

6. Statische Reflexionsspektroskopie an Vielfachschichten

Die statische Reflexionsspektroskopie beinhaltet die Messung und Auswertung von Reflexionsspektren, gemessen an Vielfachschichtsystemen, die sich während der Messung im Gleichgewichtszustand befinden. Ein solches Reflexionsspektrum repräsentiert das System in dem während einer Messung vorliegenden Zustand hinsichtlich der Brechungsindizes und der Schichtdicken. Neben den monochromatischen Winkelspektren können Reflexionsspektren auch unter festem Winkel und kontinuierlicher Wellenlänge gemessen werden, wobei die Winkelspektren weitaus einfacher zu behandeln sind.

6.1. Charakterisierung der Vielfachschichten bezüglich Brechungsindex und Schichtdicke

In dieser Arbeit sind mittels der ATR-Leckwellenspektroskopie ausschließlich Vielfachschichtsysteme mit einer Polymerbeschichtung aus Teflon[®] AF oder PECA untersucht worden. Nach der Präparation eines Vielfachschichtsystem ist es zunächst notwendig, die optischen Parameter der beiden aufgetragenen Schichten (Silber und Polymer) zu ermitteln. Im Falle eines Glas/Silber/Polymer/Luft Vielfachschichtsystems mit hinreichend dicker Polymerbeschichtung erscheinen im Winkelreflexionsspektrum eine gewisse Anzahl an Leckwellen Resonanzen, die im TM-Fall zusammen mit der Oberflächen-Plasmon Resonanz durch Form und Winkellage im Spektrum die Schichtdicken und komplexen Brechungsindizes der Silber- sowie der Polymerschicht festlegen (s. Kap. 2.5). Hierzu wird wie in Kap. 4.4 beschrieben, jeweils ein TE- sowie ein TM-Winkelspektrum des Schichtsystems aufgenommen, das in Form der möglichst hoch aufgelösten Resonanzen ausreichend Information enthält, um die benötigten Schichtparameter über eine theoretische Anpassung präzise zu bestimmen. Aus dem gemessenen Spektrum ergeben sich insgesamt sieben unbekannte Parameter, die in den aus der Matrix-Methode gewonnenen theoretischen Ausdruck für die winkelabhängige Reflektivität einfließen. Dabei handelt es sich um den Normierungsfaktor der gemessenen Intensität I_0 und die optischen Parameter der Silber- und der Polymerschicht, d.h. die Schichtdicken und komplexen Indizes. Bei der Fitprozedur wird der theoretische Ausdruck für die Reflektivität unter Variation der Fitparameter numerisch nach dem Verfahren des geringsten Fehlerquadrates an die Meßdaten angepaßt bis eine hinreichende Genauigkeit erreicht ist. Es empfiehlt sich, die umgerechneten und korrigierten Meßdaten vor der Anpassung so auszudünnen, daß das Gewicht auf die informationsträchtigen Resonanzen verlagert wird.

6.1.1. Optisch isotrope Teflon[®] AF-Filme

Wegen der optischen Isotropie genügt es im Falle von Teflon[®] AF-Filmen, lediglich das TM-Spektrum auszuwerten. Ein typisches TM-Spektrum mit einer Teflon[®] AF1600-Beschichtung ist zusammen mit der theoretischen Anpassung (durchgezogene Linie) in Abbildung 6.1 dargestellt. Offensichtlich kann das Spektrum sehr gut durch die Theorie beschrieben werden, aus der sich die Schichtdicke des Silbers zu 52.87 nm und die des Teflon[®] AF-Polymers zu 1.674 μm ergibt. Der komplexe Brechungsindex des Silbers beträgt für dieses Schichtsystem $\tilde{n}_{\text{Ag}} = 0.0882 + i4.132$ bei der HeNe-Wellenlänge und liegt somit in guter Übereinstimmung mit den aus der Literatur bekannten Werten.[27,37] Diese Silberwerte hängen empfindlich von den jeweiligen Präparationsbedingungen, insbesondere vom vorherrschenden Druck während des Aufdampfprozesses ab. Bei den während des Aufdampfprozesses eingestellten Drücken im Bereich $2 \times 10^{-6} \text{ mbar} < p < 5 \times 10^{-6} \text{ mbar}$ läßt sich der angegebene Wert für \tilde{n}_{Ag} sehr gut reproduzieren.

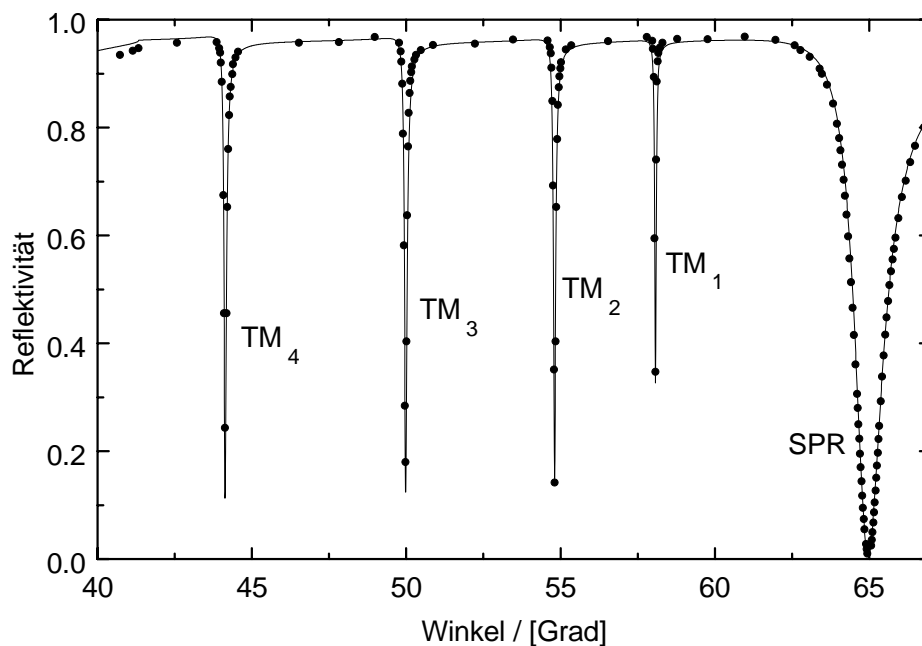


Abb. 6.1: Winkelspektrum eines Prisma/Ag/Teflon[®] AF1600/Luft Schichtsystems mit zugehöriger theoretischer Anpassung. Aus dieser ergeben sich die folgenden optischen Parameter der Schichten wie folgt:

$$d_{\text{Ag}} = 52.87 \text{ nm}, \quad \tilde{n}_{\text{Ag}} = 0.0882 + i4.132; \quad d_{\text{Teflon}} = 1.674 \mu\text{m}, \\ \tilde{n}_{\text{Teflon}} = 1.302 + i0.00015.$$

Die Silberwerte lassen sich auch durch Auswertung des Reflexionsspektrums ohne Polymerfilm, also vor der Beschichtung des Polymers, ermitteln, so daß die Zahl der Parameter bei der Betrachtung des gesamten Vielfachschichtsystems auf vier reduziert wird.

6.1.2. Optisch anisotrope PECA-Filme

Die Charakterisierung optisch anisotroper Filme wird anhand von PECA-Filmen gezeigt. Hierzu wird für die theoretische Anpassung des TM-Spektrums der Brechungsindex für s-polarisiertes Licht (TE) benötigt (s. Kap. 2.1). Dieser ist also zunächst aus dem TE-Reflexionsspektrum zu ermitteln und geht anschließend in die Berechnung des TM-Reflexionsspektrums mit ein. Für ein Schichtsystem mit einer $0.99 \mu\text{m}$ dicken PECA-Beschichtung zeigen die Abbildungen 6.2 und 6.3 das gemessene TE- bzw. TM-Reflexionsspektrum jeweils zusammen mit der besten Theorieanpassung.

Da im TE-Spektrum die Oberflächen-Plasmon Resonanz und somit reichhaltige Information bezüglich der Silberschicht fehlt, empfiehlt es sich, die TE-Anpassung ein zweites mal vorzunehmen, nachdem die Silberwerte mit höherer Präzision aus dem TM-Spektrum hervorgegangen sind.

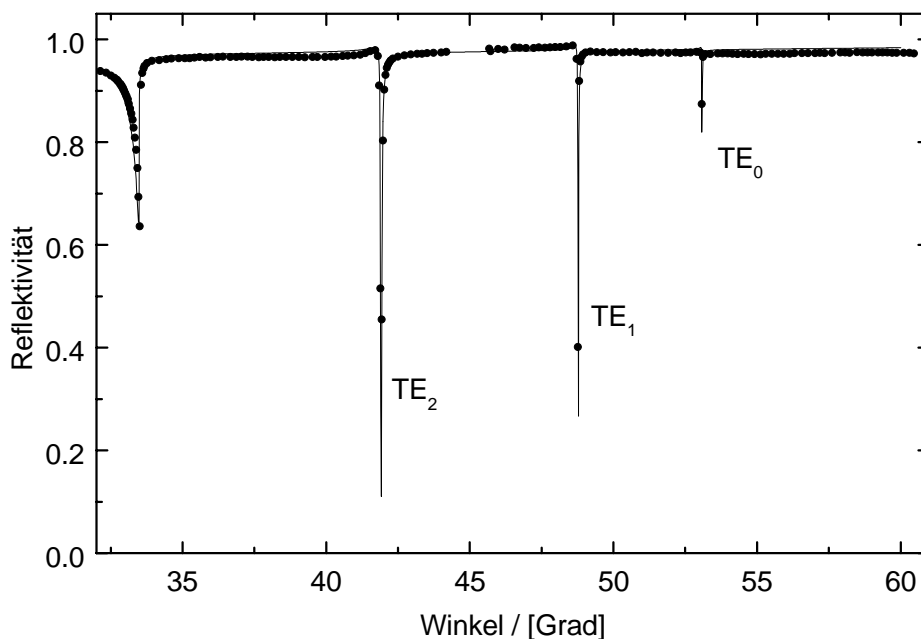


Abb. 6.2: TE-Reflexionsspektrum für ein Prisma/Ag/PECA/Luft Schichtsystem. Aus der theoretischen Anpassung geht $d_{\text{PECA}} = 0.99 \mu\text{m}$ und $\tilde{n}^{\text{TE}} = 1.4773 + i0.00002$ hervor.

Die TE-Leckwellenresonanzen erscheinen im Winkelspektrum so scharf, daß diese durch die vorgegebene Winkelschrittweite gerade eben noch aufgelöst werden können. Aufgrund der somit exakt festgelegten Winkellage der Linien im Spektrum geht der TE-Brechungsindex mit sehr hoher Genauigkeit aus den Linien hervor. Sehr interessant ist die Situation an der Totalreflexionskante bei etwa 33.48° , an der die gerade am Abschneidewinkel (sog. Cut-Off [17]) vorliegende TE_3 -Mode für eine ausgeprägte Kontur der Totalreflexionskante sorgt. Eine schon geringe Erhöhung des Brechungsindex oder der Schichtdicke hat zur Folge, daß die TE_3 -Mode vollständig im Spektrum erscheint. Mit einer Brechungsindexerhöhung, die in diesem Beispiel durch eindiffundierende Ethanol Moleküle induziert worden ist, läßt sich genau dieser Effekt für die TE_3 -Mode beobachten (Abb. 6.3). Das im Gleichgewichtszustand des Diffusionsprozesses aufgenommene TE-Winkelspektrum enthält nun die vollends ausgeprägte TE_3 -Mode unmittelbar hinter der Totalreflexionskante. Die induzierte Brechungsindexerhöhung ist aus der theoretischen Anpassung des Spektrums bestimmt worden und beträgt hier $\Delta n = 2.95 \times 10^{-3}$.

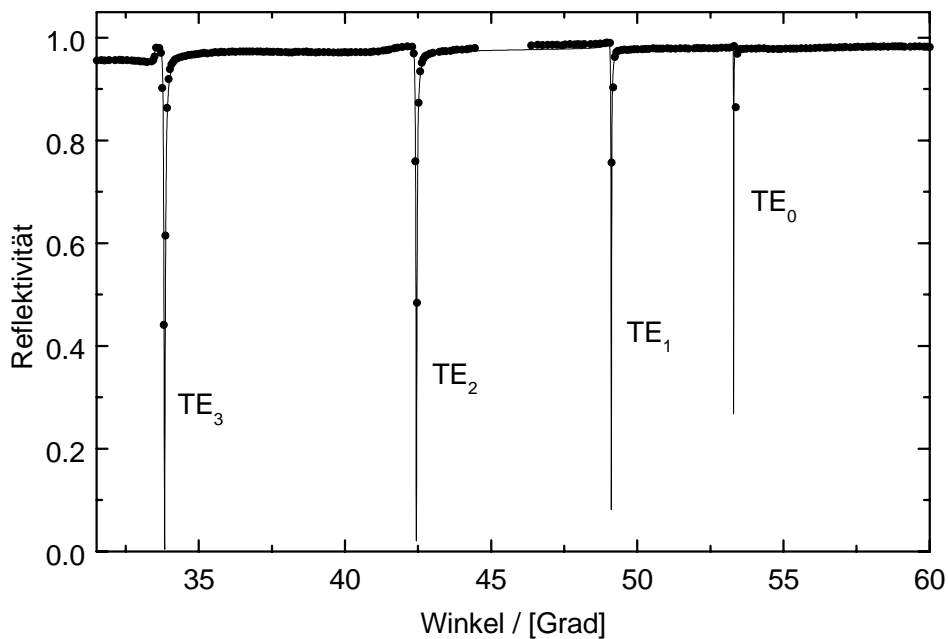


Abb. 6.3: TE-Reflexionsspektrum der Vielfachschichtprobe aus Abbildung 6.2 unter einer Ethanol Atmosphäre (20% rel. Dampfdruck). Aus der theoretischen Anpassung (durchgezogene Linie) ergibt sich eine induzierte Brechungsindexerhöhung von $\Delta n = 2.95 \times 10^{-3}$.

Mit dem TE-Brechungsindex läßt sich nun auch das gemessene TM-Reflexionsspektrum sehr gut anpassen (Abb. 6.4). Für den TM-Fall folgt der Brechungsindex $\tilde{n}_{\text{TM}} = 1.4801 + i0.00001$, woraus eine Doppelbrechung von $n_{\text{TE}} - n_{\text{TM}} = -2.8 \times 10^{-3}$ resultiert. Im Gegensatz zu den Polyimid-Filmen weist hierbei der TM-Brechungsindex den größeren Wert auf, die Doppelbrechung ist demnach von entgegengesetztem Vorzeichen.

Der sich aus den beiden Spektren (TE und TM) ergebende Brechungsindex der 48 nm dicken Silberschicht von $\tilde{n}_{\text{Ag}} = 0.086 + i4.097$ zeigt die gute Reproduzierbarkeit der Silberschichten bei der Präparation.

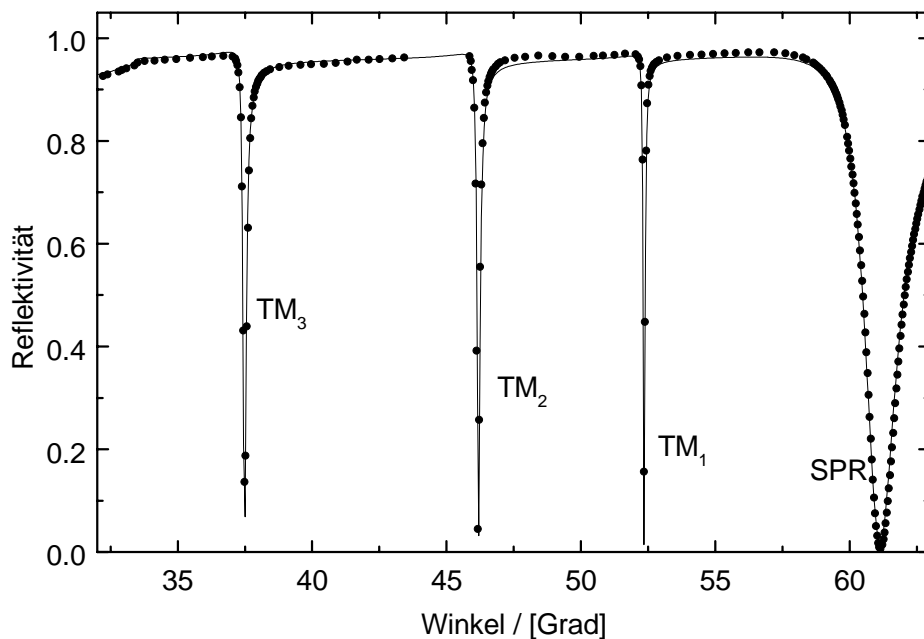


Abb. 6.4: TM-Reflexionsspektrum eines Prisma/Ag/PECA/Luft Schichtsystems mit den aus der theoretischen Anpassung bestimmten optischen Parametern: $d_{\text{PECA}} = 0.99 \mu\text{m}$, $\tilde{n}^{\text{TM}} = 1.4801 + i0.00001$ und $d_{\text{Ag}} = 48.2 \text{ nm}$, $\tilde{n}_{\text{Ag}} = 0.086 + i4.097$.

Eine wesentliche Verbesserung bei der Charakterisierung der Schichtsysteme mit Hilfe der statischen Reflexionsspektroskopie ist der Einführung des in Kap. 4.4 beschriebenen Korrekturfaktors in Gleichung (4.2) zuzuschreiben. Diese sinnvolle Korrektur, die die winkelabhängigen Transmissionen und Reflexionen beim Durchgang durch das Prisma

berücksichtigt, bewirkt die zutreffende Begrädigung der gemessenen Spektren und steigert damit die Präzision der Meßmethode. Die in Abbildung 6.5 dargestellte Winkelabhängigkeit des Faktors unterstreicht, wie stark die Transmission und Reflexion an den übrigen Grenzflächen im Prisma ins Gewicht fallen. Es lassen sich die an den Rändern auftretenden Überhöhungen im TM-Spektrum (bzw. Absenkungen im TE-Spektrum) beheben, wodurch die theoretische Anpassung wesentlich genauer gelingt. Besonders wichtig wird die Korrektur, wenn dynamisch gemessene Reflektivitätsänderungen für weitere quantitative Betrachtungen, z.B. die Berechnung von Δn (s. Kap.7 und 8), herangezogen werden. Ist die gemessene Reflektivität nicht korrigiert, ergeben sich je nach verwendetem Prisma Fehler von 10 – 20 % .

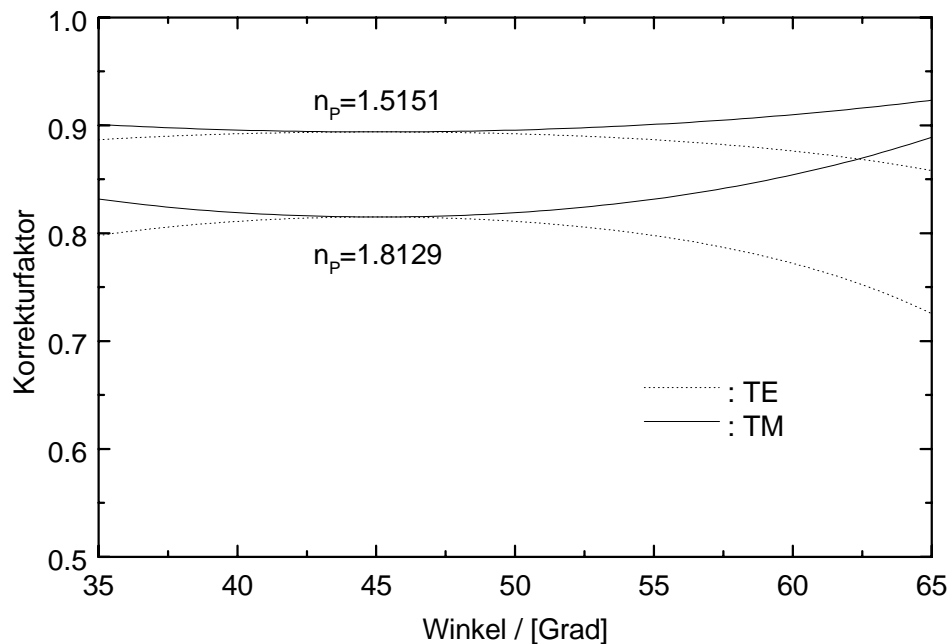


Abb. 6.5: Winkelabhängiger Korrekturfaktor aus Gleichung (4.2) für die verwendeten BK7- und Flint-Glas-Prismen, jeweils für TE- und TM-Polarisation.

6.1.3. Induzierte Änderungen von Brechungsindex und Schichtdicke

Die Bestimmung von induzierten Brechungsindex- und Schichtdickenänderungen der Polymerschicht eines zuvor vollständig charakterisierten Vielfachschichtsystems erfolgt durch Auswertung eines im Gleichgewichtszustand gemessenen Spektrums. Dabei gestaltet sich die theoretische Anpassung erheblich einfacher und schneller, da die

bereits bekannten optischen Parameter als geeignete Startwerte eingehen und lediglich die Änderungen des (reellen) Polymerbrechungsindex und der Schichtdicke zu erfassen sind. Dabei ist vorausgesetzt, daß die optischen Parameter der Silberschicht unverändert bleiben. Bei den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten induzierten Brechungsindexänderungen hat sich gezeigt, daß diese Voraussetzung stets gut erfüllt ist.

Damit wird auch die Berechnung von Δn aus dynamisch gemessenen Reflektivitätsänderungen, z.B. am Plasmon, möglich. Mit bekannten optischen Parametern des ungestörten Schichtsystems läßt sich auf numerischem Wege mittels Matrix-Methode eine induzierte Brechungsindexänderung ermitteln, die der gemessenen Änderung der Reflektivität entspricht. Vor jeder dynamischen Meßreihe sollte dazu ein Winkelspektrum aufgenommen werden, aus dem die Parameter des ungestörten Systems hervorgehen.

6.1.4. Statische Brechungsindexprofile

Ein weiteres Potential der Matrix-Methode besteht in der Möglichkeit, eine Polymer-schicht auf mögliche statische Brechungsindexprofile hin zu untersuchen. Bei bekanntem Funktionstyp des Indexprofils wird ein theoretischer Ausdruck der winkel-abhängigen Reflektivität berechnet (s. Kap. 2.7), der das Profil mit den gesuchten Funktionsparametern enthält. Durch Anpassung dieses theoretischen Ausdruckes an das gemessene Reflexionsspektrum können die Funktionsparameter des vorliegenden Profils bestimmt werden.

Ist der Funktionstyp eines etwaigen Indexprofils völlig unbekannt, so kann man ein beliebiges Profil durch Zerlegung der Schicht in eine Anzahl Einzelschichten mit jeweils konstantem Brechungsindex approximieren und damit über die Matrix-Methode wiederum einen theoretischen Ausdruck für die Reflektivität ableiten. Die Brechungsindizes der Einzelschichten werden nun als Parameter durch einen geeigneten Computeralgorithmus so variiert, daß das gemessene Reflexionsspektrum möglichst gut angepaßt wird. Die Anzahl der Einzelschichten ist dabei geeignet zu wählen, so daß zum einen die Zahl der zu variierenden Parameter nicht zu groß wird und zum anderen aber die Zerlegung fein genug ist, um eine gute Approximation zu erreichen. Zur Überprüfung der Funktionsfähigkeit dieses Verfahrens wurden über den Matrixformalismus die Reflexionsspektren für verschiedene Profile (Gauß-, Exponentialprofil) berechnet und als synthetische Meßdaten für eine Profilrekonstruktion verwendet. Dabei ist die Schicht in 10 Einzelschichten zerlegt und die Variation der 10 Indexwerte über einen selbst programmierten genetischen Algorithmus [87] realisiert worden. Es zeigt sich, daß die vorgegebenen Brechungsindexprofile gut approximiert werden können. Dies ist in Abbildung 6.6 exemplarisch für eine gaußförmige Indexverteilung im Film gezeigt. Offensichtlich gelingt die Rekonstruktion des vorgegebenen Gaußprofils

$n(x) = n_0 + \Delta n \exp(-x^2 / a^2)$ mit $\Delta n = 0.02$ und der Eindringtiefe $a = 0.75 d$ durch die einzelnen Brechungsindexstufen recht ordentlich.

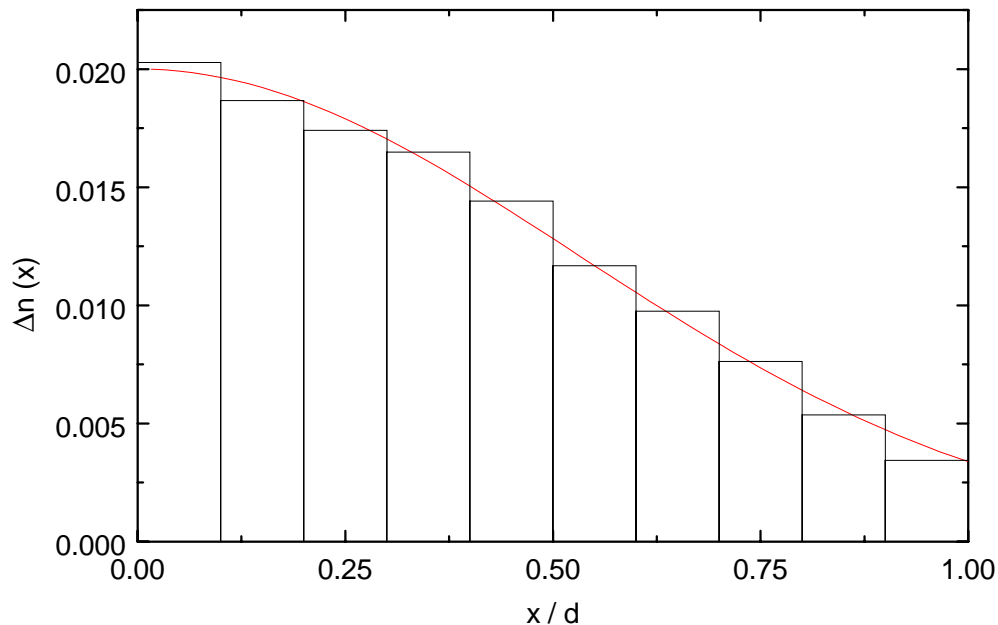


Abb. 6.6: Rekonstruktion eines vorgegebenen Gaußprofils durch Anpassung des entsprechenden Reflexionsspektrums unter Variation der einzelnen Brechungsindexstufen.

In gleicher Weise lassen sich auch andere vorgegebene Profile wie z.B. lineare oder exponentielle Profile nachbilden. Insbesondere liefert das Verfahren auch im Falle eines vorgegebenen homogenen Brechungsindexverlaufs ein konsistentes Ergebnis.

Dieses Verfahren scheint also bestens geeignet, dünne Filme auf die Existenz von Brechungsindexprofilen hin zu untersuchen. So wurden aus den Spektren der verwendeten Vielfachschichtsysteme die homogenen Brechungsindexverläufe in den Teflon[®] AF- bzw. PECA-Filmen wie erwartet nachgewiesen.

Ferner ergab die Untersuchung von Spektren, die im Gleichgewichtszustand an sog. diffundierten Filmen gemessen wurden, eine homogene Indexerhöhung im Film. Das bedeutet, daß nach erfolgter Sättigung der Diffusion ($t \rightarrow \infty$) im Film eine konstante Teilchenkonzentration vorliegt.

Voraussetzung für eine genaue Profilrekonstruktion ist wiederum, daß die Silberwerte des betreffenden Schichtsystems aus einer vorherigen Charakterisierung bereits bekannt sind und somit nicht als zusätzliche Unbekannte berücksichtigt werden müssen.

6.2. Polychromatische Reflexionsspektroskopie

Im Hinblick auf die Anwendbarkeit der Reflexionsspektroskopie an Vielfachschichten im Bereich der Sensorik ist es wünschenswert, auf möglichst einfache Meßprinzipien zurückgreifen zu können, die auf bereits kommerzielle Instrumente aufbauen. Ein Schritt in diese Richtung stellt die Messung von wellenlängenabhängigen Reflexionsspektren unter festem Einfallswinkel anstelle der Winkelspektren dar, da so auf die aufwendigen Bauteile eines computerangesteuerten Drehtisches verzichtet werden kann. Die Ein- und Auskopplung von Licht kann, wie in dieser Arbeit realisiert, über optische Lichtleitfasern erfolgen. Dies erlaubt den Anschluß an handelsübliche Faserspektrometer, die zunehmend kompakter und vor allem preisgünstiger werden.

Mit der polychromatischen Reflexionsspektroskopie sind Vielfachschichtsysteme mit Teflon[®]AF-Beschichtung im Hinblick auf die Oberflächen-Plasmon und Leckwellen Resonanzen untersucht worden. Neben der Existenz der Oberflächen-Plasmon Resonanz im Wellenlängenspektrum, die bereits für konkrete Anwendungen im Bereich der optischen Sensorik ausgenutzt wird [39], gilt es zunächst auch, die Leckwellen im Weißlichtspektrum nachzuweisen, wobei man sich in erster Linie davon verspricht, die Vorzüge der Leckwellen Resonanzen, die bereits in der monochromatischen Spektroskopie in Erscheinung treten, zu nutzen.

Wie in Kap. 4.4 beschrieben, sind Reflexionsspektren im Wellenlängenbereich zwischen 500 und 1300 nm unter verschiedenen Einfallswinkeln im Prisma aufgenommen worden. Unter Einfallswinkeln von $\theta > 60^\circ$ taucht im Wellenlängenspektrum für p-polarisiertes Licht eine Resonanz auf, die sich dem Oberflächen-Plasmon zuordnen läßt. Zur eindeutigen Identifikation der Resonanz ist der Winkel einzustellen, unter dem die Plasmon Resonanz im Winkelspektrum z.B. bei $\lambda = 632.8$ nm beobachtet werden kann. Auf der Wellenlängenskala sollte dann ein Minimum der Reflektivität bei der betreffenden Wellenlänge zu beobachten sein. Für die Teflon[®]AF-Schichtsysteme ist hierzu ein Winkel von etwa $\theta = 65^\circ$ einzustellen (siehe Abb. 6.1). Die Lage der Oberflächen-Plasmon Resonanz im Wellenlängenspektrum ist in Abbildung 6.7 für drei verschiedene Einfallswinkel dargestellt. Wie erwartet erscheint die Resonanz bei einem Winkel von etwa 65° im Bereich der HeNe-Wellenlänge. Mit kleineren Winkeln verschiebt sie sich deutlich zu größeren Wellenlängen bis sie bei Winkeln $\theta < 60^\circ$ außerhalb des Meßbereichs verschwindet. Mit der Verschiebung in den infraroten Wellenlängenbereich ist ein Aufweichen der Resonanz zu beobachten, sie wird zunehmend breiter und flacher, was in der Dispersion der Brechungsindizes begründet ist. Hierbei spielt die starke Dispersion des Silbers sicherlich die größte Rolle, zumal bei veränderten Silberwerten auch die Silber-Schichtdicken für die optimale Anregung der Plasmon-Resonanz entsprechend anzupassen sind. Die hier verwendete Schichtdicke des Silberfilms von 50.8 nm gilt lediglich als günstiger Wert für eine optimale Anregung im Bereich der HeNe-Wellenlänge.[32]

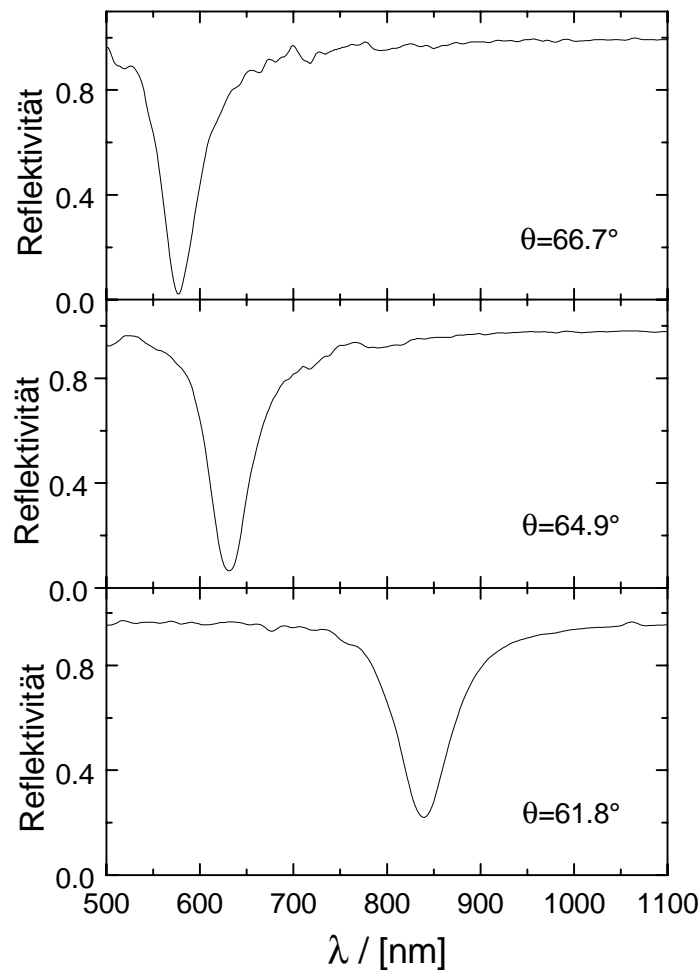


Abb. 6.7: Oberflächen-Plasmon Resonanz im Wellenlängenspektrum, gemessen an einem BK7/Ag/Teflon[®]AF/Luft Schichtsystem mit den Schichtdicken von 50.8 nm und 2.3 μm für Silber bzw. Teflon[®] AF.

Analog zur monochromatischen Winkelspektroskopie sind die Leckwellen Resonanzen der Polymerschicht bei deutlich kleineren Winkeln zu beobachten. Durch Vorgabe der aus dem Winkelspektrum der Vielfachschichtprobe ablesbaren Resonanzwinkel lassen sich die einzelnen Leckwellen im Weißlichtspektrum nacheinander auf die HeNe-Wellenlänge von $\lambda = 632.8$ nm einstellen und somit eindeutig identifizieren. Wie in Abbildung 6.8 dargestellt, zeigen die einzelnen im Vergleich zur winkelabhängigen Spektroskopie eher schwach ausgeprägten Leckwellen Resonanzen mit abnehmenden Winkeln ebenfalls eine deutliche Verschiebung zu größeren Wellenlängen.

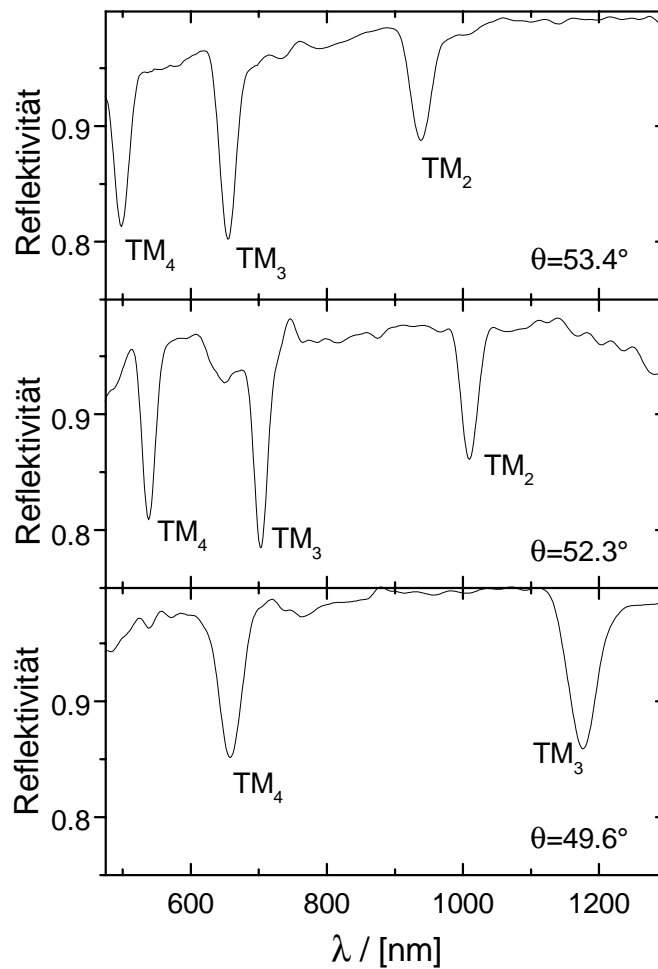


Abb. 6.8: TM-Leckwellen Resonanzen im Wellenlängenspektrum für drei verschiedene Einfallswinkel.

Für s-polarisiertes Weißlicht erscheinen die TE-Leckwellen Resonanzen, wobei diese noch etwas schwächer ausgeprägt sind als die TM-Moden. Unter Variation des Winkels ist ein analoges Verhalten wie im Falle der TM-Moden zu beobachten.

Aufgrund der Dispersion der verschiedenen Schichtmaterialien ist eine theoretische Beschreibung dieser Weißlichtspektren extrem schwierig, zumal die Indexwerte, besonders die der Silberschicht, auch stark von den Präparationsbedingungen abhängen. Die Beobachtung der Leckwellen Resonanzen im Weißlichtspektrum stellt jedoch einen vielversprechenden Ansatz für die Dispersionsbestimmung transparenter Schichten dar. Mißt man z.B. die Winkel aus, unter denen die einzelnen Leckwellen Resonanzen bei einer Wellenlänge λ im Spektrum erscheinen, so erhält man durch Einsetzen in die entsprechende Resonanzbedingung für Leckwellen (Kap. 2, Gl. (11)) einen Satz Gleichungen aus denen die entsprechenden Brechungsindizes $n(\lambda)$ auszuwerten sind.

Dabei ist vorauszusetzen, daß die Dispersion des Prismen Materials sowie die einzelnen Schichtdicken bekannt sind.

Schließlich sei im folgenden noch die Anwendbarkeit der Weißlichtspektroskopie für sensorische Zwecke demonstriert. Eine induzierte Brechungsindexerhöhung resultiert sowohl beim Oberflächen-Plasmon als auch bei den Leckwellen in eine für die Sensorik wünschenswerte Verschiebung der Resonanzlage zu größeren Wellenlängen hin. Dies ist in Abbildung 6.9 am Beispiel der Oberflächen-Plasmon Resonanz dokumentiert. Bei Anwesenheit von Toluoldampf wird in der Polymerschicht durch die diffundierenden Moleküle eine Brechungsindexerhöhung induziert. Das nach erreichter Sättigung des Diffusionsprozesses gemessene Wellenlängenspektrum zeigt nun eine deutliche Verschiebung der Resonanz zu größeren Wellenlängen. Dabei ist zu beachten, daß die induzierte Brechungsindexänderung aufgrund der Dispersion wellenlängenabhängig ist, was direkt aus der Lorentz-Lorenz Gleichung folgt (s. Kap. 3, Gl.(3.1)).

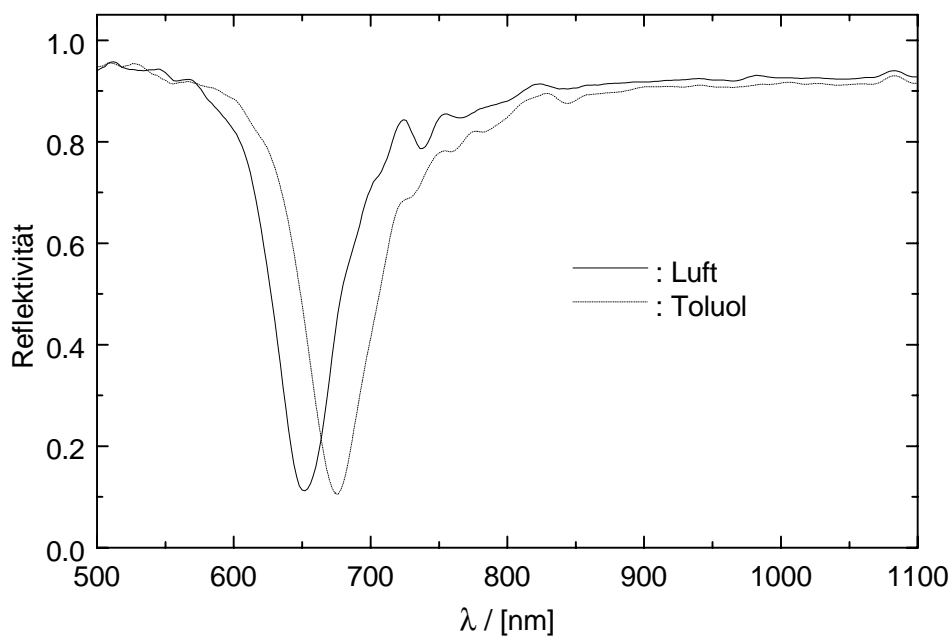


Abb. 6.9: Verschiebung der Oberflächen-Plasmon Resonanz unter Einfluß von Toluoldampf. Der Einfallswinkel war hierbei auf $\theta = 64.27^\circ$ eingestellt.