

3.3 Infrarot-Reflexionsspektrometrie

3.3.1 Grundlagen

Unter Reflexionsspektrometrie werden in dieser Arbeit spektrale *äußere*⁵ *Reflexionsmessungen* an Oberflächen verstanden, die im Vergleich zur Wellenlänge des unter einem definierten Winkel (*gerichtete Reflexion*) einfallenden Lichts „glatt“ sind (spiegelnde, d.h. keine diffuse Reflexion.) Hierbei kann mit unpolarisierter oder polarisierter Strahlung gearbeitet werden. Bei konventionellen reflexionsspektrometrischen Messungen⁶ werden nur die Amplituden des elektrischen Feldvektors (Intensitäten) berücksichtigt. In die ellipsometrische Messung und Auswertung geht im Gegensatz hierzu zusätzlich die Phase ein. Allgemein kann man die Ellipsometrie als eine erweiterte reflexionsspektrometrische Methode betrachten, so daß die hier beschriebenen Grundlagen der Reflexionsspektrometrie auch die Ellipsometrie betreffen. Darüber hinausgehende spezielle Aspekte der Ellipsometrie werden in einem separaten Abschnitt (siehe 3.4) behandelt.

Polarisiertes Licht

Licht kann als eine transversale elektromagnetische Welle betrachtet werden, die sich durch die Amplitude und die Orientierung des elektrischen Feldvektors senkrecht zur Ausbreitungsrichtung beschreiben läßt. Natürliches Licht enthält Komponenten, deren elektrische Feldvektoren in alle möglichen Richtungen senkrecht zur Ausbreitungsrichtung orientiert sind. Man nennt solches Licht auch *unpolarisiert*⁷. Betrachtet man Licht bei dem die Orientierung des elektrischen Feldes konstant ist, wobei sich der Betrag und das Vorzeichen der Amplitude zeitlich ändern (Abb. 3-11), so wird solches Licht als polarisiertes bzw. genauer als *linear polarisiertes Licht* bezeichnet. Licht, dessen Amplitude konstant ist, dessen Richtung sich aber mit der Zeit ändert, bezeichnet man als *zirkular polarisiert*⁸ (Abb. 3-12). Sowohl linear als auch zirkular polarisiertes Licht stellen einen Spezialfall *elliptisch polarisierten Lichtes* dar, bei dem sich der elektrische Feldvektor mit der Zeit dreht und die Amplitude sich verändert [43].

Zur näheren Beschreibung des Reflexionsvorgangs wird, wie in Abbildung 3-13 dargestellt, von den folgenden Konventionen ausgegangen. Es gibt eine einfallende ebene elektromagnetische Welle in der eingezeichneten Ausbreitungsrichtung, die an einer Oberfläche reflektiert wird. Die Einfallsebene wird als die Ebene definiert, die vom einfallenden (und reflektierten) Strahl und der Oberflächennormalen aufgespannt wird. Der resultierende elektrische Feldvektor der Welle läßt sich in zwei Komponenten aufspalten. Die Komponente, deren elektrischer Feldvektor parallel zur Einfallsebene liegt, wird als *p-polarisiert* und die Komponente mit dem elektrischen Feldvektor senkrecht zur Einfallsebene als *s-polarisiert* bezeichnet. Eine weitere wichtige Größe zur Beschreibung der p- und s-Komponenten ist, neben der Amplitude und der Polarisationsrichtung, die Phase.

⁵ Bei der *äußeren Reflexion* wird Licht vom optisch dünneren Medium (gewöhnlich der Umgebungsluft) auf das optisch dichtere Medium (Probe) eingestrahlt. Umgekehrt (*innere Reflexion*) ist die Situation bei der *ATR-Technik*, bei der die Probe mit einem Kristall in Kontakt gebracht wird, der einen deutlich höheren Brechungsindex als diese besitzt. Es wird unter einem Winkel größer als der kritische Winkel der *Totalreflexion* eingestrahlt.

⁶ Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird diese Methode als *gerichtete Reflexion* bezeichnet.

⁷ Diese Bezeichnung ist etwas irreführend, da sich das Licht in Wirklichkeit aus einer schnell veränderlichen Folge von verschiedenen Polarisationszuständen zusammensetzt und diese Veränderungen so rasch erfolgen, daß sie jeden einzelnen resultierenden Polarisationszustand unerkennbar machen [43].

⁸ Wobei man zwischen rechts und links zirkular polarisiertem Licht unterscheidet.

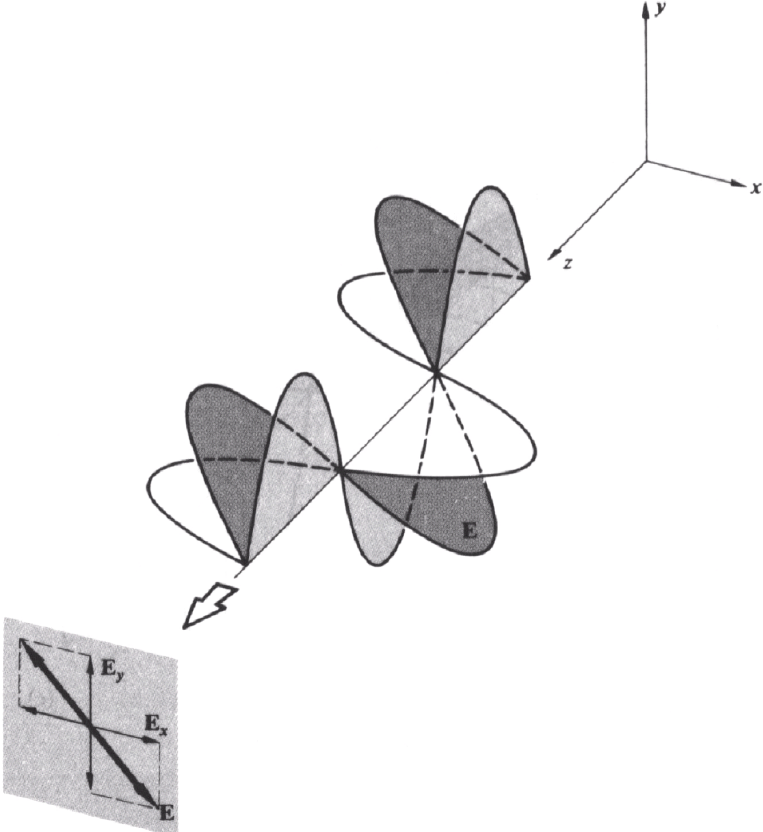


Abbildung 3-11: Linear polarisiertes Licht [43].

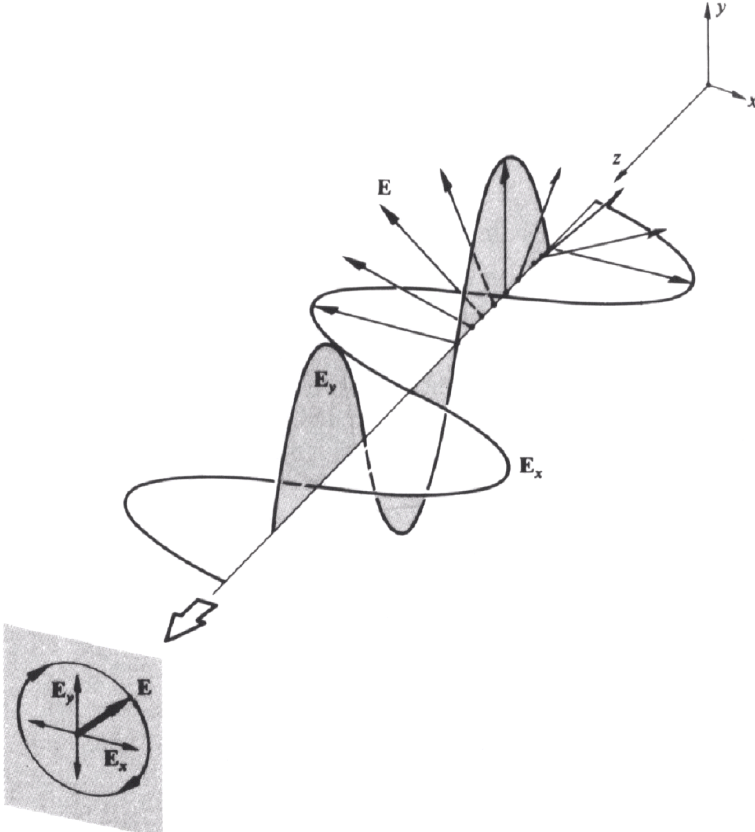


Abbildung 3-12: Zirkular polarisiertes Licht [43].

Wird ein polarisierter Lichtstrahl an einer spiegelnden Oberfläche reflektiert, so ändert sich sowohl die Amplitude als auch die Phase der parallelen und senkrechten Vektorkomponenten.

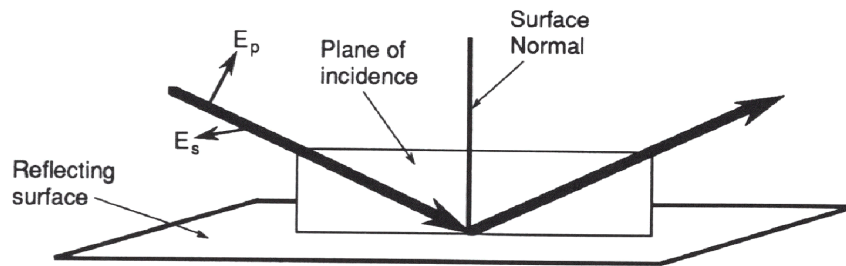


Abbildung 3-13: Reflexion eines Lichtstrahls an einer Oberfläche [44] E_p , E_s Elektrischer Feldvektor mit unterschiedlichen Polarisationsrichtungen (p=parallel, s=senkrecht).

Brechungsgesetz, Reflexion und Transmission

Trifft eine ebene elektromagnetische Welle auf die Grenzfläche zwischen zwei Medien, so erfolgt nicht nur Reflexion an der Oberfläche, sondern ein Teil der elektromagnetischen Strahlung dringt in das Medium ein. Die Richtung des gebrochenen Strahls wird durch das *Snelliussche Brechungsgesetz* beschrieben:

$$n_0 \sin \varphi_0 = n_1 \sin \varphi_1, \quad (3-1)$$

- n_0 = Brechungsindex des Mediums 0,
- n_1 = Brechungsindex des Mediums 1,
- φ_0 = Einfallswinkel,
- φ_1 = Winkel des gebrochenen Strahls.

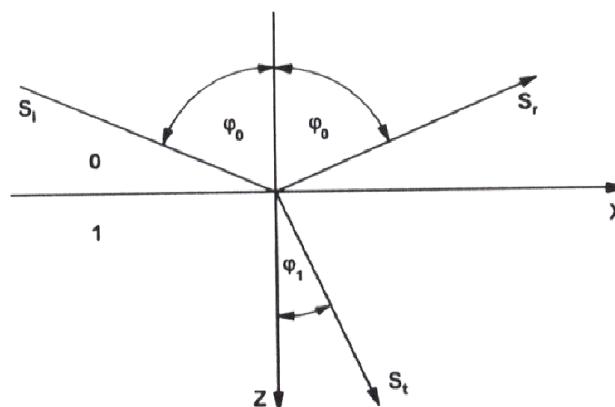


Abbildung 3-14: Das Snelliussche Brechungsgesetz für die Medien 0 und 1: s_i einfallender Strahl, s_r reflektierter Strahl, s_t transmittierter Strahl, φ_0 Einfallswinkel, φ_1 Winkel des gebrochenen Strahls zum Lot, x, z Koordinaten [45].

Für ein nichtabsorbierendes Medium wird dieser Vorgang durch die folgende Form der *Fresnelschen Gleichungen* [46, 47] beschrieben:

$$\frac{E_s}{E_s^{(0)}} = r_s = \frac{n_0 \cos \varphi_0 - n_1 \cos \varphi_1}{n_0 \cos \varphi_0 + n_1 \cos \varphi_1} = |r_s| e^{i\delta_s}, \quad (3-2)$$

$$\frac{E_p}{E_p^{(0)}} = r_p = \frac{n_1 \cos \varphi_0 - n_0 \cos \varphi_1}{n_1 \cos \varphi_0 + n_0 \cos \varphi_1} = |r_p| e^{i\delta_p},$$

$$t_s = \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_0 \cos \varphi_0 + n_1 \cos \varphi_1} = |t_s| e^{i\delta_s}, \quad (3-3)$$

$$t_p = \frac{2n_0 \cos \varphi_0}{n_1 \cos \varphi_0 + n_0 \cos \varphi_1} = |t_p| e^{i\delta_p}.$$

Dabei gilt:

$$n_1 \cos \varphi_1 = \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0}. \quad (3-4)$$

Die *Fresnelschen Koeffizienten* $r_{p, s}$ bzw. $t_{p, s}$ beschreiben eine elektromagnetische Welle, die durch die Amplitude der reflektierten (r) und der durchgelassenen (t) Strahlung und die Phase δ charakterisiert wird. In komplexer Schreibweise haben r und t die Form:

$$\begin{aligned} r &= |r| e^{i\delta}, \\ t &= |t| e^{i\delta}. \end{aligned} \quad (3-5)$$

Die Amplituden von $r_{p, s}$ bzw. $t_{p, s}$ sind die Komponenten eines elektrischen Vektors, der mit der Zeit im allgemeinen Fall eine Ellipse beschreibt.

Optische Konstanten eines Mediums

Die optischen Eigenschaften eines Mediums können durch den reellen Brechungsindex n und den Absorptionskoeffizienten k charakterisiert werden. In Kombination bilden sie den komplexen Brechungsindex \hat{n} :

$$\hat{n} = n + ik. \quad (3-6)$$

Der komplexe Brechungsindex \hat{n} ist mit der komplexen dielektrischen Funktion $\hat{\epsilon}$ über die folgende Beziehung verknüpft:

$$\hat{\epsilon} = \hat{n}^2. \quad (3-7)$$

Mit $\hat{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$ folgt aus Gl. 3-6 und 3-7:

$$\begin{aligned} \hat{\epsilon} &= (n^2 - k^2) + i2nk, \\ \epsilon' &= n^2 - k^2, \\ \epsilon'' &= 2nk. \end{aligned} \quad (3-8)$$

Reflexion an einer Schicht

Betrachtet man eine absorbierende Schicht auf einem Substrat (z.B. Metall), so wird ein Modell angenommen, das analog Abbildung 3-15 aus drei Schichten besteht:

- Luft (n_0, φ_0)
- Beschichtung (\hat{n}_1, φ_1)
- Substrat (\hat{n}_2, φ_2)

Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes kommt es an den Grenzflächen zu Mehrfachreflexionen in der Schicht, deren Einzelbeträge aufaddiert werden müssen. Die Amplitude der reflektierten Strahlung ergibt sich dann nach der *Airy-Formel* zu:

$$r = \frac{E_r}{E_0} = \frac{r_{01} + r_{12}e^{i\delta}}{1 + r_{01}r_{12}e^{i\delta}}, \quad (3-9)$$

E_r, E_0 = reflektierte bzw. eingestrahlte Feldstärke,
 r_{01} = Fresnelkoeffizient an der Grenzfläche Luft/Schicht,
 r_{12} = Fresnelkoeffizient an der Grenzfläche Schicht/Substrat,
 δ = zusätzliche Phase durch die Schicht.

Dabei ergibt sich δ aus:

$$\delta = 4 * \pi * d * \tilde{\nu} * \left(\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \varphi_0} \right) \quad (3-10)$$

d = Schichtdicke / cm
 $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl / cm^{-1}

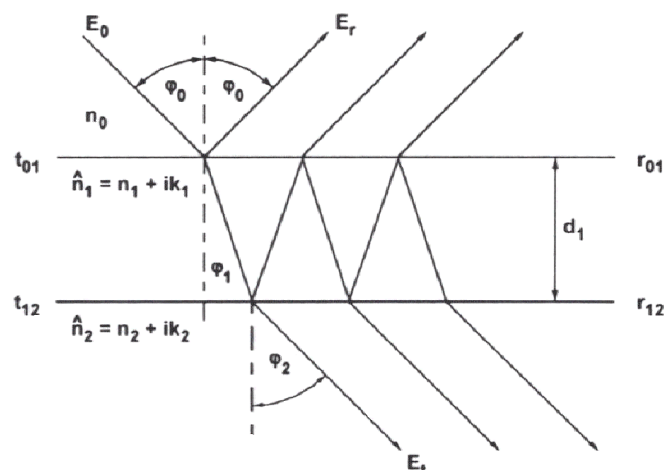


Abbildung 3-15: Mehrfachreflexionen in einer Schicht [45]. E_0, E_r, E_t Feldstärke der einfallenden, reflektierten und transmittierten Strahlung, φ_0 Einfallswinkel, d_1 Schichtdicke, $n_0, \hat{n}_1, \hat{n}_2$ Brechungsindizes, t_{01}, t_{12} Transmissionsamplituden, r_{01}, r_{12} Reflexionsamplituden.

Stark absorbierende Medien und nichtspiegelnde Reflexion

Die bisher aufgeführten Beziehungen gelten alle für die Reflexion an nichtabsorbierenden Medien. Sie lassen sich jedoch auf absorbierende Medien übertragen, wenn an Stelle der reellen (n) die komplexen Brechungsindizes ($\hat{n} = n + ik$) in die Gleichungen eingesetzt werden.

Materialien, die im Infraroten absorbieren weisen im allgemeinen eine Reihe von Absorptionsbanden auf, innerhalb derer sich n und k stark ändern (*anomale Dispersion*)⁹. Diese lassen sich auf Eigenschwingungen (und Rotationen) der durch die IR-Strahlung angeregten Moleküle zurückführen. Der Verlauf der dielektrischen Funktion innerhalb einer Absorptionsbande läßt sich durch ein Oszillationsmodell beschreiben. Ein entsprechender Oszillator läßt sich durch die Oszillatorstärke, die Dämpfungskonstante und die Oszillatorfrequenz charakterisieren. Dabei gilt die nachfolgende Beziehung [48, S. 12 ff.]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} + \frac{4\pi N \frac{e^2}{m} f}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}, \quad (3-11)$$

ε = Dielektrizitätskonstante (komplex im Fall absorbierender Medien),

ε_{∞} = Realteil der Dielektrizitätskonstante bei sehr großen Wellenzahlen,

N = Zahl der Oszillatoren pro Einheitsvolumen,

m = reduzierte Masse des Oszillators,

f = Oszillatorstärke,

ω = Frequenz,

ω_0 = Resonanzfrequenz,

γ = Dämpfungskonstante.

Spaltet man diese Formel in den Real- und Imaginärteil auf und bringt das Ganze in eine wellenzahlabhängige Form, so ergibt sich:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{F(\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2)}{(\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + (\Gamma\tilde{\nu})^2}, \quad (3-12)$$

$$\varepsilon'' = \frac{F(\Gamma\tilde{\nu})}{(\tilde{\nu}_0^2 - \tilde{\nu}^2)^2 + (\Gamma\tilde{\nu})^2}, \quad (3-13)$$

$$\text{mit: } \Gamma = \frac{\gamma}{2\pi c} \text{ und } F = (\varepsilon_0 - \varepsilon_{\infty})\tilde{\nu}_0^2. \quad (3-14)$$

F = Oszillatorstärke,

Γ = Dämpfungskonstante,

$\tilde{\nu}$ = Wellenzahl,

$\tilde{\nu}_0$ = Resonanzwellenzahl,

c = Lichtgeschwindigkeit,

ε_0 = Dielektrische Konstante für $\tilde{\nu} \rightarrow 0$.

⁹ Unter anomaler Dispersion versteht man die Erscheinung, daß innerhalb der Absorptionsbande der Brechungsindex für kurzwelliges Licht kleiner als für langwelliges Licht ist.

Der Brechungsindex und der Absorptionskoeffizient lassen sich dann mit Gl. 3-6 - 3-7 nach

$$n = \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right) + \epsilon' \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-15)$$

und

$$k = \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{\epsilon'^2 + \epsilon''^2} \right) - \epsilon' \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3-16)$$

berechnen.

Abbildung 3-16 (links) zeigt die Verhältnisse im Bereich einer starken Absorptionsbande. Für das Modell des *starken Oszillators* [48] wurde beispielhaft folgender Parametersatz gewählt: $F = 2 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-2}$, $\Gamma = 15 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_\infty = 2,1$, $\tilde{\nu}_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$. Charakteristisch sind hohe Werte für ϵ'' und k , eine starke Änderung von ϵ' und n im Absorptionsbereich (*anomale Dispersion*) und ein Bereich mit $n < 1$ ¹⁰. Das Maximum von k ist in Bezug auf die Resonanzfrequenz zu höheren Wellenzahlen verschoben und die Kurvenform ist asymmetrisch.

Abbildung 3-16 (rechts) zeigt ein Beispiel für einen *schwachen Oszillator* mit folgendem Parametersatz: $F = 800 \text{ cm}^{-2}$, $\Gamma = 10 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_\infty = 1,8$, $\tilde{\nu}_0 = 1000 \text{ cm}^{-1}$. Ein schwacher Oszillator besitzt ein annähernd konstantes n , wobei stets gilt $n > 1$. Das Maximum von k weist keine Verschiebung bezüglich ϵ'' auf, so daß $\tilde{\nu}_0$ allein mit Hilfe von ϵ' ermittelt werden kann.

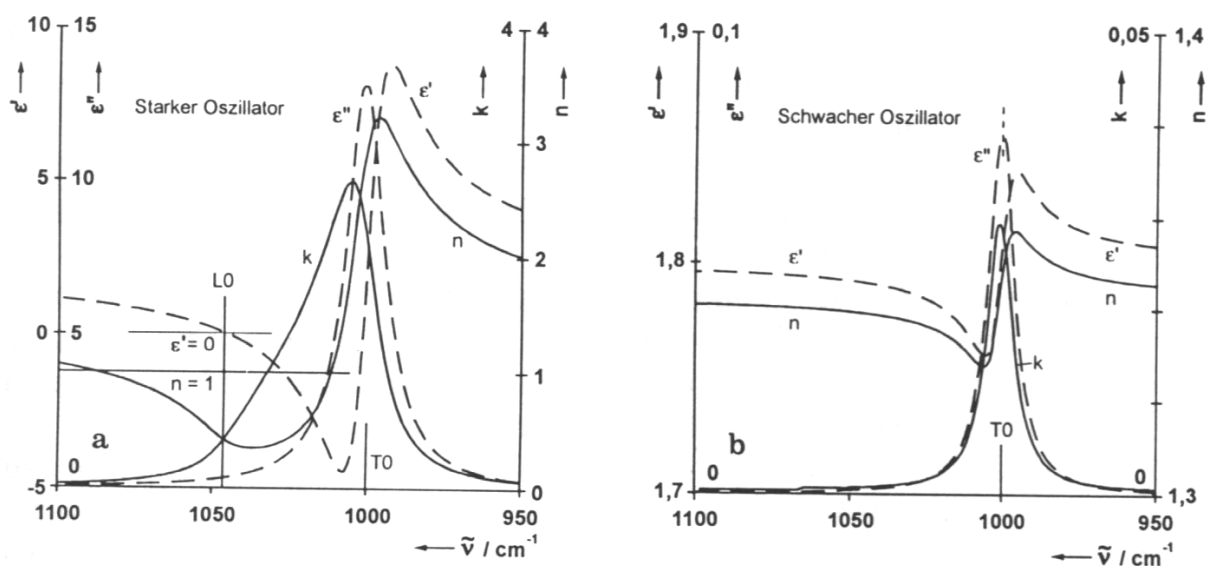


Abbildung 3-16: Typischer Verlauf der Spektren eines starken und schwachen Oszillators [45]. Die Oszillatorfrequenz ist als TO(Transversal Optical)-Mode und die Position für $\epsilon' = 0$ als LO(Longitudinal Optical)-Mode gekennzeichnet.

¹⁰ Diese Besonderheit des starken Oszillators verursacht die optischen Phänomene des Berreman-Effekts und der Oberflächenwellenanregung, die im Rahmen dieser Arbeit aber keine Rolle spielen und infolgedessen nicht weiter ausgeführt werden sollen.

3.3.2 Interferenzerscheinungen

Interferenz tritt auf, wenn sich mehrere Lichtwellen mit demselben Ursprung (Kohärenz) aber unterschiedlichen zurückgelegten Weglängen überlagern. Solche Interferenzphänomene können bei der Reflexion eines Lichtstrahles an einer transparenten Schicht auf einem Metallsubstrat beobachtet werden, wenn die Schichtdicke die gleiche Größenordnung wie die Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes besitzt.

Bei der Reflexion eines Lichtstrahls an einer homogenen Schicht auf einem Metallsubstrat, wie in Abbildung 3-17 dargestellt, wird der Abstand zwischen zwei Interferenzbanden bestimmt durch:

$$\Delta \tilde{\nu} = \frac{m}{2d * \sqrt{n_1^2 - (n_0^2 * \sin^2 \varphi_0)}}, \quad (3-17)$$

$\Delta \tilde{\nu}$ = Interferenzabstand,
 m = Interferenz-Ordnung,
 d = Schichtdicke,
 n_1 = Brechungsindex der Schicht,
 n_0 = Brechungsindex der Umgebungsluft,
 φ_0 = Einfallswinkel.

Berücksichtigt man nur Interferenzen erster Ordnung, so läßt sich der Brechungsindex der Schicht bei bekannter Schichtdicke und Interferenzabstand mit

$$n_1 = \sqrt{\frac{1}{2d\Delta\tilde{\nu}} + n_0^2 * \sin^2 \varphi_0} \quad (3-18)$$

bestimmen. Umgekehrt ergibt sich die Schichtdicke bei bekanntem Brechungsindex der Schicht zu

$$d = \frac{1}{2\Delta\tilde{\nu} \sqrt{n_1^2 - (n_0^2 * \sin^2 \varphi_0)}}. \quad (3-19)$$

Damit lassen sich Interferenzerscheinungen zur Bestimmung des Brechungsindex bzw. der Schichtdicke nutzen.

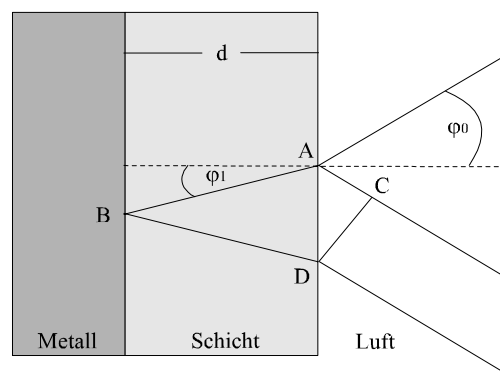


Abbildung 3-17: Interferenz durch Reflexion an einem Metall.

3.3.3 Gerätetechnik

Alle in dieser Arbeit gezeigten IR-Reflexionsspektren und ellipsometrischen Spektren wurden mit einem FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Das *FT-IR-Prinzip* (Abb. 3-18) hat als moderne Methode der Registrierung von IR-Spektren die klassischen Gittergeräte weitgehend abgelöst. Bei einem FT-IR-Spektrometer werden alle Wellenlängen durch ein *Michelson-Interferometer* frequenzabhängig moduliert. Im Interferometer wird die einfallende Strahlung an einem halbdurchlässigen Strahlteiler je zur Hälfte zu einem feststehenden Spiegel reflektiert bzw. zu einem beweglichen Spiegel durchgelassen. Die aus beiden Interferometerarmen reflektierten Teilstrahlen überlagern sich zwischen Strahlteiler und Detektor und interferieren. Das primäre Meßergebnis ist eine Funktion der Signalintensität in Abhängigkeit von der Position des beweglichen Spiegels, ein sogenanntes Interferogramm. Durch rechnerische Fourier-Transformation desselben erhält man das eigentliche IR-Spektrum.

Die Position des beweglichen Spiegels wird anhand der Interferenzen eines HeNe-Lasers bestimmt, woraus eine hohe Wellenzahlgenauigkeit des Spektrometers (*Connes-Vorteil*) resultiert. Während der Messung trägt stets der gesamte Spektralbereich zum Signal bei, wodurch sich das Rauschen des Detektors auf sämtliche Spektralinkremente verteilt und das Signal/Rauschverhältnis erheblich verbessert wird (*Multiplex- oder Fellgett-Vorteil*). Gegenüber dispersiven Geräten besitzen FT-IR-Geräte bei gleichem Auflösungsvermögen einen höheren optischen Leitwert, da anstelle schmaler rechteckiger Spalte größere kreisrunde Blenden verwendet werden (*Jacquinot- oder Durchsatz-Vorteil*) [49]. Moderne FT-IR-Geräte arbeiten mit hoher Registriergeschwindigkeit (Fast Scan), und das gewünschte Signal/Rauschverhältnis wird durch rechnerisches Aufaddieren und Mitteln einer ausreichenden Zahl von Interferogrammen erreicht (Signal Averaging).

Aufgrund dieser apparativen Vorteile gegenüber den Gittergeräten wurde die FT-IR Spektroskopie früher bevorzugt dort eingesetzt, wo schnelle Messungen bei ungünstigen Energieverhältnissen gefordert waren oder niedrige Konzentrationen vorlagen. Heute werden im MIR auch für Routineaufgaben ausschließlich FT-IR Spektrometer eingesetzt.

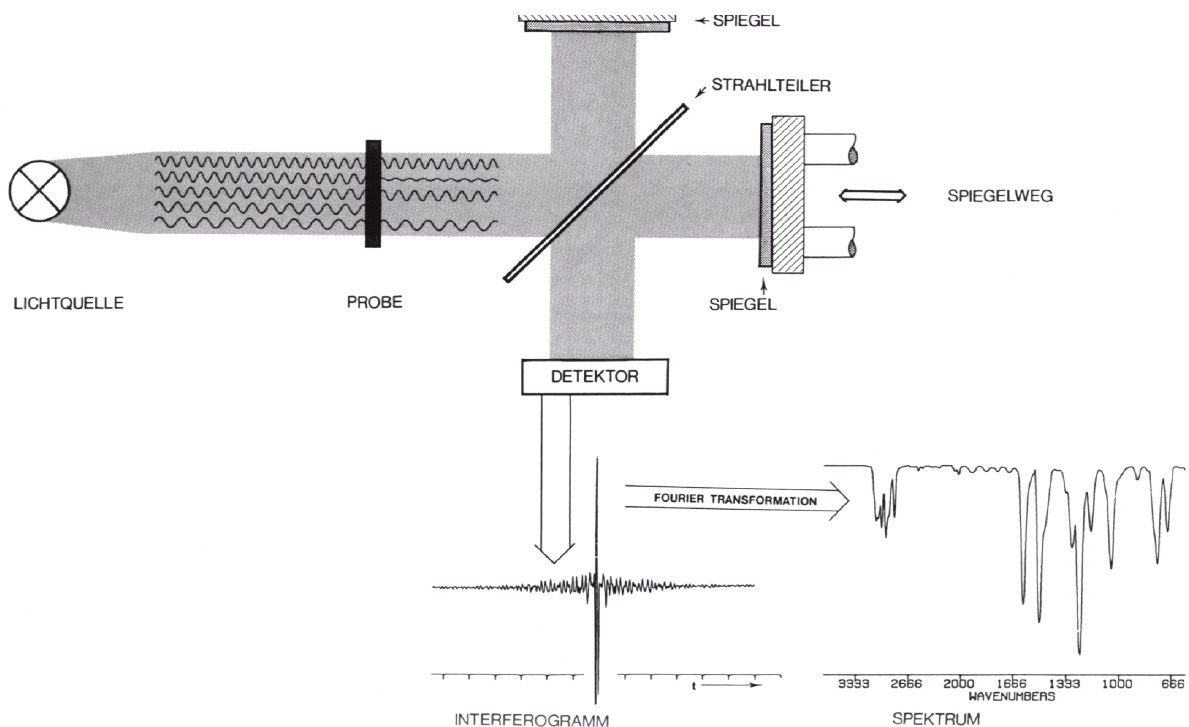


Abbildung 3-18: Entstehung eines FT-IR-Spektrums [50].

Bei den verwendeten *Lichtquellen* handelt es sich im allgemeinen um einen Nernst-Stift oder einen Globar. Als *Detektoren* können in der IR-Spektroskopie Halbleiterdetektoren wie der MCT (HgCdTe) Detektor oder pyroelektrische Detektoren wie der FR-DTGS (Fast Recovery-Deuterated Tri Glycine Sulfate) Detektor verwendet werden.

Als Zubehör werden in der Reflexionsspektroskopie Reflexionseinheiten mit einem festgestellten oder variablen Winkel verwendet. Mit Hilfe einer Spiegeloptik wird der Meßstrahl auf die Probenoberfläche gelenkt, an dieser reflektiert und durch einen weiteren Spiegel in Richtung Detektor geleitet.

3.4 Ellipsometrie

Die Ellipsometrie ist eine sehr alte Meßmethode zur Untersuchung von Oberflächen und dünnen Filmen. Die fundamentalen Gleichungen der Ellipsometrie wurden bereits zu Beginn dieses Jahrhunderts von DRUDE [6, 7] aufgestellt. Bei der Ellipsometrie handelt es sich um eine spezielle Form der Reflexionsspektrometrie; sie befaßt sich mit der Änderung des Polarisationszustands bei der Reflexion von polarisiertem Licht an einer spiegelnden Oberfläche.

Ihre Vorteile liegen in der zerstörungsfreien Meßtechnik und ihrer hohen Sensitivität, durch die Messungen bis in den Submonolagenbereich von Atomen und Molekülen möglich sind. Weiterhin handelt es sich bei der Ellipsometrie um ein absolutes Verfahren, d.h. es werden keine Kalibrations-Standards benötigt. Die ellipsometrische Analyse liefert die optischen Konstanten, nämlich den Brechungsindex n und den Absorptionskoeffizienten k . Bei Schichtsystemen ist zusätzlich die Bestimmung der Schichtdicke d möglich.

Im UV/VIS Bereich ist die Ellipsometrie als Einwellenlängenmessung eine weit verbreitete Technik zur Charakterisierung von Schichten in der Halbleitertechnik oder dem Korrosionsschutz. Im Gegensatz dazu gelang der spektralen IR-Ellipsometrie erst zu Beginn der 80er Jahre der Durchbruch als Routinemeßtechnik.

Im folgenden werden nun zunächst die theoretischen Aspekte der Ellipsometrie auf der Grundlage der physikalischen Gesetze der Reflexionsspektrometrie (siehe auch 3.3.1) erklärt. Im Anschluß daran wird auf den Geräteaufbau, die damit verbundene Meßtechnik und die Besonderheiten der Infrarot-Ellipsometrie eingegangen.

3.4.1 Die fundamentale Grundgleichung der Ellipsometrie

Trifft polarisiertes Licht auf eine ebene Oberfläche, so ändern sich sowohl die Amplitude als auch die Phase der parallelen und senkrechten Vektorkomponente des elektrischen Feldes. Der resultierende Polarisationszustand ist im allgemeinen elliptisch. Die Meßmethode der Ellipsometrie erlaubt es, diese Ellipse auszumessen¹¹ und die Phasendifferenz $\delta_p - \delta_s$ sowie das Verhältnis der Amplituden $|r_p|/|r_s|$ zu bestimmen:

$$\begin{aligned} \Delta &= \delta_p - \delta_s, \\ \tan \Psi &= \frac{|r_p|}{|r_s|}. \end{aligned} \quad (3-20)$$

In komplexer Schreibweise läßt sich Gl. 3-20 schreiben als:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi e^{i\Delta}. \quad (3-21)$$

Dies ist die *fundamentale Grundgleichung der Ellipsometrie*. Die so erhaltenen Größen $\tan \Psi$ und Δ werden als *ellipsometrische Parameter* bezeichnet. Bei bekanntem Einfallswinkel lassen sich aus ihnen die optischen Konstanten der reflektierenden Oberfläche bestimmen. Nur im einfachsten Fall einer isotropen kompakten Probe ist die direkte Bestimmung von n und k aus $\tan \Psi$ und Δ möglich. Dann kann Gleichung 3-21 mit Hilfe der Fresnelschen Gleichungen umgeformt werden zu:

¹¹ Daher der Name „Ellipsometrie“.

$$\rho = \frac{(n_0 \sin \varphi_0 \tan \varphi_0) - \sqrt{\hat{\varepsilon} - (n_0 \sin \varphi_0)^2}}{(n_0 \sin \varphi_0 \tan \varphi_0) + \sqrt{\hat{\varepsilon} - (n_0 \sin \varphi_0)^2}}. \quad (3-22)$$

Auflösen nach $\hat{\varepsilon}$ ergibt:

$$\varepsilon' = n^2 - k^2 = (n_0 \sin \varphi_0)^2 \left[1 + \tan^2 \varphi_0 \frac{\cos^2 2\Psi - \sin^2 2\Psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2} \right], \quad (3-23)$$

$$\varepsilon'' = 2nk = -(n_0 \sin \varphi_0 \tan \varphi_0)^2 \frac{\sin 4\Psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\Psi \cos \Delta)^2}.$$

Damit ergeben sich n und k nach Gl. 3-15 und 3-16:

$$n = \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right) + \varepsilon' \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (3-15)$$

und

$$k = \left[\frac{1}{2} \left(\sqrt{\varepsilon'^2 + \varepsilon''^2} \right) - \varepsilon' \right]^{\frac{1}{2}}. \quad (3-16)$$

Bei der Untersuchung von Mehrschichtsystemen muß in aller Regel ein adäquates Modell zugrunde gelegt werden, auf dessen Basis in einem iterativen Verfahren [45] die optischen Eigenschaften ermittelt werden.

Bei der Entwicklung eines solchen Modells muß zunächst die Frage nach dem Aufbau des vorliegenden Schichtsystems geklärt werden, d.h. es muß bestimmt werden, ob es sich um ein 1-Schichtsystem, ein 2-Schichtensystem oder sogar um ein Mehrschichtsystem handelt. Anschließend sind Überlegungen bezüglich des zugrunde liegenden Substrats und seiner optischen Konstanten nötig. Für die optischen Konstanten des Substrats können dabei einerseits Literaturwerte zu Grunde gelegt werden. Vorzuziehen ist es allerdings, diese in einer separaten Messung des reinen Substrats experimentell zu ermitteln.

Nachdem so die Basis des Modells gelegt worden ist, müssen nun die optischen Konstanten der Schicht bzw. des Schichtsystems bestimmt werden. Hierbei müssen für jede Schicht drei Variablen berücksichtigt werden, die Schichtdicke d , der Brechungsindex n und der Absorptionskoeffizient k . Die Schichtdicke und der Brechungsindex sind dabei nicht unabhängig voneinander, sondern über die folgende Gleichung miteinander verknüpft (siehe auch 3.3.2):

$$n_1 = \sqrt{\frac{1}{2d\Delta\tilde{\nu}} + n_0^2 \sin^2 \varphi_0}. \quad (3-18)$$

In der vorliegenden Arbeit wird deshalb so vorgegangen, daß die mittels Wirbelstrommethode bestimmte Schichtdicke d vorgegeben wird und die simulierten $\tan\Psi$ - und Δ -Spektren durch Variation des Interferenzabstands $\Delta\tilde{\nu}$ möglichst optimal bezüglich der Interferenzphase an die experimentellen Spektren angepaßt werden. Anschließend kann der Brechungsindex n über die Gleichung 3-18 berechnet werden. Die Amplitudenanpassung wird durch eine Variation des Absorptionskoeffizienten k erreicht.

Im Bereich von Absorptionsbanden muß den simulierten Spektren ein Oszillatormodell zugrunde gelegt werden mit dessen Hilfe der Verlauf von n und k approximiert werden kann. Hierbei müssen die Resonanzwellenzahl $\tilde{\nu}_0$, die Oszillatorstärke F , die Dämpfungskonstante Γ und der Brechungsindex n_∞ vorgegeben und iterativ angepaßt werden (siehe auch 3.3.1, S. 21).

Die Modellanpassung erfolgt rein nach Augenmaß, wobei zur Bewertung der Anpassungsgüte der Modelle ein Anpassungsfehler zwischen experimentellen und simulierten Spektren berechnet wird.

3.4.2 Apparative Aspekte der Ellipsometrie

Die optischen Elemente eines Ellipsometers

Ein Ellipsometer enthält die folgenden optischen Elemente:

- Lichtquelle
- Polarisator
- Retarder (Quarter-Wave Plate, QWP)
- Reflexionseinheit
- Analysator
- Detektor

Zunächst werden die einzelnen Elemente im Allgemeinen beschrieben, um dann im folgenden Kapitel auf die Besonderheiten der Infrarot Ellipsometrie einzugehen.

Die verwendete Lichtquelle sendet in der Regel unpolarisiertes Licht aus. Verwendet werden im Bereich der UV/VIS Ellipsometrie als monochromatische Lichtquellen Laser und Bogenlampen oder auch polychromatische Lichtquellen mit einem Filtersystem. Üblich ist heute der Gebrauch von Lasern.

Polarisatoren können auf zwei Arten genutzt werden. Zum einen dienen sie dazu, unpolarisierte Strahlung in polarisierte umzuwandeln und zum anderen haben sie den Zweck den Polarisationsstatus polarisierter Strahlung zu bestimmen. In diesem Fall werden sie *Analysator* genannt. Es gibt verschiedene Arten von Polarisatoren, z.B. Drahtgitterpolarisatoren, dichroitische Kristalle, Polaroidfilter etc. Sie basieren aber alle auf einem von vier verschiedenen physikalischen Mechanismen: *Dichroismus* oder selektive Absorption, *Reflexion*, *Streuung* und *Doppelbrechung*. Allen gemeinsam ist das Vorliegen einer gewissen Art von Asymmetrie, da der Polarisator einen bestimmten Polarisationszustand bevorzugen muß und alle anderen ausblendet [43].

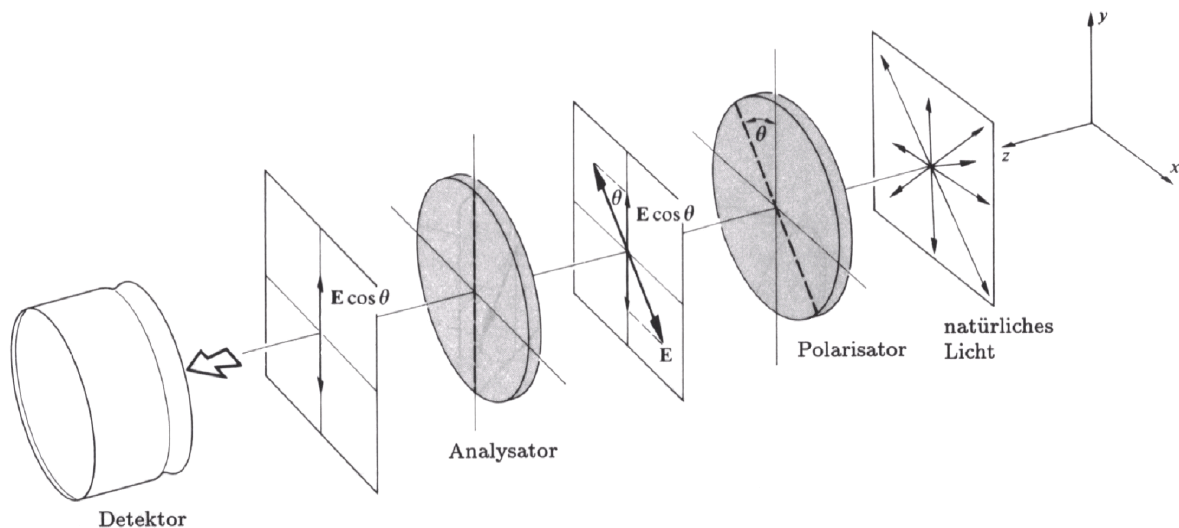


Abbildung 3-19: Polarisator und Analysator - Malussches Gesetz [43].

Angenommen wir haben, wie in Abbildung 3-19 gezeigt, natürliches Licht, das auf einen Polarisator mit einer Polarisationsachse (oder Durchlaßachse) in einem Winkel von 45° zur Vertikalen fällt. Dann werden nur die Komponenten durchgelassen, deren elektrische Feldvektoren parallel zur Polarisationsachse orientiert sind. Trifft dieses Licht nun auf einen zweiten Polarisator, dem Analysator, mit einer vertikalen Durchlaßachse, so wird nur die

Komponente $E_0 \cos\theta$, die parallel zur Durchlaßachse des Analysators ist, durchgelassen. Dabei ist E_0 die Amplitude des elektrischen Feldes, die vom Polarisator durchgelassen wird und θ der Winkel zwischen den Polarisationsachsen des Polarisators und Analysators. Diesen Zusammenhang kann man in dem *Malusschem Gesetz* ausdrücken:

$$I(\theta) = I(0)\cos^2 \theta. \quad (3-24)$$

$I(0)$ ist hierbei die maximale Bestrahlungsstärke und $I(\theta)$ die Bestrahlungsstärke beim Winkel θ . Das heißt, die maximale Bestrahlungsstärke tritt auf, wenn der Winkel zwischen der Durchlaßachse von Polarisator und Analysator 0 ist. Andererseits wird bei einem Winkel von 90° , *gekreuzte Polarisatoren*, das Licht vollkommen ausgelöscht.

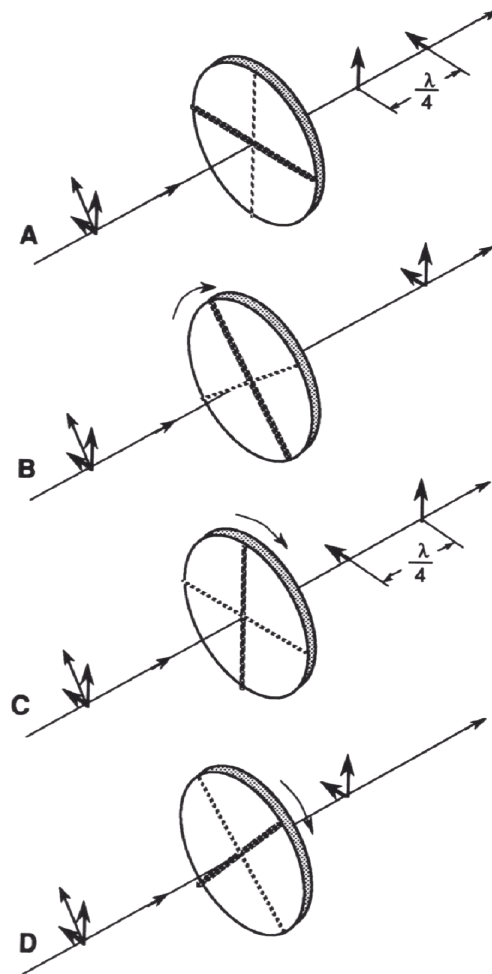


Abbildung 3-20: Ein Quarter Wave Plate. Die schnelle Achse ist durch die dunkle Linie und die langsame Achse durch die hellere Linie beschrieben. Die Komponente parallel zur schnellen Achse tritt um $\lambda/4$ schneller aus als die Komponente parallel zur langsamen Achse [44].

Ein weiteres optisches Element ist der *Retarder* auch *Kompensator* oder *Quarter Wave Plate (QWP)* genannt. Dabei handelt es sich um einen Phasenverschieber, ein anisotropes optisches Element, das dazu dient, den Polarisationszustand einer einfallenden Welle zu verändern. Die Funktionsweise eines Retarders beruht auf dem Vorhandensein von zwei optischen Achsen, einer schnellen und einer langsamen, die senkrecht zueinander und zur Ausbreitungsrichtung stehen. Das bedeutet die Geschwindigkeit der einfallenden elektromagneti-

schen Welle ist abhängig von ihrer Orientierung. Die Folge ist, daß die Komponente parallel zur schnellen Achse schneller ist als die Komponente parallel zur langsamen Achse. Waren die beiden Komponenten der Welle vor dem Durchgang durch den Retarder in Phase, lineare Polarisation, so sind sie nach dem Durchgang außer Phase, was elliptische Polarisation bedeutet. Die Dicke des Plättchens kann so gewählt werden, daß die Phasenverschiebung exakt 90° , 180° oder 360° beträgt. Dementsprechend werden sie Quarter Wave Plate ($\lambda/4$ -Plättchen), Half Wave Plate ($\lambda/2$ -Plättchen) und Full Wave Plate (λ -Plättchen) genannt. Die schematische Funktionsweise eines QWP ist in Abbildung 3-20 dargestellt.

Die verschiedenen Gerätetypen

Der prinzipielle Aufbau eines *Null Ellipsometers* ist in Abbildung 3-21 dargestellt. Bei diesem Ellipsometertyp wird natürliches Licht durch einen Polarisator linear polarisiert. Der nachfolgende Kompensator mit einer Phasenverschiebung von 90° wird so eingestellt, daß die Änderung des Polarisationszustandes durch die Reflexion an der Probenoberfläche kompensiert wird. Es entsteht wieder linear polarisiertes Licht. Durch Drehung des Analysators wird auf ein Strahlungsminimum hin justiert. Aus den Winkeleinstellungen des Kompensators und des Analysators können Informationen über die Phasendifferenz und das Amplitudenverhältnis gewonnen werden und Δ und $\tan\Psi$ bestimmt werden.

Dieses Meßverfahren ist sehr akkurat und liefert genauere Ergebnisse als das im folgenden beschriebene photometrische Verfahren. Es hat aber den großen Nachteil, daß es quasi-statisch an einer einzelnen Wellenlänge mißt und für spektroskopische Untersuchungen zu umständlich ist [48, 51].

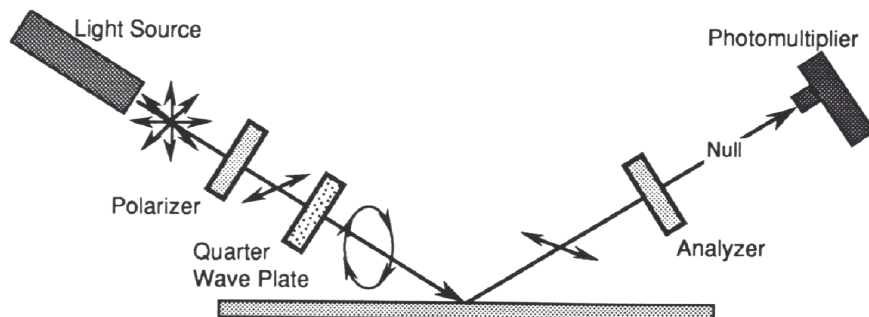


Abbildung 3-21: Schematischer Aufbau eines Null-Ellipsometer [44].

Infolgedessen hat sich in der Praxis das *photometrische Meßprinzip* durchgesetzt. Es kommt sowohl bei Einwellenlängen-Messungen als auch bei spektroskopischen Untersuchungen zum Einsatz. Das photometrische Ellipsometer (Abb. 3-22) arbeitet mit einem festeingestellten Polarisator; normalerweise beträgt der Winkel 45° . Ein Kompensator kann im Strahlengang positioniert oder entfernt werden. Das einzige rotierende Element ist der Analysator. Der Detektor mißt die Intensität in Abhängigkeit von der Winkeleinstellung des Analysators α_2 . Aus dieser gemessenen Intensitätsverteilung $I(\alpha_2)$,

$$I(\alpha_2) = \frac{1}{2}(s_0 + s_1 \cos 2\alpha_2 + s_2 \sin 2\alpha_2), \quad (3-25)$$

lassen sich die *Stokes Parameter* s_0 , s_1 und s_2 berechnen. Sie sind mit Δ und Ψ über die folgenden Beziehungen verknüpft:

$$\frac{s_1}{s_2} = -\cos 2\Psi,$$

$$\frac{s_2}{s_0} = \sin 2\Psi \cos \Delta. \quad (3-26)$$

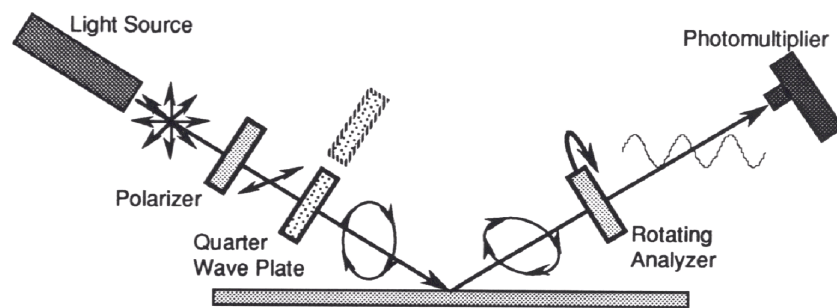


Abbildung 3-22: Schematischer Aufbau eines photometrischen Ellipsometers [44].

Das photometrische Ellipsometer benötigt im Prinzip keinen Kompensator. Da aber nach Gleichung 3-23 und 3-24 nicht Δ direkt, sondern $\cos\Delta$ gemessen wird und dadurch Δ im Bereich von $|\cos\Delta| \approx 1$ durch das unumgängliche Rauschen nicht exakt bestimmt werden kann und außerdem Δ nur im Bereich $0^\circ \leq \Delta \leq 180^\circ$ eindeutig ist, ist es sinnvoll eine zweite Messung mit Kompensator durchzuführen. Dann läßt sich Δ über die Beziehung

$$\sin \Delta = \frac{\cos \Delta \cos \delta - \cos(\Delta + \delta)}{\sin \delta} \quad (3-27)$$

eindeutig bestimmen. Dabei ist δ die Phasendifferenz des Kompensators.

3.4.3 FT-IR-Ellipsometrie

BEATTIE [52] berichtete 1955 erstmals von der spektroskopischen Infrarot-Ellipsometrie durch die Kopplung mit einem Gittermonochromator. Aufgrund der begrenzten Strahlungsenergie im Infraroten konnte sich dieses Verfahren nicht durchsetzen.

Erst die Kopplung eines photometrischen Ellipsometers mit einem leistungsfähigeren konventionellen FT-IR-Spektrometer durch RÖSELER [53] ermöglichte den Einsatz bei Routinemessungen. Bei diesem Verfahren kommen die Vorteile des schon in Kapitel 3.3.3 beschriebenen *Michelson-Interferometers* zum tragen.

Durch die Kopplung des photometrischen Ellipsometers mit einem Fourier-Transform-Spektrometer (FTS) ergibt sich das Problem, daß das Meßprinzip des FTS ein zeitlich konstantes Intensitätsspektrum benötigt. Aus diesem Grund kann ein rotierender Analysator nicht verwendet werden. Statt dessen werden vier Messungen bei den Polarisatoreinstellungen $\alpha_1 = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ und 135° durchgeführt (Abb. 3-23). Dann ergeben sich Δ und Ψ nach [45, 48]:

$$\cos 2\Psi = \frac{I(90^\circ) - I(0^\circ)}{I(90^\circ) + I(0^\circ)}, \quad (3-28)$$

$$\sin 2\Psi \cos \Delta = \frac{I(45^\circ) - I(135^\circ)}{I(45^\circ) + I(135^\circ)}. \quad (3-29)$$

Außerdem müssen die Polarisations-eigenschaften des verwendeten Michelson Interferometers berücksichtigt werden, wenn ein rotierender Polarisator verwandt wird. Bei einem rotierenden Analysator muß die polarisationsabhängige Empfindlichkeit des Detektors beachtet werden. Während der Empfänger im Allgemeinen einen bandenartigen Empfindlichkeitsverlauf besitzt, weist das Interferometer eine breite, monotone Struktur auf, die für eine Korrektur besser geeignet ist [45]. Im folgenden wird von einem rotierenden Polarisator α_1 und einem feststehenden Analysator $\alpha_2 = 45^\circ$ ausgegangen.

Die Polarisations-eigenschaften des Interferometers müssen in einem Eichschritt vor der eigentlichen Probenmessung bestimmt werden. Dazu werden vier Messungen bei den gleichen Winkeleinstellungen $\alpha_1 = 0^\circ, 45^\circ, 90^\circ$ und 135° durchgeführt, um dann Δ und Ψ durch Erweiterung der Gleichungen 3-28 und 3-29 zu bestimmen:

$$\cos 2\Psi = \frac{I(90^\circ)/E(90^\circ) - I(0^\circ)/E(0^\circ)}{I(90^\circ)/E(90^\circ) + I(0^\circ)/E(0^\circ)}, \quad (3-30)$$

$$\sin 2\Psi \cos \Delta = \frac{I(45^\circ)/E(45^\circ) - I(135^\circ)/E(135^\circ)}{I(45^\circ)/E(45^\circ) + I(135^\circ)/E(135^\circ)}. \quad (3-31)$$

Die Messungen für die Polarisatoreinstellungen von 45° und 135° müssen bei einer Winkeleinstellung des Analysators von 0° oder 90° erfolgen, da bei einer Einstellung von 45° gekreuzte Polarisatoren vorliegen würden.

Als Polarisatoren werden in der Infrarot-Ellipsometrie *Drahtgitterpolarisatoren* oder *Polarisatoren vom Brewster Typ* eingesetzt. Drahtgitterpolarisatoren bestehen aus einem Gitter aus leitenden Drähten auf einem IR-durchlässigem Substrat. Trifft natürliches Licht auf dieses Gitter (Abb. 3-24), so induziert die Komponente des elektrischen Feldes parallel zu den Drähten einen Strom. Die Elektronen geben ihre Energie an die Gitteratome ab und die Drähte

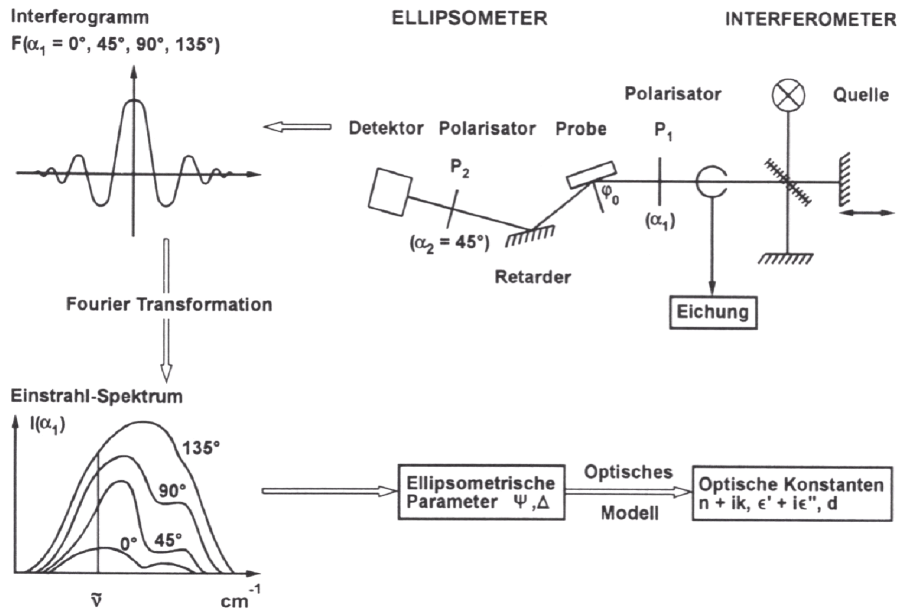


Abbildung 3-23: Meßprinzip eines spektroskopischen Infrarot-Ellipsometers [45].

werden dadurch erwärmt (Joulsche Wärme). Die Elektronen entlang der y-Achse strahlen außerdem sowohl in Vorwärts- als auch in Rückwärtsrichtung, was letztendlich zur Auslöschung führt. Da die Elektronen aber nicht in der Lage sind sich weit in die x-Richtung zu bewegen, kann die senkrecht zu den Drähten stehende Feldkomponente nahezu ungehindert durch das Gitter treten [43].

Polarisatoren vom Brewster Typ nutzen das Reflexionsminimum der R_p -Komponente der Strahlung in Transmission oder Reflexion aus, wobei erst mehrere Elemente in Reihe einen akzeptablen Polarisationsgrad ergeben. Solche Polarisatoren weisen einen praktisch konstanten Polarisationsgrad über den gesamten Wellenzahlbereich auf, haben aber durch die Kombination von mehreren Elementen den Nachteil einer größeren Baulänge.

Die verwendeten Lichtquellen, der Aufbau des Michelson Interferometers und die eingesetzten Detektoren entsprechen den schon in Kapitel 3.3.3 beschriebenen.

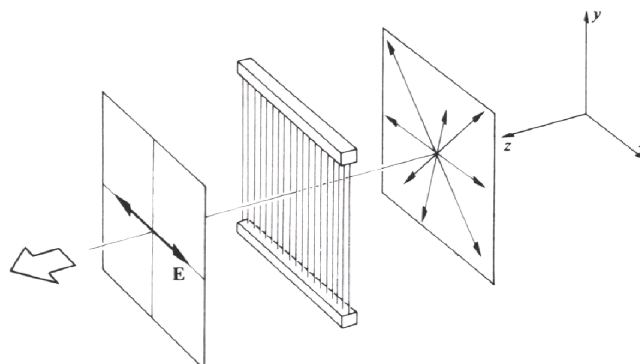


Abbildung 3-24: Drahtgitterpolarisator [43].