiterung ist darin begründet, dass nicht alle Atome des betrachteten Systems die gleiche Umgebung besitzen und damit die Wahrscheinlichkeit zur Absorption von Licht nicht für jedes Atom gleich ist.

Aufgrund dieser Eigenschaft wird die Gauss-Funktion typischerweise zur Modellierung von amorphen oder polykristallinen Schichten benutzt [48].

Die mathematische Modellfunktion ist in Gl. (2.57) gezeigt.

$$\epsilon_2(E) = A \exp \left[ - \left( \frac{E - E_0}{\sigma} \right)^2 \right] - A \exp \left[ - \left( \frac{E + E_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (2.57)$$

Dabei beschreibt  $Br$  in  $\sigma = \frac{Br}{2\sqrt{\ln 2}}$  die Breite,  $A$  die Amplitude und  $E_0$  die Position der Funktion. Die Gaussfunktion ist, wie alle hier gezeigten Modellfunktionen, vollständig Kramers-Kronig konsistent [49].

## 2.4. Oberflächenplasmonenresonanzverstärkte Ellipsometrie - SPREE

SPREE basiert auf der Anregung von Oberflächenplasmonen-Polaritonen (SPP), die an der Grenzfläche eines Materials mit frei beweglichen Elektronen (i.d.R. Gold oder Silber) und eines Dielektrikums auftreten. Da sich diese Dissertation mit Gasmessungen beschäftigt, ist das Dielektrikum eine Gasmischung (Luft mit Analytgas). Wird dieses System über ein Prisma mit Licht bestrahlt, wird die Energie des einstrahlenden elektrischen Feldes in das Oberflächenplasmon eingekoppelt und es findet eine Anregung der SPP's statt. Dabei gibt es jedoch verschiedene Einschränkungen. Einerseits müssen der Einfallswinkel, als auch die Wellenlänge des Lichtstrahls auf das genutzte System abgestimmt sein. Andererseits kann nur der Anteil des Lichts zur Anregung genutzt werden, der parallel zur Einfallsebene steht.

Die Theorie zu Oberflächenplasmonen-Polaritonen [50, 51], Oberflächenplas-

## 2.4. Oberflächenplasmonenresonanzverstärkte Ellipsometrie - SPREE

monenresonanzspektroskopie [52] und SPREE [16, 17] wurde in der Literatur bereits detailliert beschrieben. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick über die zugrunde liegenden Phänomene zum Verständnis der hier durchgeführten Experimente gegeben.

### 2.4.1. Die Dispersionsrelation von Oberflächenplasmonen

Im einfachsten Fall der Betrachtung einer einzelnen flachen Grenzfläche zwischen den zwei halbunendlichen Medien eines Drude-Metalls und eines nicht-absorbierenden Dielektrikums ergibt sich aus den Maxwellgleichungen die folgende Dispersionsrelation für SPP's für eine p-polarisierte transversale elektromagnetische Welle

$$k_x^\infty = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_d \epsilon_m}{\epsilon_d + \epsilon_m}} \quad (2.58)$$

mit  $k_x$  als Komponente des Wellenvektors in x-Richtung,  $k_0 = \frac{2\pi}{\lambda}$  als Wellenvektor im Vakuum,  $\epsilon_d$  als Dielektrizitätszahl des Dielektrikums und  $\epsilon_m$  als Dielektrizitätszahl des Metalls [50]. Das Zeichen  $\infty$  gibt die Näherung eines halbunendlichen Mediums an. Die Gleichung gilt für die in Abb. 2.4 gezeigte Geometrie, bei der die x-Achse die Ausbreitungsrichtung der Welle entlang der Grenzfläche angibt. Für die Annahme einer s-polarisierten elektromagnetischen Welle existieren keine SPP's [16, 50, 52] und werden daher nicht weiter betrachtet.

## 2. Theoretische Grundlagen

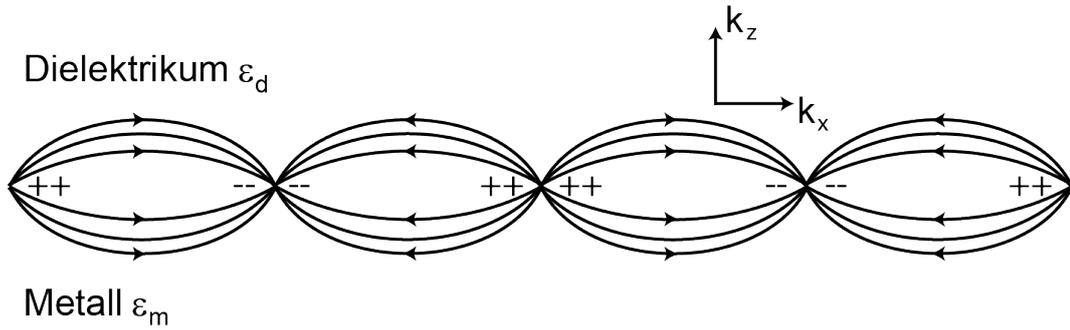


Abbildung 2.4.: Schematische Darstellung der Geometrie von SPP's an der Grenzfläche eines Drude-Metalls und eines nicht-absorbierenden Dielektrikums mit Ladungsverteilung und elektrischen Feldlinien.

Da  $k_x^\infty$  eine komplexwertige Funktion ist, gilt

$$k_x^\infty = k_x'^\infty + i\Gamma^\infty, \quad (2.59)$$

wobei  $k_x'^\infty$  den Realteil und  $\Gamma^\infty$  den Imaginärteil angeben.

### 2.4.2. Die Anregung von Oberflächenplasmonen

Beim Einstrahlen eines Lichtstrahls über einen Einstrahlwinkel  $\Phi$  durch das Dielektrikum müssen, um die Bedingung für die Anregung der SPP's zu erfüllen, der Wellenvektor des Lichtstrahls in x-Richtung ( $k_x^{\text{Licht}}$ ) und  $k_x'^\infty$  den gleichen Wert annehmen. Da  $k_x^{\text{Licht}}$  über die folgende Funktion definiert ist

$$k_x^{\text{Licht}} = k_0^{\text{Licht}} \sqrt{\epsilon_d} \sin \Phi, \quad (2.60)$$

kann keine Kombination aus  $\Phi$  und  $\epsilon_d$  gefunden werden, bei der  $k_x^{\text{Licht}}$  und  $k_x'^\infty$  den gleichen Wert annehmen würden.

Aus diesem Grund muss der oben beschriebene Aufbau des Systems dahingehend verändert werden, dass ein halbtransparentes Metall mit einer Schichtdicke  $d$  zwischen zwei Dielektrika platziert wird. Das Metall ist typischerweise Silber oder Gold [52], das obere Dielektrikum ein Glasprisma ( $\epsilon_a$ ) und das

## 2.4. Oberflächenplasmonenresonanzverstärkte Ellipsometrie - SPREE

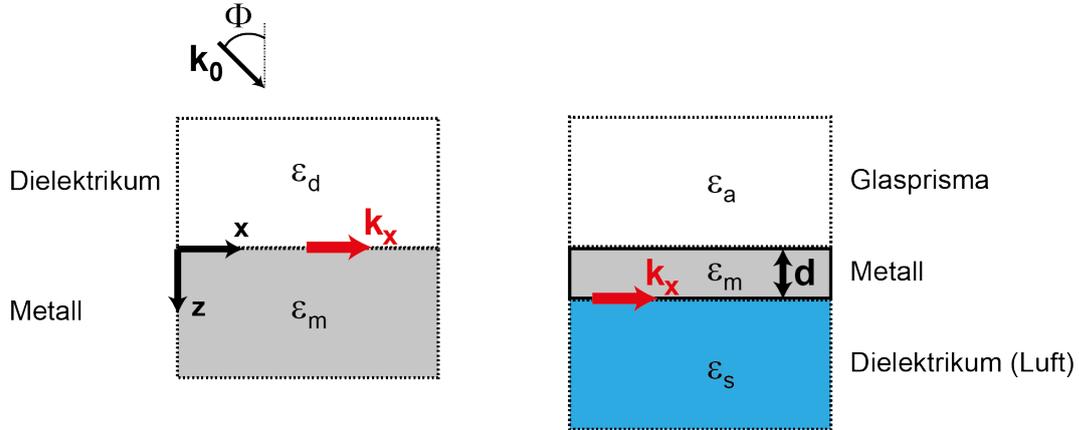


Abbildung 2.5.: Schematische Darstellung der Geometrie von SPP's in einem System von zwei halben Medien (a) und bei hinzufügen einer dünnen Metallschicht (b).

untere Dielektrikum das zu analysierende Medium ( $\epsilon_s$ ). Der einfache und modifizierte Aufbau ist in Abb. 2.5 (a) und (b) illustriert.

Bei dieser Betrachtung muss ein Störungsterm  $\Delta k_x = \Delta k'_x + i\Gamma'$  in Gl. (2.58) eingebaut werden, um die nicht-ideale Bedingung zu berücksichtigen und damit ergibt sich

$$k_x = k_x^\infty + \Delta k_x = k_0 \sqrt{\frac{\epsilon_m \epsilon_s}{\epsilon_m + \epsilon_s}} + \Delta k_x \quad (2.61)$$

$$= k_x'^\infty + \Delta k'_x + i(\Gamma^\infty + \Gamma'). \quad (2.62)$$

Da der Störterm  $\Delta k_x$  durch die Schichtdicke des Metalls angepasst werden kann, ergibt sich eine Lösung für die Resonanzbedingung  $k_x^{\text{Licht}} = k_x'^\infty + \Delta k'_x$  und damit die Möglichkeit der Anregung der SPP's durch den einfallenden Lichtstrahl [16, 50, 52].

## 2. Theoretische Grundlagen

### 2.4.3. Die ellipsometrische Quantifizierung von Oberflächenplasmonen

Um die Messung von SPP's mit ellipsometrischen Methoden verstehen zu können, ist es zunächst nötig, den Fresnelkoeffizienten  $r_p$  für einen einfallenden p-polarisierten Lichtstrahl zu bestimmen. Da nur p-polarisiertes Licht einen Anteil in x-Richtung besitzt, kann nur dieser zur Anregung der SPP's beitragen. Die entsprechende Gleichung für  $r_p$  wurde von Raether et al. [51] wie folgt formuliert

$$r_p = r_{01p} \frac{k_x^{\text{Licht}} - (k_x'^{\infty} + \Delta k_x') - i(\Gamma^{\infty} - \Gamma')}{k_x^{\text{Licht}} - (k_x'^{\infty} + \Delta k_x') - i(\Gamma^{\infty} + \Gamma')}. \quad (2.63)$$

Dabei bezeichnet  $r_{01p}$  den Fresnelkoeffizienten an der Grenzfläche von Prisma und Metall.

Da in der ellipsometrischen Messung der komplexe Reflektionskoeffizient mit  $\tilde{\rho} = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta)$  angegeben wird, ergibt sich

$$\tilde{\rho} = \frac{r_p}{r_s} = \frac{r_{01p}}{r_s} \frac{k_x^{\text{Licht}} - (k_x'^{\infty} + \Delta k_x') - i(\Gamma^{\infty} - \Gamma')}{k_x^{\text{Licht}} - (k_x'^{\infty} + \Delta k_x') - i(\Gamma^{\infty} + \Gamma')}. \quad (2.64)$$

Die Auflösung nach den ellipsometrischen Messparametern  $\Psi$  und  $\Delta$  ergibt

$$\tan \Psi = \frac{|r_{01p}|}{|r_s|} \sqrt{1 - \frac{4\Gamma^{\infty}\Gamma'}{(k_x^{\text{Licht}} - (k_x'^{\infty} + \Delta k_x'))^2 + (\Gamma^{\infty} + \Gamma')^2}} \quad (2.65)$$

und

$$\Delta = \arg \frac{r_{01p}}{r_s} + \arctan \frac{2(k_x^{\text{Licht}} - (k_x'^{\infty} + \Delta k_x'))\Gamma'}{(k_x^{\text{Licht}} - (k_x'^{\infty} + \Delta k_x'))^2 + (\Gamma^{\infty} + \Gamma')(\Gamma^{\infty} - \Gamma')}. \quad (2.66)$$

Mithilfe dieser Gleichungen lassen sich die experimentellen Werte für  $\Psi$  und  $\Delta$  simulieren [17]. Außerdem lässt sich damit die Änderung in  $\Psi$  und  $\Delta$  erklären, die auftritt, wenn einzelne Parameter der Gl. (2.65) und (2.66) geändert werden. Die beiden entscheidenden Variablen in der SPREE Messung sind die Schichtdicke der Metallschicht und der Brechungsindex des darunter liegen-

#### 2.4. Oberflächenplasmonenresonanzverstärkte Ellipsometrie - SPREE

den Dielektrikums. Während die Schichtdicke den Störterm  $\Delta k_x$  signifikant beeinflusst, ist der Brechungsindex des Dielektrikums in  $k_x'^{\infty}$  enthalten. Eine Änderung dieser Parameter führt zu einer konsekutiven Änderung von  $\Psi$  und  $\Delta$ .

Daraus folgt, dass bei Verwendung eines Gases als Dielektrikum, eine Änderung des Brechungsindex des Gases direkt durch die Messung von  $\Psi$  und  $\Delta$  bestimmbar ist.



**Teil III.**

**Experimenteller Teil**



## 3. Herstellung der Schichtsysteme

In dieser Arbeit wurden insgesamt drei unterschiedliche Probensysteme hergestellt. Bei der ersten Serie an Proben wurden Siliziumwafer mit (dotierten) Zinnoxidschichten mittels Magnetronspütern beschichtet. Diese Proben sind ausschließlich für die Charakterisierung der strukturellen, chemischen und optischen Eigenschaften des Zinnoxids in Abhängigkeit von den Präparationsbedingungen gedacht und können nicht in der SPREE Gasdetektion verwendet werden.

Bei dem zweiten Probensatz wurden BK7 Glasplättchen als Substrat genutzt, bei denen eine Goldschicht mittels Elektronenstrahlbedampfung aufgetragen wurde. Anschließend wurde der Großteil der Proben mit (dotiertem) Zinnoxid durch Magnetronspütern überschichtet. Die Proben ohne Zusatzschicht wurden als Vergleichssatz verwendet. Die Proben mit zusätzlicher Schicht wurden für eine erste Evaluation der jeweiligen Zinnoxidschicht in der SPREE Gasmessung genutzt. Da hier jedoch nicht die in der SPREE Messung bevorzugte Kretschmann Konfiguration des Schichtsystems vorliegt, wurde eine dritte Probengruppe hergestellt. Bei diesem letzten Probensatz wurden BK7 Glasprismen als Substrat genutzt. Auf diese wurden dann diejenigen Gold/Zinnoxid-Schichtsysteme aufgetragen, die in den vorherigen Versuchen die besten Eigenschaften in der Schichtcharakterisierung und in der Gasmessung zeigten.

### 3.1. Elektronenstrahlverdampfung

Um die für die SPREE Messungen nötige Goldschicht auf das BK7 Substrat in der gewünschten Schichtdicke von 45 nm aufbringen zu können wurde die Methode der Elektronenstrahlverdampfung gewählt [53, 54]. Dabei wird ein, von einer Elektronenkanone erzeugter Elektronenstrahl auf einen Tiegel (An-

### 3. Herstellung der Schichtsysteme

ode) gerichtet. In dem Tiegel befindet sich das Beschichtungsmaterial (Gold), welches durch die vom Elektronenstrahl eingebrachte Energie thermisch verdampft wird. Die dann gasförmigen Atome scheiden sich auf allen Oberflächen ab, solange sie sich innerhalb der Sichtlinie zum Tiegel befinden. Das BK7 Glassubstrat wird so platziert, dass es sich innerhalb dieser Sichtlinie befindet, sodass sich die gewünschte Schicht auf dem Substrat absetzt. Dafür wurden eigene Probenhalter hergestellt, die die Geometrie der Proben berücksichtigen. Die Bedampfung wurde in einer kombinierten Beschichtungsanlage (von Ardenne CS 730ECS) durchgeführt. Als Substrat wurden BK7 Glasplättchen ( $25 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$ , Edmund Optics) und -prismen ( $9.9 \times 7.0 \text{ mm}^2$  Basisfläche,  $45^\circ$ , Edmund Optics) benutzt. Das Substrat wurde vor der thermischen Bedampfung 30 s lang mit einem Argonionenstrahl gereinigt. Dann wurde zunächst eine 1 – 1.5 nm dicke NiCr-Schicht aufgetragen. Dieser Schritt ist nötig, da die NiCr-Schicht als Adhäsionsschicht zwischen dem Glassubstrat und der Goldschicht dient [55, 56]. Bei diesem Schritt befindet sich in einem Graphit-Tiegel die industriell vorgefertigte NiCr-Mischung im Verhältnis 80 : 20. Die Verdampfung selbst wurde mit einer Beschleunigungsspannung von 8 kV und einer Beschichtungsrate von 0.5 nm/s durchgeführt.

Direkt nach dem Auftragen der Adhäsionsschicht wurde die Goldschicht aufgetragen. Hierbei lag das Gold in einem Tiegel aus Wolfram vor und es wurde eine Beschleunigungsspannung von 6 kV und eine Beschichtungsrate von 0.05 nm/s eingestellt.

Die so erhaltenen Schichten haben eine Zielschichtdicke von 1 – 1.5 nm für NiCr und 45 nm für Gold.

## 3.2. Magnetronputtern

Um die hier untersuchten dünnen Zinnoxidschichten herzustellen wurde die Plasmabeschichtung mittels Magnetronputtern ausgewählt [57, 58]. Die Funktionsweise ist schematisch in Abb. 3.1 dargestellt.

Bei diesem Verfahren wird durch eine Sputterquelle ein Niederdruckplasma aus einem Edelgas (hier Argon) in einer Vakuumkammer ( $p \approx 10^{-3}$  mbar) gebildet. Das Plasma wird durch das Anlegen einer Hochfrequenzspannung (13.56 MHz)

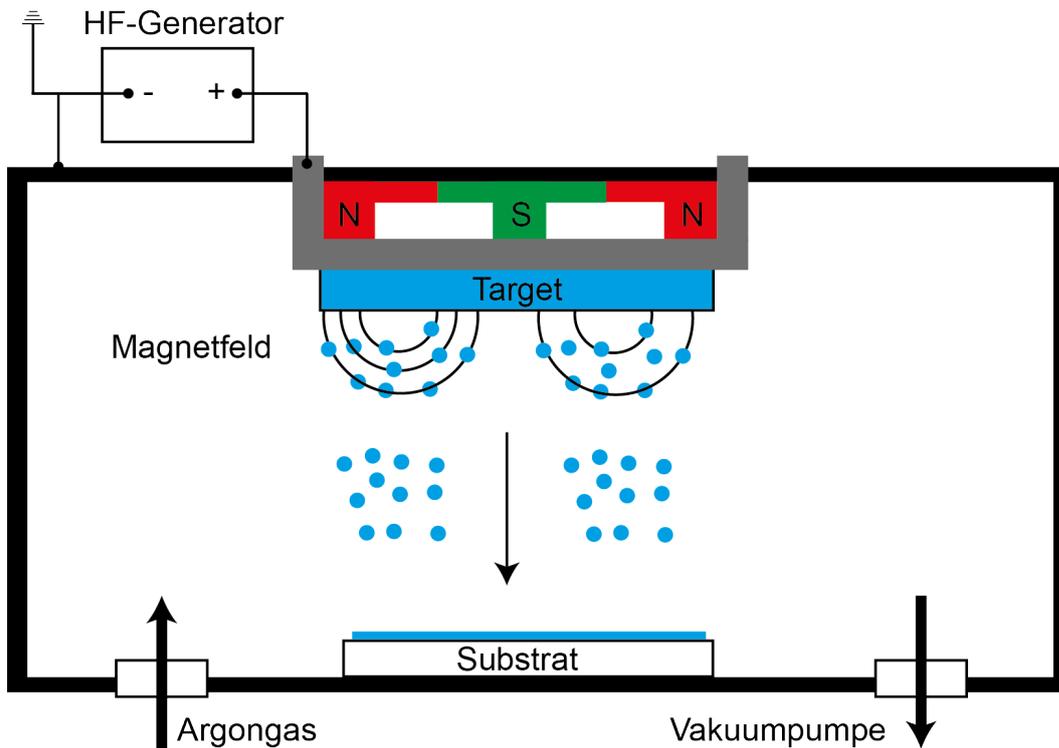


Abbildung 3.1.: Schematische Darstellung der Magnetronbeschichtung. Als Target wurde hier ausschließlich ein kommerzielles  $\text{SnO}_2$  Target verwendet.

gezündet. Die so erzeugten hochenergetischen (positiv geladenen) Argonionen werden durch das Anlegen einer Spannung auf das (negativ geladene) Target ( $\text{SnO}_2$ ) beschleunigt und lösen dort durch Stöße Atome aus dem Targetmaterial. Diese setzen sich dann auf dem Substrat ab und bilden je nach Länge der Beschichtungsdauer eine unterschiedlich dicke Zinnoxidschicht.

Die hier untersuchten Probensätze umfassen drei unterschiedlich dotierte Zinnoxidschichten ( $\text{SnO}_x$ ,  $\text{Fe:SnO}_x$  und  $\text{Ni:SnO}_x$ ) auf drei unterschiedlichen Substraten (Siliziumwafer, BK7-Glasplättchen und BK7-Glasprismen). Zur Beschichtung der BK7-Glasplättchen und -prismen wurde jeweils ein eigener Probenhalter hergestellt, der die geometrischen Besonderheiten, insbesondere im Fall der Prismen, beim Beschichtungsverfahren berücksichtigt.

Um die Dotierung in die Zinnoxidschichten einzubringen, wurden unterschiedliche Verfahren angewendet. Im Fall der undotierten  $\text{SnO}_x$  und  $\text{Ni:SnO}_x$  Schicht-

### 3. Herstellung der Schichtsysteme

ten wurden alle Proben mit dem oben beschriebenen Verfahren des Radiofrequenzsputterns (RF Sputtern) hergestellt. Diese Beschichtung wurde mit einer Clusterbeschichtungsanlage CS 730 ES (von Ardenne Anlagentechnik) durchgeführt. Für die Ni:SnO<sub>x</sub> wurde dabei das Target modifiziert, indem ein 10 mm breiter und 1 mm dicker Streifen aus metallischem Nickel (99.98%, Goodfellow) in der Mitte des Targets platziert wurde.

Die Fe:SnO<sub>x</sub> Proben wurden an der Universität Usti nad Labem in der Gruppe von Dr. Martin Kormunda hergestellt. Um die Dotierung in die Schicht einzubringen wurde das Target mit einem Streifen metallischen Eisens (99.95%, 10 mm Breite, 2 mm Dicke, Goodfellow) modifiziert. Das Verfahren zur Herstellung der Fe:SnO<sub>x</sub> Schichten und die Analyse der Schichten bei unterschiedlichen Präparationsbedingungen wurde im Rahmen dieser Arbeit publiziert [59].

## 4. Materialcharakterisierung

Die hergestellten Schichtsysteme wurden zunächst hinsichtlich ihrer strukturellen Beschaffenheit (AFM, TEM) und ihrer chemischen Zusammensetzung (EDX, TOF-SIMS, GI-XRF) untersucht. Anschließend wurden die optische Eigenschaften mittels spektraler Ellipsometrie (SE) analysiert. Im letzten Abschnitt der Versuchsreihe wurden die vielversprechendsten Schichtsysteme ausgewählt und im SPREE Experiment hinsichtlich ihrer Leistung in der Gasmessung getestet. Die technischen Details der verwendeten Verfahren werden in diesem Kapitel erläutert.

### 4.1. Rasterkraftmikroskopie

Die Messung mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) wurden durchgeführt, um die Rauheit der Gold- und Zinnoxidschichten zu ermitteln. Bei dieser Methode wird ein Cantilever (eine an einer Feder befestigte Spitze im Nanomaßstab) in einem vorgegebenen Raster über eine Oberfläche bewegt. Durch Unebenheiten auf der Oberfläche wird der Cantilever in Folge von anziehenden oder abstoßenden Kräfte so ausgelenkt, dass aus der Messung dieser Auslenkung mittels eines Laserstrahls ein Bild der Oberflächentopografie generiert werden kann. Dabei gibt es generell zwei Zustände in denen der Cantilever eingesetzt werden kann, den Kontaktmodus (contact mode) und den nicht-Kontaktmodus (tapping mode). Im Kontaktmodus wird der Cantilever in den attraktiven Bereich der Kraft-Abstand-Kurve entlang der Oberfläche bewegt, sodass die elektrostatische Abstoßung zwischen Cantilever und Oberfläche zur Messung der Oberflächentopografie genutzt werden kann. Im tapping mode wird der Cantilever mithilfe eines Piezoelements in Schwingung gebracht, wobei die Frequenz der Schwingung nahe der Resonanzfrequenz der Feder liegt. Beim Abtasten

#### 4. Materialcharakterisierung

der Oberfläche wird die Resonanzfrequenz verändert und die Änderung der Schwingungsamplitude mittels eines Lasers gemessen.

Alle gezeigten AFM Messungen wurden an einem Digital Instruments Dimension 3100 Gerät im tapping mode durchgeführt. Die laterale Auflösung beträgt dabei 1 nm und die Höhenauflösung 10 pm.

## 4.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Messungen mit der Methode der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden durchgeführt, da eine Referenzmethode zur Schichtdickenbestimmung benötigt wurde. Zusätzlich dienten die TEM Messungen zur Strukturanalyse, da mit den hochauflösenden TEM Aufnahmen die Kristallinität der jeweiligen Schichten bestimmbar ist.

Bei dieser Methode werden Elektronen von einer Elektronenquelle mit einer definierten Beschleunigungsspannung auf die Probe gelenkt. Der Elektronenstrahl durchleuchtet die Probe, wobei sich die Bewegungsrichtung der Elektronen infolge der Rutherford-Streuung ändert. In Abhängigkeit von der Masse der in der Probe vorhandenen Atome werden die Elektronen unterschiedlich stark gestreut. Dieser Effekt ermöglicht die Erstellung eines Massendickenkontrastes im aufgenommenen Bild.

Bevor die TEM Bilder aufgenommen werden können, ist es nötig, eine Lamelle aus der Probe zu entnehmen. Dies wurde mithilfe eines fokussierten Ionenstrahls (FIB) realisiert. Dabei wird ein Galliumionenstrahl mit einer Ionenkanone erzeugt und auf die Probe fokussiert. Die herausgeschnittene Lamelle wird auf einen Probenhalter transferiert und dann mittels TEM untersucht.

Alle gezeigten Bilder wurden mithilfe eines Jeol JEM 2200FS Elektronenmikroskops bei einer Beschleunigungsspannung von 200 kV hergestellt. Die FIB Präparation wurde mit einem FEI Quanta 3D durchgeführt.

Da die Probe im TEM Verfahren mit Elektronen bestrahlt wird, kann das Experiment mit der Methode der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) verknüpft werden. Durch die eingebrachte Energie des Elektronenstrahls werden Elektronen aus den inneren Atomorbitalen herausgeschlagen. Die entstandene Lücke wird durch ein Elektron aus einem äußeren Atomorbital aufgefüllt.

### 4.3. Röntgenfluoreszenz mit streifendem Einfall

Durch die Energiedifferenz zwischen den Atomorbitalen wird ein Röntgenquant emittiert. Da die Energiedifferenz zwischen den Atomorbitalen charakteristisch für das Element ist, kann die Elementverteilung einer Probe bestimmt werden. In Verbindung mit TEM/FIB ist dabei die Messung der Elementverteilung möglich. Zur Erstellung der EDX Bilder wurde ein Jeol JED-2300 System benutzt.

### 4.3. Röntgenfluoreszenz mit streifendem Einfall

Die Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF) unter streifendem Einfall (GI-XRF – grazing incidence x-ray fluorescence) ist eine Anwendung der XRF Methode, bei der nahe des Winkels der Totalreflexion gearbeitet wird. Durch diese Vorgehensweise ist es möglich, die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen im Bereich von wenigen Nanometern einzustellen. Dies führt einerseits zu einem besseren Signal-zu-Rausch Verhältnis und ermöglicht damit die Detektion von geringen Atomkonzentrationen [60]. Weiterhin kann mit dieser Technik die Zusammensetzung einzelner Schichten eines Schichtsystems analysiert werden [61].

Die gezeigte GIXRF Messung wurde am KMC-Strahlrohr des BESSY II [62] in einer Kooperation mit der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (PTB) durchgeführt. Dabei wurde eine Anregungsenergie von 6 keV und ein Einfallswinkel von  $5^\circ$  genutzt. Als Probe wurde ein Schichtsystem ausgewählt, das so auch in der SPREE Messung verwendet wird, da nur eine Probe gemessen werden konnte. Da die Fe:SnO<sub>x</sub> Schichten vielversprechende Ergebnisse gezeigt hatten, wurde ein Sensor mit Fe:SnO<sub>x</sub> Zusatzschicht benutzt.

Die Auswertung der Fluoreszenzspektren ermöglichte eine referenzfreie Kalkulation des Eisenanteils in der 5 nm dicken SnO<sub>x</sub> [60].

### 4.4. Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie

Bei dieser Methode wird die Probe mit hochenergetischen Ionen beschossen, um Sekundärionen aus der Oberfläche herauszulösen und anschließend mittels Flugzeit-Massenspektrometrie (TOF-SIMS) zu analysieren. Da die Schicht

#### 4. Materialcharakterisierung

von oben nach unten abgetragen wird, kann so die relative Elementzusammensetzung in  $z$ -Richtung bestimmt werden. Für die verwendeten 30 nm dicken Ni:SnO<sub>x</sub> Schichten wurde Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> als Primärion und O<sub>2</sub><sup>+</sup> als Sekundärion verwendet, da damit die Signalintensität von positiven Sekundärionen verbessert werden kann.

Das Tiefenprofil wurde mit einem TOF-SIMS IV (IONTOF GmbH) gemessen. Das Gerät ist mit einer 25 keV Bismuth-Flüssigmetall-Ionenkanone als primäre Ionenquelle ausgestattet. Als sekundäre Ionenquelle wird eine Doppelquellensäule genutzt, die eine Erzeugung von Caesium- und Sauerstoffionen erlaubt. Die entsprechenden Bedingungen während des Experiments waren 0.35 pA im Analysemodus mit Bi<sub>3</sub><sup>+</sup> (25 keV) und 7.7 nA im Sputtermodus für O<sub>2</sub><sup>+</sup> (1 keV). Die gerasterte Probenfläche betrug (300 × 300) μm<sup>2</sup> für den Sputterprozess und (100 × 100) μm<sup>2</sup> für die Analyse.

### 4.5. Spektrale Ellipsometrie

Jede Probe wurde mittels spektraler Ellipsometrie hinsichtlich der Schichtdicke und der optischen Eigenschaften untersucht. Dazu wurde ein Woolam M2000DI Ellipsometer mit rotierendem Kompensator und einer spektralen Bandbreite von 190 – 1700 nm verwendet. Die Messungen wurden bei mehreren Winkeln von 45° – 75° in 5°-Schritten durchgeführt. Vor jeder Messreihe wurde die Probe mit einem automatisierten Ablauf justiert. Während der Messungen wurden die Proben mittels eines Vakuumstroms an den Probenhalter angesaugt, um eine Änderung der Position aufgrund der Bewegungen des Ellipsometers zu verhindern.

Die Auswertung der Datensätze erfolgte mit der WVase32 Software von Woolam. Die exakte Vorgehensweise ist in Kap. 2.3.3 beschrieben.

## 5. Gasetektion mittels SPREE

Die Gasmessungen mittels SPREE wurden mit einer selbstgebauten Gasmesszelle durchgeführt. Die Apparatur ist schematisch in Abb. 5.1 dargestellt und kann generell in zwei Komponenten unterteilt werden. Eine Komponente beinhaltet alle gasführenden Bauteile, während die andere Komponente die Messung der Gase mittels Ellipsometrie ermöglicht.

Der gasführende Teil der Apparatur unterteilt sich in die Vorratsflaschen, die Gasmischeinheit, die Gasmesszelle, die Druckregulierung und die Abluft mit vorheriger Durchführung durch eine Waschflasche.

Die Gasflaschen sind jeweils mit einem Druckregler ausgestattet, wobei der Ausgangsdruck auf 3.0 bar eingestellt wurde. Für die Gasexperimente werden vier unterschiedliche Gasmischungen benutzt. Die einzelnen Gasmischungen sind in Tabelle 5.1 aufgeführt.

Gasmischung	Bestandteile	Konzentration	Hersteller
Synthetische Luft	Stickstoff Sauerstoff	80% 20%	Linde
CO in synth. Luft	CO synth. Luft	2000 ppm Rest	Air Liquide
Propan in synth. Luft	Propan synth. Luft	800 ppm Rest	Air Liquide
H <sub>2</sub> in synth. Luft	H <sub>2</sub> synth. Luft	1000 ppm Rest	Air Liquide

Tabelle 5.1.: Übersicht über die verwendeten Gase in der Gasmessung.

Bei allen Gasmessungen wurde synthetische Luft als Referenzgas genutzt, während die drei restlichen Gasmischungen als Analytgase für das jeweilige Experiment verwendet werden. Um die Konzentrationen des Analytgasen einstellen

## 5. Gasetektion mittels SPREE

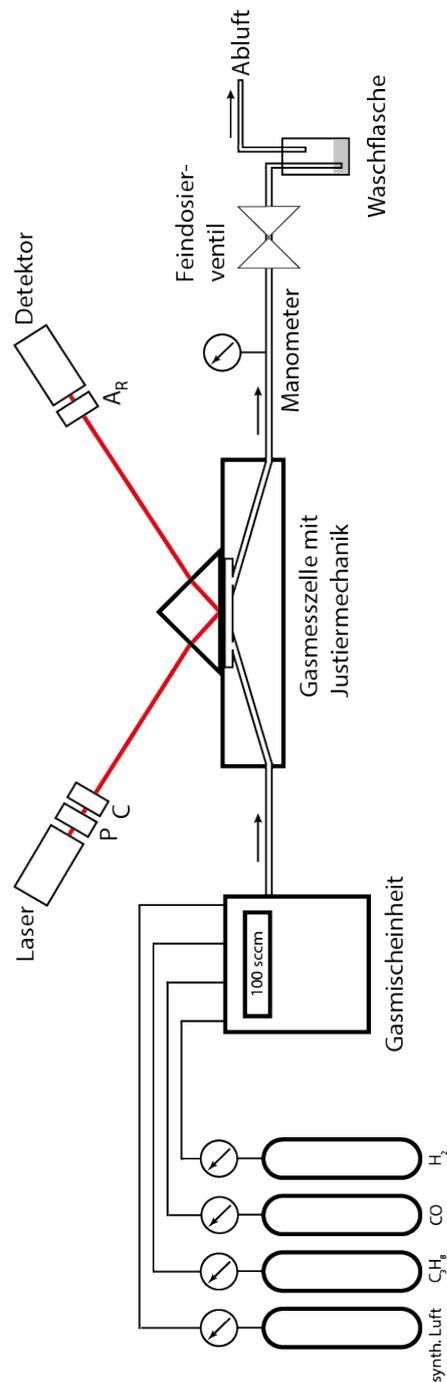


Abbildung 5.1.: Schematische Darstellung der SPREE Apparatur. Das Ellipsometer wird in PCSA<sub>R</sub>-Konfiguration (P-Polarisator, C-Kompensator, S-Probe, A<sub>R</sub>-rotierender Analysator) betrieben. Die Messung über ein Prisma ermöglicht die Detektion von Gasen von der Rückseite.

zu können, wurde eine 647 C Gasmischeinheit (MKS Instruments) verwendet. Mit dieser Gasmischeinheit wird außerdem der Gasfluss während der Gasexperimente bei einem konstanten Wert von 100 sccm (Standardkubikzentimeter pro Minute) gehalten.

Nach dem Austritt aus der Gasmischeinheit wird das Gas mittels eines PFA Schlauchs (Innendurchmesser 2.3 mm) zur Gasmesszelle geleitet. Die Gasmesszelle besteht aus einem  $(7 \times 7)$  cm<sup>2</sup> Aluminiumblock, in den die gasführenden Leitungen, sowie eine Vertiefung zur Platzierung des Prismas, gefräst wurden. Eine zusätzliche Vertiefung (nicht in Abb. 5.1 gezeigt) unterhalb des Prismas wurde hinzugefügt, um einen Dichtring ( $6 \times 1$ ) mm aus Viton einfügen zu können. Die Kombination aus Dichtring und Prisma wird mithilfe eines verschraubbaren Bügels (nicht gezeigt) aus Aluminium in Position gehalten. Dies ist nötig, um sicherzustellen, dass während des Experiments kein Gas entweichen kann.

Nachdem das Gas die Gasmesszelle passiert hat, wird es mit einem PFA Schlauch (Innendurchmesser 4.8 mm) zur Druckregulierung geleitet. Diese Baugruppe besteht aus einem Manometer (Swagelok, max. 1 bar Überdruck) und einem Feindosierventil (Swagelok, SS-6BMG-MM). Mithilfe dieses Ventils kann der Druck innerhalb der Gasleitung eingestellt und direkt am vorgeschalteten Manometer abgelesen werden. Bei allen gezeigten Gasmessungen wird ein Druck von 0.4 bar über Atmosphärendruck verwendet.

Nach der Druckregulierung wird das Gas in eine Waschflasche (gefüllt mit Wasser) geleitet, die verhindern soll, dass der durch den Raumlufatabzug generierte Unterdruck Auswirkungen auf die Gasmessung hat.

Die zweite Komponente der Apparatur umfasst das Ellipsometer. Dabei wird ein Sentech SE 400 Ellipsometer mit manuellem Goniometer benutzt. Das Goniometer lässt sich mit einer Genauigkeit von  $0.05^\circ$  einstellen. Das Ellipsometer besteht aus einer Laserquelle (Helium-Neon-Laser, 632.8 nm), einem Polarisator (P), einem Kompensator (C), einem rotierendem Analysator ( $A_R$ ) und dem Detektor. Jede Messung benötigt eine Messzeit von etwa 3 s.

Um die Messgeometrie während der SPREE Versuche justieren zu können, ist die Gasmesszelle auf einer Justiermechanik montiert. Durch diesen Tisch lässt sich die komplette Gasmesszelle manuell in x-y-z-Richtung bewegen. Zusätz-

## 5. Gasdetektion mittels SPREE

lich kann der Tisch gedreht werden (Azimuth).

Die Justierung des jeweiligen Prismas auf die korrekte Position ist aufgrund der kritischen SPR-Geometrie essentiell für die Durchführung der Gasmessung. Um die korrekte Position zu finden wird zu Beginn der Messung folgender Algorithmus durchgeführt: Im ersten Schritt wird, nach dem Einsetzen des Prismas, der Laser kontinuierlich angeschaltet und eine Grobjustage durchgeführt. Dazu wird eine Lochmaske benutzt, und die Reflektion des Laserstrahls am Prisma auf die Position des einfallenden Laserstrahls eingestellt. Dann wird das Ellipsometer auf Diagnosebetrieb umgestellt. Dabei wird das Ellipsometer als Polarimeter betrieben und die Intensität des Laserstrahls nach Interaktion mit der Probe in Polarkoordinaten angegeben. Auf dem Bildschirm erscheinen dann zwei Graphen, wobei der eine Graph die Intensität im Bereich von  $0^\circ - 180^\circ$  abdeckt und der andere Graph entsprechend  $180^\circ - 360^\circ$ . Bei einer optimal justierten Probe müssen diese beiden Graphen für jeden Punkt den gleichen Wert annehmen. Dies wird gewährleistet, indem die Probe in x-y-z Richtung in kleinen Schritten versetzt wird. Nach jeder Änderung wird das Ergebnis sofort am Monitor kontrolliert. Bei manchen Proben kann zusätzlich eine Justage des Azimuth nötig sein. Die Justage wird erst beendet, wenn beide Graphen ohne erkennbaren Versatz übereinander liegen. Der von dem Diagnoseprogramm angezeigte Quotient beider Graphen sollte hierbei nicht als Parameter verwendet werden, da dieser zu ungenau ist.

Nach dieser Justierprozedur kann die SPREE Gasmessung gestartet werden. Dazu wird zunächst mit dem Goniometer der Winkel gesucht, an dem die SPR-Resonanz auftritt. Der exakte Wert für diesen Winkel ist von der jeweiligen Probe abhängig und muss für jede Probe einzeln ermittelt werden. Der jeweilige Winkel ist daran erkennbar, dass ein großer Sprung im  $\Delta$  von typischerweise  $150^\circ - 200^\circ$  messbar ist. Die eigentliche Gasmessung wird dann bei einem etwas kleinerem Winkel durchgeführt, da an der exakten Resonanzposition die Varianz der Messwerte sehr groß ist.

Danach kann das Gas innerhalb der Gasmesszelle entsprechend des jeweiligen Experiments verändert werden. Die Daten für jede Messung des Ellipsometers werden auf dem Computer gespeichert und später mithilfe der ORIGIN Software aufgetragen und ausgewertet.

## **Teil IV.**

# **Ergebnisse und Diskussion**



## 6. Strukturelle und chemische Charakterisierung

Zu Beginn der experimentellen Untersuchungen der hergestellten Zinnoxidschichten werden die Schichtsysteme mithilfe verschiedener Techniken hinsichtlich ihrer Oberflächenbeschaffenheit und -zusammensetzung untersucht, um Rückschlüsse auf die beobachteten Effekte in der Gasmessung schließen zu können. Dabei wurden die folgenden Techniken verwendet:

Zur Quantifizierung der Rauheit der Oberflächen, bei Variation der Substrate und Beschichtungen, wurde Rasterkraftmikroskopie (AFM) eingesetzt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse liefern Rauheitswerte, welche die Auswertung der ellipsometrischen Daten vereinfachen und die Adsorption von Gasen auf unterschiedlichen Substraten verdeutlichen.

Zur generellen Charakterisierung der Schichtabfolge der Mehrschichtsysteme und der Schichtdicken der einzelnen Komponenten wurde Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) angewendet. Die dabei erhaltenen Informationen, insbesondere die exakten Schichtdicken ermöglichen eine verbesserte Validierung der ellipsometrischen Modellierung.

Im Kombination mit TEM wurde die Technik der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDX) eingesetzt, um die beteiligten Elemente in den dotierten Schichten zu identifizieren.

Zur Verifizierung der Ergebnisse der EDX Messungen war es nötig weitere chemische Untersuchungen der Elementzusammensetzung als Funktion der Schichtdicke durchzuführen. Dabei wurde die Technik der Sekundärionenmassenspektrometrie (TOF-SIMS) angewendet.

## 6. Strukturelle und chemische Charakterisierung

Um die Konzentration des dotierten Materials in der Schicht quantitativ zu erfassen, wurde zudem am BESSY II eine Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall (GI-XRF) durchgeführt.

### 6.1. Strukturelle Charakterisierung

#### 6.1.1. Rasterkraftmikroskopie

Die Messung mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM - Atomic Force Microscopy) wurden durchgeführt, um die Rauheit und die topografische Beschaffenheit der Oberflächen zu bestimmen. Dies ist nötig, da diese Parameter die Gasmessungen stark beeinflussen können. Da der Fokus dieser Arbeit auf den Effekt der dielektrischen Zusatzschichten auf die Effektivität der Gasmessungen liegt, soll eine starke Schwankung der Oberflächenrauheit bei den unterschiedlich beschichteten Proben vermieden werden. Der quantitative Wert für die Rauheit wird hier als quadratisches Mittel über den gesamten Messbereich angegeben, als  $S_q$  bezeichnet und über folgende Gleichung berechnet

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{MN} \sum_{m=1}^M \sum_{n=1}^N (z(x_m, y_n) - \bar{z})^2}, \quad (6.1)$$

wobei  $x, y, z$  die Koordinaten im kartesischen Koordinatensystem und  $\bar{z}$  den Mittelwert in  $z$ -Richtung bezeichnen [63].

Zunächst wurde eine Goldschicht ohne zusätzliche dielektrische Schicht gemessen. Diese dient als Referenz zum Vergleich mit den später hergestellten Goldproben mit zusätzlicher dielektrischer Übersichtung. Die zugehörige AFM Messung ist in Abbildung 6.1 (a) dargestellt. Die unbeschichtete Goldoberfläche zeigt eine unregelmäßige Struktur mit einer Rauheit von  $S_q = 2.7$  nm. Dieser Wert ist typisch für thermisch bedampftes Gold auf einer Glasoberfläche, sofern es keiner weiteren thermischen Behandlung (annealing) unterzogen wird [64].

Um die Effekte der Übersichtung von  $\text{SnO}_x$  auf die Oberflächentopographie abschätzen zu können, wurde zunächst ein Si-Wafer in der Orientierung (100)

## 6.1. Strukturelle Charakterisierung

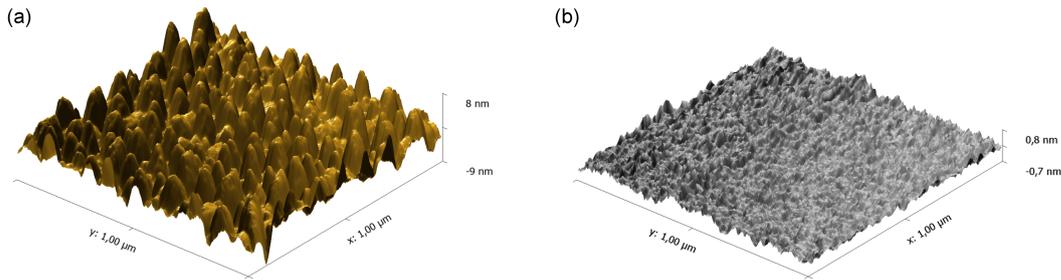


Abbildung 6.1.: (a) AFM Messung der Oberfläche eines BK7 Prismas mit einer 45 nm Goldschicht. (b) AFM Messung der Oberfläche eines Si-Wafers (100) mit einer 30 nm  $\text{SnO}_x$  Zusatzschicht.

als Substrat ausgewählt. Die Oberfläche des Si-Wafers weist typischerweise eine sehr geringe Rauheit  $S_q < 1$  nm auf [65]. Die glatte Substratoberfläche wurde anschließend mit einer 30 nm dicken  $\text{SnO}_x$  mittels des in Kapitel 3.2 Verfahrens beschichtet. Die zugehörige Charakterisierung der Oberfläche mittels AFM ist in Abb. 6.1(b) gezeigt. Die Schicht weist mit einem Wert von  $S_q = 0.2$  nm eine sehr geringe Rauheit auf und führt zu keinen erkennbaren Veränderungen an der Oberflächentopografie des Si-Wafers.

Daraus lässt sich schlussfolgern, dass die Übersichtung mit  $\text{SnO}_x$  mittels Sputtern zu keiner Veränderung der Rauheit führt und somit entsprechende Effekte für die Gasmessung ausgeschlossen werden können.

Um diese Annahme zu bestätigen, wurden zwei weitere Proben untersucht, die auch in unveränderter Form in der Gasmessung benutzt werden. Entsprechend handelt es sich um BK7 Glassubstrat, welches mit einer 45 nm Goldschicht (thermische Bedampfung, mit 1.5 nm NiCr Adhäsionsschicht) und einer Zusatzschicht aus  $\text{Fe:SnO}_x$  präpariert wurde. Durch Variation der Schichtdicke in einem kleinen Bereich (1.6 nm (a) und 6.3 nm (b), vgl. Kap. 7) sollte festgestellt werden, ob die Änderung der Beschichtungszeit bei sonst gleichbleibenden Bedingungen zu einer signifikanten Änderung der Oberflächenstruktur führt. Die Ergebnisse der AFM Messung sind in Abb. 6.2 dargestellt.

Es wurde eine Rauheit von  $S_q = 1.7$  nm für (a) und  $S_q = 1.6$  nm für (b) gemessen. Damit ist der Einfluss der Beschichtungszeit auf die Oberflächenstruktur nicht bestimmbar und kommt nicht als Faktor für die unterschiedliche Effizienz der Proben in der Gasmessung in Betracht.

## 6. Strukturelle und chemische Charakterisierung

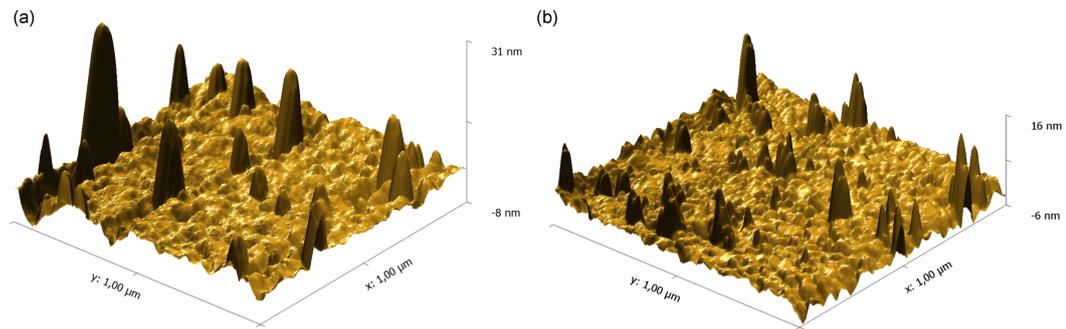


Abbildung 6.2.: AFM Messungen von goldbeschichteten (45 nm) BK7 Prismen mit einer zusätzlichen Fe:SnO<sub>x</sub> Schicht mit 1.6 nm (a) und 6.3 nm (b) Dicke.

Weiterhin fällt auf, dass die quadratische Rauheit über den ganzen Messbereich bei den Proben mit Zusatzschicht generell abgenommen hat (2.7 nm ohne Zusatzschicht, 1.7 nm bzw. 1.6 nm mit Zusatzschicht). Außerdem haben sich bei den Proben mit Zusatzschicht sogenannte Nano-Goldinseln gebildet. Dieser Effekt tritt typischerweise auf, wenn eine Goldschicht nach der Beschichtung weiter thermisch behandelt wird [64, 66]. Solche Nanoinseln bilden sich bei erhöhter Temperatur aufgrund der gestiegenen Mobilität der Goldatome und aggregieren anschließend an Kristallisationskeimen. Es ist daher anzunehmen, dass sich beim Auftragen der Zusatzschicht mittels Sputtern die Temperatur der Oberfläche soweit erhöht hat, dass es zur Bildung solcher Inseln gekommen ist. Da allerdings beim Vergleich von (a) und (b) keine signifikanten Unterschiede der Ausprägung dieser Nanoaggregate zu erkennen sind, wird in der Folge angenommen, dass diese als zusätzlicher Faktor in der Gasmessung vernachlässigbar sind.

### 6.1.2. Transmissionselektronenmikroskopie

Die Messungen mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) wurden aus mehreren Gründen durchgeführt:

- Analyse des Schichtaufbaus
- Ungefähre Abschätzung der Schichtdicke für die ellipsometrische Analyse

## 6.1. Strukturelle Charakterisierung

- Analyse der Kristallinität der einzelnen Schichten.

Aufgrund des hohen Präparationsaufwands wurden insgesamt nur drei verschiedene Proben gemessen. Die verwendeten Proben sind in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Probe	Substrat	Beschichtung	Schichtdicken	Bemerkung
1	BK7 Glas	Au + Fe:SnO <sub>x</sub>	40 nm+5 nm	SPREE Probe
2	Si(100) Wafer	Ni:SnO <sub>x</sub>	30 nm	Sputterleistung 200 W
3	Si(100) Wafer	Ni:SnO <sub>x</sub>	30 nm	Sputterleistung 900 W

Tabelle 6.1.: Untersuchte Proben mittels TEM und zugehörige Zielparame-  
ter des Beschichtungsprozesses.

Diese Proben wurden ausgewählt, um ein möglichst großes Spektrum an unterschiedlichen Schichtsystemen abzudecken. Probe 1 ist ein Schichtsystem, welches in dieser Form in der Gasmessung genutzt wird. Diese Messung war nötig, um die vorher getroffenen Annahmen zum Schichtsystem (Dicke der Gold- und Metalloxidschicht, Schichtaufbau) zu bestätigen. Die Proben 2 und 3 sind Modellsysteme auf Siliziumsubstrat, um Veränderungen der Eigenschaften der Metalloxidschicht in Folge von Variation der Sputterleistung zu untersuchen. Diese Modellsysteme weisen eine, im Vergleich zu Probe 1, dickere Metalloxidschicht (27 bzw. 32 nm) auf, um die optischen Eigenschaften mittels Ellipsometrie besser untersuchen zu können.

Das Ergebnis der TEM Messung für Probe 1 ist in Abb. 6.3 als Überblicksdarstellung (a) und Detailaufnahme (b) gezeigt. In Bild (a) ist die generelle Schichtabfolge *BK7 Glassubstrat* – *Au* – *SnO<sub>x</sub>* gut zu erkennen. Die Goldschicht weist eine geringe Rauheit auf und besitzt eine Dicke von  $(41.7 \pm 1.9)$  nm. Durch die Rauheit der Goldschicht schwankt auch die Dicke der SnO<sub>x</sub> Zusatzschicht mit einer mittleren Dicke von  $(7.3 \pm 1.1)$  nm. Diese Werte sind vergleichbar mit den gemessenen quadratischen Rauheiten aus der AFM Messung (vgl. Kap. 6.1.1), wobei zu beachten ist, dass die Schwankungen der Dicke der SnO<sub>x</sub> Schicht auf die Rauheit der Goldschicht zurückzuführen sind. Außerdem wird bei der TEM Messung nur ein sehr kleiner Ausschnitt der Probe

## 6. Strukturelle und chemische Charakterisierung

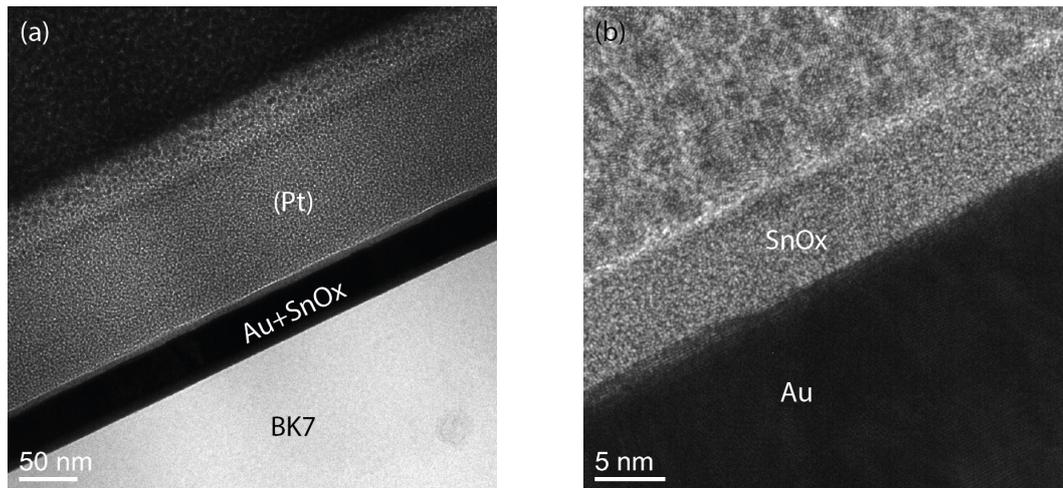


Abbildung 6.3.: (a) TEM Aufnahme eines SPREE Gassensors als Überblicksdarstellung aller relevanter Schichten. (b) TEM-Detailaufnahme der Gold- und SnO<sub>x</sub> Schichten.

betrachtet, sodass Aussagen über die Rauheit der gesamten Probe nicht getroffen werden können.

In der hochauflösten TEM Aufnahme (Abb. 6.3 (b)) ist erkennbar, dass die Goldschicht kristallin ist, da die entsprechenden Netzebenen, Moire-Muster und Biegekonturen sichtbar sind. Im Gegensatz dazu wurde die SnO<sub>x</sub> Schicht als amorph charakterisiert, da keine kristallinen Strukturmerkmale identifiziert werden konnten.

Das Ergebnis der TEM Messung für Probe 2 ist in Abb. 6.4 dargestellt. Die Schichtabfolge dieser Probe wurde als *Si(100) Substrat – Mischzone – SnO<sub>x</sub>* identifiziert. Die Mischzone ist zwischen dem Si-Substrat und der SnO<sub>x</sub> Schicht zu erkennen und hat eine Dicke von 4 nm. Im Kontrast zu Probe 1 ist hier keine Schichtdickenvariation infolge einer rauen Oberfläche zu erkennen, sodass die Schichtdicke der SnO<sub>x</sub> Schicht mit einem Wert von 27 nm angegeben werden kann.

Wie in der hochauflösten Aufnahme (Abb. 6.4(b)) zu erkennen ist, befindet sich die SnO<sub>x</sub> Schicht in einem Zustand beginnender Kristallisation. Es sind einzelne Bereiche mit Nanokristalliten zu erkennen, die sich allerdings auf wenige Nanometer Ausdehnung beschränken und keine Richtungspräferenz auf-

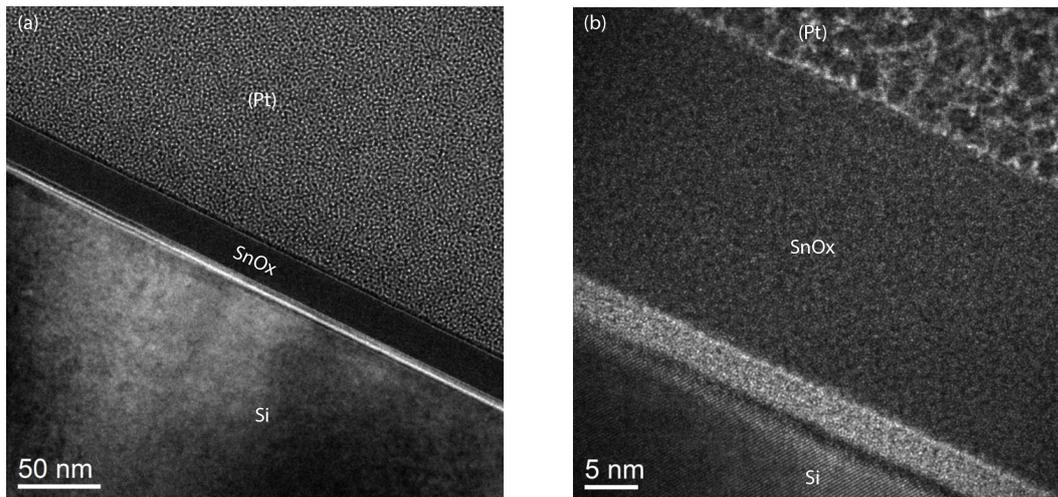


Abbildung 6.4.: (a) TEM Aufnahme einer mit 200 W gesputterten  $\text{SnO}_x$  Schicht als Übersichtsdarstellung aller relevanter Schichten. (b) TEM-Detailaufnahme der  $\text{SnO}_x$  Schicht.

weisen, sodass diese Schicht mit makroskopischen Messmethoden (XRD, nicht gezeigt) weiterhin als amorph erscheint. Im Gegensatz dazu ist in der Mischzone kein Hinweis auf eine kristalline Struktur zu erkennen und damit ist sie als amorph zu charakterisieren. Weiterhin sind am unteren Rand des Bildes die Netzebenen des  $\text{Si}(100)$  Einkristalls zu erkennen.

Die Ergebnisse von Probe 3 sind in Abb. 6.5 dargestellt. Die Schichtabfolge entspricht der von Probe 2 mit *Si(100) Substrat-Mischzone-SnO<sub>x</sub>*. Die Schichtdicken wurden mit 32 nm für die  $\text{SnO}_x$  Schicht und 2.5 nm für die Mischzone gemessen. Auch diese Probe weist in dem quantifizierten Bereich keine messbaren Schichtdickenschwankungen auf.

Die Mischzone zwischen  $\text{Si}(100)$  Substrat und  $\text{SnO}_x$  Schicht weist keine erkennbaren kristallinen Merkmale auf, sodass von einer amorphen Schicht ausgegangen werden kann. Die  $\text{SnO}_x$  Schicht zeigt deutlich ausgeprägte und statistisch verteilte Nanokristallite. Diese sind im Vergleich zu Probe 2 etwas größer und erreichen teilweise Ausmaße von mehreren Nanometern. Der Grund für diesen Unterschied ist in der erhöhten Sputterleistung zu suchen. Der Anstieg der Leistung von 200 W (Probe 2) auf 900 W (Probe 3) führt zu stärker beschleunigten Ionen während der Sputterbeschichtung. Die dadurch erreichten höheren Kollisionsenergien führen zu einer stärkeren Beschleunigung der Ionen während der Sputterbeschichtung.

## 6. Strukturelle und chemische Charakterisierung

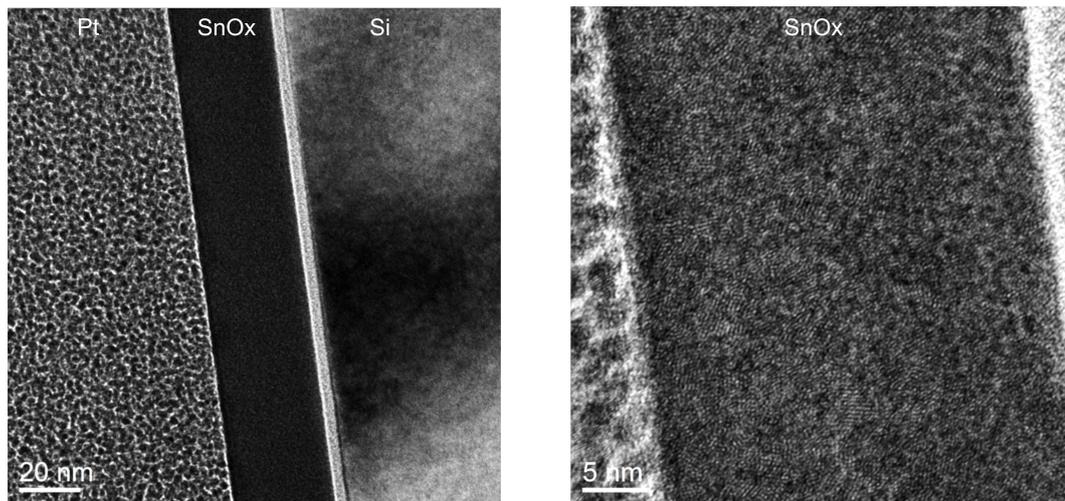


Abbildung 6.5.: (a) TEM Aufnahme einer mit 900 W gesputterten  $\text{SnO}_x$  Schicht als Übersichtsdarstellung aller relevanter Schichten. (b) TEM-Detailaufnahme der  $\text{SnO}_x$  Schicht.

sionsenergien mit der Substratoberfläche erhitzen die Oberfläche stärker. Es ist bekannt, dass höhere Temperaturen während des Beschichtungsprozesses oder danach (dann als Tempern bezeichnet) zu kristallinen Strukturen führen [67–69]. Da die Beschichtungsdauer hier mit 21 s relativ kurz ist, führt die erhöhte Leistung (bzw. Temperatur) allerdings nur zu einzelnen Nanokristalliten. Diese Struktur erscheint mit makroskopischen Messmethoden wie ein amorphes Material, da die einzelnen Kristallite keine Vorzugsrichtung aufweisen und statistisch verteilt sind. In der ellipsometrischen Messung erscheint das Material dann als amorph.

Die Ergebnisse der TEM Messungen für alle drei Proben sind in Tabelle 6.2 zusammengefasst.

Es lässt sich zusammenfassen, dass die gewünschten Schichtsysteme in hoher Qualität auf das Substrat aufgebracht werden konnten. Die so erhaltenen Schichtdicken sind eine wichtige Grundlage für die nachfolgenden ellipsometrischen Messungen und Analysen, da damit ein Fitparameter aus der Regressionsanalyse vorgegeben werden kann und so die Aussagekraft der erhaltenen dielektrischen Funktionen deutlich erhöht wird.

Weiterhin konnte der Kristallinitätsgrad bestimmt werden. Die erhaltenen Er-

## 6.2. Chemische Zusammensetzung der Schicht

Probe	Schichtaufbau	Schichtdicke SnO <sub>x</sub>	Kristallinität M:SnO <sub>x</sub>
1	BK7 Glas Substrat + Au + Fe:SnO <sub>x</sub>	(7.3 ± 1.1) nm	amorph
2	Si(100) Substrat + Mischzone + Ni:SnO <sub>x</sub>	27 nm	nanokristallin
3	Si(100) Substrat + Mischzone + Ni:SnO <sub>x</sub>	32 nm	nanokristallin

Tabelle 6.2.: Ergebnisse der TEM Messungen.

gebnisse zeigen, dass in der ellipsometrischen Auswertung keine Anisotropie berücksichtigt werden muss, wodurch sich die Analyse weiter vereinfacht. Außerdem haben die TEM Messungen gezeigt, wie sich die Kristallinität auf Nanoebene durch Veränderung der Sputterleistung einstellen lässt. Diese Erkenntnis liefert einen wichtigen Beitrag zur Erzeugung von Nanostrukturen durch Magnetronbeschichtung.

## 6.2. Chemische Zusammensetzung der Schicht

### 6.2.1. Energiedispersive Röntgenspektroskopie

In Kombination mit den TEM Messungen war eine gleichzeitige Analyse mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) möglich. Daher konnten die im Kapitel 6.1.2 benutzten Proben zusätzlich auf ihre chemische Zusammensetzung untersucht werden.

Das Ergebnis der EDX Messung in Kombination mit der TEM Aufnahme ist in Abb. 6.6 für eine SPREE Probe dargestellt. Es handelt sich dabei um das System *BK7 Glassubstrat – Au – SnO<sub>x</sub>* (Probe 1 aus dem Kap.6.1.2). Die Auswertung der emittierten Röntgenstrahlung hat den vorhergesagten Schichtaufbau bestätigt. Es ist erkennbar, dass die Zusatzschicht hauptsächlich aus Zinn (rot) und Sauerstoff (blau) besteht. Da das Verhältnis beider Elemente zueinander nicht durch EDX messbar ist, kann keine Aussage über die Stöchiometrie getroffen werden. Es ist allerdings anzunehmen, dass sich aufgrund der hohen Energien während des Sputterns und der kurzen Beschichtungszeit kein Gleichgewicht einstellen konnte, sodass eine Mischung verschiedener Oxi-

## 6. Strukturelle und chemische Charakterisierung

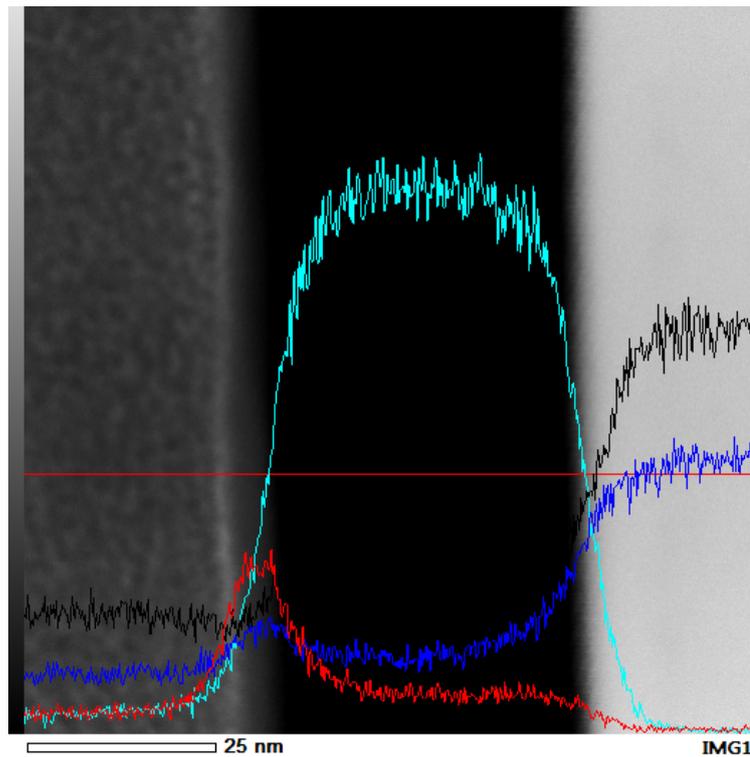


Abbildung 6.6.: Ermittlung der Elementverteilung einer SPREE Probe der Zusammensetzung *BK7 Glassubstrat – Au – SnO<sub>x</sub>* im Querschnitt durch Kombination von EDX und TEM. Dargestellt sind Gold- (hellblau), Zinn- (rot), Sauerstoff- (blau) und Siliziumatome (schwarz).

dationszustände (0, +2, +4 für Sn, –2 für O) vorhanden ist. Es ist auch davon auszugehen, dass ein Teil der Zinnatome in der Oxidationsstufe 0 (also metallisch) vorliegt, da während des Sputterns kein weiterer Sauerstoff zugegeben wurde.

Durch das Messen der Halbwertsbreite des EDX Signals der Sn Atome lässt sich qualitativ die Schichtdicke der SnO<sub>x</sub> Schicht bestimmen. Diese weist mit ca. 7 nm einen vergleichbaren Wert, wie die Quantifizierung aus der TEM Aufnahme mit  $(7.3 \pm 1.1)$  nm auf. Die Schichtdicke der Goldschicht wurde hier mit ca. 42 nm ermittelt und bestätigt damit die TEM Analyse mit  $(41.7 \pm 1.9)$  nm. Weiterhin ist zu erkennen, dass Teile der Elementpeaks in die angrenzenden Schichten hereinragen. Dies ist auf die FIB Präparation zurückzuführen, bei

## 6.2. Chemische Zusammensetzung der Schicht

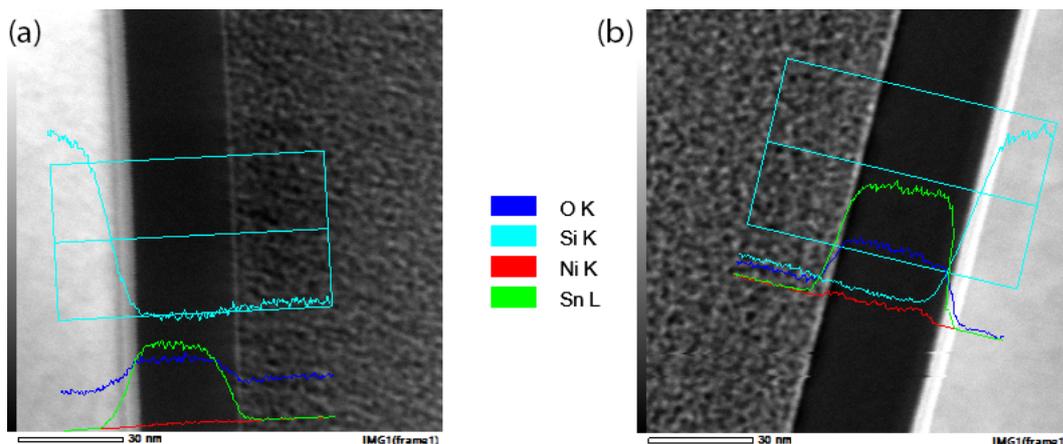


Abbildung 6.7.: EDX Messung von Proben der Zusammensetzung  $Si(100)$  Substrat –  $Ni:SnO_x$  im Querschnitt durch Kombination von EDX und TEM. Bild (a) zeigt die Elementzusammensetzung von Probe 2 (200 W) und Bild (b) zeigt Probe 3 (900 W). Es wurden dabei Zinn- (grün), Nickel- (rot), Silizium (hellblau) und Sauerstoffatome (blau) erfasst.

der eine Verschleppung von Atomen einer Schicht in die darauffolgende Schicht nicht ausgeschlossen werden kann. Aus diesem Grund sind die Schichtdickenquantifizierungen mittels EDX nur als ungefährender Vergleichswert verwendbar. Abschließend ist im äußeren Bereich der EDX Aufnahme die chemische Zusammensetzung des BK7 Substrates als Kombination von Silizium und Sauerstoff zu erkennen, während der Gehalt von Sn und Au stark abnimmt.

Die EDX Spektren der beiden weiteren Proben, die im Zuge der TEM Messreihe erstellt wurden, sind in Abb. 6.7 zu sehen. Diese Proben sind identisch mit den Proben 2 und 3 aus Kap. 6.1.2 und bestehen aus einer ca. 30 nm dicken Schicht  $Ni:SnO_x$ , wobei Probe 2 mit 200 W Sputterleistung beschichtet wurde und Probe 3 mit 900 W. Diese Proben sind etwas dicker, um die Eigenschaften der dotierten Zusatzschicht besser mittels Ellipsometrie untersuchen zu können. Die unterschiedliche Sputterleistung wurde verwendet, um die Unterschiede in der Nickelkonzentration in der Schicht und deren Auswirkungen auf die Gasmessung herauszuarbeiten.

Wie in der EDX Messung in Abb. 6.7 erkennbar ist, besteht die Zusatzschicht beider Proben aus Zinn- und Sauerstoffatomen, wobei auch hier keine Aussage

## 6. Strukturelle und chemische Charakterisierung

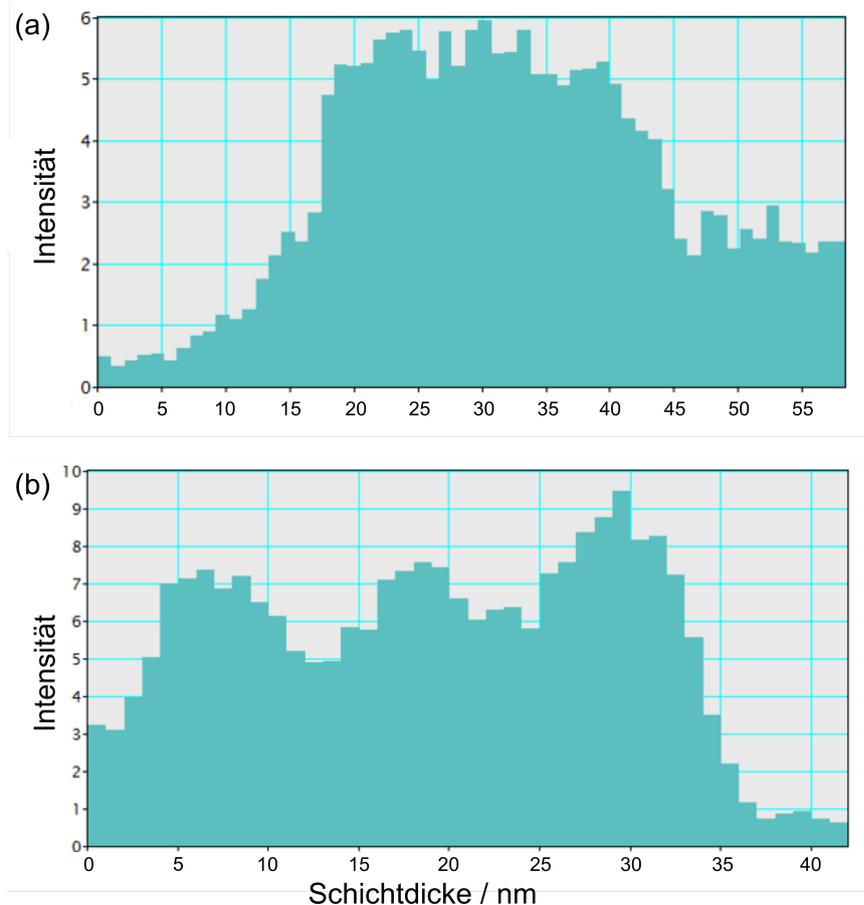


Abbildung 6.8.: Hoch aufgelöstes EDX Signal von Nickel im Querschnitt. Bild (a) zeigt den relativen Ni-Gehalt von Probe 2 (200 W) und Bild (b) zeigt Probe 3 (900 W).

über die Stöchiometrie getroffen werden kann. Äquivalent zu Probe 1 ist anzunehmen, dass es sich um eine Mischung aus den drei möglichen Oxidationsstufen des Zinns handelt. Die gemessenen Schichtdicken aus den Halbwertsbreiten der Sn-EDX Signale von ca. 29 nm und 33 nm für Probe 2 und 3 bestätigen die Ergebnisse der reinen TEM Quantifizierung.

Zusätzlich zu den vier Elementen (Sn, O, Si, Ni) wurden für die Proben 2 und 3 noch hochaufgelöste EDX Messungen der Ni-K-Linie durchgeführt, um etwaige Schwankungen der Ni-Konzentration in z-Richtung zu identifizieren. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Abb. 6.8 dargestellt.

Es ist erkennbar, dass die Änderung der Sputterleistung von 200 W zu 900 W

## 6.2. Chemische Zusammensetzung der Schicht

zu deutlichen Unterschieden in der Verteilung der Nickeldotierung innerhalb der  $\text{SnO}_x$  Schicht geführt hat. Bei der 200 W Probe ist zunächst ein Anstieg des Ni-Gehalts zu beobachten, welcher anschließend in einem Plateau mit einer Breite von ca. 35 nm endet. Das Plateau entspricht der gemessenen Schichtdicke der Ni: $\text{SnO}_x$  Schicht, während der Anstieg schon innerhalb des Si-Substrates beginnt. Diese Beobachtung spricht dafür, dass zu Beginn des Sputtervorgangs ein Teil der Ni-Ionen in das Substrat eingedrungen ist oder während der FIB Präparation verschleppt wurde. Diese Art der Verschleppung des Nickels ist auch auf der Oberseite der Schicht (rechte Seite in Abb. 6.8(a)) zu erkennen, da hier das Ni-Signal nicht auf den Nullwert zurückkehrt. Wichtigste Erkenntnis in dieser Messung ist jedoch, dass innerhalb der dotierten  $\text{SnO}_x$  Schicht die Nickelkonzentration relativ konstant bleibt und statistisch verteilt ist.

Im Gegensatz zur 200 W Probe ist bei der hochaufgelösten EDX Messung der 900 W Probe kein Plateau mit einer statistisch verteilten Ni-Konzentration zu erkennen. Das in Abb. 6.8 gezeigte Querschnittsignal der Ni-K Linie zeigt eine Oszillation des Ni-Gehalts innerhalb der Ni: $\text{SnO}_x$  Schicht. Es sind deutlich drei Peakintensitäten zu erkennen, wobei jeder Peak etwa 7 nm breit ist.

Diese heterogene Verteilung des Nickels innerhalb der Schicht ist auf die Präparationsbedingungen zurückzuführen. Aufgrund der unterschiedlichen Sputterleistung ist es nötig die entsprechende Beschichtungszeit anzupassen, da die Schichtdicke konstant bleiben sollte. Da die Beschichtungsrate von 0.1 nm/s (200 W) auf 1.4 nm/s (900 W) steigt, ist es nötig die Beschichtungszeit von 265 s auf 21 s zu reduzieren, um eine Schichtdicke von 30 nm zu erhalten. Dabei ist zu bedenken, dass der Probenhalter während der Beschichtung unterhalb des Targets (vgl. Abb. 3.1) eine Pendelbewegung ausführt. Diese Oszillation in Kombination mit dem schmalen Nickelstreifen in der Mitte des Target führt dazu, dass die eine oszillierende Nickeldotierung in die Schicht eingebracht wird. Dieser Effekt wird besonders bei einer hohen Sputterleistung (d.h. kurze Beschichtungszeit) sichtbar, da sich das Substrat während des kompletten Beschichtungsprozesses nur wenige Male innerhalb der Beschichtungszone befindet. Im Fall von 900 W wird das Substrat insgesamt dreimal durch das Plasma bewegt, daher bildet sich die Oszillation der Bewegung sehr deutlich

## 6. Strukturelle und chemische Charakterisierung

auf dem Substrat ab. Im Fall der 200 W Probe wurde dieser Effekt nicht beobachtet, da die Probe aufgrund der höheren Beschichtungsdauer öfter durch das Plasma bewegt wird und damit der Nickelgehalt homogen innerhalb der Probe verteilt ist.

Solche Schichten mit oszillierender Dotierung in Querschnittsrichtung können zu sehr interessanten Anwendungen führen, da diese Areale als eigene Schicht interpretiert werden können, falls die Dotierung dort hoch genug ist. Solche Stapelsysteme können zu deutlich verschiedenen optischen und elektrischen Eigenschaften führen, als dies von einem homogen dotierten Material zu erwarten wäre.

Für die Gasmessung mittels SPREE ist von diesem Stapeleffekt von keinem messbaren Einfluss auszugehen, da die meisten Gase auf der Oberfläche adsorbieren und damit nur die Metallkonzentration direkt an der Oberfläche zu einer Beeinflussung der Adsorptionseigenschaften der Gase führt.

### 6.2.2. Flugzeit-Sekundärionenmassenspektrometrie

Da die Konzentrationsschwankungen der Nickeldotierung im Querschnitt der  $\text{SnO}_x$  Schicht mithilfe von EDX Messungen nur anhand von zwei Proben (200 W und 900 W) untersucht werden konnten, wurden im Anschluss noch weitere Messungen mit einer größeren Probenanzahl mittels Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS) durchgeführt.

Aufgrund der besseren Verfügbarkeit und einfacheren Präparation der Proben im Vergleich zu TEM, konnten insgesamt neun verschiedene Ni: $\text{SnO}_x$  Schichten gemessen werden. Das Ziel dieser Messungen ist der Nachweis des Zusammenhangs der Sputterleistung bzw. der Beschichtungszeit mit der Bildung von oszillierenden Nickelkonzentrationen innerhalb der Schicht. Dafür wurden neun 30 nm dicke Ni: $\text{SnO}_x$  Schichten auf Siliziumsubstrat hergestellt, bei denen die Sputterleistung von 200 W bis 900 W in 100 W Schritten variiert wurde.

Die Ergebnisse dieser Messreihe sind in Abb. 6.9 dargestellt, wobei darauf verzichtet wurde, alle Proben darzustellen, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten. Die Abbildung zeigt die Proben mit den Sputterleistungen 200 W (schwarz), 400 W (rot), 600 W (blau) und 800 W (grün), alle anderen

## 6.2. Chemische Zusammensetzung der Schicht

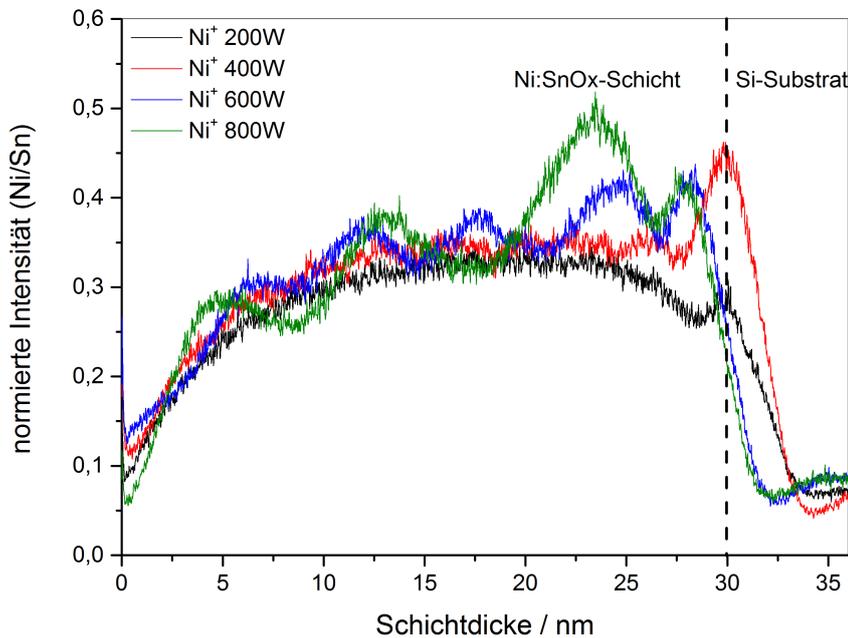


Abbildung 6.9.: TOF-SIMS Messung von Ni:SnO<sub>x</sub> Schichten auf Siliziumsubstrat, die bei unterschiedlichen Sputterleistungen hergestellt wurden.

Proben zeigen konsistente Ergebnisse. Um die unterschiedlichen Signale in Bezug auf den Nickelgehalt besser interpretieren zu können, wurden die Werte auf das jeweilige Signal der Zinnionen normiert. Diese halbquantitative Methode ermöglicht eine Abschätzung des Verhältnisses von Nickel zu Zinn.

Es ist erkennbar, dass sich der Nickelgehalt von der Oberfläche ausgehend erhöht, bis er etwa bei 15 nm die Maximalkonzentration erreicht und diese Konzentration über die restliche Schichtdicke konstant bleibt. Der leichte Abfall des Ni-Signals bei 25 nm und der Peak bei 30 nm sind auf Grenzflächeneffekte zurückzuführen und werden daher nicht weiter interpretiert. Beim Vergleich der mit unterschiedlicher Leistung gesputterten Ni:SnO<sub>x</sub> fällt auf, dass sich das Niveau der maximalen Signalintensität des Ni-Signals kaum verändert. Als direkte Schlussfolgerung daraus ergibt sich, dass der Einfluss der gewählten Sputterleistung auf die Konzentration an Nickel in der Schicht sehr gering

## 6. Strukturelle und chemische Charakterisierung

ist.

Im Gegensatz dazu ist eine deutliche Veränderung der Verteilung des Nickels innerhalb der Schicht zu erkennen. Dieser Effekt wurde bereits in Kap.6.2.1 kurz erläutert und resultiert aus der verringerten Beschichtungszeit. Da bei höheren Sputterleistungen die Beschichtungszeit verringert werden muss, um die Schichtdicke konstant zu halten und das Substrat auf einem sich bewegendem Probenhalter angebracht ist, führt dies zur Abbildung der Bewegung in der Schicht. Die daraus resultierende Oszillation der Nickelkonzentration in z-Richtung ist in Abb. 6.9 sehr gut erkennbar. Während bei der 200 W Probe die Beschichtungszeit mit 265 s noch zu lang ist, um diesen Effekt hervorzurufen, ist er bereits bei der 400 W Probe (84 s) zu erkennen. Bei weiterer Erhöhung der Leistung auf 600 W (42 s) ist die Oszillation deutlich quantifizierbar, wobei der Abstand der einzelnen Konzentrationspeaks etwa 5 nm beträgt. Noch intensiver ist die Konzentrationsschwankung bei Betrachtung der 800 W (24 s) Probe, hier beträgt der Abstand der Peaks bereits 10 nm.

Aus diesen Ergebnissen lässt sich schlussfolgern, dass die Menge an Nickel, die zu Beginn des Beschichtungsprozesses gesputtert wird, größer ist, als zu einem späteren Zeitpunkt. Diese Beobachtung ergibt sich aus den höheren Peakintensitäten der kurz gesputterten Proben gegenüber der länger gesputterten Proben. Je länger die Probenbeschichtung dauert, desto statistischer verteilen sich die Nickelatome innerhalb der Schicht. Dieses statistische Level ist allerdings unabhängig von der Beschichtungszeit bzw. -leistung, da die Minima der Oszillation mit dem Niveau der 200 W Probe übereinstimmen. Dieses Niveau lässt sich damit als Gleichgewichtslevel von gesputterten Zinn zu Nickel in dem gewählten Aufbau der Apparatur interpretieren.

Eine exakte Aussage über das quantitative Verhältnis der Elemente zueinander ist nicht möglich, da dazu eine Referenzprobe ähnlichen Aufbaues nötig wäre. Eine solche Probe lag zur Zeit dieser Untersuchungen nicht vor.

### 6.2.3. Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall

Im Zuge einer Kooperation mit der PTB, wurde eine Probe mittels Röntgenfluoreszenz unter streifendem Einfall (GI-XRF) am BESSY II vermessen, um

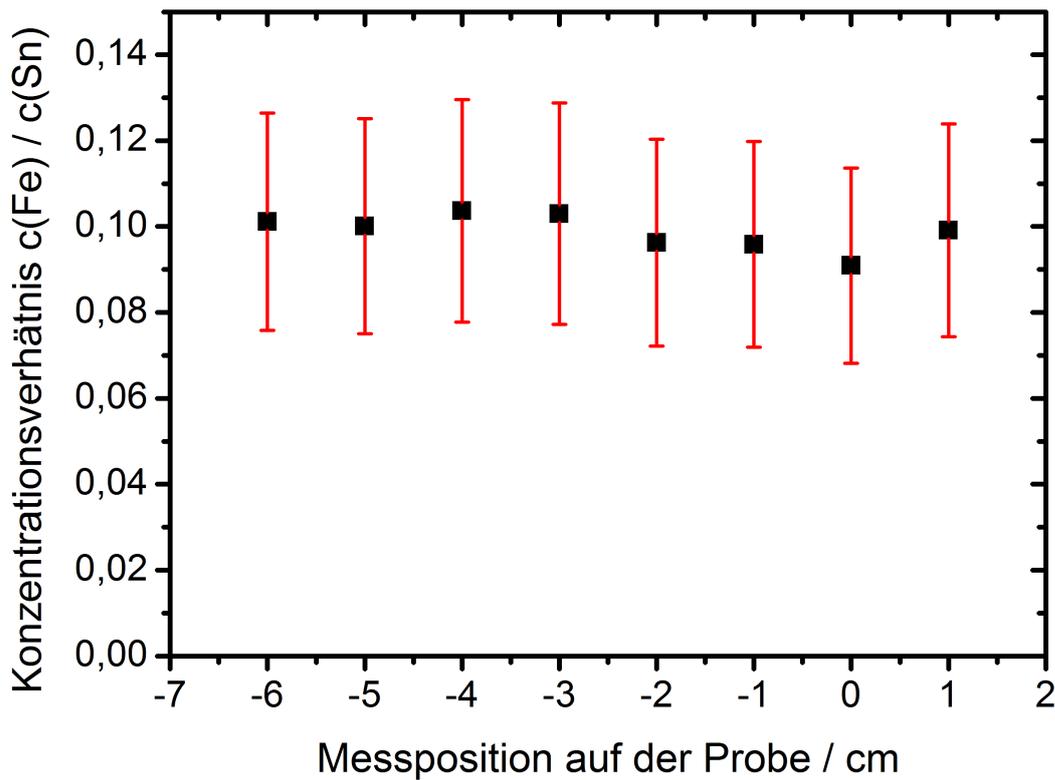


Abbildung 6.10.: Quantifizierung des Fe-Gehalts mittels GI-XRF.

die Konzentration der Eisendotierung innerhalb der  $\text{SnO}_x$  Schicht zu untersuchen. Da diese Messungen sehr aufwändig sind, konnte nur eine einzelne Probe gemessen werden. Dabei handelt es sich um eine ca. 5 nm dicke  $\text{Fe}:\text{SnO}_x$  Schicht auf einer 45 nm Goldschicht auf BK7-Glassubstrat, also einer Probe, welche in der vorliegenden Form auch in der SPREE-Gasmessung verwendet wird.

Die Ergebnisse der Quantifizierung sind in Abb. 6.10 dargestellt. Mithilfe der GI-XRF-Daten konnte der Fe-Gehalt erfolgreich bestimmt werden. Dabei wurden auf der Probe acht verschiedene Messungen durchgeführt, wobei die Probe horizontal um jeweils 1 cm verschoben wurde. Die so erhaltene Messreihe sollte zeigen, ob der Fe-Gehalt innerhalb der Probe homogen verteilt ist. Wie in Abb. 6.10 gezeigt ist, weist die Probe einen durchschnittlichen Fe-Gehalt von 9.9% auf. Allerdings zeigen die einzelnen Datenpunkte eine recht hohe Streuung von 25%, wie an den der hohen Standardabweichung zu erkennen ist.

Insgesamt ermöglicht diese Messreihe die folgenden Aussagen: Durch die gewä-

## *6. Strukturelle und chemische Charakterisierung*

hlte Dotierungsmethode mittels Magnetronspütern konnte erfolgreich das Dotierungsmaterial in signifikanten Mengen in die Schicht eingebracht werden. Weiterhin erlaubt die Beschichtungsmethode eine homogene Verteilung des Dotierungsmaterials innerhalb der Schicht.

# 7. Ellipsometrische Charakterisierung

Alle in dieser Arbeit untersuchten Schichten, unabhängig von Substrat oder Beschichtungsmethode, wurden mittels spektraler Ellipsometrie (SE) untersucht. Der hauptsächliche Grund für diese Untersuchungen ist die Bestimmung der optischen Eigenschaften der Materialien in Abhängigkeit der Beschichtungsmethode und deren Auswirkungen auf die Effektivität in der SPREE Gasmessung. Zusätzlich kann, bei hinreichender Genauigkeit des zuvor für die jeweilige Schicht entwickelten Modells, die Schichtdicke bestimmt werden. Dieser zusätzliche Parameter ermöglicht eine weitere Variation der Proben zur Verbesserung der Gasmessungen.

## 7.1. Modellierung der ellipsometrischen Daten

Die Methode der spektralen Ellipsometrie ermöglicht die Bestimmung der dielektrischen Funktion von Schichtsystemen sowie die Messung der Schichtdicken der einzelnen Schichten. Dabei gibt es jedoch einige Einschränkungen. Zunächst ist die Ellipsometrie keine direkte Methode zur Messung der Schichtparameter, sondern es werden die polarisationsändernden Eigenschaften von Materialien auf einen einfallenden Lichtstrahl gemessen. Im Falle der hier verwendeten spektralen Ellipsometrie handelt es sich dabei um den Wellenlängenbereich von 192 – 1690 nm. Aus den so erhaltenen ellipsometrischen Größen  $\Psi$  und  $\Delta$  lässt sich mittels geeigneter Modellierung die dielektrische Funktion sowie die Schichtdicke bestimmen.

Die Vorgehensweise zur Bestimmung eines geeigneten Modells lässt sich dem Schaubild Abb. 2.3 im Abschnitt 4.5 entnehmen.

### 7.1.1. Modellgüte und Nichtidealitäten

Bevor die Auswertung der einzelnen Schichten anhand der ellipsometrischen Daten gezeigt wird, soll in diesem Kapitel erläutert werden, nach welchen Kriterien die Qualität der Modellierung eingeschätzt wurde.

Als erster Anhaltspunkt für die Abschätzung der Güte der Anpassungsfunktion wird das Residuum in jedem Messpunkt berechnet. Die entsprechende Auftragung ist in Abb. 7.1 (oben) gezeigt. Die zugehörige Beispielmessung und die modellierte Anpassungsfunktion sind in Abb. 7.1 (Mitte) dargestellt. Es ist erkennbar, dass die modellierte Funktion eine hohe Übereinstimmung zu den experimentellen Daten aufweist. Diese rein qualitative Einschätzung erlaubt allerdings keinen Vergleich der Güte von verschiedenen Modellfunktionen an denselben Datensatz. Dies ist jedoch nötig, da oft mehrere physikalische sinnvolle Modelle als Anpassungsfunktion in Frage kommen. Da nun ein Parameter benötigt wird, um die Qualität der Anpassung der Modelle zu vergleichen, wird die mittlere quadratische Abweichung (MSD - mean square deviation) berechnet.

Der MSD-Wert lässt sich über die folgende Gleichung erhalten

$$\text{MSD} = \sqrt{\frac{1}{2N - M} \sum_{i=1}^N \left[ \left( \frac{\Psi_i^{fit} - \Psi_i^{exp}}{\sigma_{\Psi,i}^{exp}} \right)^2 + \left( \frac{\Delta_i^{fit} - \Delta_i^{exp}}{\sigma_{\Delta,i}^{exp}} \right)^2 \right]}, \quad (7.1)$$

wobei  $\sigma^{exp}$  die empirische Standardabweichung von  $\Psi$  bzw.  $\Delta$  darstellt,  $N$  die Anzahl an  $\Psi$  und  $\Delta$  Paaren und  $M$  die Anzahl an variablen Parametern während der Anpassung angeben [63]. Diese Berechnung ermöglicht eine quantitative Einschätzung der Fitqualität über den gesamten Messbereich.

In Folge der Vielzahl der Untersuchungen hat sich für das vorliegende System von (dotiertem) Zinnoxid auf Siliziumwafern ein MSD-Wert von  $< 4$  als hinreichend genau herausgestellt. Bei Modellen, die einen höheren MSD-Werten aufweisen, wird dieser extra im jeweiligen Kapitel angegeben.

Bevor die eigentliche Analyse der ellipsometrischen Daten durchgeführt wurde, musste geprüft werden, ob die Probe den einfallenden Lichtstrahl partiell polarisiert, da sich dieses Verhalten signifikant auf die Modellierung auswirken würden. Diese als Depolarisation bezeichnete Eigenschaft wird vom Woolam

### 7.1. Modellierung der ellipsometrischen Daten

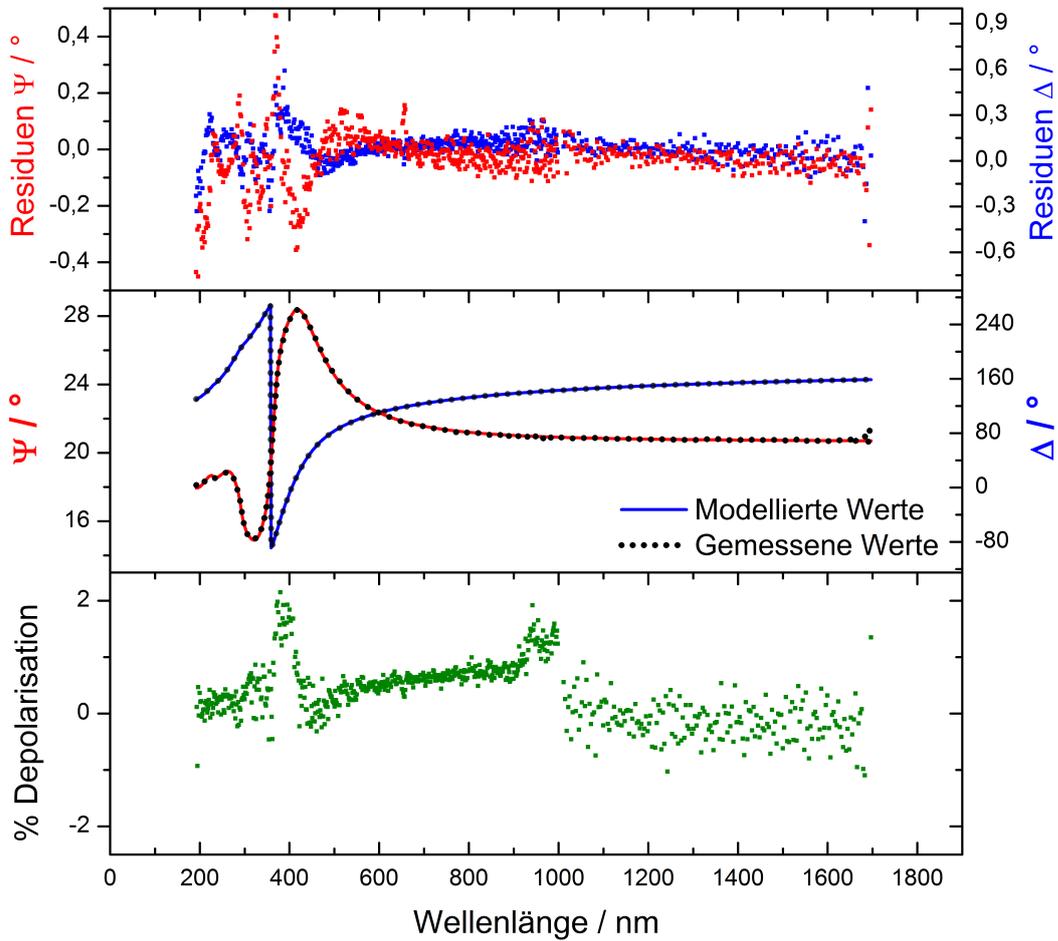


Abbildung 7.1.: Gemessene und modellierte Werte von  $\Psi$  (rot) und  $\Delta$  (blau) einer 50 nm dicken Ni:SnO<sub>x</sub> Schicht (Mitte). Vergleich der Residuen nach der Anpassung der modellierten Werte an die gemessenen Werte (oben). Anteil depolarisierter Strahlung bei der Messung der Probe (unten).

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

M2000 Ellipsometer separat berechnet und wurde für jede Probe überprüft. Dabei wird eine Depolarisation unterhalb von  $\pm 3\%$  als Grenze für nicht depolarisierende Proben angesehen. Diese Grenze wurde bei keiner Probe überschritten, sodass dieser Effekt bei der Auswertung nicht weiter betrachtet wird. Eine beispielhafte Auftragung der Depolarisation für jeden Messpunkt ist in Abb. 7.1 (unten) dargestellt.

Weiterhin gilt es bei der Auswertung der ellipsometrischen Daten auf Nichtidealitäten zu achten, die sich signifikant auf die Modellierung auswirken können. Unter Nichtidealitäten versteht man hier Inhomogenitäten innerhalb der Schicht [70], sowie Unsicherheiten bei der Bestimmung der Wellenlänge [71] und des Einfallswinkels [72]. Um diese drei Effekte zu untersuchen, wurde mithilfe der WVase32 Software jeweils ein separater Fit für alle drei Effekte durchgeführt. Für keine Probe konnte ein relevanter Einfluss einer Nichtidealität gefunden werden. Dies spielt insbesondere in der Interpretation der Homogenität der Schichtdicke für die SPREE Gasmessungen eine Rolle, da dies einen Einfluss auf die Effektivität der Schicht in der Gasmessung haben könnte. Da keine Schichtdickeninhomogenitäten nachgewiesen werden konnten, kann dieser Faktor, in Übereinstimmung mit den TEM Messungen, ausgeschlossen werden.

### 7.1.2. Substrate – Siliziumwafer und BK7 Glas

Es wurden generell zwei Probensätze unterschieden: Die erste Gruppe beinhaltet alle Proben, die für die rein ellipsometrische Charakterisierung der modifizierten Zinnoxidschichten verwendet werden. Diese Proben sind darauf ausgelegt, die dielektrische Funktion der  $\text{SnO}_x$  Schichten möglichst genau bestimmen zu können. Um dieses Ziel zu gewährleisten, wird ein Substrat verwendet, welches durch Literaturdaten sehr gut beschrieben ist und reproduzierbar hergestellt werden kann, um die Vergleichbarkeit der späteren Analysen sicherzustellen. Für diese Probengruppe wurde daher ein Siliziumeinkristall (100) in Form von Wafern ausgewählt.

Für die Modellierung der dielektrischen Funktion der Substrate wurde auf Literaturwerte zurückgegriffen, da die verwendeten Materialien sehr gut untersucht

## 7.1. Modellierung der ellipsometrischen Daten

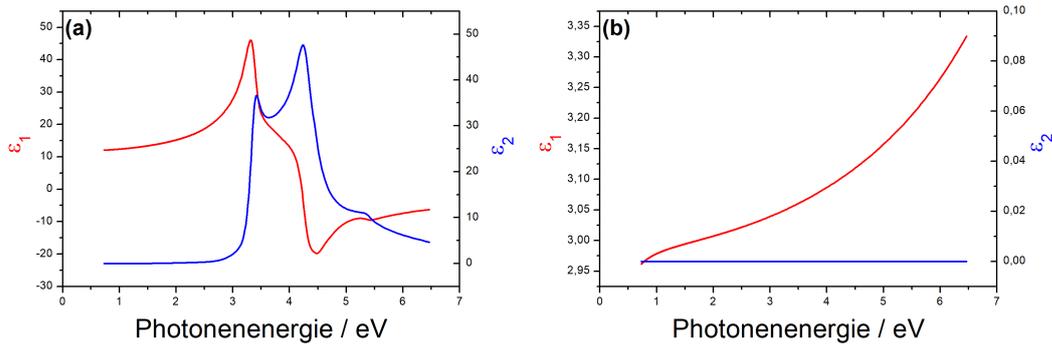


Abbildung 7.2.: Literaturwerte für die dielektrischen Funktionen des Siliziumsubstrates (a) und der darauf befindlichen natürlichen Oxidschicht (b) [73].

sind. Die dielektrische Funktion von Silizium ist in Abb. 7.2 (a) dargestellt. Hierbei ist darauf zu achten, dass Silizium aufgrund der Reaktion mit Luftsauerstoff auf der Oberfläche eine natürliche Oxidschicht aufweist. Diese Schicht ist etwa 1.5 nm dick und kann ebenfalls mit Literaturdaten modelliert werden [73]. Die zugehörige dielektrische Funktion ist in Abb. 7.2 (b) dargestellt. Da die natürliche Oxidschicht kein Substratmaterial darstellt, sondern eine zusätzliche Schicht im Schichtsystem ist, wurde zu Beginn der ellipsometrischen Messungen der jeweilige unbehandelte Si-Wafer mittels SE vermessen. Anschließend wurden die experimentellen  $\Psi$  und  $\Delta$  Werte mithilfe der tabellierten Funktionen modelliert, um die Schichtdicke der  $\text{SiO}_2$  Schicht zu bestimmen, wobei eine  $\text{SiO}_2$ -Schichtdicke von 1.5 nm erhalten wurde. Dieser Wert ist typisch für die natürliche Oxidschicht auf Si-Wafern und wird für alle weiteren Auswertungen als konstant angenommen und nicht gefittet [74].

Die zweite Probengruppe besteht aus den Schichtsystemen, die für die SPREE Gasmessung verwendet werden. Aufgrund der Anforderungen des SPREE Messverfahrens an diese Proben, kommt nur eine geringe Anzahl von Substraten in Betracht. Da bei dem verwandten Verfahren der SPR Spektroskopie oft BK7 Glas in Form eines Prismas zum Einsatz kommt, wird auch hier dieses Material verwendet [75–77]. Auch hier konnte auf tabellierte Literaturdaten für die dielektrische Funktion zurückgegriffen werden [78]. Die zugehörige dielektrische Funktion dieses Materials ist in Abb. 7.3 dargestellt.

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

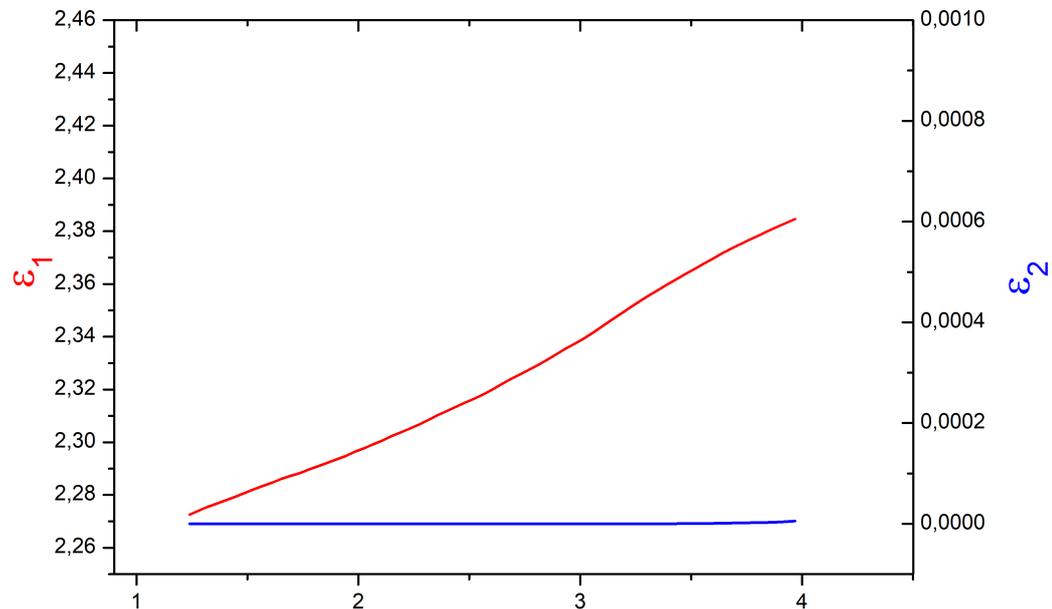


Abbildung 7.3.: Literaturwerte für die dielektrischen Funktion des BK7-Glassubstrats [78].

### 7.1.3. NiCr-Adhäsionsschicht zwischen BK7 und Gold

Die Adhäsionsschicht zwischen dem BK7 Glassubstrat und der Goldschicht bildet eine 1.5 nm dicke NiCr Mischschicht, die mithilfe thermischer Verdampfung direkt vor der Beschichtung des Goldes auf das Glas aufgebracht wurde. Da für die meisten Materialien bei diesen geringen Schichtdicken keine Literaturdaten für die dielektrische Funktion zur Verfügung steht, wurden verschiedene typische Modelle (Drude, Gauss, Lorentz) empirisch getestet. Dabei hat sich eine Kombination aus vier Lorentz-Oszillatoren als beste Wahl herausgestellt. Es wird hier darauf hingewiesen, dass die Anpassung des NiCr Modells nur in Verbindung mit der Parametrisierung der deutlich dickeren (45 nm) Goldschicht durchgeführt werden konnte und daher das Modell nicht als generell gültig

ges Modell für NiCr Schichten gelten kann. Aus diesem Grund wird auf eine Darstellung des Modells verzichtet. Dennoch kann das Modell als hinreichend genau für die folgenden Auswertungen angenommen werden, da aufgrund der geringen Dicke, die Auswirkungen auf das Gesamtsystem (BK7, NiCr, Gold,  $\text{SnO}_x$ ) sehr klein sind. Bei den folgenden Messungen wird das Modell der NiCr Schicht konstant gehalten, sodass die Parameter nicht weiter an die experimentellen Daten angepasst werden.

### 7.1.4. Goldschicht

Die Modellierung der dielektrischen Funktion von Goldschichten mit ellipsometrischen Daten ist in der Literatur gut untersucht [79–81]. Da jedoch die dielektrische Eigenschaften von Goldschichten stark von der jeweiligen Schichtdicke, der Oberflächenbeschaffenheit und der Beschichtungsmethode abhängt, wurde hier nicht auf Literaturmodelle zurückgegriffen, sondern die Schicht selbst modelliert. Dazu wurden, parallel zu den Proben mit zusätzlicher Metalloxidschicht, einige Proben nur mit der Goldschicht (inklusive der zugehörigen Adhäsionsschicht) präpariert und direkt nach der Beschichtung mittels spektraler Ellipsometrie untersucht. Die so erhaltene dielektrische Funktion wurde dann als konstantes Modell im Schichtsystem für die restlichen Proben mit Zusatzschicht übernommen.

Zur Modellierung der optischen Eigenschaften von Goldschichten sind im hier betrachteten Spektralbereich zwei Effekte zu beachten: Im nahen Infrarot (NIR) ist eine starke Antwortfunktion zu erwarten, die aus der Besetzung des Leitungsbandes und dem damit einhergehenden hohen Anteil an beweglichen Elektronen resultiert. Dieses Verhalten ist typisch für Gold [79] und kann mit einer Drude-Funktion gut modelliert werden [43, 82]. Zusätzlich treten im Übergangsbereich vom ultravioletten zum sichtbaren Spektralbereich zwei schwächere Absorptionsbanden auf, welche aus dem Bandübergang der Elektronen resultiert und auch zu der typischen goldgelbe Farbe führt [83]. Der Beitrag dieser Absorptionen wird in der Literatur oft mit Gaussfunktionen oder Lorentzoszillatoren modelliert [81, 84].

In Anlehnung an diese Vorgaben wurde empirisch ein Modell bestehend aus

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

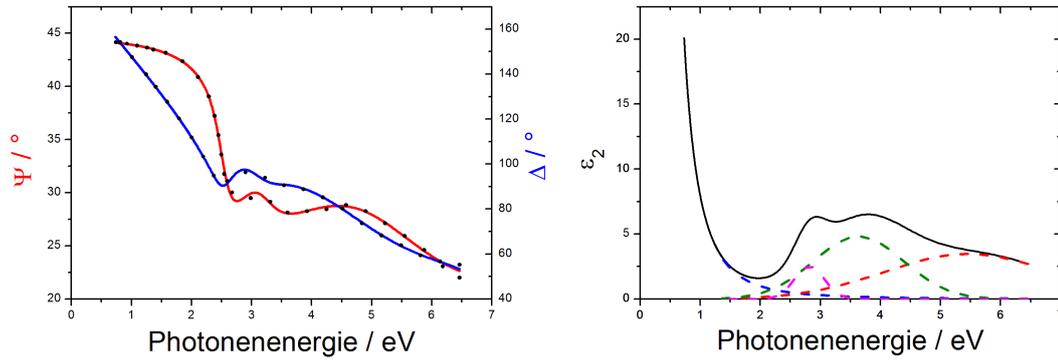


Abbildung 7.4.: (a) Experimentelle Werte für  $\Psi$  und  $\Delta$  nach Messung mit spektraler Ellipsometrie ( $65^\circ$ , Punkte) und die jeweilig zugehörigen angepassten Werte der parametrisierten Modellfunktion (Linie). (b) Imaginärteil  $\langle\epsilon_2\rangle$  der dielektrischen Funktion mit den einzelnen Funktionen: Drude (blau), Gauss-1 (braun), Gauss-2 (grün), Gauss-3 (rot).

drei Gaussfunktionen für den UV/VIS Bereich und eine Drudedefunktion für den NIR Bereich erstellt, welches ein hinreichend guten MSD-Wert von 5.6 nach der Anpassung an die experimentellen Daten zeigt. Die entsprechenden Werte der Parameter aller Funktionen nach der Anpassungen sind in Tabelle 7.1 aufgeführt.

Wie in Abb. 7.4 (b) gezeigt wird, ist die dritte Gaussfunktion nicht als zusätzliche Absorption in das Modell eingeflossen. Vielmehr zeigte sich, dass die Kombination von drei Gaussfunktionen zur Modellierung von zwei Absorptionen im UV ein besseres Ergebnis liefert, als die klassische Verwendung von zwei Funktionen. Diese Abweichung ist vermutlich eine Folge der geringen Schichtdicke der Goldschicht. Bei Goldschichten in dem hier beobachteten Schichtdickenbereich (ca. 45 nm) ist die Anpassung an die experimentellen Daten im Bereich der Bandabsorption (ca. 2 eV–5 eV) oft schwierig [33, 85]. Da ein Teil des eingestrahnten Lichtspektrums, aufgrund der geringen Dicke, durch die Schicht transmittiert und an der inneren Grenzfläche reflektiert wird, lassen sich die experimentellen Daten oft nicht mehr hinreichend genau mit den für dickere Schichten entwickelten Modellen simulieren. Dieser Effekt wird umso stärker, je dünner die zugrunde liegende Schicht wird [79]. Aus diesem Grund wurde eine dritte Gaussfunktion hinzugefügt, da damit die experimentellen

## 7.1. Modellierung der ellipsometrischen Daten

Modellfunktion	Amplitude / eV	Position / eV	Breite / eV
Drude	693.22	-	0.10742
Gauss-1	2.5252	2.8172	0.58197
Gauss-2	4.8004	3.6341	1.7673
Gauss-3	3.4706	5.4626	3.2508

Tabelle 7.1.: Parameter der Einzelfunktionen, aus denen sich die Modellfunktion zur Modellierung der 45 nm dicken Goldschicht zusammensetzt. Diese Parameter werden bei der Auswertung der SnO<sub>x</sub>-Schichten nicht weiter angepasst.

Daten besser angepasst werden können. Die Bandabsorptionen treten in dem entwickelten Modell mit drei Gaussfunktionen bei 2.93 eV und 3.83 eV auf und weisen damit eine geringe Abweichung zu den Literaturwerten für das Volumenmaterial (2.64 und 3.75 eV [83, 85]) auf.

Das so erhaltene Modell für die dielektrische Funktion der Goldschicht ist damit eine hinreichend genaue Basis für die weiteren Auswertungen der ellipsometrischen Daten der Zusatzschichten. Aus diesem Grund wird diese Funktion bei späteren Analysen nicht weiter verändert und auch die einzelnen Parameter werden nicht weiter angepasst. Dieses Vorgehen ist notwendig, um die Anzahl an Parametern während der Anpassung und die Korrelation zwischen den einzelnen Parametern zu verringern. Dies erhöht die Eindeutigkeit der Lösung und stärkt damit die physikalische Interpretation der Modellierung. Dieses Vorgehen ist möglich, da die Goldschichten bei allen Proben unter exakt den gleichen Bedingungen hergestellt wurden.

### 7.1.5. SnO<sub>x</sub>-Schicht

Im Falle des undotierten Zinnoxids gibt es unterschiedliche mathematische Ansätze, die für die Anpassung der dielektrischen Funktion in Frage kommen. Der typische Ansatz ist die Verwendung eines Lorentzoszillators [45, 86, 87], welcher allerdings weniger geeignet für amorphe halbleitende Oxide ist, da keine Bandlücke definiert werden kann. Trotzdem liefert dieses Modell eine gute erste Näherung.

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

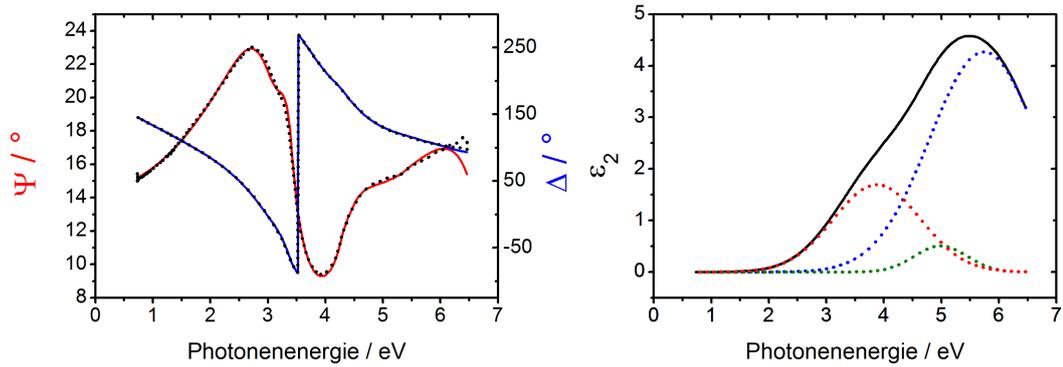


Abbildung 7.5.: (a) Experimentelle Werte für  $\Psi$  und  $\Delta$  nach Messung mit spektraler Ellipsometrie ( $65^\circ$ , Punkte) und die jeweilig zugehörigen angepassten Werte der parametrisierten Modellfunktion (Linie). (b) Illustration des Imaginärteils  $\langle\epsilon_2\rangle$  der dielektrischen Funktion mit den einzelnen mathematischen Funktionen: Gauss-1 (blau), Gauss-2 (grün), Gauss-3 (rot).

Dieser Nachteil wird durch die Verwendung einer anderen möglichen Modellfunktion, der Tauc-Lorentz Funktion, ausgeglichen. Bei dieser Funktion ist ein Wert für die Bandlücke ( $E_g$ ) definiert. Für alle Werte, die kleiner als  $E_g$  sind, gilt dann  $\epsilon_2 = 0$ . Durch diese Definition ist das Tauc-Lorentz Modell gut für die Modellierung von amorphen Halbleitern geeignet [88–90]. Die restliche Funktion verhält sich wie ein Lorentzoszillator, sodass sich insgesamt vier Variablen für die Parametrisierung ergeben: die Bandlücke  $E_g$ , die Amplitude  $A$ , die Position  $E_0$  und die Breite  $Br$  der Funktion (vgl. Kap. 2.3.3). Mithilfe dieses Ansatzes ergeben sich mittlere quadratische Abweichungen mit einem Wert von etwa  $\text{MSD} \approx 5 - 8$  bei der Anpassung an die ellipsometrischen Daten. Da mit diesem Modell kein konsistentes Ergebnis für die Zinnoxidschichten gefunden werden konnte, wurde ein alternatives Modell entwickelt.

Dabei wurde anstatt eines einfachen Tauc-Lorentz Modells mit vier Parametern, eine Kombination aus drei Gaußfunktionen mit insgesamt 12 Parameter verwendet. Das mathematische Dispersionsmodell einer Gaußfunktion ergibt sich aus folgender Gleichung

$$\epsilon_2(E) = A \exp \left[ - \left( \frac{E - E_0}{\sigma} \right)^2 \right] - A \exp \left[ - \left( \frac{E + E_0}{\sigma} \right)^2 \right] \quad (7.2)$$

### 7.1. Modellierung der ellipsometrischen Daten

mit  $\sigma = \frac{Br}{2\sqrt{\ln 2}}$ . Dieser Ansatz wurde gewählt, da die Gaussfunktion typischerweise für amorphe Materialien verwendet wird [48, 49] und bereits aus den TEM Messungen bekannt ist, dass es sich bei den untersuchten SnO<sub>x</sub> Schichten um amorphes Material handelt. Zudem bietet eine Kombination aus Gaussfunktionen den Vorteil, dass die dielektrischen Eigenschaften einer Tauc-Lorentz Funktion, insbesondere die Bandlücke, simuliert werden können. Da dann jedoch 12 Parameter zur Verfügung stehen, kann die dielektrische Funktion besser an die experimentellen Daten angepasst werden. Das ist nötig, da kein scharfe Bandkante bei den Zinnoxidschichten gefunden werden konnte. Stattdessen tritt eine asymmetrische Verbreiterung unterhalb der Bandkante auf, die typischerweise als Urbach-Anteil bezeichnet wird [91]. Der Grund für diese Verbreiterung sind die schwach ausgeprägten halbleitenden Eigenschaften der Schicht. [92–95].

Die nötige Variabilität, um diese Effekte zu modellieren zu können, ist im Tauc-Lorentz Ansatz nicht gegeben. Bei der Verwendung von mehreren Gaussfunktionen sind genug Freiheitsgrade vorhanden, um diese Effekte zu simulieren, sodass sich bessere Fehlerwerte für die Anpassung ergeben (typischerweise MSD  $\approx 2 - 4$ ). Ein Beispiel für die experimentellen Daten mit Fit und für die Modellierung des Imaginärteils der dielektrischen Funktion inklusive der enthaltenen Gaussfunktionen ist in Abb. 7.5 dargestellt. Die zugehörigen Werte für die Parametrisierung sind in Tabelle 7.2 aufgeführt.

Modellfunktion	Amplitude / eV	Position / eV	Breite / eV
Gauss-1	4.2702	5.7396	2.2245
Gauss-2	0.5069	4.9890	1.0776
Gauss-3	1.6938	3.8789	1.7869

Tabelle 7.2.: Auflistung aller Parameter der Einzelfunktionen, aus denen sich die Modellfunktion zur Modellierung einer 46 nm dicken SnO<sub>x</sub> Schicht auf Siliziumsubstrat ableitet.

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

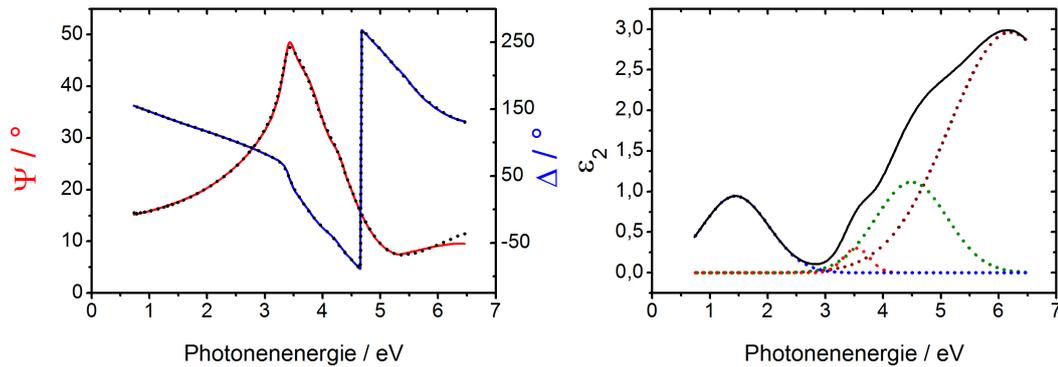


Abbildung 7.6.: (a) Experimentelle Werte für  $\Psi$  und  $\Delta$  nach Messung mit spektraler Ellipsometrie ( $65^\circ$ , Punkte) und die jeweilig zugehörigen angepassten Werte der parametrisierten Modellfunktion (Linie) für eine 35 nm dicke Fe:SnO<sub>x</sub> Schicht auf Siliziumsubstrat. (b) Imaginärteil  $\langle \epsilon_2 \rangle$  der dielektrischen Funktion mit den einzelnen mathematischen Funktionen: Gauss-1 (braun), Gauss-2 (grün), Gauss-3 (rot) und Gauss-Plasmon (blau).

### 7.1.6. Dotierte SnO<sub>x</sub>-Schicht

Für die dotierten Zinnoxidschichten ist es nötig, das Modell der dielektrischen Funktion des undotierten Materials zu erweitern. Wie von anderen dotierten Metalloxiden bekannt ist, verstärken sich die leitenden Eigenschaften der Schicht durch die Dotierung [45, 96]. Entsprechend handelt es sich um halbleitende Materialien, die aufgrund ihrer besonderen Eigenschaften oft als transparente, leitende Oxide (TCO - transparent conductive oxide) bezeichnet werden. Als unmittelbarer Effekt in der dielektrischen Funktion ist eine zusätzliche Absorption im nahen Infrarotbereich zu erwarten, da die Dotierung zusätzliche Leitungselektronen in das System einbringt, welche typischerweise Licht im infraroten Spektralbereich absorbieren. Für die Modellierung der dielektrischen Funktion kommen damit mehrere Möglichkeiten in Betracht:

Die Beschreibung von leitenden Elektronen liefert das Drude-Modell [43]. Im Falle von halbleitenden Metalloxiden wird dann eine Linearkombination von Gaussfunktionen, Tauc-Lorentz- oder Lorentzoszillatoren für den Anteil der Energien oberhalb der (virtuellen) Bandlücke und einer Drudefunktion für den Anteil im nahen Infrarot benutzt [97]. Dieser Ansatz führte bei der Modellie-

nung der dotierten  $\text{SnO}_x$  Schichten in dieser Arbeit zu keinem zufriedenstellendem Ergebnis, da nur MSD-Werte größer als 8 erreicht wurden.

In Anbetracht der morphologischen Ergebnisse der TEM-Messungen (vgl. Kap. 6.1.2), bei denen ein Anteil an nanokristallinen Strukturen gefunden wurde, kann angenommen werden, dass ein Teil des dotierten Materials als metallische Nanocluster unterschiedlicher Größe vorliegt. Die dann auftretenden plasmatischen Effekte werden in der Literatur typischerweise mit Lorentzoszillatoren modelliert [98, 99]. Die mit dieser Methode gefitteten Modelle erreichten in dieser Arbeit gute Werte mit  $\text{MSD} \approx 5$ . Bei weiteren empirischen Versuchen stellte sich heraus, dass die Substitution des Lorentzoszillators mit einer Gaussfunktion deutlich bessere Ergebnisse mit MSD-Werten  $\approx 2 - 4$  ergibt. Diese Veränderung lässt sich so interpretieren, dass die Größenverteilung der Metallnanopartikel in der Schicht eher einer Gauss- als einer Lorentzverteilung folgt. Es ist eine bekannte Tatsache, dass die Größe der Partikel direkt mit der Position der Absorptionsbande im Spektrum und deren Halbwertsbreite verknüpft ist [18]. Das entsprechende Beispielspektrum und die zugehörigen ellipsometrischen Daten sind in Abb. 7.6 gezeigt. Die Parameter der vier Gaussfunktion sind in Tabelle 7.3 aufgelistet.

Modellfunktion	Amplitude / eV	Position / eV	Breite / eV
Gauss-1	2.9614	6.2014	2.4931
Gauss-2	1.1174	4.4924	1.4564
Gauss-3	0.30261	3.5348	0.53926
Gauss-Plasmon	0.94302	1.4433	1.3612

Tabelle 7.3.: Parameter der Einzelfunktionen, aus denen sich die Modellfunktion zur Modellierung einer 35 nm dicken  $\text{Fe}:\text{SnO}_x$  Schicht auf Siliziumsubstrat ableitet.

## 7.2. Homogenität der Schichtdicke

Für eine konsistente Auswertung der Proben und die späteren Gasmessungen ist eine hinreichend homogene Schichtdicke auf der vollen Probenfläche ele-

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

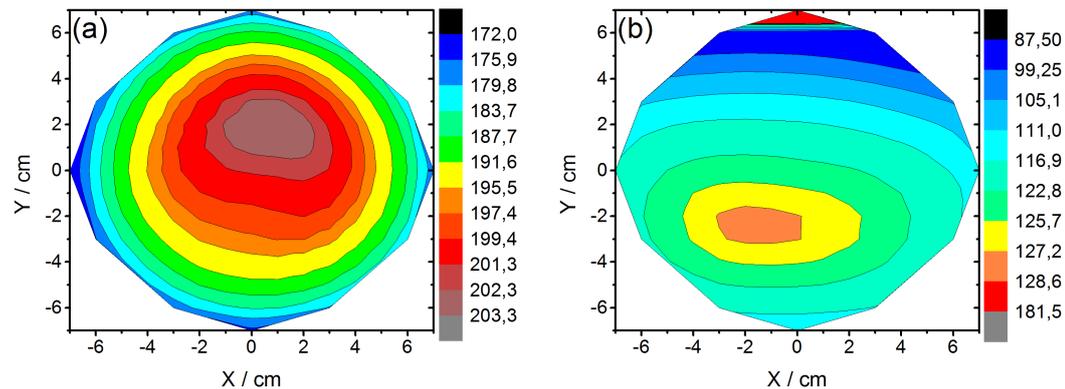


Abbildung 7.7.: Schichtdickenverteilung von undotierten SnO<sub>x</sub> Schichten auf runden 6 Zoll Siliziumwafern, die mit dem statischen (a) und dynamischen (b) Beschichtungsverfahren erstellt wurden.

mentare Voraussetzung. Aus diesem Grund wurde, nach der Modellierung der dielektrischen Eigenschaften, ein Mapping mehrerer Punkte auf der Probe mittels Ellipsometrie durchgeführt. Dabei wurde zwei Probentypen untersucht, die auf einer unterschiedlichen Beschichtung basieren: statischer und dynamischer Beschichtung. Da die Probe während der Magnetronbeschichtung auf einem drehbaren Substrathalter aufgebracht ist, kommen generell zwei Betriebsmodi in Betracht: Bei der statischen Beschichtung wird die Probe direkt unter das Target platziert und während der Prozedur dort festgehalten. Bei der dynamischen Beschichtung wird die Probe in einer Kreisbewegung unterhalb des Targets bewegt. Die Auswirkungen beider Verfahren auf die Schichtdickenverteilung ist in Abb. 7.7 dargestellt.

Dabei wurden, im Gegensatz zu den anderen Proben, deutlich dickere SnO<sub>x</sub> Schichten auf 6 Zoll Siliziumwafern erstellt, um Schichtdickenveränderungen in größerem Maßstab untersuchen zu können. Da die Beschichtungszeit bei beiden Proben gleich gehalten wurde, ergeben sich generell unterschiedliche Schichtdicken von max. 200 nm im statischen Fall und max. 130 nm im dynamischen Fall. Die verringerte Schichtdicke im dynamischen Fall ist auf die kürzere (reale) Aufenthaltsdauer im Beschichtungsbereich des Targets zurückzuführen.

Außerdem wurde beim Vergleich beider Proben zueinander, ein unterschiedlicher Schichtdickengradient gefunden. Im statischen Fall ist der Gradient ho-

### 7.3. Optische Eigenschaften der $\text{SnO}_x$ -Schichten

mogen und die Verteilung der Schichtdicken etwa konzentrisch um den Mittelpunkt der Probe verteilt. Im dynamischen Fall ist die Bewegung des Substralthalters sehr deutlich zu erkennen, sodass die Verteilung eine elliptische Form aufweist. Damit sind die einzelnen Areale mit gleicher Schichtdicke größer, als im statischen Fall. Wegen dieses Effektes und der besseren Einstellbarkeit von sehr geringen Schichtdicken durch die verminderte Beschichtungsrate, werden alle Proben mit dem dynamischen Sputterverfahren hergestellt.

Die restlichen in dieser Arbeit hergestellten Proben weisen typischerweise eine Größe von  $(2 \times 2) \text{ cm}^2$  auf und sind damit deutlich kleiner, als der 6 Zoll Wafer in dieser Homogenitätsstudie. Dann ist die absolute Schichtdickenänderung auf diesen kleinen Proben nicht größer als 1 nm.

### 7.3. Optische Eigenschaften der $\text{SnO}_x$ -Schichten

Die hier untersuchten (dotierten) Zinnoxidschichten zeichnen sich durch eine hohe Variabilität in ihren optoelektrischen Eigenschaften aus. In den folgenden Kapiteln wird gezeigt, wie sich die Schichteigenschaften durch die Präparationsbedingungen einstellen lassen. In diesem Kapitel wird erläutert, welche optischen Eigenschaften bei undotierten Zinnoxidschichten erwartet werden. Dies wird dann als Ausgangspunkt für die darauf folgenden Modifizierungen verwendet.

Da die optischen Eigenschaften typischerweise durch den Brechungsindex  $n$  und den Extinktionskoeffizienten  $k$  dargestellt werden, wurden diese Parameter aus der dielektrischen Funktion, nach Modellierung der ellipsometrischen Daten, entsprechend folgender Gleichungen berechnet:

$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 \quad (7.3)$$

$$\epsilon_2 = 2nk. \quad (7.4)$$

Da die modifizierten Zinnoxidschichten für den Einsatz auf SPREE Gassensoren vorgesehen sind, ist es nötig sehr dünne Schichten mit Schichtdicken von  $d < 10 \text{ nm}$  herzustellen. Für vergleichbar dünne Schichten konnten keine Spek-

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

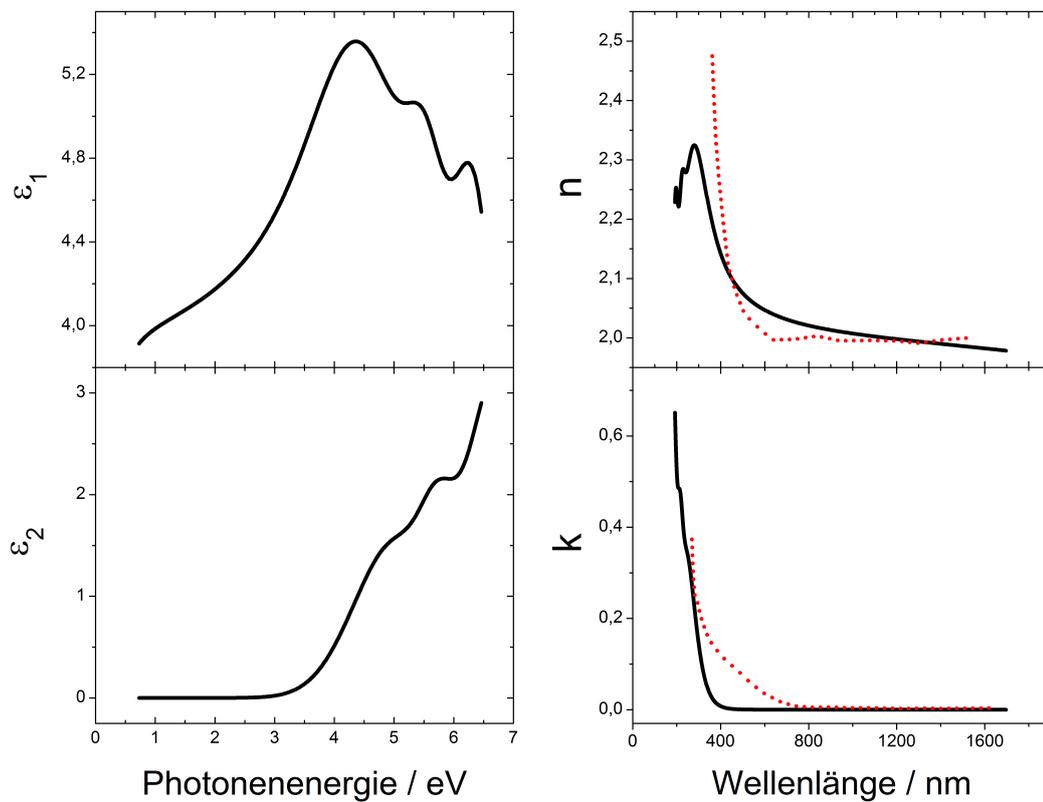


Abbildung 7.8.: Experimentell erhaltene Werte für den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ , sowie die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  nach Auswertung der ellipsometrischen Daten einer  $\text{SnO}_x$  Schicht mit drei Gaussfunktionen (schwarz) und Vergleich mit experimentellen Literaturwerten (rot [100]).

tren für  $n$  und  $k$  in der Literatur gefunden werden, da diese oft zur Inselbildung neigen. Die dünnste in der Literatur genannte amorphe, undotierte Zinnoxid-schicht hat eine Dicke von 200 nm. Das zugehörige Spektrum der optischen Konstanten ist in Abb. 7.8 (rot, [100]). Es ist erkennbar, dass sich Zinnoxid in dieser Form wie ein typisches Dielektrikum verhält. In den optischen Eigenschaften wird dies durch die Absorptionsbande im UV-Bereich des Spektrums sichtbar, während im restlichen Spektrum keine Absorptionsbanden auftreten. Diese Absorption ist auf die Anregung von Elektronen vom Valenzband in das Leitungsband zurückzuführen. Die entsprechende Bandlückenenergie von ca. 4 eV (ca. 300 nm) ist typisch für Dielektrika.

### 7.3. Optische Eigenschaften der $\text{SnO}_x$ -Schichten

Der Vergleich der Literaturwerte mit den experimentellen Werten einer selbst hergestellten  $\text{SnO}_x$  Schicht (schwarz) mit vergleichbarer Dicke zeigt eine hohe Übereinstimmung im gesamten gemessenen Spektralbereich. Daraus folgt, dass das hier verwendete Modell mit drei Gaussfunktionen zur Modellierung der dielektrischen Funktion eine brauchbare Grundlage für die Auswertung der  $\text{SnO}_x$  Schichten darstellt.

Im Folgenden wird gezeigt, wie sich die optischen Eigenschaften durch Änderung der Präparationsbedingungen einstellen lassen. Dabei wird besonderer Wert auf die Dotierung und die Stöchiometrie der Schichten gelegt. Weiterhin wurde die Abhängigkeit der Schichteigenschaften von der Schichtdicke untersucht.

Die Variation dieser Parameter soll es ermöglichen, die Sensitivität der SPREE Sensoren in den darauf folgenden Gasexperimenten einzustellen.

#### 7.3.1. Einfluss des Sauerstoffgehalts

Alle Zinnoxidschichten in dieser Arbeit wurden mittels Plasmabeschichtung hergestellt. Diese Methode ermöglicht eine Variation der Oxidationszustände der beteiligten Metalle indem der Sauerstoffgehalt des Argonplasmas variiert wird. Bei zusätzlicher Sauerstoffzugabe bilden sich in der gesputterten Schicht vermehrt Metalloxide. Im Fall von Zinnatomen sind dabei die Oxidationszustände 0, +2 und +4 möglich. Als Zinnoxide kommen damit  $\text{SnO}$ ,  $\text{SnO}_2$  und  $\text{Sn}_2\text{O}_3$  in Frage. Wird kein zusätzlicher Sauerstoff zum Plasma hinzugefügt, findet die Beschichtung unter reduktiven Bedingungen statt. In diesem Fall entstehen, in Abhängigkeit von der Targetzusammensetzung, vermehrt unterstöchiometrische Metalloxide.

Da bei der Beschichtung ein, vom Hersteller zertifiziertes, stöchiometrisches  $\text{SnO}_2$  Target verwendet wird, ist bereits Sauerstoff im Target vorhanden. Während der im Zuge dieser Arbeit durchgeführten Beschichtungsversuche hat sich allerdings herausgestellt, dass zusätzlicher Sauerstoff zugegeben werden muss, um eine gesättigte  $\text{SnO}_2$  Schicht zu erhalten.

Um eine dielektrische oder etwaige metallische Schichtzusammensetzung nachzuweisen, wird die dielektrische Funktion bzw. die optischen Konstanten für

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

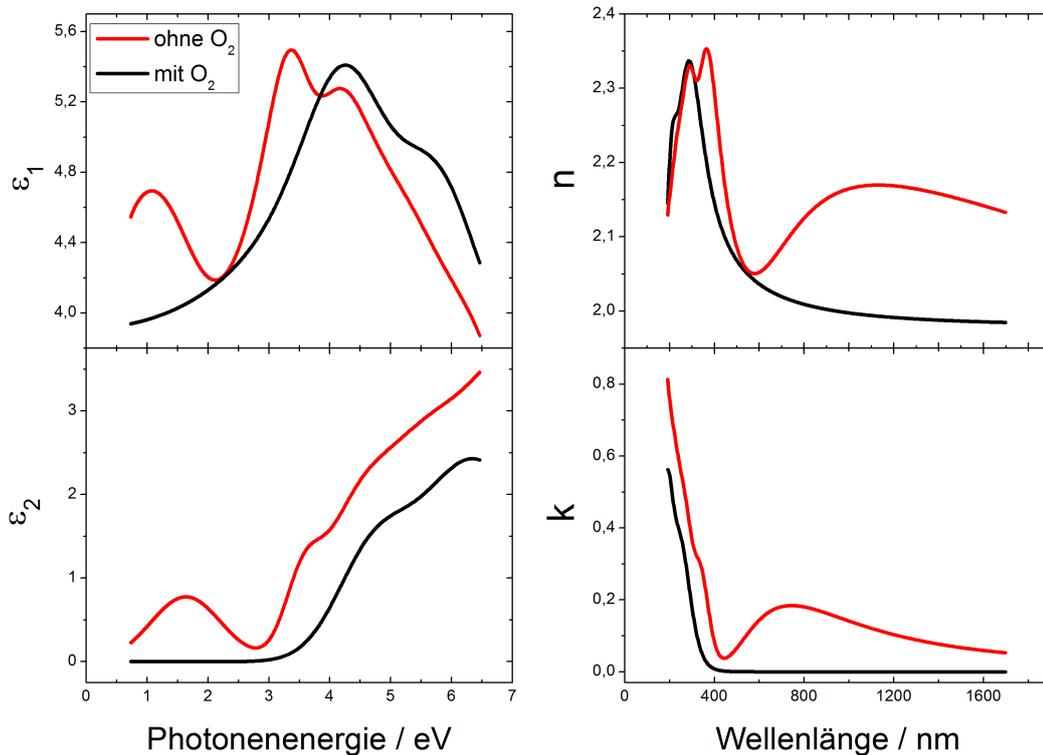


Abbildung 7.9.: Modellierte Werte für den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ , sowie die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  nach Auswertung der ellipsometrischen Daten von 30 nm dicken SnO<sub>x</sub> Schichten mit zusätzlicher Sauerstoffzugabe (10 sccm) zum Argonplasma (schwarz) und ohne Zugabe von Sauerstoff (rot).

alle Schichten bestimmt. In den so erhalten Spektren lässt sich erkennen, ob es sich um ein dielektrisches oder metallisches Material handelt.

In Abb. 7.9 sind die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  nach Analyse der ellipsometrischen Daten von zwei ca. 30 nm dicken Zinnoxidschichten aufgetragen. Während bei einer Probe zusätzlicher Sauerstoff zum Plasma hinzugefügt wurde (schwarz), verlief die Beschichtung der zweiten Probe (rot) ohne Zusatz von Sauerstoff. Wie direkt zu erkennen ist, verhält sich die erste Probe wie ein dielektrisches Material mit einer Bandlückenenergie von etwa 3,5 eV (350 nm). Die oberhalb der Bandkante gelegene Absorption ist typisch für ein Material der Stöchiometrie SnO<sub>2</sub>, während unterhalb der Bandlückenenergie keine

### 7.3. Optische Eigenschaften der $\text{SnO}_x$ -Schichten

weitere Absorption zu erkennen ist. Ebenso verhält sich der Brechungsindex mit einem Maximum bei 285 nm und einem exponentiellen Abfall zu größeren Wellenlängen.

Im Gegensatz dazu zeigt die reduktiv gesputterte Probe eine breite Absorption in nahen Infrarot (Maximum bei 750 nm) und eine verschobene Bandlückenenergie von 2.8 eV (440 nm). Beide Effekte zeigen deutlich, dass sich die dielektrischen Eigenschaften des Materials verändert haben. Es ist davon auszugehen, dass in Folge der reduktiven Bedingungen alle möglichen Oxidationszustände des Zinns (0, +2, +4) in der Schicht vorliegen. Für das Vorliegen von metallischem Zinn spricht insbesondere die zusätzliche Absorption im nahen Infrarot, da diese typisch für die Anregung von Plasmonen in Metallpartikeln sind [50]. Der zusätzliche Oxidationszustand +2 ist erkennbar an der zusätzlichen Absorptionsschulter bei 340 nm sowie an der erhöhten Brechung bei 370 nm. Da hier sowohl das Signal der +4 Zustände, als auch der +2 Zustände erkennbar ist, kann davon ausgegangen werden, dass beide Oxidationsgrade innerhalb der Schicht vorliegen.

Die entsprechenden Änderungen im Brechungsindex lassen sich vollständig durch die Abhängigkeit von  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$  zueinander erklären. Dies ist eine direkte Folge der Kramers-Kronig Konsistenz des Modells.

In der Folge dieser Untersuchungen werden alle weiteren Proben, die für die Gasmessungen mittels SPREE vorgesehen sind, ausschließlich reduktiv beschichtet. Der Grund dafür ist, dass eine erhöhte Adsorptionswahrscheinlichkeit für die Gase auf der Oberfläche angenommen wird, wenn metallische Zonen innerhalb der Schicht vorhanden sind. Da aber bereits bei geringer Zugabe von Sauerstoff zum Argonplasma eine vollständige Oxidation von Zinn und Sättigung mit Sauerstoff eintritt, wird kein weiterer Sauerstoff im Beschichtungsprozess eingesetzt.

#### 7.3.2. Variation des Dotierungsgrads

Die optischen Eigenschaften von dotierten Zinnoxidschichten unterscheiden sich, in Abhängigkeit vom Dotierungsgrad, deutlich von undotiertem Zinnoxid. In Abbildung 7.10 ist die Spektralanalyse der optischen Konstanten nach

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

ellipsometrischer Auswertung von drei Zinnoxidschichten mit unterschiedlicher Eisenkonzentration gezeigt.

Es ist erkennbar, dass sich die optischen Eigenschaften ausgehend von der Probe ohne messbare Dotierung (schwarz) bereits bei einem Eisengehalt von 9% deutlich verändert haben. Bei weiterer Erhöhung des Eisenanteils auf 18% tritt eine deutlich sichtbare Absorptionsbande im nahen Infrarotbereich auf und der Brechungsindex ist erhöht. Obwohl die Bandlücke der Schicht mit  $\text{Fe} < 1\%$  aufgrund der reduktiven Beschichtung bereits in den sichtbaren Spektralbereich verschoben ist (ca. 2.6 eV, 480 nm), verschiebt sich die Bandlücke noch weiter in den roten Spektralbereich (2.1 eV, 590 nm) bei Dotierung mit 9% Fe. Allerdings ist hier keine definierte Bandkante erkennbar, da bis in den Infrarotbereich noch Licht absorbiert wird. Dieses Verhalten kann damit erklärt werden, dass bei einem geringen Dotierungsgrad das eingebrachte Material homogen in die Schicht eingebracht wird. Da hier bei reduktiven Bedingungen gesputtert wird, liegen Zinn und Eisen insbesondere in den geringeren Oxidationsstufen vor, wobei verschiedene Zustände in der Schicht auftreten können. Der Überschuss an Metallatomen mit geringen Oxidationsstufen führt bei einer homogenen Verteilung innerhalb der Schicht zu einem Überschuss an Elektronen (n-Dotierung). Dieser Überschuss führt zu schwachen Absorptionseigenschaften über einen sehr weiten Spektralbereich [101].

Wird der Dotierungsanteil auf 18% erhöht, ergibt sich eine andere Situation: Zunächst ist wieder eine Bandlücke bei etwa 2.6 eV (480 nm), äquivalent zum undotierten Fall, erkennbar. Bei höheren Wellenlängen tritt dann aber eine zusätzliche Absorptionsbande auf, die sich über den gesamten (hier messbaren) nahen Infrarotbereich erstreckt. Dieses Verhalten spricht dafür, dass metallische Nanopartikel verschiedener Größe während der Beschichtung gebildet wurden. Diese Nanopartikel tragen nicht zur Erhöhung der Elektronenkonzentration innerhalb der kompletten Schicht bei, wie es bei einer n-Dotierung zu erwarten wäre. Stattdessen sind aufgrund der metallischen Natur der Nanopartikel plasmonische Effekte anzutreffen. Die dann gebildeten lokalisierten Oberflächenplasmonen haben typischerweise Anregungsenergien im nahen Infrarot, wobei die exakte Position der Absorptionsbande durch die Größe der Partikel bestimmt wird [50]. Da die hier beobachtete Absorptionsbande über

### 7.3. Optische Eigenschaften der $\text{SnO}_x$ -Schichten

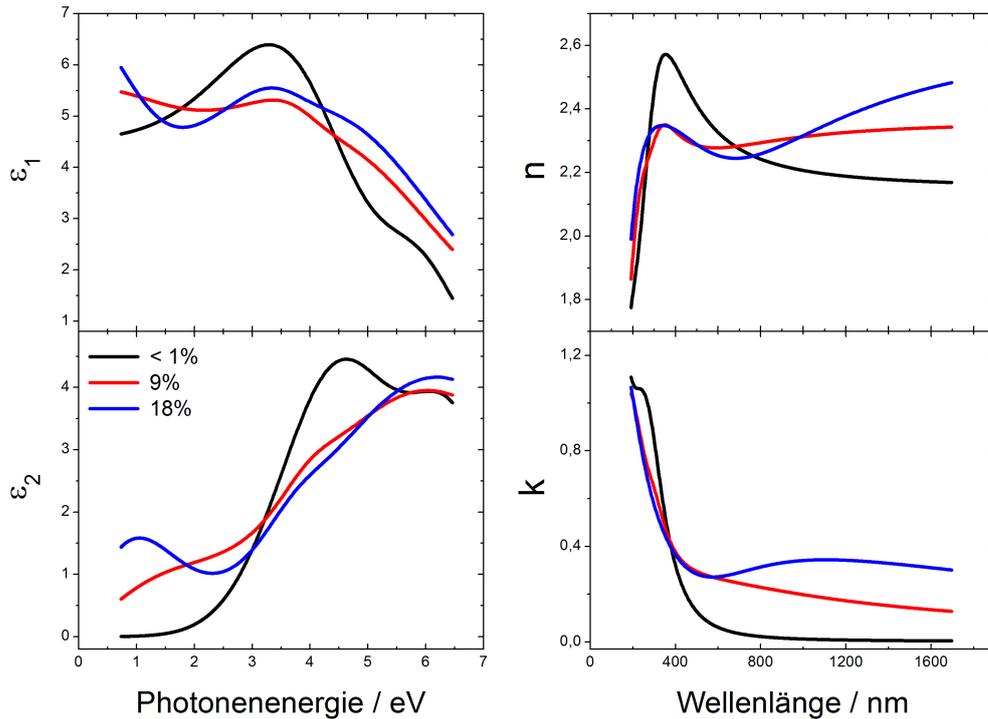


Abbildung 7.10.: Experimentell bestimmte Werte für den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ , sowie für die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  nach Auswertung der ellipsometrischen Daten von  $\text{Fe}:\text{SnO}_x$  Schichten mit unterschiedlichen Eisenkonzentrationen.

den gesamten messbaren Bereich des nahen Infrarot auftritt, ist davon auszugehen, dass eine große Streuung bei der Größe der Metallpartikel auftritt. Für diese Vermutung spricht ebenfalls, dass der Brechungsindex bei hohen Wellenlängen mit dem Dotierungsgrad zunimmt.

Zusammenfassend sind alle drei Schichten als Halbleiter zu charakterisieren, wobei sich mit steigender Dotierung die leitenden Eigenschaften verstärken. Zusätzlich dazu sind bei dem höchsten hier untersuchten Dotierungsgrad plasmonische Effekte anzutreffen.

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

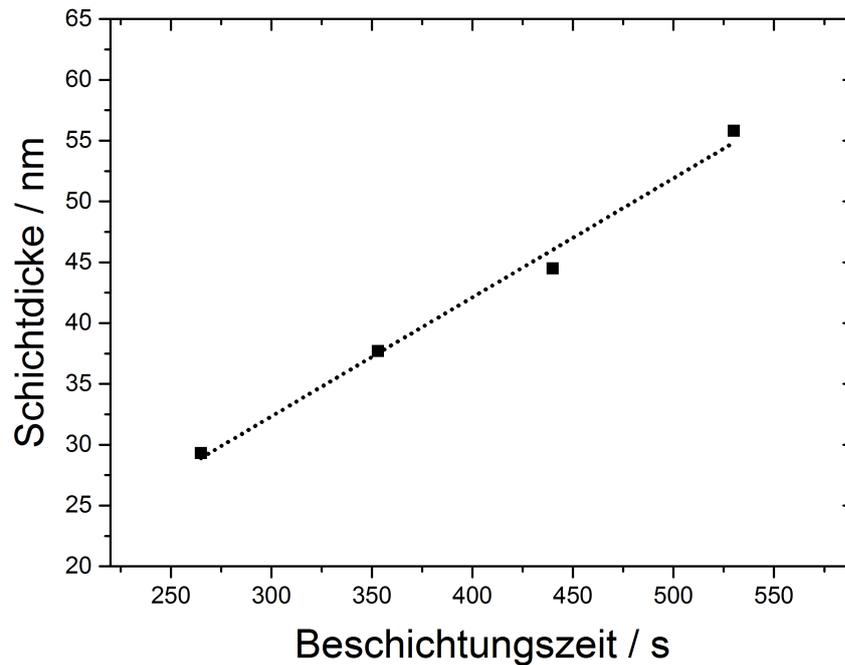


Abbildung 7.11.: Analyse der Beschichtungsrate an einer Ni:SnO<sub>x</sub> Schicht durch Auftragung der jeweiligen Schichtdicke gegen die Beschichtungszeit.

### 7.3.3. Variation der Schichtdicke

Im Zuge der Herstellung der dotierten Zinnoxidschichten mittels Plasmabeschichtung wurde die Schichtdicke der einzelnen Schichten variiert. Bei diesen Versuchen wurde ausschließlich die Beschichtungszeit verändert, alle anderen direkt beeinflussbaren Parameter (Leistung, Dotierungsgrad, reduktive Bedingungen) blieben konstant. Dabei hat sich im Laufe der Untersuchungen herausgestellt, dass sich die Schichtdicke konstant zur Beschichtungszeit verhält. Eine beispielhafte Analyse der Beschichtungsrate an einer Ni:SnO<sub>x</sub> Schicht ist in Abb. 7.11 gezeigt. Es ist erkennbar, dass Beschichtungszeit und Schichtdicke direkt proportional zueinander sind, wobei die Beschichtungsrate bei diesem Beispiel mit einem Wert von 0.1 nm/s angegeben werden kann.

Bei der Auswertung der dielektrischen Funktion dieser unterschiedlich dicken Ni:SnO<sub>x</sub> Schichten hat sich herausgestellt, dass sich die optischen Konstanten in Abhängigkeit von der Schichtdicke verändern. Das Ergebnis dieser Messrei-

### 7.3. Optische Eigenschaften der $\text{SnO}_x$ -Schichten

he nach Modellierung der ellipsometrischen Daten ist in Abb. 7.12 dargestellt. Zunächst zeigte sich, dass die Bandlückenenergie minimal von der Schichtdicke abhängt. Die Bandlücke verschiebt sich von 2.6 eV (450 nm) bei der 29.3 nm dicken Schicht zu 2.5 eV (490 nm) bei der 55.8 nm dicken Schicht. Es wurde hier also eine Rotverschiebung festgestellt, wenn die Schichtdicke erhöht wird. Zusätzlich dazu verändert sich die Position und Form der Absorptionsbande im nahen Infrarotbereich. Bei der dünnsten Schicht (29.3 nm) befindet sich das Maximum der Absorptionsbande bei 750 nm und die Halbwertsbreite beträgt 610 nm. Bei der nächstdickeren Schicht verschiebt sich die Absorptionsbande um 110 nm auf 861 nm und die Halbwertsbreite ist 710 nm. Die Absorptionsbanden der beiden dicksten Schichten dieser Messreihe sind bereits so stark verbreitert, dass das Maximum außerhalb des messbaren Spektralbereichs liegt. Weiterhin bemerkenswert an dieser Messreihe ist, dass für die drei dünneren Proben eine Wellenlänge (550 nm) existiert, bei der die Proben die gleiche Absorption aufweisen. Im Falle der dicksten Schicht (55.8 nm) trifft diese Beobachtung nicht mehr zu, sodass angenommen werden muss, dass weitere Effekte, wie eine beginnende Kristallisation der Schicht aufgrund der längeren Beschichtungszeit, die Absorptionseigenschaften beeinflussen. Ein ähnlicher Punkt ist auch in der Auftragung des Brechungsindex  $n$  zu erkennen. Bei einer Wellenlänge von 750 nm zeigen alle vier  $\text{Ni:SnO}_x$ -Schichten den gleichen Wert im Brechungsindex ( $n = 2.11$ ).

Die Erklärung für die beobachtete Änderung der optischen Schichteigenschaften  $n$  und  $k$  bei Erhöhung der Schichtdicke liefern wiederum plasmonische Effekte. Im Absorptionsspektrum wird die beobachtete Bande im nahen IR umso definierter, je kleiner die Schichtdicke ist. Dieses Verhalten spricht dafür, dass bei geringen Schichtdicken bevorzugt metallische Nanopartikel mit einer geringen Streuung der Partikelgröße gebildet werden. Bei Erhöhung der Schichtdicke wird, experimentell bedingt, mehr Zeit für das Schichtwachstum benötigt. Dadurch steht genug Reaktionszeit zur Verfügung, um eine größere Variation der Partikelgrößen der Nanopartikel generieren. Da die Absorptionsenergie der lokalisierten Oberflächenplasmonen der Nanopartikel abhängig von deren Größe ist, wird die Absorptionsbande verbreitert.

Für die Änderung des Brechungsindex in Abhängigkeit von der Schichtdicke

## 7. Ellipsometrische Charakterisierung

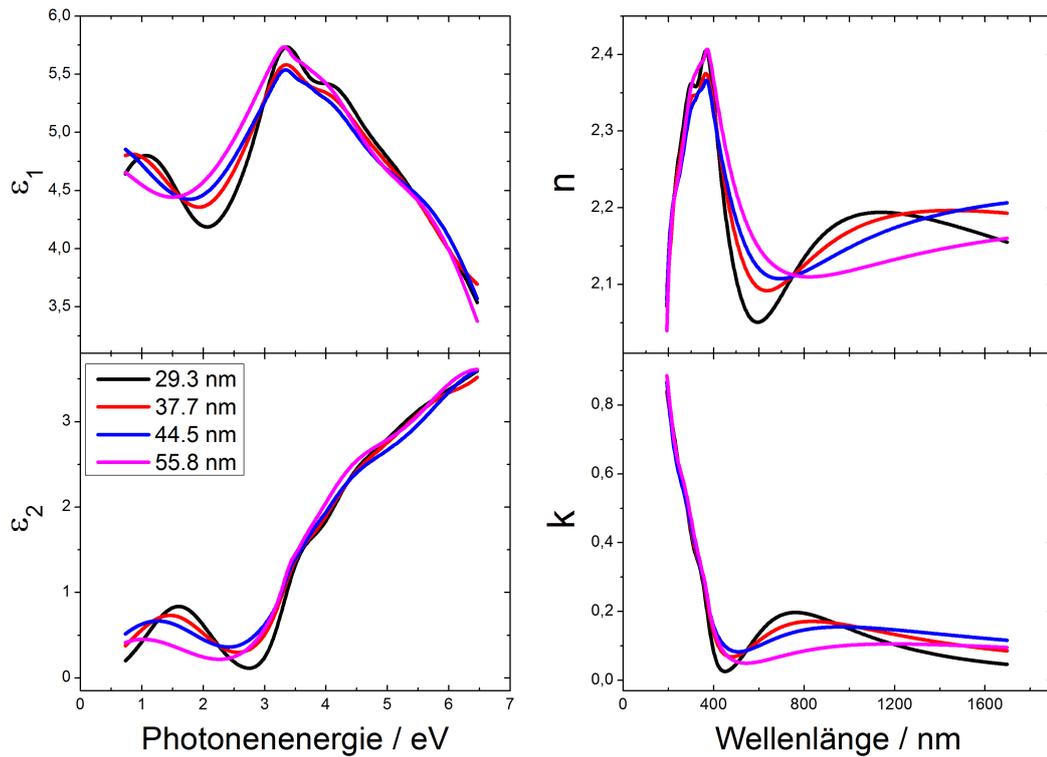


Abbildung 7.12.: Experimentell erhaltene Werte für den Real- und Imaginärteil der dielektrischen Funktion  $\epsilon_1$  und  $\epsilon_2$ , sowie für die optischen Konstanten  $n$  und  $k$  nach Auswertung der ellipsometrischen Daten von Ni:SnO<sub>x</sub> Schichten mit unterschiedlichen Schichtdicken.

gilt dieselbe Erklärung, da alle benutzten Modelle Kramers-Kronig konsistent sind.

## 8. Gasetektion mittels SPREE

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Gasmessungen mit der SPREE Methode (Surface Plasmon Resonance Enhanced Ellipsometry) vorgestellt. Diese Technik wurde in Kap. 2.4 erläutert und ermöglicht die Messungen von Gaskonzentrationen bis in den ppm-Bereich. Die Besonderheit dieser Technik ist die äußere optische Messung der Gasadsorption an inneren Oberflächen. Die Durchführbarkeit dieser Methode wurde bereits in früheren Studien bewiesen [17, 19].

An diese Arbeiten schließen die im folgenden Kapitel gezeigten Ergebnisse an, um zu zeigen, wie die SPREE Methode zur Messung von Gasen weiterentwickelt werden kann und welche Parameter entscheidend für die Sensitivität in der Gasmessung sind.

Dabei wird der Fokus auf die Verwendung von (dotierten) Zinnoxidschichten als Zusatzschicht zur Erhöhung der Sensitivität gelegt (Kap. 8.6).

Zusätzlich dazu wird mithilfe von Simulationen dargelegt, welches die relevanten Effekte sind, welche die Gasmessung mittels SPREE überhaupt ermöglichen (Kap. 8.1 und Kap. 8.2).

Außerdem wird gezeigt, wie sich die Auswertung der ellipsometrischen Daten der SPREE Messung im Vergleich zu früheren Ansätzen verbessern lässt (Kap. 8.4) und welchen Einfluss der Gasdruck (Kap. 8.5) und die Schichtdicke der Zusatzschicht (Kap. 8.7) auf die Gasmessungen haben.

## 8.1. Simulation des SPR Effekts

Um die in den Gasmessungen erhaltenen Ergebnisse theoretisch vorhersagen zu können, wurden Simulationen des SPR Effektes mithilfe der WVase32 Software durchgeführt. Dabei wurde ein Schichtsystem bestehend aus BK7 Glas (Volumenmaterial), einer 1 nm dicken NiCr Schicht, einer 45 nm dicken Goldschicht und das darüberliegende Gas (Volumenmaterial) simuliert. Die dielektrischen Funktionen von BK7 Glas, NiCr und Gold wurden aus den ellipsometrischen Messungen (vgl. Kapitel 7) übernommen. Bei der Modellierung des Gases wird als Näherung davon ausgegangen, dass bei der betrachteten Wellenlänge (632.8 nm) keine Absorptionen auftreten und damit  $\epsilon_2 = 0$  gesetzt werden kann. Für den Realteil  $\epsilon_1$  wird ein konstanter Wert angenommen, wobei hier nur der Brechungsindex  $n$  in die Funktion eingeht. Dementsprechend wird als dielektrische Funktion  $\epsilon = \epsilon_1 = n^2$  (632.8 nm) angenommen. Die Brechungsindizes der verwendeten Gase sind in Tab.8.1 aufgelistet.

Gas	Brechungsindex $n$	Referenz
Luft	1.0002765 (632.8 nm)	[102]
Kohlenstoffmonoxid	1.0003340 (643.8 nm)	[103]
Propan	1.0010800 (632.8 nm)	[104]
Wasserstoff	1.0001384 (632.8 nm)	[105]

Tabelle 8.1.: Literaturwerte der Brechungsindizes der verwendeten Gase.

Bei Annahme eines vollständigen Austausches des Gases (als Volumenmaterial im Modell) von Luft zu Wasserstoff ist ein beispielhaftes, simuliertes Winkelspektrum von  $\Psi$  und  $\Delta$  in Abb. 8.1 gezeigt. Zusätzlich ist das Verhalten im Vakuum ( $n = 1.0$ ) als Vergleichswert aufgetragen.

In Graph 8.1(a) ist zu erkennen, dass sich  $\Psi$  bei Erhöhung des Brechungsindex  $n$  zu höheren Winkeln verschiebt. So ist das Minimum bei Einfall eines monochromatischen Lichtstrahls (632.8 nm) für  $n = 1.0$  bei  $43.97^\circ$  zu finden und verschiebt sich zu  $43.98^\circ$  für  $n = 1.00014$  ( $H_2$ ) und  $44.00^\circ$  für  $n = 1.00028$  (Luft). Abgesehen von der Verschiebung ändert sich die Form der Kurve nicht. Eine vergleichbare Verschiebung ohne weitere Änderung der Gesamtfunktion ist auch im  $\Delta$ -Winkelspektrum (8.1(b)) zu erkennen. Dort verlagert sich das

## 8.1. Simulation des SPR Effekts

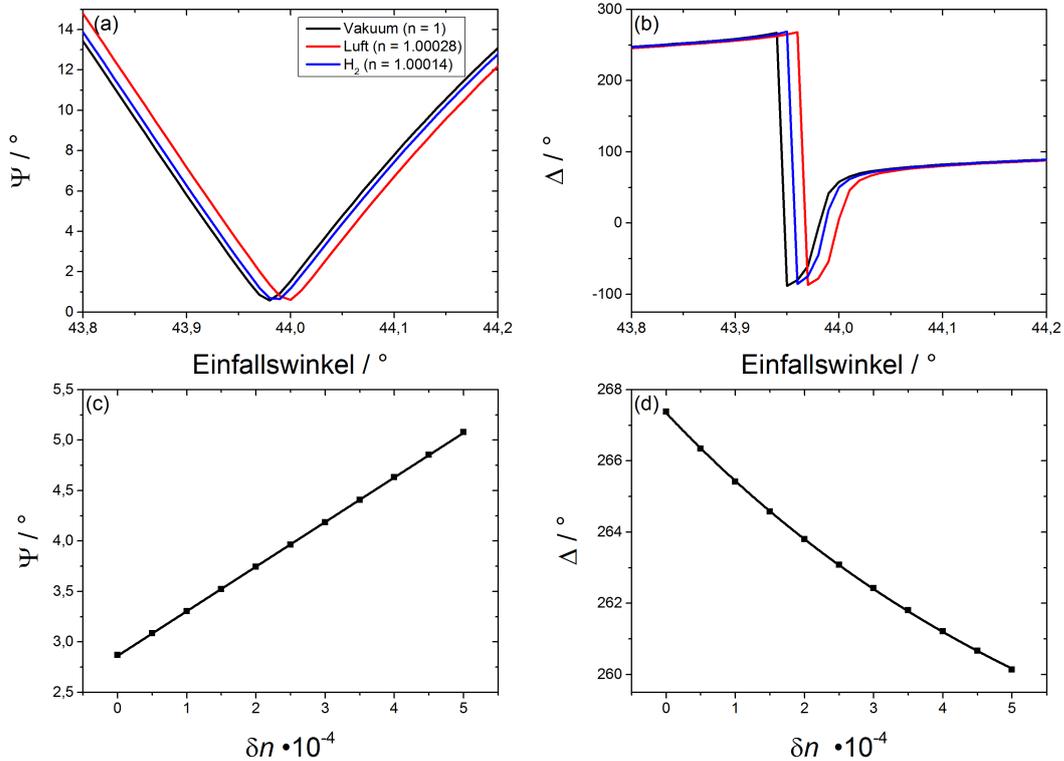


Abbildung 8.1.: Simulation der Auswirkungen des SPR Effektes auf die ellipsometrischen Größen  $\Psi$  (a) und  $\Delta$  (b) an einer 45 nm dicken Goldschicht bei unterschiedlichen Brechungsindizes des darüberliegenden Gases. Beispielhaft wurde Luft (rot,  $n = 1.00028$ ) und Wasserstoff (blau,  $n = 1.00014$ ) sowie Vakuum (schwarz,  $n = 1$ ) als Vergleich aufgetragen. Zusätzlich wurde das Verhalten von  $\Psi$  (c) und  $\Delta$  (d) in Abhängigkeit des Brechungsindex  $n$  bei einem konstantem Winkel von  $43.97^\circ$  berechnet.

## 8. Gasdetektion mittels SPREE

Minimum von  $43.95^\circ$  (Vakuum) zu  $43.96^\circ$  bei Annahme von Wasserstoffgas und zu  $43.97^\circ$  bei Verwendung des Brechungsindex von Luft. Diese Änderungen sind sehr gering, allerdings bei Verwendung von Reingasen durchaus messbar. Der Grund für diese Verschiebung ist die Änderung der Resonanzenergie des Oberflächenplasmons infolge des veränderten Brechungsindex der Gasphase. Dies führt zu einer Verschiebung des Resonanzwinkels  $\Delta\Theta$ , welche näherungsweise proportional zur Änderung des Brechungsindex  $\delta n$  ist

$$\Delta\Theta = S \cdot \delta n, \quad (8.1)$$

wobei  $S$  eine Systemkonstante darstellt und die Sensitivität angibt [52]. Wird nun der Winkel fixiert und der Brechungsindex als Variable  $\delta n$  verwendet, so ergeben sich die Graphen 8.1 (c) und 8.1 (d). Als Winkel wurde dabei  $43.97^\circ$  verwendet, da an dieser Stelle die Änderung von  $\Psi$  und  $\Delta$  im Winkelspektrum (Vakuum) am größten ist. Die so erhaltenen Graphen zeigen, dass die lineare Abhängigkeit der ellipsometrischen Größen zur Änderung des Brechungsindex  $\delta n$  aus Gl. (8.1) nur für das Amplitudenverhältnis  $\Psi$  in Abb. 8.1 (c) gilt, während sich für  $\Delta$  (8.1 (d)) ein exponentiell fallender Verlauf ergibt. Dieses Verhalten ist dadurch zu erklären, dass der Verlauf der Funktionen aus Abb. 8.1(a) und Abb. 8.1 (b) jeweils nachgebildet werden. Im Fall von  $\Psi$  wird dann die linke Flanke der Funktion, die hier einem linearen Verlauf folgt, abgebildet. Bei der Berechnung der  $\Delta$  Werte hingegen wird der Verlauf links des Resonanzwinkels abgebildet. Wie schon in Abb. 8.1 (b) zu erkennen ist, ergibt sich dabei dann eine exponentiell fallende Funktion, wenn nur der Brechungsindex geändert wird.

In beiden Fällen kann nun die Sensitivität zur Änderung des Brechungsindex als Steigung der linearen bzw. exponentiellen Funktion berechnet werden. Dabei ergibt sich für  $S_\Psi = \left| \frac{\delta\Psi}{\delta n} \right|$  ein Wert von  $S_\Psi = 0.4^\circ$ . Für  $\frac{\delta\Delta}{\delta n}$  lässt sich der entsprechende Wert aufgrund der exponentiell fallenden Funktion nicht direkt ablesen. Um eine vergleichbare Größe zu finden, wurde bei beiden Funktionen die Steigung am Punkt  $\delta n = 2.5$  bestimmt. Hier ergab sich ein Wert von  $S_\Delta = \left| \frac{\delta\Delta}{\delta n} \right| = 1.4^\circ$  für die Sensitivität des verwendeten Schichtsystems. Der Vergleich der beiden berechneten Sensitivitäten führt zu einem Verhält-

## 8.2. Simulation der Auswirkungen von adsorbierten Gasmolekülen auf den SPR Effekt

nis von  $\frac{S_\Delta}{S_\Psi} = 3.5$ . Es lässt sich also schlussfolgern, dass die Auswertung beider ellipsometrischer Größen  $\Psi$  und  $\Delta$  nicht zur gleichen Empfindlichkeit in der Gasmessung führt. Stattdessen wird erwartet, dass die Amplituden der  $\Delta$  Quantifizierung in Folge der Änderung der Gase bis zu 3.5-fach höhere Werte annehmen als  $\Psi$ . Als Folge dieser theoretischen Betrachtung werden experimentelle Gasmessungen mit SPREE als die bedingte Änderung von  $\Delta$  nach Gasexposition dargestellt und erhalten damit das Formelzeichen  $\Delta\Delta$ .

## 8.2. Simulation der Auswirkungen von adsorbierten Gasmolekülen auf den SPR Effekt

Wie sich in Kapitel 8.1 gezeigt hat, führt ein Austausch des Gases über der SPR-aktiven Oberfläche zu einer Änderung von  $\Psi$  und  $\Delta$ . Die durch die Änderung des jeweiligen Brechungsindex verursachte Verschiebung des Resonanzwinkels  $\Theta$  kann jedoch nicht als Ursache für die in dieser Arbeit vorgestellte Sensitivität von wenigen ppm eines Analytgases in Luft herangezogen werden. Stattdessen muss die Adsorption von Gasmolekülen auf der Oberfläche als möglicher Effekt in Betracht gezogen werden.

In diesem Kapitel wird beispielhaft die Auswirkung der Adsorption von Kohlenmonoxid auf den SPR Effekt simuliert. Dazu wird zunächst näherungsweise angenommen, dass die adsorbierte Gasschicht sich wie eine Flüssigkeit verhält. Die damit einhergehende Änderung des Brechungsindex von  $n = 1.0003340$  (CO, gasförmig) zu  $n = 1.21$  (CO, flüssig) [106] führt bei einer Bedeckung der SPR aktiven Goldschicht mit beispielsweise 10 Monolagen (ca. 1 nm) zu einer Verschiebung des SPR-Resonanzwinkels von  $0.7^\circ$  in  $\Psi$  und  $\Delta$ , wie in Abb. 8.2 (a) und (b) gezeigt ist. Die damit einhergehende Änderung der ellipsometrischen Winkel beträgt  $\Delta\Psi = 4.7^\circ$  und  $\Delta\Delta = 13.4^\circ$ . Damit zeigt sich, dass die Adsorption bereits weniger Monolagen auf der Oberfläche einen größeren Einfluss auf den SPR Effekt hat, als die Wechselwirkung mit der Gasphase. Dieser physikalische Effekt lässt sich dadurch erklären, dass die Wechselwirkung des evaneszenten Feldes von der Metalloberfläche in Richtung Gasphase

## 8. Gasetektion mittels SPREE

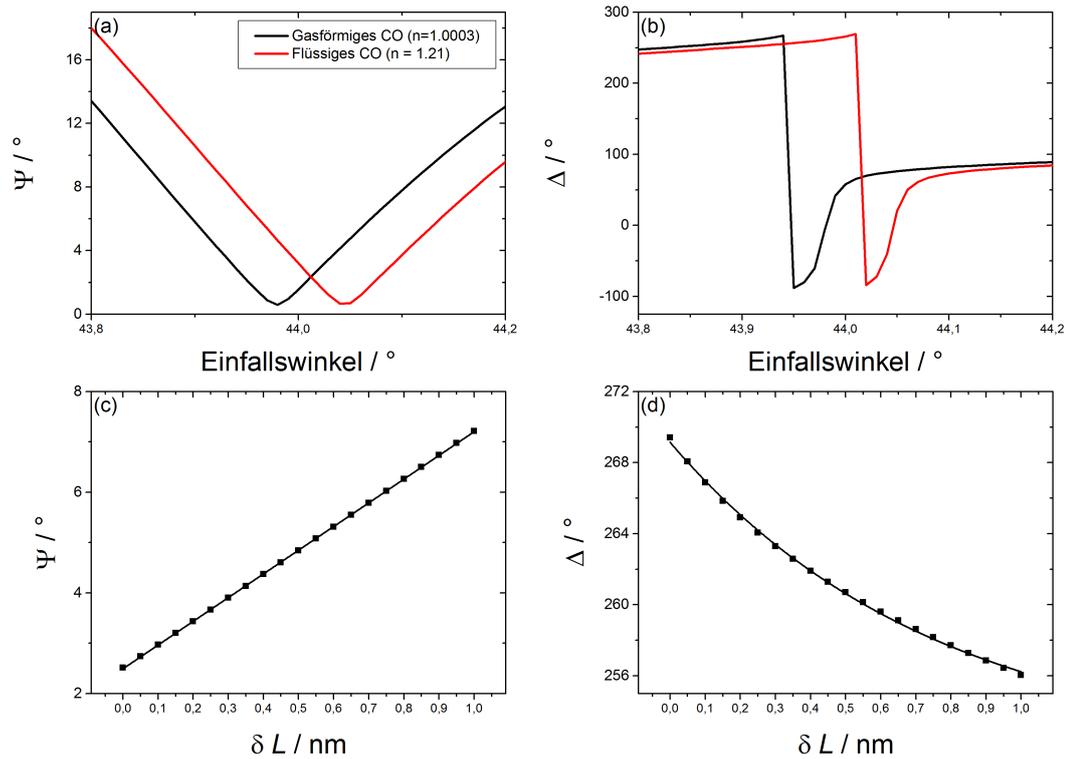


Abbildung 8.2.: Simulation der Auswirkungen des SPR Effektes auf die ellipsometrischen Größen  $\Psi$  (a) und  $\Delta$  (b) an einer 45 nm dicken Goldschicht bei Annahme einer 1 nm dicken Schicht adsorbierten (flüssigen) Kohlenmonoxids ( $n = 1.21$ ) auf der Goldschicht. Zusätzlich wurde die Änderung von  $\Psi$  (c) und  $\Delta$  (d) bei variabler Schichtdicke der Adsorbatschicht berechnet.

## 8.2. Simulation der Auswirkungen von adsorbierten Gasmolekülen auf den SPR Effekt

exponentiell abfällt [52]. Entsprechend ist der Einfluss der Moleküle direkt auf der Oberfläche entscheidend für die Verschiebung der Resonanzenergie des Plasmons. Findet innerhalb von wenigen Nanometern oberhalb der Oberfläche eine signifikante Änderung des Brechungsindex statt, hat dies einen starken Einfluss auf  $\Psi$  und  $\Delta$ . Im Vergleich zur Änderung des Brechungsindex der Gasphase ist dieser Effekt deutlich größer.

Um den Einfluss der Bedeckung der Oberfläche mit Gasmolekülen zu verdeutlichen, sind in Abb. 8.2 (c) und (d) die Veränderung von  $\Psi$  und  $\Delta$  in Abhängigkeit der Änderung der Schichtdicke der Adsorbatschicht  $\delta L$  aufgetragen. Wie bereits in Kap. 8.1 erläutert wurde, ist die generelle Form der simulierten Kurven auf die Nachbildung der in Abb. 8.2(a) und (b) dargestellten Form zurückzuführen. In  $\Psi$  ergibt sich daraus ein linearer Verlauf, während in  $\Delta$  eine exponentiell abfallende Kurve zu erwarten ist.

Die Interpretation dieser Graphen erlaubt die Einführung einer weiteren Systemkonstante  $S_L$ , die die Sensitivität des gewählten System in Abhängigkeit der Schichtdicke der Adsorbatschicht angibt. Es gilt dabei, dass die Änderung des SPR-Resonanzwinkels direkt proportional zur Änderung der Schichtdicke  $\delta L$  ist und damit

$$\Delta\Theta = S_L \cdot \delta L. \quad (8.2)$$

Da wiederum die Schichtdicke des Adsorbats proportional zur Anzahl der Moleküle  $N$  in der Gasphase ist, lässt sich eine Abhängigkeit von  $\Delta\Theta$  zur Konzentration des Analytgas  $c$  (Gas) herstellen. Diese Beziehung beruht auf der Annahme einer Bedeckung nach Langmuir [107]. Diese folgt bei der Näherung einer sehr geringen Bedeckung der Oberfläche mit Molekülen einem linearen Verlauf.

Die Systemkonstante  $S_L$  ist dabei von großer Bedeutung, da hier die Adsorptionseigenschaften der Oberfläche mit dem jeweiligen Gas entscheidend für die Sensitivität sind. Für den in Abb. 8.2 gezeigten Fall einer 45 nm dicken Goldschicht und Kohlenmonoxid als Analytgas ergibt sich dann für  $\Psi$  ein Wert von  $S_{L,\Psi} = \frac{\delta\Psi}{\delta L} = 4.7 \text{ }^\circ/\text{nm}$  und für  $\Delta$  ein Wert von  $S_{L,\Delta} = \frac{\delta\Delta}{\delta L} = 12.0 \text{ }^\circ/\text{nm}$  (bei  $\delta L = 0.5 \text{ nm}$ ). Beim Vergleich der beiden Werte wird ein Verhältnis von

## 8. Gasetektion mittels SPREE

$\frac{S_{L,\Delta}}{S_{L,\Psi}} = 2.6$  erhalten. Entsprechend lässt sich schlussfolgern, dass  $\Delta$ , bezogen auf die Messung von Adsorptionseffekten in der SPREE Gasmessung, etwa 2 – 3-fach höhere Amplituden liefert. Da  $\Delta$  signifikanter auf Änderungen der Schichtdicke der adsorbierten Moleküle reagiert, ist eine Auswertung von  $\Psi$  zur Messung von Gaskonzentrationen in der SPREE Methode nicht erforderlich.

### 8.3. SPREE an unbeschichteten Goldschichten

Bevor mit den Gasmessungen der dotierten Zusatzschichten begonnen werden kann, muss als Standard eine unbehandelte Goldschicht mithilfe der SPREE Methode untersucht werden. Dazu wurde ein BK7-Prisma mit einer 45 nm dicken Goldschicht beschichtet und sofort nach dem Beschichtungsprozess in die SPREE Apparatur eingesetzt. Das resultierende Winkelspektrum der puren Goldschicht direkt nach der Beschichtung ist in Abb. 8.3 (schwarz) aufgetragen.

Es ist erkennbar, dass das Winkelspektrum von  $\Psi$  (schwarz) einem äquivalenten Verlauf wie das simulierte Spektrum (grau) folgt, allerdings um etwa  $0.32^\circ$  zu kleineren Einfallswinkeln verschoben ist. Diese Verschiebung ist eine Folge von Nichtidealitäten, insbesondere der inhomogenen Goldoberfläche. Solche, in der Simulation nicht berücksichtigten Effekte, führen zu einer gestörten Symmetrie und damit zu einer unvollständigen Einkopplung des einfallenden Lichtstrahls. Dieser Effekt führt auch dazu, dass das Minimum in  $\Psi$  nicht auf  $0^\circ$  abfällt, wie es bei einer vollständigen Kopplung des p-polarisierten Anteils des einfallenden Lichtstrahls zu erwarten wäre.

Bei der Betrachtung des  $\Delta$ -Winkelspektrums wird dieser Effekt noch stärker deutlich. Hier weist die Funktion der realen Goldprobe einen deutlich anderen Verlauf auf, als die simulierte Probe. Der Phasensprung, erkennbar an der großen Differenz des Wertes in  $\Delta$  am Resonanzwinkel ist bei der realen Probe deutlich verbreitert, sodass der Resonanzwinkel nicht mehr deutlich identifizierbar ist. Ebenso fällt auf, dass es kein definierbares Minimum in der Funktion gibt, was die Annahme stützt, dass die Kopplung des p-polarisierten Lichtes in das Plasmon unvollständig ist.

Zusätzlich zur Messung direkt nach der Beschichtung wurde noch eine Mes-

### 8.3. SPREE an unbeschichteten Goldschichten

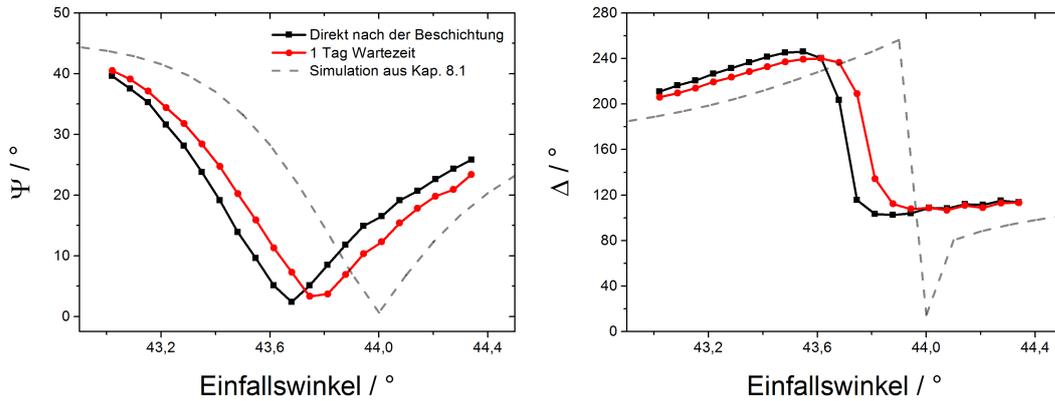


Abbildung 8.3.: Winkelspektren von  $\Psi$  und  $\Delta$  einer nicht weiter behandelten, 45 nm dicken Goldschicht auf einem BK7 Glasprisma, gemessen mit der SPREE Methode an synthetischer Luft. Winkelspektren unmittelbar nach der Beschichtung (schwarz) und nach 24 h (rot). Zum Vergleich sind außerdem die simulierten Werte aus Kapitel 8.1 für  $n = 1.0002765$  (Luft) aufgetragen (grau).

sung nach 24 h durchgeführt. Das erhaltene Winkelspektrum ist in Abb. 8.3 (rot) aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass sich der generelle Verlauf der Funktion nicht ändert, aber eine Verschiebung von  $0.7^\circ$  zu größeren Winkeln auftritt. Diese Verschiebung ist durch frühere Untersuchungen bekannt [24] und auf die chemische Reaktion der Goldschicht mit atmosphärisch vorkommenden Schwefelverbindungen zurückzuführen. Dies führt zu einer Bildung von Sulfiden/Thiolaten auf der Goldoberfläche [108]. Da diese Reaktion unter Normalbedingungen irreversibel ist, kommt es zu einer zeitlichen Degradation des Sensors, wodurch dieser bereits nach wenigen Tagen unbrauchbar wird [24]. Diese Ergebnisse führen zu dem Schluss, dass eine zusätzliche Schutzschicht nötig ist, um der irreversiblen Adsorption von Sulfiden und Thiolaten vorzubeugen. Bei allen weiteren Gasmessungen wird daher eine Zusatzschicht (Zinnoxid) verwendet.

## 8.4. Verbesserung des SPREE Experiments

Bei früheren Experimenten zur Messung von Adsorptionseffekten (Gase, Proteine) mittels SPREE z.B. bei Nooke et al. [23–25], Arwin et al. [17, 21] oder Nabok et al. [109] (bei Arwin und Nabok als TIRE – total internal reflection ellipsometry – bezeichnet) wird typischerweise die Änderung von  $\Delta$  als Messparameter verwendet.

In Abb. 8.4 (a) ist eine solche Messung der Änderung von  $\Delta$  bei verschiedenen Gaskonzentrationen von  $H_2$  in synth. Luft beispielhaft gezeigt. Es ist erkennbar, dass das Signal-zu-Rausch Verhältnis (S/N) hoch ist. Das Signal bei 10 ppm ist mit einem S/N-Verhältnis von  $S/N=9.0$  noch gut erkennbar, bei kleineren Konzentrationen (nicht dargestellt) wird es allerdings zunehmend schwieriger, das Signal vom Rauschen zu trennen.

Um das S/N-Verhältnis zu verbessern, wurde neben dem Messparameter  $\Delta\Delta$  zusätzlich der Fourierkoeffizient  $s_1^k$  der ersten Komponente des Stokes-Vektors ( $S_1$ ) bei jeder Messung bestimmt. Diese Vorgehensweise führt zu keinem technischem Mehraufwand, da der Wert von  $s_1^k$  bei jeder ellipsometrischen Messung automatisch bestimmt wird, da dieser für die Berechnung von  $\Psi$  und  $\Delta$  benötigt wird (vgl. Kap. 2.2.2).

Wird dann  $s_1^k$  anstatt von  $\Delta\Delta$  bei der Messung der Gaskonzentration aufgetragen, so lässt sich die Messung in Abb. 8.4 (b) erhalten. Es ist klar erkennbar, dass das Signal-zu-Rausch Verhältnis hier deutlich größer ist, als in Abb. 8.4 (a). So ergibt sich bei einer Konzentration von 10 ppm ein Wert von  $S/N=18.7$  und damit in etwa eine Verbesserung um den Faktor zwei.

Eine Erklärung dieses Effektes liefert die Betrachtung der Stokes-Parameter. Wie in Kap. 2.2.2 erläutert wurde, liefern die verschiedenen Stokes-Parameter Informationen über den Polarisationszustand des Lichtstrahls nach der Interaktion mit der Probe. Der  $S_1$  Parameter gibt dabei den Anteil in x-y-Richtung über die Gleichung

$$S_1 = I_x - I_y \quad (8.3)$$

#### 8.4. Verbesserung des SPREE Experiments

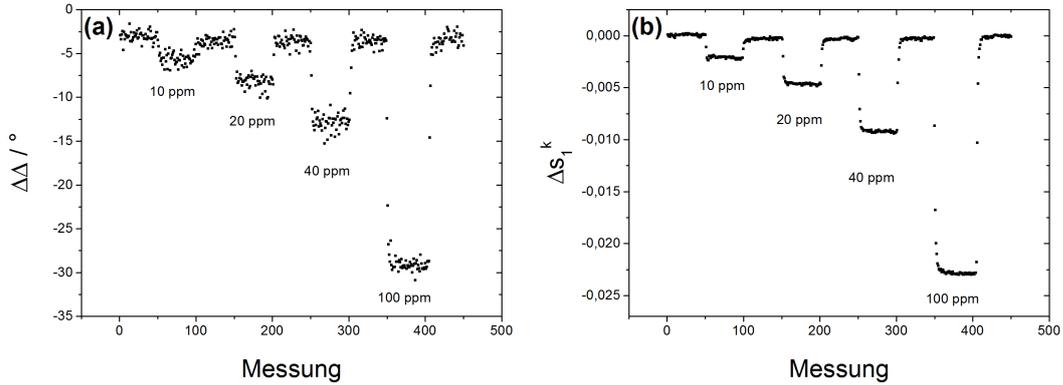


Abbildung 8.4.: Experimentelle Messung von unterschiedlichen Gaskonzentrationen mittels SPREE. Gezeigt ist die Messung von  $\Delta\Delta$  bei verschiedenen Konzentrationen von  $\text{H}_2$  (a). Zum Vergleich dazu ist exakt dieselbe Messreihe als Auswertung der Änderung des Fourierkoeffizienten des Stokes-Parameters  $S_1$  aufgetragen (b).

an. Da dieser Anteil der einzige ist, der, im Idealfall einer perfekten Messgeometrie während der SPR Messung, für die Anregung der Oberflächenplasmonen relevant ist [21], ist eine Erfassung der restlichen Stokes-Parameter nicht nötig. Wird allerdings der komplette Satz (und damit  $\Delta\Delta$ ) ausgewertet, so gehen auch Anteile der restlichen Stokes-Parameter in die Berechnung mit ein und erzeugen dann ein stärkeres Rauschen. Der Grund dafür liegt in der kritischen Messgeometrie während der SPR-Messung, da schon bei kleinen Abweichungen die Anteile der restlichen Stokes Parameter vergrößert werden, da die optimalen Bedingungen nicht mehr gegeben sind. Solche geometrischen Probleme lassen sich trotz sorgfältiger Justage nicht komplett ausschließen, sodass in den weiteren Experimenten auf die Auswertung von  $\Delta\Delta$  verzichtet wird und stattdessen  $\Delta s_1^k$  zur Messung der Gase genutzt wird.

## 8.5. Abhängigkeit der SPREE Messung vom Gasdruck

Während der Gasmessung mittels SPREE wurde eine Abhängigkeit des gemessenen Signals vom Druck des Gases festgestellt, die in früheren Publikationen nicht erwähnt wurde. Diese Abhängigkeit lässt sich systematisch mit den Simulationen aus Kapitel 8.1 und 8.2 erklären. Einerseits führt ein erhöhter Gasdruck zu einer linearen Erhöhung des Brechungsindex [110] und damit zu einer Verschiebung des SPR Resonanzwinkels. Zudem wirkt sich eine Erhöhung des Drucks auf die Adsorptionswahrscheinlichkeit der in dem Gasmedium enthaltenen Bestandteile aus. Zu erwarten ist allerdings immer eine Vergrößerung der Adsorbatschicht bei erhöhtem Druck [107]. In der Folge wird eine Verschiebung der SPR Resonanz zu höheren Winkeln stattfinden, wie in Kap. 8.2 bereits erläutert wurde. Folgerichtig führt eine Druckerhöhung zur Änderung von  $s_1^k$  im SPREE Experiment.

In Abb. 8.5 ist die Messung von  $s_1^k$  bei einer Erhöhung des relativen Gasdrucks (relativ zum Atmosphärendruck) von 0.1 bar zu 1.0 bar in 0.1 bar Schritten aufgetragen. Es ist direkt ersichtlich, dass  $s_1^k$  eine lineare Abhängigkeit zum Druck aufweist, da der Abstand der einzelnen Plateaus zueinander äquidistant ist. Der Parameter, der diese Abhängigkeit angibt, ist abhängig vom gewählten Schichtsystem und dem verwendeten Gas(-gemisch). In dem in Abb. 8.5 gezeigten Fall beträgt dieser Parameter  $\frac{\delta s_1^k}{\delta p} = 0.067$  1/bar.

Die Beobachtung dieses Effektes führt zu folgender Schlussfolgerung. Einerseits ist bei der Messung von unterschiedlichen Gaskonzentrationen eine Kontrolle des Gasdrucks erforderlich, um die Anzahl an Freiheitsgraden auf die der Sensor reagiert zu verringern. Falls dies aus technischen Gründen nicht möglich ist, muss zumindest ein Möglichkeit zur Messung des Gasdrucks in Kombination mit einer Kalibrierkurve des Sensorsystems für das jeweilige Gasgemisch vorliegen, um die Auswirkungen auf das Signal berücksichtigen zu können. Andererseits ließe sich bei einer konstanten Gaskonzentration, bzw. einer unabhängigen Methode zur gleichzeitigen Bestimmung der Gasbestandteile, das vorliegende Sensorsystem als optischer Gasdrucksensor verwenden. Dieses Verfahren könnte beispielsweise in abgeschlossenen Systemen (z.B. Rohrleitungen

## 8.5. Abhängigkeit der SPREE Messung vom Gasdruck

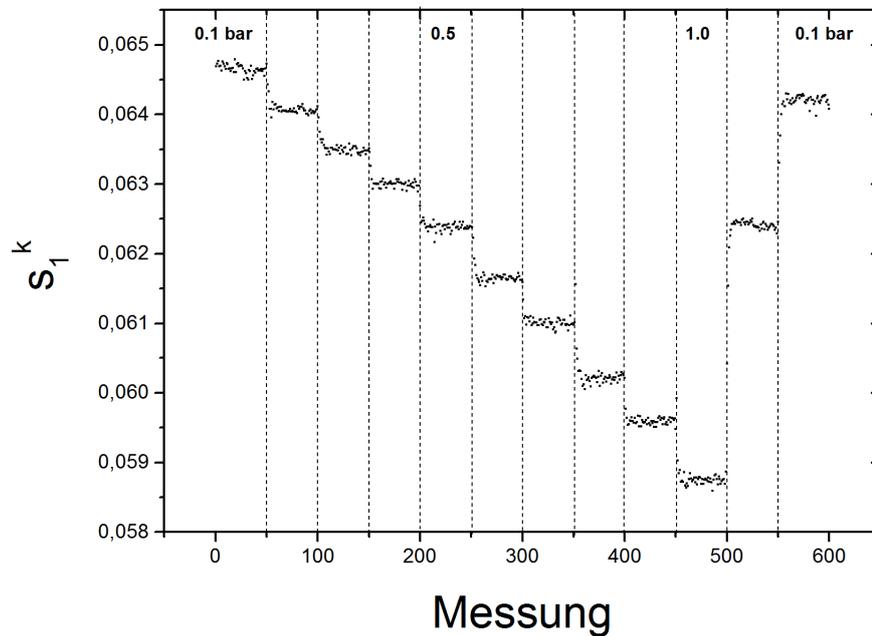


Abbildung 8.5.: Messung der Druckabhängigkeit von  $s_1^k$  bei Verwendung einer Ni:SnO<sub>x</sub> Probe an synthetischer Luft mittels SPREE. Der Druck wurde schrittweise um 0.1 bar erhöht und dann wieder auf 0.5 bar und 0.1 bar reduziert.

und Zuführungen zu Reaktoren) zum Einsatz kommen. Ein Vorteil hierbei ist, dass diese Art Sensor eine hohe Geschwindigkeit und Reversibilität aufweist. Weiterhin werden keine beweglichen Teile, temperierte Sensorelemente oder eine angelegte Spannung benötigt, wie es bei anderen Techniken zur Messung des Gasdrucks nötig wäre.

Für die weiterführenden Messungen von Gaskonzentrationen ergibt sich die Schlussfolgerung, dass jedwede Änderung des Gasdrucks genau erfasst werden muss, um eine aussagekräftige Bestimmung der Gaskonzentration zu ermöglichen. In allen weiteren Experimenten wird daher der Druck bei einem Wert von 0.4 bar konstant gehalten. Dieser Wert wurde empirisch als optimaler Wert für den benutzten Messaufbau gefunden.

## 8.6. Detektion von Gaskonzentrationen

Die Möglichkeit der Konzentrationsbestimmung von Gasen mit SPREE wurde in Kap. 8.2 demonstriert. Im Folgenden soll die Empfindlichkeit der Sensoren quantifiziert werden.

Um ein möglichst breites Spektrum unterschiedlicher Gastypen abzudecken, wurden als Analytgase Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ), Kohlenmonoxid ( $\text{CO}$ ) und Propan ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ) ausgewählt. Wasserstoff steht hierbei für die Gruppe unpolarer Gasmoleküle mit einem kleinem Molekulargewicht und geringer Größe. Kohlenmonoxid repräsentiert polare Moleküle mittlerer Größe und Propan die ökonomisch interessante Gruppe der niederen Alkane, die ein geringes Dipolmoment aufweisen.

Diese drei Gase wurden in den Konzentrationen 10, 20, 40 und 100 ppm in synthetischer Luft mittels SPREE gemessen. Zur Auswertung der SPREE Daten wird der Parameter  $\Delta s_1^k$  aufgetragen (vgl. Kap. 8.4). Da in dieser Arbeit unterschiedlich dotierte Zinnoxidschichten hergestellt wurden, gibt es drei verschiedene Proben für die Messung der Gaskonzentrationen: undotiertes  $\text{SnO}_x$ ,  $\text{Fe}:\text{SnO}_x$  und  $\text{Ni}:\text{SnO}_x$ . Der dabei gemessene Wert ist einheitenlos ( $\Delta s_1^k$ ) und weist negative Werte auf, wobei der Betrag des jeweiligen Signals proportional zur Gaskonzentration ist.

Wie bereits in Kap. 5 beschrieben wurde, beträgt die nötige Zeit für eine Messung etwa 3 s. Durch diese Limitierung ist es nicht möglich, mit der vorhandenen Messapparatur, zeitaufgelöste Messungen der Gasadsorptions- oder Gasmischprozesse an der Oberfläche durchzuführen.

### 8.6.1. Detektion von Gaskonzentrationen mit undotierten $\text{SnO}_x$ -Schichten

Die Messung von Gaskonzentrationen an dem System BK7/Gold (45 nm)/ $\text{SnO}_x$  (5 nm) wurde als Referenzsystem für die dotierten Schichten benutzt. Dies ist nötig, um eine qualifizierte Aussage darüber treffen zu können, ob eine Veränderung der Sensitivität durch die Modifizierung der Schichten aufgetreten ist. Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 8.6 (links) dargestellt. Es

## 8.6. Detektion von Gaskonzentrationen

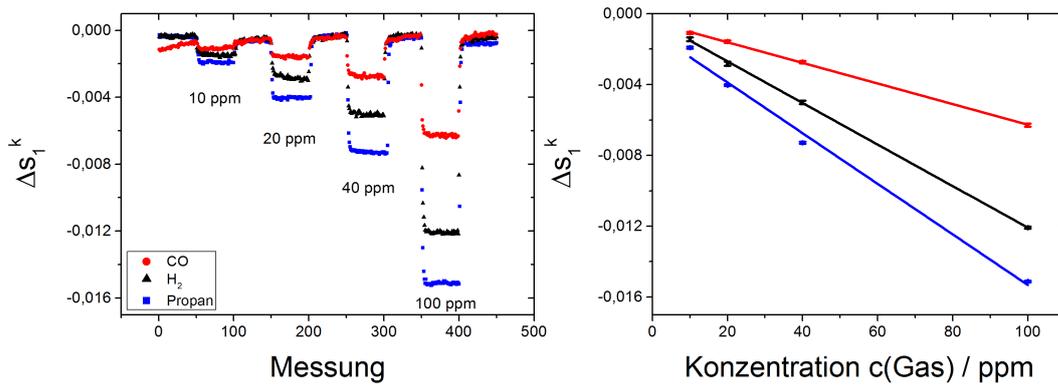


Abbildung 8.6.: Gasmessung mittels SPREE an dem System BK7/Gold (45 nm)/SnO<sub>x</sub> (5 nm) unter Verwendung des  $\Delta s_1^k$ -Verfahrens bei unterschiedlichen Konzentrationen von Wasserstoff (schwarz), Kohlenmonoxid (rot) und Propan (blau) (links). Linearitätsanalyse mit Fehlerbetrachtung der gezeigten Gasversuche (rechts).

ist erkennbar, dass alle drei verwendeten Gase (H<sub>2</sub>, CO, Propan) zu unterschiedlich hohen Signalamplituden in der Gasmessung führen. Hier zeigte sich, dass bei den undotierten Zinnoxidschichten Propan die höchsten Signale liefert ( $\Delta s_1^k = -0.015$  bei 100 ppm), gefolgt von Wasserstoff ( $\Delta s_1^k = -0.012$  bei 100 ppm) und Kohlenmonoxid ( $\Delta s_1^k = -0.006$  bei 100 ppm). Weiterhin fällt auf, dass die gemessenen Werte eine lineare Proportionalität zur Gaskonzentration aufweisen. Dies gilt für alle drei Gase und ist in Abb. 8.6 (rechts) als Linearitätsanalyse gezeigt. Die dabei gemessene Steigung der jeweiligen Geraden  $S_{\Delta s_1^k} = \frac{\delta \Delta s_1^k}{\delta c(\text{Gas})}$  ist hier wiederum eine Konstante und kann als Maß für die Sensitivität angesehen werden. In Tabelle 8.2 sind alle gemessenen Werte mit Fehlerwert, sowie das S/N-Verhältnis und  $S_{\Delta s_1^k}$  nach Gasen sortiert aufgelistet. Beim Vergleich der Sensitivitäten ( $S_{\Delta s_1^k}$ ) fällt auf, dass die Werte für Propan ( $-1.4 \cdot 10^{-4}$  1/ppm) und Wasserstoff ( $-1.2 \cdot 10^{-4}$  1/ppm) sehr nahe beieinander liegen, während die Sensitivität für die Messung von Kohlenmonoxid mit  $-5.8 \cdot 10^{-5}$  1/ppm deutlich geringer ist. Bei Berücksichtigung der in Kap. 8.2 getroffenen begründeten Annahme, dass die Adsorption der Gasmoleküle der signifikante Faktor in dieser Messung ist, lässt sich schließen, dass, im Falle der undotierten SnO<sub>x</sub> Schicht, die Menge an adsorbierten Propanmolekülen etwas

## 8. Gasdetektion mittels SPREE

Gas	Konzentration	$\Delta s_1^k / 10^{-3}$	S/N	$S_{\Delta s_1^k} / \text{ppm}^{-1}$
CO	10 ppm	$-1.1 \pm 0.06$	17.3	–
	20 ppm	$-1.5 \pm 0.06$	23.4	–
	40 ppm	$-2.7 \pm 0.07$	38.3	–
	100 ppm	$-6.3 \pm 0.08$	77.0	–
	Sensitivität	–	–	$-5.82 \cdot 10^{-5} \pm 9.2 \cdot 10^{-7}$
H <sub>2</sub>	10 ppm	$-1.4 \pm 0.1$	14.3	–
	20 ppm	$-2.8 \pm 0.1$	24.7	–
	40 ppm	$-5.0 \pm 0.1$	50.7	–
	100 ppm	$-12.1 \pm 0.06$	185.0	–
	Sensitivität	–	–	$-1.17 \cdot 10^{-4} \pm 1.1 \cdot 10^{-6}$
Propan	10 ppm	$-1.9 \pm 0.05$	34.8	–
	20 ppm	$-4.0 \pm 0.05$	79.6	–
	40 ppm	$-7.3 \pm 0.05$	135.7	–
	100 ppm	$-15.1 \pm 0.05$	280.4	–
	Sensitivität	–	–	$-1.43 \cdot 10^{-4} \pm 8.1 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 8.2.: Vergleich der gemessenen Werte für die Gasmessung an einer BK7 Prisma/Gold/SnO<sub>x</sub> Probe.

größer ist, als die an Wasserstoff und deutlich größer als an Kohlenmonoxid. Eine qualitative Begründung für diese Beobachtung liefert die Anzahl an möglichen Adsorptionsplätzen auf der Oberfläche.

Der Grund für diese Präferenz ist vermutlich eine höhere Bindungsenergie der Gasmoleküle an die Oberfläche [111]. Eine detaillierte Diskussion der relevanten Effekte ist in Kap. 8.6.3 zu finden.

## 8.6. Detektion von Gaskonzentrationen

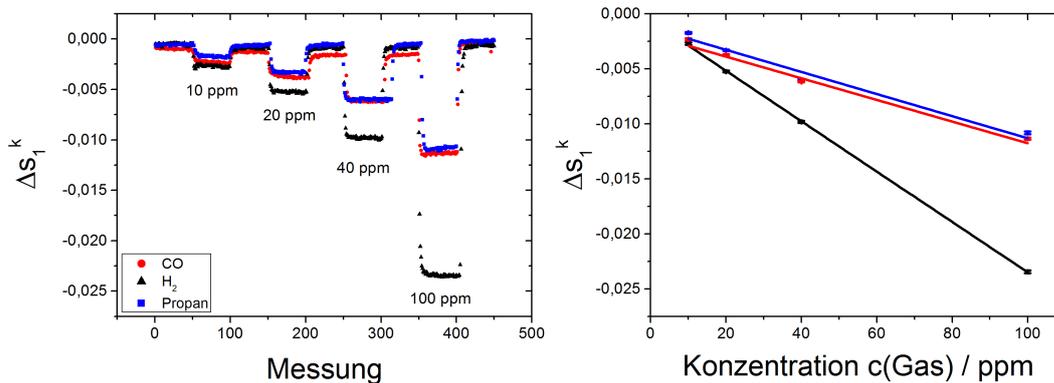


Abbildung 8.7.: Gasmessung mittels SPREE an dem System BK7/Gold (45 nm)/Ni:SnO<sub>x</sub> (5 nm) bei Verwendung des  $\Delta s_1^k$ -Verfahrens bei unterschiedlichen Konzentrationen von Wasserstoff (schwarz), Kohlenmonoxid (rot) und Propan (blau) (links). Linearitätsanalyse mit Fehlerbetrachtung der gezeigten Gasversuche (rechts).

### 8.6.2. Detektion von Gaskonzentrationen mit Eisen- und Nickel-dotierten SnO<sub>x</sub> Schichten

Analog zu den Gasmessungen der undotierten SnO<sub>x</sub> Schichten wurden die Messungen mit den dotierten SnO<sub>x</sub> Schichten durchgeführt. Dabei wurde darauf geachtet, dass während der Gasmessung alle Parameter (Druck, Gasdurchfluss, Messgeometrie) gleich sind, um die Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten.

#### SPREE Gasetektion mit Ni:SnO<sub>x</sub>

Die Ergebnisse der Gasmessungen mit Ni:SnO<sub>x</sub> sind in Abb. 8.7 (links) dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich auch hier alle verwendeten Gase bis in den niedrigen ppm Bereich sehr gut nachweisbar sind. Zudem wurde festgestellt, dass die Sensitivität der Ni:SnO<sub>x</sub> Schicht zu den verschiedenen Gasen nicht dem selben Trend, wie bei den undotierten Schichten, folgt. Stattdessen zeigte in dieser Messreihe Wasserstoff ein deutlich stärkeres Signal ( $\Delta s_1^k = -0.0234$  bei 100 ppm), als die beiden übrigen Gase Kohlenmonoxid ( $\Delta s_1^k = -0.0114$  bei 100 ppm) und Propan ( $\Delta s_1^k = -0.0108$  bei 100 ppm), die allerdings ver-

## 8. Gasdetektion mittels SPREE

gleichbare Ergebnisse lieferten. Auch bei dieser Messreihe zeigte sich eine hohe Linearität der gemessenen  $\Delta s_1^k$ -Werte zur Gaskonzentration. Diese Abhängigkeit ist, zusammen mit den zugehörigen Fehlerbalken, in Abb. 8.7 (rechts) gezeigt. Einen Überblick über alle Werte der Linearitätsanalyse mit Fehlerwerten, S/N-Verhältnis und der Sensitivität des jeweiligen Gas/Sensor-Systems  $S_{\Delta s_1^k} = \frac{\delta \Delta s_1^k}{\delta c(\text{Gas})}$  gibt Tabelle 8.3.

Der Grund für die unterschiedlichen Sensitivität wird im Detail in Kapitel 8.6.3 diskutiert.

Gas	Konzentration	$\Delta s_1^k / 10^{-3}$	S/N	$S_{\Delta s_1^k} / \text{ppm}^{-1}$
CO	10 ppm	$-2.3 \pm 0.08$	27.9	–
	20 ppm	$-3.8 \pm 0.09$	39.9	–
	40 ppm	$-6.2 \pm 0.05$	131.3	–
	100 ppm	$-11.4 \pm 0.09$	122.9	–
	Sensitivität	–	–	$-9.83 \cdot 10^{-5} \pm 1.0 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub>	10 ppm	$-2.7 \pm 0.10$	23.3	–
	20 ppm	$-5.2 \pm 0.07$	72.2	–
	40 ppm	$-9.8 \pm 0.09$	107.8	–
	100 ppm	$-23.4 \pm 0.01$	186.3	–
	Sensitivität	–	–	$-2.23 \cdot 10^{-4} \pm 2.4 \cdot 10^{-6}$
Propan	10 ppm	$-1.7 \pm 0.08$	21.6	–
	20 ppm	$-3.3 \pm 0.06$	52.8	–
	40 ppm	$-6.0 \pm 0.08$	74.7	–
	100 ppm	$-10.8 \pm 0.01$	95.4	–
	Sensitivität	–	–	$-1.00 \cdot 10^{-4} \pm 1.2 \cdot 10^{-5}$

Tabelle 8.3.: Vergleich der gemessenen Werte für die Gasmessung an einer BK7 Prisma/Gold/Ni:SnO<sub>x</sub> Probe.

## 8.6. Detektion von Gaskonzentrationen

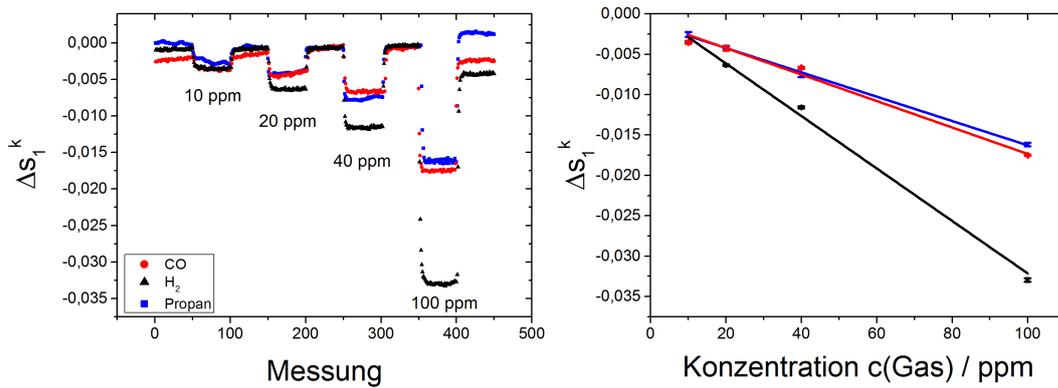


Abbildung 8.8.: Gasmessung mittels SPREE an dem System BK7/Gold (45 nm)/Fe:SnO<sub>x</sub> (5 nm) bei Verwendung des  $\Delta s_1^k$ -Verfahrens bei unterschiedlichen Konzentrationen von Wasserstoff (schwarz), Kohlenmonoxid (rot) und Propan (blau) (links). Linearitätsanalyse mit Fehlerbetrachtung der gezeigten Gasversuche (rechts).

### SPREE Gasetektion mit Fe:SnO<sub>x</sub>

In dieser Messreihe wurde Fe:SnO<sub>x</sub> als Zusatzschicht auf dem SPREE Sensor eingesetzt. Die zugehörigen Ergebnisse der Gasmessungen sind in Abb. 8.8 (links) dargestellt. Es ist erkennbar, dass sich die Sensitivität zu den drei verwendeten Gasen sehr ähnlich, wie bei der Ni:SnO<sub>x</sub> Schicht verhält. Bei einer Konzentration von jeweils 100 ppm zeigte Wasserstoff mit  $\Delta s_1^k = -0.0330$  etwa die doppelte Signalamplitude, wie Kohlenmonoxid ( $\Delta s_1^k = -0.0175$ ) und Propan ( $\Delta s_1^k = -0.0162$ ), die wie schon bei der Ni:SnO<sub>x</sub> Probe vergleichbare Ergebnisse in der Gasmessung zeigen. Die zugehörige Linearitätsanalyse ist in Abb. 8.8 (rechts) dargestellt. Die Signalamplituden, die Auswertung der Daten als S/N-Verhältnis und die Sensitivität als Steigung der Regressionsgeraden sind in Tabelle 8.4 zusammengefasst und werden im Detail in Kapitel 8.6.3 diskutiert.

## 8. Gasdetektion mittels SPREE

Gas	Konzentration	$\Delta s_1^k / 10^{-3}$	S/N	$S_{\Delta s_1^k} / \text{ppm}^{-1}$
CO	10 ppm	$-3.6 \pm 0.15$	22.7	–
	20 ppm	$-4.3 \pm 0.27$	15.8	–
	40 ppm	$-6.7 \pm 0.12$	55.2	–
	100 ppm	$-17.5 \pm 0.09$	191.7	–
	Sensitivität	–	–	$-1.64 \cdot 10^{-4} \pm 1.1 \cdot 10^{-5}$
H <sub>2</sub>	10 ppm	$-3.5 \pm 0.14$	24.5	–
	20 ppm	$-6.3 \pm 0.10$	60.4	–
	40 ppm	$-11.6 \pm 0.12$	93.2	–
	100 ppm	$-33.0 \pm 0.20$	165.3	–
	Sensitivität	–	–	$-3.25 \cdot 10^{-4} \pm 1.9 \cdot 10^{-5}$
Propan	10 ppm	$-2.5 \pm 0.30$	8.5	–
	20 ppm	$-4.1 \pm 0.18$	23.1	–
	40 ppm	$-7.6 \pm 0.22$	35.2	–
	100 ppm	$-16.2 \pm 0.21$	76.4	–
	Sensitivität	–	–	$-1.51 \cdot 10^{-4} \pm 4.4 \cdot 10^{-6}$

Tabelle 8.4.: Vergleich der gemessenen Werte für die Gasmessung an einer BK7 Prisma/Gold/Fe:SnO<sub>x</sub> Probe.

### 8.6.3. Vergleich der Effizienz der Schichtsysteme in der Gasdetektion

Um die Veränderungen in der Gasmessung durch die Dotierung der Zinnoxid-schichten einschätzen zu können, ist es nötig, die Ergebnisse aus den vorange-gangenen Kapiteln zu vergleichen. Dazu wurden die jeweiligen Linearitätsanaly-sen für jedes Gas und der zugehörigen Schicht in einer Abbildung (Abb. 8.9) zusammengefasst.

Im Fall von Wasserstoff zeigte die Fe:SnO<sub>x</sub> Schicht das stärkste Signal, dar-auf folgen Ni:SnO<sub>x</sub> und das undotierte SnO<sub>x</sub>. Weiterhin ist erkennbar, dass die absolute Signalamplitude für Wasserstoff bei Verwendung von Fe:SnO<sub>x</sub> mit  $\Delta s_1^k = -0.032$  bei 100 ppm etwa doppelt so groß ist, wie die maximalen Signal-amplituden bei CO ( $\Delta s_1^k = -0.017$  bei 100 ppm) und Propan ( $\Delta s_1^k = -0.016$  bei 100 ppm). Diese Proportionalität gilt auch für die Ni:SnO<sub>x</sub> Schicht mit  $\Delta s_1^k = -0.023$  bei 100 ppm (H<sub>2</sub>) zu  $\Delta s_1^k = -0.011$  bei 100 ppm (CO) und  $\Delta s_1^k = -0.011$  bei 100 ppm (Propan). Im Fall von undotiertem SnO<sub>x</sub> gilt die-ses Verhalten nicht. Bei dieser Probe zeigten H<sub>2</sub> ( $\Delta s_1^k = -0.012$  bei 100 ppm)

## 8.6. Detektion von Gaskonzentrationen

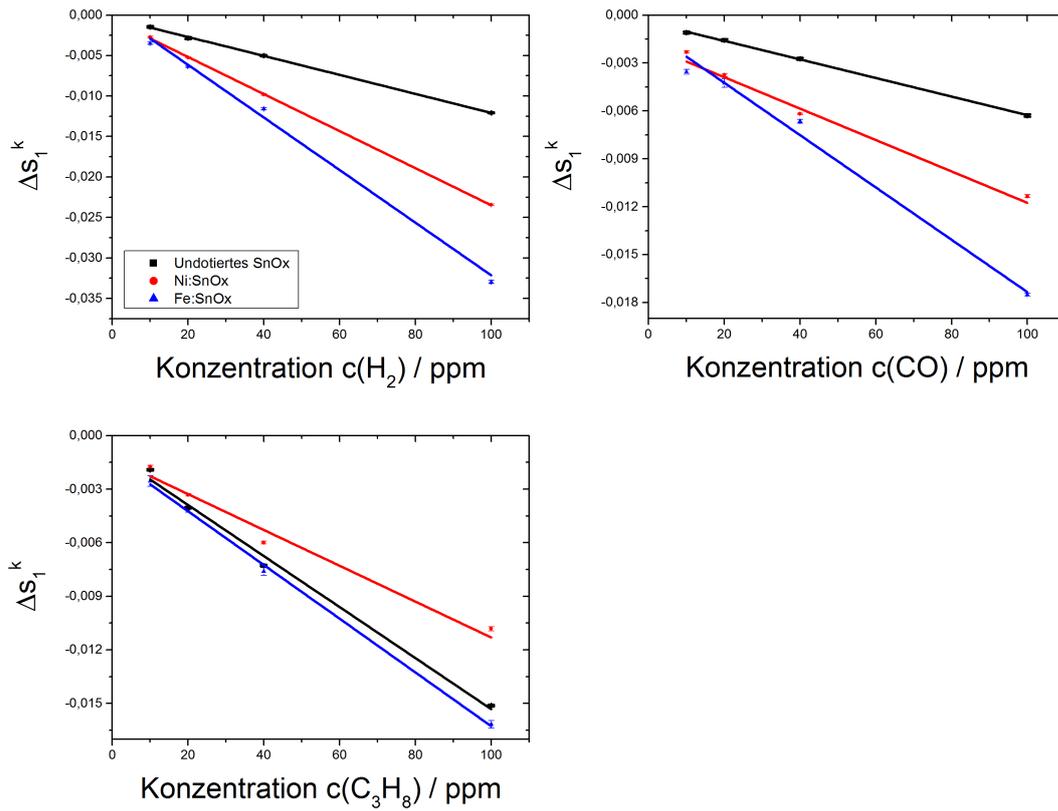


Abbildung 8.9.: Vergleich der Linearitätsanalysen der Gasmessungen für alle drei verwendeten Gase ( $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) und die drei verwendeten Schichten (undotiertes  $\text{SnO}_x$ ,  $\text{Ni:SnO}_x$ ,  $\text{Fe:SnO}_x$ ).

## 8. Gasdetektion mittels SPREE

und Propan ( $\Delta s_1^k = -0.015$  bei 100 ppm) eine ähnliche Sensitivität, während CO mit  $\Delta s_1^k = -0.006$  bei 100 ppm die niedrigsten Werte der gesamten Messreihe liefert.

Die erste Schlussfolgerung dieser Ergebnisse ist, dass die Sensitivität bei Verwendung der beiden dotierten Materialien für die Messung von Kohlenmonoxid deutlich höher ist, als bei der undotierten Probe. Mit Verweis auf die Auswertung der strukturellen, chemischen und optischen Messverfahren aus den vorhergehenden Kapiteln ist es wahrscheinlich, dass es einen Zusammenhang der Sensitivität in der Gasmessung und des Vorhandenseins von metallischen Nanopartikeln in der Schicht bei den dotierten Proben gibt. Eine mögliche Interpretation ist eine erhöhte Adsorptionswahrscheinlichkeit einzelner Gase bei Vorhandensein bestimmter Metalle. So ist bekannt, dass Kohlenmonoxid aufgrund der Donor-Akzeptor Wechselwirkung sehr gut an Metalle bindet, die freie Valenzelektronen in d-Orbitalen zur Verfügung stellen (z.B. Eisen und Nickel) [112, 113]. Bei der Annäherung des CO Moleküls an die metallische Oberfläche zeigt dabei das Kohlenstoffatom in Richtung der Oberfläche, da CO ein polares Molekül mit einer höheren Elektronendichte (und damit einer partiell negativen Ladung) am Kohlenstoffatom ist. Die dabei relevante chemische Bindung ist einerseits die Wechselwirkung des höchsten besetzten Molekülorbitals (HOMO) des CO ( $\sigma$ -Orbital) mit dem  $d_{z^2}$ -Orbital des Metalls. Diese Interaktion wird typischerweise als  $\sigma$ -Hinbindung bezeichnet. Andererseits findet eine Abgabe von Elektronen der metallischen  $d_{xz,yz}$ -Orbitale an die zwei niedrigsten unbesetzten Molekülorbitale (LUMO,  $\pi^*$ ) von CO statt. Dieser Mechanismus wird als  $\pi$ -Rückbindung bezeichnet und stellt den zweiten signifikanten Bindungsmechanismus dar. Durch diese besonders starke  $\sigma$ -Hin- $\pi$ -Rückbindung kommt es zur Chemisorption des CO Moleküls auf metallischen Oberflächen der Übergangsmetalle, da diese die entsprechenden d-Orbitale zur Verfügung stellen [112, 113]. Aufgrund der erhöhten Bindungsstärke von CO auf metallischen Nanopartikeln ist zu erwarten, dass eine erhöhte Anzahl von adsorbierten Gasmolekülen auf der Oberfläche auftritt und damit die Sensitivität von CO auf den dotierten Schichten höher ist, als auf der undotierten Schicht. Diese Annahme konnte anhand der gezeigten Ergebnisse in Abb. 8.9 bestätigt werden.

## 8.6. Detektion von Gaskonzentrationen

Die undotierte Schicht zeigte hier mit  $\Delta s_1^k = -0.006$  bei 100 ppm eine Signalamplitude, die etwa halb so groß ist, wie bei der Verwendung von Ni:SnO<sub>x</sub> ( $\Delta s_1^k = -0.011$  bei 100 ppm) und ein Drittel der Amplitude von Fe:SnO<sub>x</sub> ( $\Delta s_1^k = -0.017$  bei 100 ppm) beträgt. Der Unterschied in der Sensitivität bei Verwendung von Nickel und Eisen ist wiederum in dem oben beschriebenen Bindungsmechanismus von CO zu suchen. Es ist bekannt, dass bei Verringerung der verfügbaren d-Valenzelektronen (Eisen: d<sup>6</sup>, Nickel: d<sup>8</sup>), die Bindungslänge der Metall-Kohlenstoff-Bindung kleiner (also stärker) wird [113, 114]. Gleichzeitig findet eine erhöhte Population der  $\pi^*$ -Orbitale statt, wodurch die Kohlenstoff-Sauerstoff Bindungslänge größer wird. Dieser Effekt ist eine Folge der Erhöhung des Fermi-Levels bei Verringerung der Anzahl der d-Elektronen, was wiederum eine Folge der diffuser werdenden d-Orbitale des Metalls ist [113]. Dieses Verhalten führt dazu, dass die Bindung von Kohlenmonoxid auf Eisen stärker ist, als auf Nickel. In der Folge ist eine Bindung von CO auf Eisen wahrscheinlicher, und damit die Menge an adsorbierten Molekülen im Gleichgewichtszustand größer, als bei Nickel. Dies führt dann zu größeren Signalamplituden in der SPREE Gasmessung.

Im Gegensatz zur Chemisorption von CO auf Übergangsmetallen ist keine solche starke Bindung von *n*-Alkanen, wie dem hier verwendeten Propan, auf metallischen Oberflächen bekannt. Vielmehr zeigen die *n*-Alkane eine schwache Bindung (Physisorption) auf metallischen Oberflächen, die umso stärker wird, je länger die Alkankette wird. Dieser Effekt resultiert aus der Verstärkung der attraktiven Van-der-Waals-Wechselwirkung bei längeren (CH<sub>2</sub>)-Ketten [115, 116]. Durch diese schwache Bindung wird eine geringe Wechselwirkung der hier benutzten geringen Gaskonzentration an Propan mit den Proben mit Metallnanopartikeln (Fe:SnO<sub>x</sub>, Ni:SnO<sub>x</sub>) und entsprechend ein geringes Signal in der SPREE Gasmessung erwartet. Diese Vermutung konnte mit den oben gezeigten Messungen der dotierten Materialien bestätigt werden.

Für das undotierte Zinnoxid gilt diese Interpretation nicht, hier wurde eine deutlich höhere Signalamplitude für Propan gemessen. Hier scheint das unpolare Propan eine bessere Adsorptionswahrscheinlichkeit zu besitzen, als das polare Kohlenmonoxid. Für diese Beobachtung gibt es in der Literatur keine vergleichbaren Messwerte, da die meisten Untersuchungen für Alkane auf

## 8. Gasdetektion mittels SPREE

Zinnoxid auf der katalytischen Oxidation des Alkans bei hohen Temperaturen beruhen [117–120]. Da diese Bedingungen in den Experimenten dieser Arbeit nicht gegeben sind, kann von keiner katalytischen Aktivität ausgegangen werden, da dafür die Temperaturen zu gering sind. Stattdessen wird angenommen, dass die Anzahl an Adsorptionsplätzen, die auf der undotierten Zinnoxidoberfläche vorhanden sind, für Propan größer ist, als für Kohlenmonoxid. Die Begründung hierfür liegt vermutlich in der Oberflächengeometrie der Schicht, was allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht vollständig geklärt werden konnte. Die erzielten Ergebnisse zeigen jedoch, dass undotiertes Zinnoxid, auch bei Raumtemperatur, sehr gut zur Messung von Alkanen geeignet ist.

Die abschließende Interpretation dieses Kapitels soll klären, warum Wasserstoff bei allen untersuchten Schichten ein starkes Signal zeigt. Es ist bekannt, dass Wasserstoff aufgrund des geringen Molekülvolumens und -masse sehr gut durch Metalle und -oxide diffundiert [121–125]. Diese hohe Mobilität in Kombination mit den sehr geringen Schichtdicken der verwendeten Zinnoxidschichten führen zu der Schlussfolgerung, dass die Dotierung der Zusatzschicht eine untergeordnete Rolle bei der Messung von Wasserstoffkonzentrationen zukommt. Vielmehr ist zu erwarten, dass der Großteil der Wasserstoffmoleküle durch die Zinnoxidschicht und die Goldschicht diffundiert. Dieses Verhalten führt dann zu einer Inkorporation der Moleküle in die Goldschicht und einer Änderung der dielektrischen Eigenschaften der Goldschicht, was zu einer Verschiebung des Resonanzwinkels im SPR Winkelspektrum führt. Im Gegensatz zu den beiden anderen Gasen basiert der Sensormechanismus bei Wasserstoffgas also nicht auf einer adsorbierten Gasschicht, sondern der Diffusion der Gasmoleküle in das Schichtsystem.

Zusammengefasst wurden bei den durchgeführten Gasmessungen drei verschiedene Mechanismen beobachtet. Im Fall von Kohlenmonoxid auf Nickel und Eisen kommt es durch Orbitalüberlappung der d-Orbitale von Gasmolekül und Metall zu einer festen chemischen Bindung (Chemisorption). Bei Propan führt die attraktive Van-der-Waals-Wechselwirkung zu einer schwachen Bindung an die Oberfläche (Physisorption) und bei Wasserstoff wurden die Messwerte als Diffusion in die Schicht interpretiert.

Zusätzlich wurde festgestellt, dass sich die Signalamplitude bei der jeweiligen

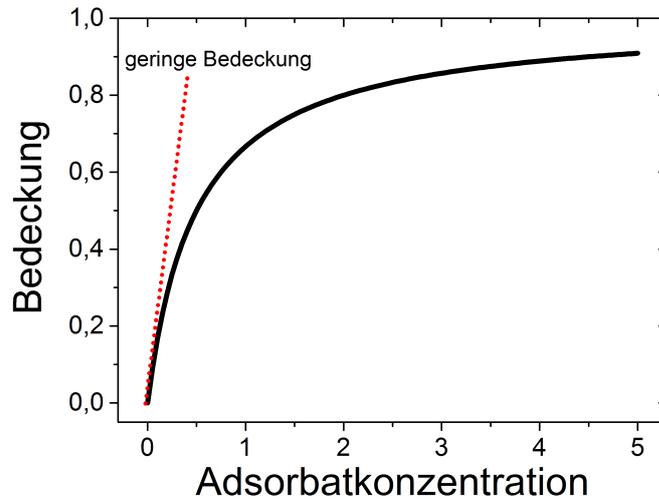


Abbildung 8.10.: Beispielhafte Darstellung einer Adsorptionsisotherme nach Langmuir (schwarz). Bei der Näherung einer sehr geringen Bedeckung kann eine lineare Funktion angenommen werden (rot).

Gasmessung selbst nach mehreren Stunden nicht ändert. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass das Gleichgewicht bereits wenige Sekunden nach Exposition des Gases erreicht wurde. Zudem konnte der Ausgangszustand, nach dem Entfernen des Analytgas in wenigen Sekunden wiederhergestellt werden. Selbst im Fall von Kohlenmonoxid auf Nickel und Eisen, also einer starken Bindung mit der Oberfläche, konnte keine Verzögerung bei der Desorption festgestellt werden. Diese Beobachtung lässt sich damit erklären, dass die hier verwendeten Gaskonzentrationen so klein sind, dass sich das Experiment im Grenzfall einer geringen Bedeckung der Oberfläche befindet. Zur Erläuterung dieses Falls ist eine beispielhafte Adsorptionsisotherme nach Langmuir in Abb. 8.10 aufgetragen. Dort ist erkennbar, dass das Verhältnis von Bedeckung und Adsorbat(Gas-)konzentration bei einer geringen Konzentration eine lineare Funktion annimmt. Das führt zur Schlussfolgerung, dass die Bedeckung der Oberfläche mit dem Analytgas bei allen hier durchgeführten Experimenten so gering ist, dass keine konkurrierenden Effekte bei Adsorption und Desorption zu erwarten sind und sich beide Mechanismen linear verhalten.

## 8.7. Schichtdickenabhängigkeit der Gasdetektion

In Ergänzung zu den Gasmessungen der unterschiedlich dotierten Schichten, wurde eine Abhängigkeit der Sensitivität in der SPREE Gasmessung von der Schichtdicke der Zusatzschicht festgestellt. Diese Ergebnisse sind in [126] veröffentlicht. Der Effekt der Schichtdickenabhängigkeit ist in Abb. 8.11 dargestellt. Dabei wurden vier Proben hergestellt bei denen sukzessive die Schichtdicke erhöht wurde (1.6, 3.4, 5.1 und 6.3 nm). Bei der Präparation dieser Schichten wurde ausschließlich die Beschichtungszeit variiert. Die jeweilige Dicke der Schicht wurde dann mittels spektraler Ellipsometrie bestimmt (vgl. Kap. 7). Anschließend wurde das Winkelspektrum jeder Probe mit dem SPREE Verfahren gemessen. Die Ergebnisse dieser Messung sind in Abb. 8.11 (links) dargestellt. Dort ist erkennbar, dass sich die Messwerte zu höheren Winkeln verschieben, wenn die Dicke der Zusatzschicht erhöht wird. Diese Verschiebung wurde erwartet und kann mit der WVase Software simuliert werden. Dabei fällt auf, dass bei der Probe mit der dicksten Zusatzschicht (6.3 nm) keine weitere Verschiebung im Vergleich zur 5.1 nm dicken Probe zu erkennen ist. Bei dieser Probe ist vermutlich ein weiterer Effekt aufgetreten: die Änderung der dielektrischen Funktion durch die längere Beschichtungszeit. Dieses Verhalten wurde in Kapitel 7.3.3 erläutert. Dort wurde festgestellt, dass es zu einer Änderung der dielektrischen Funktion kommt, wenn die Beschichtungszeit bzw. Schichtdicke sukzessive erhöht wird. Dieser Effekt ist auch bei den dünneren Zusatzschichten für die SPREE Messung zu erwarten, allerdings in deutlich geringerem Umfang.

Bei der dicksten hier verwendeten Schicht (6.3 nm) ist die Änderung der dielektrischen Funktion so signifikant, dass die Verschiebung der Kurve durch die Erhöhung der Schichtdicke vollständig kompensiert wird, wie in Abb. 8.11 (links) gezeigt ist.

Werden die unterschiedlich dicken Proben in der SPREE Gasmessung verwendet, ergibt sich die Messung in Abb. 8.11 (rechts). Dort ist beispielhaft die Gasmessung von vier unterschiedlichen Konzentrationen von Kohlenmonoxid in synthetischer Luft mit SPREE gezeigt.

Es ist zu erkennen, dass die vier unterschiedlich dicken Fe:SnO<sub>x</sub> Schichten zu

## 8.7. Schichtdickenabhängigkeit der Gasdetektion

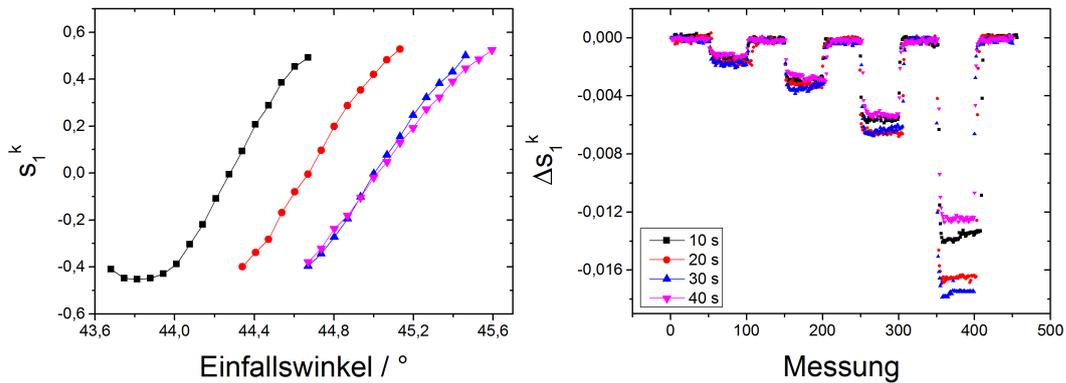


Abbildung 8.11.: Visualisierung des Schichtdickeneffekts am Beispiel des Systems BK7/Gold(45 nm)/Fe:SnO<sub>x</sub> bei vier unterschiedlich dicken Fe:SnO<sub>x</sub> Zusatzschichten. Aufgetragen sind die Winkelspektren der vier Proben mit Schichtdicken von 1.6 nm bis 6.3 nm (links) und die zugehörige Gasmessung mit unterschiedlichen Konzentrationen von Kohlenmonoxid in synthetischer Luft (rechts) [126].

unterschiedlichen Sensitivitäten in der Gasmessung führen. Dabei ergab sich die in Tabelle 8.5 gezeigte Reihenfolge, wobei an oberster Stelle die Probe mit der höchsten Effektivität in der Gasmessung gelistet ist. Es ist erkennbar, dass die Effektivität in der Gasmessung bei Erhöhung der Schichtdicke von 1.6 nm bis 5.1 nm zunächst ansteigt, dann aber, bei einer weiteren Erhöhung auf 6.3 nm, rapide abfällt.

Die anfängliche Verbesserung der Sensitivität lässt sich damit erklären, dass zunächst der Schutzeffekt der Zusatzschicht auf die sensitive Goldschicht erhöht wird. Dieses Verhalten basiert auf der Hinderung der Degradation der Goldschicht durch die Zinnoxid-Zusatzschicht. Dieser Effekt wurde bereits in Kap. 8.3 erläutert und basiert auf der Oxidation der Goldoberfläche durch Schwefelverbindungen. Diese Degradation wird verhindert, wenn eine Zusatzschicht (hier Zinnoxid) auf der Oberfläche aufgebracht wird. Ist diese Schicht jedoch zu dünn bzw. bedeckt nicht vollständig die Oberfläche, so kommt es weiterhin zur partiellen Degradation des Goldes und damit zu einer Verringerung der Sensoreffektivität in der Gasmessung.

## 8. Gasdetektion mittels SPREE

Beschichtungszeit	Schichtdicke	$\Delta s_1^k$ ( $\cdot 10^{-2}$ ) bei 100 ppm
30 s	5.1 nm	1.78
20 s	3.4 nm	1.65
10 s	1.6 nm	1.40
40 s	6.3 nm	1.24

Tabelle 8.5.: Vergleich der gemessenen  $\Delta s_1^k$ -Werte in der SPREE Gasmessung an einer BK7/Gold(45 nm)/Fe:SnO<sub>x</sub> Probe mit unterschiedlich dicken Fe:SnO<sub>x</sub> Schichten.

Wird die Schichtdicke der Zusatzschicht allerdings über einen bestimmten Wert erhöht, so tritt ein weiterer Effekt auf. Ist die Zusatzschicht so dick, dass die adsorbierten Gasatome von der SPR-aktiven Goldschicht nicht mehr wahrgenommen werden, so wird die Effektivität in der Gasmessung verringert. Beim Aufbringen der Zusatzschicht gilt es also, zwei konkurrierende Mechanismen (Schutz vor Degradation vs. Entfernung der Gasatome von der Oberfläche) auszugleichen und damit die optimale Schichtdicke für die Gasmessung zu finden. Entsprechend der in Abb. 8.11 gezeigten Versuche liegt die optimale Schichtdicke der Zusatzschicht bei ca. 5 nm. Eine Verringerung oder Erhöhung der Zusatzschicht hätte eine schlechtere Sensitivität in der Gasmessung zur Folge. Für die beiden anderen untersuchten Gase (Propan und H<sub>2</sub>) wurde ein äquivalenter Trend gefunden. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind allerdings hier aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht abgebildet.

Mithilfe dieser Untersuchungen wurden zwei für die Verwendung der SPREE Methode in der Gasmessung fundamentale Bedingungen identifiziert: Erstens gilt es, die SPR-aktive Goldschicht vor irreversiblen Reaktionen mit Gasen zu schützen, um die Verwendbarkeit des Sensors über viele Zyklen zu gewährleisten. Diese Bedingung wurde durch das Aufbringen der Zinnoxid-schichten erfüllt, da auch nach einigen Monaten keine Veränderung der Sensorleistung erkennbar war. Zweitens muss darauf geachtet werden, dass die Schutzmaßnahmen nicht zu einer Verschlechterung der eigentlichen Effektivität des Gassensors führt. Auch diese Bedingung wurde erfüllt, indem eine Analyse der Schichtdickenabhängigkeit durchgeführt wurde.

**Teil V.**

**Zusammenfassung**



Das Ziel der durchgeführten Untersuchungen war die Herstellung und Evaluierung von (dotierten) Zinnoxidschichten als sensitivitätserhöhende Schichten in der SPREE Gasmessung. Die hierfür genutzten Sensoren bestehen aus der SPR aktiven Beschichtung (Gold) und einer zusätzlichen (dotierten) Zinnoxidschicht, die auf einem BK7 Glasprisma in Kretschmann-Konfiguration aufgebracht wurden.

Die Herstellung der Schichtsysteme wurde mit einer Kombination aus Elektronenstrahlverdampfung (Gold) und RF-Magnetronbeschichtung (Zinnoxid) realisiert. Dafür wurden jeweils Probenhalter hergestellt, die den geometrischen Besonderheiten der Prismen entsprechen. Bei allen Prismen wurde dann eine 45 nm dicke Goldschicht aufgetragen.

Für die zusätzliche Zinnoxidschicht wurden generell drei Probensätze unterschieden: Ni:SnO<sub>x</sub>, Fe:SnO<sub>x</sub> und undotiertes SnO<sub>x</sub>. Für das undotierte Zinnoxid wurde ein kommerziell erhältliches Target benutzt. Um die dotierten Zinnoxidschichten herstellen zu können, wurde das Target modifiziert, indem ein dünner Streifen des jeweiligen Dotierungsmaterials (Eisen und Nickel) aufgebracht wurde. Die Dicke der Zinnoxidschichten wurde von (1 – 10) nm variiert, wobei eine lineare Beschichtungsrate gefunden wurde.

Zusätzlich zu diesen Proben für die SPREE Gasmessung wurden alle Zinnoxidschichten auf Si(100)-Wafern mit höheren Schichtdicken von bis zu 200 nm abgeschieden. Diese Schichten dienten zur Charakterisierung des Zinnoxids in Abhängigkeit der Beschichtungsparameter. Dabei wurden verschiedene Probensätze hergestellt, bei denen jeweils der Sauerstoffgehalt des Plasmas, der Dotierungsgrad, die Sputterleistung und die Beschichtungszeit verändert wurden. Danach wurde das Zinnoxid anhand seiner optischen, strukturellen und chemischen Eigenschaften untersucht, um Rückschlüsse auf die Ergebnisse der SPREE Gasmessungen zu erhalten.

Die strukturelle Untersuchung wurde mithilfe von AFM und TEM Messungen durchgeführt. Bei den AFM Messungen stellte sich heraus, dass alle Zinnoxidschichten eine mittlere quadratische Rauheit von  $S_q < 1$  nm aufweisen und damit die Rauheit nicht als Faktor in die Sensitivität der Gasmessung eingeht. Bei der Untersuchung mittels TEM wurde nachgewiesen, dass das Zinnoxid amorph ist und das dotierte Material (Fe, Ni) als Nanopartikel in die Schicht

eingebaut wird. Zudem konnte gezeigt werden, dass die Größe der Nanopartikel umso größer wird, je höher die Sputterleistung ist. Dies wurde auf eine höhere Temperatur während der Beschichtung zurückgeführt, die aus höheren Kollisionsenergien resultiert.

Die chemische Charakterisierung wurde mittels EDX, TOF-SIMS und GI-XRF durchgeführt. In den EDX Untersuchungen wurde qualitativ nachgewiesen, dass das dotierte Material in die Schicht eingebaut wurde und wie sich die Beschichtungszeit auf die Verteilung der Dotierung innerhalb der Schicht auswirkt. Dabei wurde herausgefunden, dass eine niedrige Beschichtungszeit zu einer Übertragung der Bewegung des Probenhalters (Oszillation) auf den vertikalen Dotierungsgrad führt. Die TOF-SIMS Messungen wurden durchgeführt, um diese Oszillation des Dotierungsgrades weiter zu untersuchen. Dabei konnte im Detail gezeigt werden, wie sich die Kombination aus Beschichtungszeit und Sputterleistung auf die vertikale Verteilung der Dotierung auswirkt. Die GI-XRF Messung wurde am BESSY II durchgeführt und war nötig, um den Dotierungsgrad an mindestens einer exemplarischen Probe quantifizieren zu können. Zuvor war es mit anderen Methoden nicht gelungen, den Dotierungsgrad der sehr dünnen Zinnoxidschichten quantitativ genau zu bestimmen. Dabei wurde ein Dotierungsgrad von Eisen in einer 5 nm dicken  $\text{SnO}_x$  Schicht von ca. 10% nachgewiesen.

Die optische Charakterisierung wurde mittels spektraler Ellipsometrie durchgeführt. Für die einzelnen Schichten wurden jeweils Modelle für die dielektrische Funktion entwickelt. Es zeigte sich, dass die typischerweise verwendeten Modelle für dotierte Metalloxide (Tauc-Lorentz + Drude) für die hier verwendeten dotierten Zinnoxidschichten keine hinreichend gute Grundlage darstellen. Daher wurde ein Modell entwickelt, das aus drei (undotiertes Zinnoxid) bzw. vier (dotiertes Zinnoxid) Gaussfunktionen zusammengesetzt wurde. Dabei wurde herausgefunden, dass die zusätzliche Gaussfunktion für das dotierte Material im nahen Infrarot liegt. Da die Position und Breite dieser zusätzlichen Absorptionsbande auf plasmonische Effekte schließen lässt, wurde in Übereinstimmung mit den strukturellen Untersuchungen geschlossen, dass metallische Nanopartikel nach der Dotierung in der Schicht vorliegen. Diese Schlussfolgerung wurde weiter bestätigt, indem Probensätze unter oxidativen

und reduktiven Bedingungen während der Beschichtung hergestellt wurden. Dabei zeigte sich, dass unter oxidativen Bedingungen keine Absorptionsbande im nahen IR auftritt und entsprechend keine metallischen Nanopartikel vorliegen. Weiterhin wurden Proben mit einem unterschiedlichen Dotierungsgrad von  $< 1\% - 18\%$  hergestellt. Auch hier wurde deutlich, dass die zusätzliche Absorptionsbande graduell stärker wird, wenn der Anteil an Dotierungsmaterial in der Schicht erhöht wird. Zusätzlich dazu wurde ein Probensatz hergestellt, bei dem die Schichtdicke variiert wurde. Hier zeigte sich, dass die plasmonischen Eigenschaften umso stärker ausgeprägt sind, umso dünner die Schicht wird. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass zu Beginn des Beschichtungsprozesses ein erhöhter Anteil an metallischem Dotierungsmaterial gesputtert wird.

Nach der Charakterisierung der Schichten wurden die SPREE Gasmessungen durchgeführt. Dabei wurde zunächst in einer Simulation analysiert, wie sich die Änderung des Brechungsindex der Gasphase und von adsorbierten Gasen auf das SPREE Signal auswirken. Dabei wurde herausgefunden, dass der maßgebliche Effekt auf die Sensitivität die Adsorption der Gase an der jeweiligen Sensoroberfläche ist. Zudem wurde im Experiment gezeigt, dass die Benutzung von Sensoren, die nur mit einer Goldschicht (ohne Zinnoxidschicht) beschichtet wurden, nicht praktikabel ist. Diese Sensoren degradieren aufgrund der irreversiblen Oxidation des Goldes innerhalb einer weniger Minuten. Es konnte nachgewiesen werden, dass Sensoren mit Zinnoxidschicht keiner vergleichbar schnellen Degradation unterworfen sind und mehrere Monate genutzt werden können.

Die Effektivität der drei unterschiedlich dotierten Zinnoxidschichten ( $\text{SnO}_x$ ,  $\text{Ni:SnO}_x$  und  $\text{Fe:SnO}_x$ ) in der Gasmessung wurde anhand ihrer Sensitivität gegenüber drei verschiedenen Gassorten ( $\text{CO}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{C}_3\text{H}_8$ ) getestet. Dabei zeigte  $\text{Fe:SnO}_x$  für alle Gase die höchste Sensitivität. Die Sensoren mit  $\text{Ni:SnO}_x$  Schicht zeigten im Vergleich dazu etwa die halbe Sensitivität für alle Gase. Die undotierte Schicht zeigte für  $\text{H}_2$  und  $\text{CO}$  eine sehr geringe Sensitivität, während die Sensitivität für  $\text{C}_3\text{H}_8$  fast so hoch ist, wie bei  $\text{Fe:SnO}_x$ . Im Fall von  $\text{CO}$  wurden die Beobachtungen auf das Vorhandensein von metallischen Nanopartikeln bei  $\text{Fe:SnO}_x$  und  $\text{Ni:SnO}_x$  zurückgeführt, die durch bekannte

Oberflächenprozesse die Adsorption von bestimmten Gasen bevorzugen. Die hohe Sensitivität von  $C_3H_8$  bei undotiertem Zinnoxid wurde auf eine erhöhte Anzahl an Adsorptionsplätzen zurückgeführt. Für  $H_2$  wurde bei allen Proben eine hohe Signalamplitude gemessen. Diese Beobachtung wurde damit erklärt, dass  $H_2$ -Moleküle aufgrund ihrer geringen Größe und Masse in die Schicht diffundieren und die Sensitivität nicht ausschließlich durch Adsorptionseffekte erklärbar ist.

In einer weiteren Messreihe wurde die Abhängigkeit der Sensitivität in der Gasmessung von der Schichtdicke der (dotierten) Zinnoxidschicht untersucht. Dabei wurde eine optimale Schichtdicke von 5 nm gefunden und bewiesen, dass bei einer weiteren Erhöhung der Schichtdicke die Sensitivität rapide abnimmt.

Als Fazit kann festgestellt werden, dass das SPREE Verfahren, im Vergleich zu früheren Arbeiten, während dieser Experimente entscheidend verbessert wurde. Diese Verbesserung wurde durch eine Modifizierung der Auswertung der ellipsometrischen Daten erreicht, indem ausschließlich die für die Anregung der Oberflächenplasmonen nötigen Anteile ( $S_1$  des Stokes-Vektors) berücksichtigt wurden. Damit wurde eine Erhöhung des S/N-Verhältnis um den Faktor zwei erreicht. Außerdem wurde gezeigt, dass sich der Gasdruck auf die SPREE Gasmessung auswirkt, und das Messverfahren prinzipiell auch zur optischen Messung des Gasdrucks eingesetzt werden kann. Weiterhin wurde demonstriert, wie sich die Goldschichten durch Beschichtung mit Zinnoxid effektiv schützen lassen und so mehrere Monate stabil sind. Durch die Dotierung dieser Zusatzschicht konnte bewiesen werden, dass sich die Adsorptionseigenschaften der Gase auf verschiedene Metalle ausnutzen lassen, um die Sensitivität der Schicht in der SPREE Gasmessung einzustellen.

Durch die hier durchgeführten Messungen wurden entscheidende Beiträge zur Weiterentwicklung des SPREE Verfahrens und zur Charakterisierung von dotierten dünnen Zinnoxidschichten geleistet. Es konnte erfolgreich gezeigt werden, wie die Dotierung die optischen Eigenschaften des Schichtsystems beeinflussen kann und wie sich diese Veränderung auf die Messung von Gasen mit dem SPREE Verfahren auswirkt. Diese Erkenntnisse ermöglichen die Herstellung von Gassensoren, die in der Lage sind von außerhalb des Systems an

inneren Grenzflächen Gaskonzentrationen bis in den ppm Bereich zu messen.



**Teil VI.**

**Anhang**



# Formelzeichenverzeichnis

Formelzeichen	Bedeutung
$A$	Amplitude
$b$	Beweglichkeit der freien Ladungsträger
$\mathbf{B}$	Magnetische Flussdichte
$\beta$	Phasenfaktor
$c$	Geschwindigkeit der elektromagnetischen Welle
$c$ (Gas)	Konzentration eines Gases in synth. Luft
CH	Cauchyscher Hauptwert eines divergenten Integrals
$\delta_x, \delta_y$	Phase in x- und y-Richtung
$\Delta$	Ellipsometrische Transfergröße, entspricht der Phasendifferenz
$\Delta\Delta$	Änderung $\Delta$
$\Delta\Psi$	Änderung von $\Psi$
$\Delta\Theta$	Änderung des SPR-Resonanzwinkels
$d$	Schichtdicke
$\mathbf{D}$	Elektrische Flussdichte
$\mathbf{E}$	Elektrisches Feld
$e$	Elementarladung
$E_0$	Zentrumsenergie
$E_g$	Bandlückenenergie
$\epsilon$	Dielektrische Funktion bzw. Dielektrizitätszahl
$\epsilon_\infty$	Dielektrizitätszahl bei hohen Frequenzen
$\epsilon_0$	Dielektrizitätszahl des Vakuums
$\langle \epsilon \rangle$	Pseudodielektrische Funktion
$\Gamma$	Dämpfungskonstante
$\mathbf{H}$	Magnetische Feldstärke

## Formelzeichenverzeichnis

<b>j</b>	Elektrische Stromdichte
<b>J</b>	Jones Matrix
$k$	Extinktionskoeffizient
$k_{x,y,z}$	Wellenvektor in x,y,z-Richtung
$k_0$	Wellenvektor des einfallenden Lichtstrahls
$L$	Dicke der Adsorbatschicht
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	Magnetische Permeabilität
<b>M</b>	Müller-Matrix
$m^*$	reduzierte Masse
$n$	Brechungsindex
$\tilde{N}$	Komplexer Brechungsindex
$N_f$	Anzahl freier Ladungsträger
$\nu$	Frequenz
$\omega$	Kreisfrequenz
$P$	Polarisationsgrad
$p$	Druck
$\Phi$	Einfallswinkel
$\Psi$	Ellipsometrische Transfergröße, $\tan \Psi$ entspricht dem Amplitudenverhältnis
<b>r</b>	Fresnel-Reflektionskoeffizient
$\rho$	Ladungsdichte
$\tilde{\rho}$	Komplexer Reflektionskoeffizient
$S_0 - S_4$	Stokes-Parameter
$S_q$	Mittlere quadratische Rauheit
$S$	Sensitivitätskonstante
$s_1^k$	Fourierkoeffizient des ersten Stokes-Parameters
$\sigma$	Elektrische Leitfähigkeit
$\sigma^{exp}$	Empirische Standardabweichung
$t$	Zeit
<b>t</b>	Fresnel-Transmissionskoeffizient
$\Theta$	SPR-Resonanzwinkel

# Abkürzungsverzeichnis

Abkürzung	Bedeutung
AFM	Rasterkraftmikroskopie
AOI	Einfallswinkel
BESSY II	Elektronenspeicherring in Berlin-Adlershof
BK7	Borosilikat-Kronglas
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
FIB	Bestrahlung mittels eines fokussierten Ionenstrahls
GI-XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse unter streifendem Einfall
HF-Generator	Hochfrequenzgenerator
HOMO	Höchstes besetztes Molekülorbital
IR	Infraroter Spektralbereich
LUMO	Niedrigstes unbesetztes Molekülorbital
MSD	Mittlere quadratische Abweichung
MOS	Metalloxid-Halbleitersensoren
NIR	Spektralbereich des nahen Infrarot
ppb	parts per billion
ppm	parts per million
PFA	Perfluoroalkoxypolymer
pseudo-DF	Pseudodielektrische Funktion
SE	Spektrale Ellipsometrie
SERS	Oberflächenverstärkte Ramanstreuung
SPR	Oberflächenplasmonenresonanz
SPP	Oberflächenplasmonen-Polaritonen
SPREE	Oberflächenplasmonenresonanzverstärkte Ellipsometrie
S/N	Signal-zu-Rausch Verhältnis

## *Abkürzungsverzeichnis*

TCO	Transparente halbleitende Metalloxide
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TIRE	Ellipsometrie unter totaler interner Reflexion
TOF-SIMS	Flugzeitsekundärionenmassenspektrometrie
UV/VIS	Ultravioletter und sichtbarer Spektralbereich
XRD	Röntgenbeugung
XRF	Röntgenfluoreszenzanalyse

# Literaturverzeichnis

- [1] J. Hodgkinson and R. P. Tatam, "Optical gas sensing: a review," *Meas. Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, 2013.
- [2] C. Wang, L. Yin, L. Zhang, D. Xiang, and R. Gao, "Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors," *ACS Sensors*, vol. 10, no. 3, pp. 2088–2106, 2010.
- [3] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, "Surface plasmon resonance sensors: review," *Sens. Actuators, B*, vol. 54, no. 1, pp. 3–15, 1999.
- [4] Y.-F. Sun, S.-B. Liu, F.-L. Meng, J.-Y. Liu, Z. Jin, L.-T. Kong, and J.-H. Liu, "Metal oxide nanostructures and their gas sensing properties: a review," *ACS Sensors*, vol. 12, no. 3, pp. 2610–2631, 2012.
- [5] A. Azad, S. Akbar, S. Mhaisalkar, L. Birkefeld, and K. Goto, "Solid state gas sensors: A review," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 139, no. 12, pp. 3690–3704, 1992.
- [6] P. Laj, J. Klausen, M. Bilde, C. Plass-Duelmer, G. Pappalardo, C. Clerbaux, U. Baltensperger, J. Hjorth, D. Simpson, and S. Reimann, "Measuring atmospheric composition change," *Atmos. Environ.*, vol. 43, no. 33, pp. 5351–5414, 2009.
- [7] D. Smith and P. Spanel, "The challenge of breath analysis for clinical diagnosis and therapeutic monitoring," *Analyst (Cambridge, U. K.)*, vol. 132, no. 5, pp. 390–396, 2007.
- [8] D.-D. Lee and D.-S. Lee, "Environmental gas sensors," *IEEE Sens. J.*, vol. 1, no. 3, pp. 214–224, 2001.

- [9] J. Hodgkinson and R. D. Pride, “Methane-specific gas detectors: the effect of natural gas composition,” *Meas. Sci. Technol.*, vol. 21, no. 10, p. 105103, 2010.
- [10] D. J. Wales, J. Grand, V. P. Ting, R. D. Burke, K. J. Edler, C. R. Bowen, S. Mintova, and A. D. Burrows, “Gas sensing using porous materials for automotive applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 44, no. 13, pp. 4290–4321, 2015.
- [11] E. Jones, “The pellistor catalytic gas detector,” *Techniques and mechanism in gas sensing*, pp. 17–31, 1987.
- [12] D. Williams, “Conduction and gas response of semiconductor gas sensors,” *Solid State Gas Sensors*, pp. 71–123, 1987.
- [13] N. Barsan, D. Koziej, and U. Weimar, “Metal oxide-based gas sensor research: How to?,” *Sens. Actuators, B*, vol. 121, no. 1, pp. 18–35, 2007.
- [14] E. Bakker and Y. Qin, “Electrochemical sensors,” *Anal. Chem.*, vol. 78, no. 12, pp. 3965–3983, 2006.
- [15] N. Myoung, H. K. Yoo, and I. W. Hwang, “Raman gas sensing of modified Ag nanoparticle SERS,” *Synthesis and Photonics of Nanoscale Materials 11*, vol. 8969, 2014.
- [16] H. Arwin, *TIRE and SPR-enhanced SE for adsorption processes*, pp. 249–264. Springer, 2014.
- [17] H. Arwin, M. Poksinski, and K. Johansen, “Total internal reflection ellipsometry: principles and applications,” *Appl. Opt.*, vol. 43, no. 15, pp. 3028–3036, 2004.
- [18] K. A. Willets and R. P. Van Duyne, “Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing,” *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 58, pp. 267–297, 2007.
- [19] F. Abeles, “Optical-properties of very thin-films,” *Thin Solid Films*, vol. 34, no. 2, pp. 291–302, 1976.

- [20] E. G. Bortchagovsky, I. A. Yurchenko, Z. I. Kazantseva, J. Humlicek, and J. Hora, "Fullerene embedded langmuir-blodgett films probed by spectroscopic ellipsometry.," *International Conference on Optical Diagnosis of Materials and Devices for Opto-, Micro-, and Quantum Electronics 1997*, vol. 3359, pp. 38–44, 1998.
- [21] M. Poksinski and H. Arwin, "Protein monolayers monitored by internal reflection ellipsometry," *Thin Solid Films*, vol. 455, pp. 716–721, 2004.
- [22] E. Kretschmann, "Die Bestimmung optischer Konstanten von Metallen durch Anregung von Oberflaechenplasmaschwingungen," *Z. Phys.*, vol. 241, no. 4, pp. 313–324, 1971.
- [23] A. Nooke, U. Beck, A. Hertwig, A. Krause, H. Kruger, V. Lohse, D. Nengendank, and J. Steinbach, "Ellipsometric detection of gases with the surface plasmon resonance effect on gold top-coated with sensitive layers," *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 9, pp. 2659–2663, 2011.
- [24] A. Nooke, U. Beck, A. Hertwig, A. Krause, H. Kruger, V. Lohse, D. Nengendank, and J. Steinbach, "On the application of gold based SPR sensors for the detection of hazardous gases," *Sens. Actuators, B*, vol. 149, no. 1, pp. 194–198, 2010.
- [25] U. Beck, A. Hertwig, M. Kormunda, A. Krause, H. Kruger, V. Lohse, A. Nooke, J. Pavlik, and J. Steinbach, "Spr enhanced ellipsometric gas monitoring on thin iron doped tin oxide layers," *Sens. Actuators, B*, vol. 160, no. 1, pp. 609–615, 2011.
- [26] R. M. Azzam and N. M. Bashara, *Ellipsometry and polarized light*. North-Holland. sole distributors for the USA and Canada, Elsevier Science Publishing Co., Inc., 1987.
- [27] A. Roeseler and E. H. Korte, *Infrared spectroscopic ellipsometry*. Wiley Online Library, 2002.
- [28] H. Fujiwara, *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. John Wiley & Sons, 2007.

- [29] H. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*. William Andrew, 2005.
- [30] M. Schubert, *Infrared ellipsometry on semiconductor layer structures: phonons, plasmons, and polaritons*. Springer Science & Business Media, 2004.
- [31] D. Aspnes, “Dielectric function and surface microroughness measurements of InSb by spectroscopic ellipsometry,” *Journal of Vacuum Science & Technology*, vol. 17, no. 5, pp. 1057–1060, 1980.
- [32] H. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*. William Andrew, 2005.
- [33] D. Aspnes, “The accurate determination of optical properties by ellipsometry,” *Handbook of Optical Constants of Solids*, vol. 1, pp. 89–112, 1985.
- [34] L. Liu, Y. Chen, Y. Meng, S. Chen, and G. Jin, “Improvement for sensitivity of biosensor with total internal reflection imaging ellipsometry,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 9, pp. 2758–2762, 2011.
- [35] S. Nelson, K. S. Johnston, and S. S. Yee, “High sensitivity surface plasmon resonance sensor based on phase detection,” *Sens. Actuators, B*, vol. 35, no. 1, pp. 187–191, 1996.
- [36] D. Aspnes, “Spectroscopic ellipsometry of solids,” *Optical Properties of Solids: New Developments*, pp. 799–846, 1976.
- [37] H. A. Kramers and W. Heisenberg, “Ueber die Streuung von Strahlung durch Atome,” *Z. Phys.*, vol. 31, no. 1, pp. 681–708, 1925.
- [38] R. d. L. Kronig, “Ueber die Intensitaet der Mehrfachlinien und ihrer Zeemankomponenten,” *Z. Phys.*, vol. 31, no. 1, pp. 885–897, 1925.
- [39] J. S. Toll, “Causality and the dispersion relation: logical foundations,” *Phys. Rev.*, vol. 104, no. 6, p. 1760, 1956.

- [40] F. Wooten, *Optical properties of solids*. Academic press, 2013.
- [41] B. von Blanckenhagen, D. Tonova, and J. Ullmann, “Application of the Tauc-Lorentz formulation to the interband absorption of optical coating materials,” *Appl. Opt.*, vol. 41, no. 16, pp. 3137–3141, 2002.
- [42] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, “Optical properties and electronic structure of amorphous germanium,” *Phys. Status Solidi A*, vol. 15, no. 2, pp. 627–637, 1966.
- [43] P. Drude, “Optical properties and the electron theory,” *Ann. Phys. (Berlin)*, vol. 14, no. 10, pp. 936–961, 1904.
- [44] A. Sommerfeld and H. Bethe, *Elektronentheorie der Metalle*, vol. 19. Springer-Verlag, 2013.
- [45] H. Fujiwara and M. Kondo, “Effects of carrier concentration on the dielectric function of ZnO:Ga and In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Sn studied by spectroscopic ellipsometry: Analysis of free-carrier and band-edge absorption,” *Phys. Rev., B*, vol. 71, no. 7, 2005.
- [46] T. E. Tiwald, D. W. Thompson, J. A. Woollam, W. Paulson, and R. Hance, “Application of ir variable angle spectroscopic ellipsometry to the determination of free carrier concentration depth profiles,” *Thin Solid Films*, vol. 313, pp. 661–666, 1998.
- [47] W. Demtroeder, *Laserspektroskopie: Grundlagen und Techniken*. Springer-Verlag, 2007.
- [48] D. De Sousa Meneses, M. Malki, and P. Echegut, “Structure and lattice dynamics of binary lead silicate glasses investigated by infrared spectroscopy,” *J. Non. Cryst. Solids*, vol. 352, no. 8, pp. 769–776, 2006.
- [49] K. E. Peiponen and E. M. Vartiainen, “Kramers-Kronig relations in optical-data inversion,” *Phys. Rev., B*, vol. 44, no. 15, pp. 8301–8303, 1991.

- [50] S. A. Maier, *Plasmonics: fundamentals and applications*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [51] H. Raether, *Surface plasmons on smooth surfaces*. Springer, 1988.
- [52] B. A. Snopok, “Theory and practical application of surface plasmon resonance for analytical purposes,” *Theor. Exp. Chem.*, vol. 48, no. 5, pp. 283–306, 2012.
- [53] K. S. Harsha, *Principles of vapor deposition of thin films*. Elsevier, 2005.
- [54] J. E. Mahan, “Physical vapor deposition of thin films,” *Physical Vapor Deposition of Thin Films, by John E. Mahan, pp. 336. ISBN 0-471-33001-9. Wiley-VCH, January 2000.*, p. 336, 2000.
- [55] D. Barchiesi, T. Grosjes, F. Colas, and M. L. de la Chapelle, “Combined SPR and SERS: Otto and Kretschmann configurations,” *J. Opt.*, vol. 17, no. 11, 2015.
- [56] M. C. Santos, M. L. Munford, and R. F. Bianchi, “Influence of NiCr/Au electrodes and multilayer thickness on the electrical properties of PANI/PVS ultrathin film grown by Lbl deposition,” *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 177, no. 4, pp. 359–366, 2012.
- [57] R. Behrisch and H. Anderson, *Sputtering by particle bombardment*. Springer.
- [58] P. Sigmund, “Mechanisms and theory of physical sputtering by particle impact,” *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B*, vol. 27, no. 1, pp. 1–20, 1987.
- [59] M. Kormunda, D. Fischer, A. Hertwig, U. Beck, M. Sebik, J. Pavlik, and N. Esser, “Deposition and characterization of single magnetron deposited Fe:SnOx coatings,” *Thin Solid Films*, vol. 595, pp. 200–208, 2015.
- [60] M. Muller, P. Honicke, B. Detlefs, and C. Fleischmann, “Characterization of high-k nanolayers by grazing incidence x-ray spectrometry,” *Materials*, vol. 7, no. 4, pp. 3147–3159, 2014.

- [61] P. Honicke, B. Beckhoff, M. Kolbe, D. Giubertoni, J. van den Berg, and G. Pepponi, “Depth profile characterization of ultra shallow junction implants,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 396, no. 8, pp. 2825–2832, 2010.
- [62] M. Krumrey and G. Ulm, “High-accuracy detector calibration at the PTB four-crystal monochromator beamline,” *Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. A*, vol. 467, pp. 1175–1178, 2001.
- [63] J. A. Woolam Co., Lincoln, *WVase32 software manual*, 3 ed., 1 2001.
- [64] A. B. Tesler, B. M. Maoz, Y. Feldman, A. Vaskevich, and I. Rubinstein, “Solid-state thermal dewetting of just-percolated gold films evaporated on glass: Development of the morphology and optical properties,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 117, no. 21, pp. 11337–11346, 2013.
- [65] E. Hartmann, P. O. Hahn, and R. J. Behm, “Determination of nanometer structures and surface-roughness of polished Si wafers by scanning tunneling microscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 69, no. 8, pp. 4273–4281, 1991.
- [66] Y. Golan, L. Margulis, and I. Rubinstein, “Vacuum-deposited gold films: Factors affecting the film morphology,” *Surf. Sci.*, vol. 264, no. 3, pp. 312–326, 1992.
- [67] J. W. Xu, Z. P. Yang, X. W. Zhang, H. Wang, and H. R. Xu, “Grain size control in ITO targets and its effect on electrical and optical properties of deposited ITO films,” *J. Mater. Sci. Mater. Electron*, vol. 25, no. 2, pp. 710–716, 2014.
- [68] L. Avril, P. Guaino, F. Maseri, K. Muthukaruppasamy, and J. J. Pireaux, “Correlation between the electrical and structural properties of aluminium-doped ZnO thin films obtained by direct current magnetron sputtering,” *15th International Conference on Thin Films (Ictf-15)*, vol. 417, 2013.
- [69] A. Uzupis, S. Tamulevicius, R. Butkute, B. Vengalis, and V. Lisauskas, “Effect of deposition conditions and annealing on residual stress of ITO

- films magnetron sputtered on silica,” *E-Mrs 2003 Fall Meeting, Symposia A and C, Proceedings*, vol. 1, no. 2, pp. 307–311, 2004.
- [70] G. E. Jellison and J. W. Mccamy, “Sample depolarization effects from thin-films of ZnS on GaAs as measured by spectroscopic ellipsometry,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 61, no. 5, pp. 512–514, 1992.
- [71] S. Zollner, T. C. Lee, K. Noehring, A. Konkar, N. D. Theodore, W. M. Huang, D. Monk, T. Wetteroth, S. R. Wilson, and J. N. Hilfinger, “Thin-film metrology of silicon-on-insulator materials,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 1, pp. 46–48, 2000.
- [72] J. Lee, P. I. Rovira, I. An, and R. W. Collins, “Rotating-compensator multichannel ellipsometry: Applications for real time stokes vector spectroscopy of thin film growth,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 69, no. 4, pp. 1800–1810, 1998.
- [73] C. M. Herzinger, B. Johs, W. A. McGahan, J. A. Woollam, and W. Paulson, “Ellipsometric determination of optical constants for silicon and thermally grown silicon dioxide via a multi-sample, multi-wavelength, multi-angle investigation,” *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 6, pp. 3323–3336, 1998.
- [74] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, and M. Ohwada, “Growth of native oxide on a silicon surface,” *J. Appl. Phys.*, vol. 68, no. 3, pp. 1272–1281, 1990.
- [75] T. Morris and G. Szulczewski, “A spectroscopic ellipsometry, surface plasmon resonance, and x-ray photoelectron spectroscopy study of Hg adsorption on gold surfaces,” *Langmuir*, vol. 18, no. 6, pp. 2260–2264, 2002.
- [76] M. Li, S. K. Cushing, and N. Q. Wu, “Plasmon-enhanced optical sensors: a review,” *Analyst*, vol. 140, no. 2, pp. 386–406, 2015.
- [77] J. Homola, S. S. Yee, and G. Gauglitz, “Surface plasmon resonance sensors: review,” *Sens. Actuators, B*, vol. 54, no. 1-2, pp. 3–15, 1999.

- [78] H. Bach and N. Neuroth, *The properties of optical glass*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [79] M. Hovel, B. Gompf, and M. Dressel, “Dielectric properties of ultrathin metal films around the percolation threshold,” *Phys. Rev., B*, vol. 81, no. 3, 2010.
- [80] Y. Wang, L. Y. Chen, B. Xu, W. M. Zheng, R. J. Zhang, D. L. Qian, S. M. Zhou, Y. X. Zheng, N. Dai, Y. M. Yang, K. B. Ding, and X. M. Zhang, “The medium-related optical constants of noble metals observed by ellipsometric study,” *Thin Solid Films*, vol. 313, pp. 232–236, 1998.
- [81] M. Loncaric, J. Sancho-Parramon, and H. Zorc, “Optical properties of gold island films—a spectroscopic ellipsometry study,” *Thin Solid Films*, vol. 519, no. 9, pp. 2946–2950, 2011.
- [82] L. G. Schulz, “An experimental confirmation of the Drude free electron theory of the optical properties of metals for silver, gold, and copper in the near infrared,” *J. Opt. Soc. Am.*, vol. 44, no. 7, pp. 540–545, 1954.
- [83] P. G. Etchegoin, E. C. Le Ru, and M. Meyer, “An analytic model for the optical properties of gold,” *J. Chem. Phys.*, vol. 125, no. 16, 2006.
- [84] P. B. Johnson and R. W. Christy, “Optical constants of noble metals,” *Phys. Rev., B*, vol. 6, no. 12, pp. 4370–4379, 1972.
- [85] E. D. Palik, *Handbook of optical constants of solids*, vol. 3. Academic press, 1998.
- [86] H. Tompkins and E. A. Irene, *Handbook of ellipsometry*. William Andrew, 2005.
- [87] D. V. Likhachev, N. Malkova, and L. Poslavsky, “Modified Tauc-Lorentz dispersion model leading to a more accurate representation of absorption features below the bandgap,” *Thin Solid Films*, vol. 589, pp. 844–851, 2015.

- [88] J. J. Mei, H. Chen, W. Z. Shen, and H. F. W. Dekkers, "Optical properties and local bonding configurations of hydrogenated amorphous silicon nitride thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 100, no. 7, 2006.
- [89] P. Eiamchai, P. Chindaudom, A. Pokaipisit, and P. Limsuwan, "A spectroscopic ellipsometry study of TiO<sub>2</sub> thin films prepared by ion-assisted electron-beam evaporation," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 9, no. 3, pp. 707–712, 2009.
- [90] N. Avci, P. F. Smet, H. Poelman, N. Van de Velde, K. De Buysser, I. Van Driessche, and D. Poelman, "Characterization of TiO<sub>2</sub> powders and thin films prepared by non-aqueous sol-gel techniques," *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, vol. 52, no. 3, pp. 424–431, 2009.
- [91] R. C. Rai, "Analysis of the urbach tails in absorption spectra of undoped ZnO thin films," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 15, 2013.
- [92] K. Boubaker, "A physical explanation to the controversial urbach tailing universality," *EPJ B*, vol. 126, no. 1, pp. 1–4, 2011.
- [93] D. Drabold, Y. Li, B. Cai, and M. Zhang, "Urbach tails of amorphous silicon," *Phys. Rev., B*, vol. 83, no. 4, p. 045201, 2011.
- [94] K.-i. Noba and Y. Kayanuma, "Urbach tail for ferroelectric materials with an order-disorder-type phase transition," *Phys. Rev., B*, vol. 60, no. 7, p. 4418, 1999.
- [95] Y. Pan, F. Inam, M. Zhang, and D. Drabold, "Atomistic origin of urbach tails in amorphous silicon," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 100, no. 20, p. 206403, 2008.
- [96] H. Kim, A. Pique, J. S. Horwitz, H. Murata, Z. H. Kafafi, C. M. Gilmore, and D. B. Chrisey, "Effect of aluminum doping on zinc oxide thin films grown by pulsed laser deposition for organic light-emitting devices," *Thin Solid Films*, vol. 377, pp. 798–802, 2000.

- [97] S. D'Elia, N. Scaramuzza, F. Ciuchi, C. Versace, G. Strangi, and R. Bartolino, "Ellipsometry investigation of the effects of annealing temperature on the optical properties of indium tin oxide thin films studied by Drude-Lorentz model," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 255, no. 16, pp. 7203–7211, 2009.
- [98] H. Lee, J. W. Park, H. Lee, Y. S. Park, and H. K. Kim, "Optical study of InZnO/Ag/InZnO thin films grown on glass substrates by using spectroscopic ellipsometry: Plasmon and antireflection effects," *J. Korean Phys. Soc.*, vol. 56, no. 2, pp. 625–632, 2010.
- [99] S. A. Little, R. W. Collins, and S. Marsillac, "Analysis of interband, intraband, and plasmon polariton transitions in silver nanoparticle films via in situ real-time spectroscopic ellipsometry," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 98, no. 10, 2011.
- [100] H. Demiryont and K. E. Nietering, "Structure and optical-properties of tin oxide-films," *Sol. Energ. Mat. Sol.*, vol. 19, no. 1-2, pp. 79–94, 1989.
- [101] A. Walsh, J. L. F. Da Silva, and S. H. Wei, "Origins of band-gap renormalization in degenerately doped semiconductors," *Phys. Rev., B*, vol. 78, no. 7, 2008.
- [102] P. E. Ciddor, "Refractive index of air: new equations for the visible and near infrared," *Appl. Opt.*, vol. 35, no. 9, pp. 1566–1573, 1996.
- [103] C. Cuthbertson and M. Cuthbertson, "On the refraction and dispersion of carbon dioxide, carbon monoxide, and methane.," *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Containing Papers of a Mathematical and Physical Character*, vol. 97, no. 683, pp. 152–159, 1920.
- [104] A. C. Simmons, "Refractive-index and Lorentz-Lorenz functions of propane, nitrogen and carbon-dioxide in spectral range 15803-22002  $\text{cm}^{-1}$  and at 944  $\text{cm}^{-1}$ ," *Opt. Commun.*, vol. 25, no. 2, pp. 211–214, 1978.
- [105] E. R. Peck and S. Huang, "Refractivity and dispersion of hydrogen in the visible and near infrared," *JOSA*, vol. 67, no. 11, pp. 1550–1554, 1977.

- [106] R. E. Gagnon, P. H. Gammon, H. Kiefte, and M. J. Clouter, "Determination of the refractive-index of liquid carbon-monoxide," *Appl. Opt.*, vol. 18, no. 8, pp. 1237–1239, 1979.
- [107] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of gases in multimolecular layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, pp. 309–319, 1938.
- [108] A. Ulman, *An Introduction to Ultrathin Organic Films: From Langmuir-Blodgett to Self-Assembly*. Academic press, 2013.
- [109] A. V. Nabok, A. Tsargorodskaya, A. Holloway, N. F. Starodub, and O. Gojster, "Registration of T-2 mycotoxin with total internal reflection ellipsometry and QCM impedance methods," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 22, no. 6, pp. 885–890, 2007.
- [110] J. C. Owens, "Optical refractive index of air - dependence on pressure temperature and composition," *Appl. Opt.*, vol. 6, no. 1, pp. 51–59, 1967.
- [111] M. Henzler and W. Goepel, *Oberflächenphysik des Festkörpers*. Springer-Verlag, 2013.
- [112] G. Doyen and G. Ertl, "Theory of carbon monoxide chemisorption on transition metals," *Surf. Sci.*, vol. 43, no. 1, pp. 197–229, 1974.
- [113] S. S. Sung and R. Hoffmann, "How carbon-monoxide bonds to metal-surfaces," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 3, pp. 578–584, 1985.
- [114] G. Blyholder, "Molecular orbital view of chemisorbed carbon monoxide," *J. Phys. Chem. C*, vol. 68, no. 10, pp. 2772–2777, 1964.
- [115] B. A. Sexton and A. E. Hughes, "A comparison of weak molecular adsorption of organic molecules on clean copper and platinum surfaces," *Surf. Sci.*, vol. 140, no. 1, pp. 227–248, 1984.
- [116] Y. Morikawa, H. Ishii, and K. Seki, "Theoretical study of n-alkane adsorption on metal surfaces," *Phys. Rev., B*, vol. 69, no. 4, 2004.

- [117] W. Schmid, N. Barsan, and U. Weimar, "Sensing of hydrocarbons and CO in low oxygen conditions with tin dioxide sensors: possible conversion paths," *Sens. Actuators, B*, vol. 103, no. 1-2, pp. 362–368, 2004.
- [118] V. A. Chaudhary, I. S. Mulla, K. Vijayamohanan, S. G. Hegde, and D. Srinivas, "Hydrocarbon sensing mechanism of surface ruthenated tin oxide: An in situ IR, ESR, and adsorption kinetics study," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, no. 13, pp. 2565–2571, 2001.
- [119] R. S. Niranjana and I. S. Mulla, "Spin coated tin oxide: a highly sensitive hydrocarbon sensor," *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 103, no. 2, pp. 103–107, 2003.
- [120] M. Batzill and U. Diebold, "The surface and materials science of tin oxide," *Prog. Surf. Sci.*, vol. 79, no. 2, pp. 47–154, 2005.
- [121] F. J. A. den Broeder, S. J. van der Molen, M. Kremers, J. N. Huiberts, D. G. Nagengast, A. T. M. van Gogh, W. H. Huisman, N. J. Koeman, N. I. Koeman, B. Dam, J. H. Rector, S. Plota, M. Haaksma, R. M. N. Hanzen, R. M. Jungblut, P. A. Duine, and R. Griessen, "Visualization of hydrogen migration in solids using switchable mirrors," *Nature*, vol. 394, no. 6694, pp. 656–658, 1998.
- [122] J. Volkl and G. Alefeld, *Hydrogen diffusion in metals*, p. 231. Academic Press New York, 1975.
- [123] W. Lanford, H. Trautvetter, J. Ziegler, and J. Keller, "New precision technique for measuring the concentration versus depth of hydrogen in solids," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 28, no. 9, pp. 566–568, 1976.
- [124] M. G. Wardle, J. P. Goss, and P. R. Briddon, "First-principles study of the diffusion of hydrogen in ZnO," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 96, no. 20, 2006.
- [125] C. F. Chen, H. B. Yu, and S. Q. Zheng, "First-principles study of hydrogen diffusion mechanism in Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *Sci. Ch. Technol. Sci.*, vol. 54, no. 1, pp. 88–94, 2011.

*Literaturverzeichnis*

- [126] D. Fischer, A. Hertwig, U. Beck, D. Negendank, V. Lohse, M. Kormunda, and N. Esser, “Dependence of the optical constants and the performance in the SPREE gas measurement on the thickness of doped tin oxide over coatings,” *Appl. Surf. Sci.*

# Danksagung

Hiermit bedanke ich mich herzlich bei allen Personen, die mich während der Promotionzeit unterstützt haben, ohne diese Menschen wäre diese Arbeit nicht möglich gewesen.

Großer Dank gilt Prof. Norbert Esser, der sich zur Übernahme der akademischen Betreuung bereit erklärt hat und mir immer mit seiner Erfahrung zur Seite stand.

Ebenso großer Dank gilt Dr. Andreas Hertwig, der mir viele Techniken der Oberflächen- und Schichtanalytik –insbesondere die Ellipsometrie– beigebracht hat. Er war es, der dieses Projekt gestartet hat und ohne ihn wäre diese Dissertation nicht entstanden – Danke !

Dr. Klaus-Jochen Eichhorn danke ich dafür, dass er sich bereit erklärt hat, diese Arbeit zu begutachten und Prof. Birgit Kannengießer dafür, dass sie den Prüfungsvorsitz übernommen hat.

Dr. Uwe Beck danke ich für die Möglichkeit im Fachbereich 6.7 die experimentellen Arbeiten durchführen zu können und für seine Hilfsbereitschaft bei allen Problemen, die wir in den letzten Jahren hatten.

Unserem Projektpartner Dr. Martin Kormunda von der Universität Usti nad Labem danke ich für seine Hilfe und Erfahrung bei der Herstellung der Schichten und dem unkomplizierten Austausch an Ideen.

Matthias Weise danke ich für die Hilfe bei der Herstellung der Schichten und bei allen technischen Fragen. Ebenso danke ich Andreas Krause für die Hilfe beim Aufbau des Experiments.

Bei Mario Sahre und Thorid Lange bedanke ich mich für die Hilfe bei den AFM, XRD und XRF-Aufnahmen.

Bei Dr. Markus Holzweber & Dr. Dan Hodoroaba bedanke ich mich für die TOF-SIMS Messungen und Dr. Phillip Hönicke danke ich dafür, dass er sich,

## *Danksagung*

in der Zeit seiner eigenen Promotion, dazu bereit erklärt, GI-XRF Messungen am BESSY II durchzuführen. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Dr. Ilona Dörfel und Dr. Werner Österle für die TEM Messungen und den informativen Austausch zu den Ergebnissen bedanken.

Ein herzliches Dankeschön schulde ich auch noch Dr. Dana-Maria Rosu und Dr. Sabrina Kirner für das Korrekturlesen meiner Arbeit.

Bei allen Mitarbeitern des Fachbereichs 6.7 bedanke ich mich für die herzliche Aufnahme in die Arbeitsgruppe und für die Geduld, mit der sie meinen fortwährenden Versuchen, den Messbetrieb mit meinen Experimenten zu stören, begegnet sind.

Zum Schluss gilt mein größter Dank meinen Eltern, meiner Schwester und Nastja für die Ermunterung und Motivation über die gesamte Promotionszeit hinweg – Danke !