

**Aufbau, Charakterisierung und Optimierung  
eines optischen Sensorsystems zur  
reflektometrischen Interferenzspektroskopie  
mit mehrfarbigen Leuchtdioden**

DISSERTATION

der Fakultät für Chemie und Pharmazie der  
Eberhard-Karls-Universität Tübingen

zur Erlangung des Grades eines Doktors  
der Naturwissenschaften

2000

vorgelegt von

DIETER REICHL

Tag der mündlichen Prüfung: 7. Juni 2000

Dekan: Prof. Dr. U. Nagel

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Gauglitz

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Oberhammer

für Stefanie

“Das Licht ist da, und die Farben umgeben uns;  
allein, trügen wir kein Licht und keine Farben in  
unserm Auge, so würden wir auch außer uns der-  
gleichen nicht wahrnehmen.“

Johann Wolfgang von Goethe



## Danksagung

Mein Dank gilt vor allem meinem Doktorvater Prof. Dr. G. Gauglitz für die interessante Aufgabenstellung und die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen in seinem Arbeitskreis.

Herrn Prof. Dr. H. Oberhammer danke ich sehr für die Übernahme des Koreferats.

Dem Arbeitskreis Gauglitz und dem ganzen Team des Verfügungsgebäudes danke ich für das freundliche Arbeitsklima. Insbesondere den Kollegen Dipl. - Phys. B. Drapp, Dipl. - Phys. R. Frank, Dr. D. Nopper und Dr. F. Rathgeb danke für die konstruktiven Diskussionen und Anregungen.

Dr. J. Seemann danke ich für die Einarbeitung in das Thema und ebenso wie Dr. H. M. Haake und Dipl. - Chem. A. Jung für die Betreuung des Netzwerkes.

Den Mitarbeitern B. Herzog und Dipl. - Phys. G. Fritz aus dem Arbeitskreis Prof. Dr. Kern danke ich besonders für die Präparation der CVD-Schichten.

Herrn Prof. Dr. W. Göpel<sup>†</sup> danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit durch Institutsmittel.

Den Mitarbeitern Dr. C. Krummel und Dipl. - Phys. R. Krage der Firma „Gesellschaft für Gerätebau“, Dortmund, danke ich für die konstruktive Zusammenarbeit bei der Konstruktion und Optimierung des miniaturisierten Aufbaus.

Dem BMBF danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit im Rahmen des Forschungsprojektes „Zeitaufgelöste in-line Detektion von Kohlenwasserstoffen mit faseroptischen Chemosensoren“.



# Inhaltsverzeichnis

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>I</b>
<b>Abkürzungen</b>	<b>V</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
1.1 Hintergrund . . . . .	1
1.2 Inhalt der Arbeit . . . . .	4
<b>2 Grundlagen</b>	<b>7</b>
2.1 Reflexion und Transmission von Licht . . . . .	7
2.1.1 Grenzfläche zweier isotroper Medien . . . . .	7
2.1.2 Reflexion an absorbierenden Medien . . . . .	12
2.1.3 Interferenz an dünnen Schichten . . . . .	16
2.1.4 Reflektometrische Interferenzspektroskopie (RiFS) . . . . .	18
2.1.5 Vielstrahlinterferenz . . . . .	24
2.2 Strahlungsemission aus Halbleitern . . . . .	26
2.2.1 Allgemeines . . . . .	26
2.2.2 Emission bei Band–Band–Übergängen . . . . .	27
2.2.3 Strahlungslose Rekombinationsprozesse . . . . .	29
2.3 Digitalisierung . . . . .	30
2.4 Struktur des Vancomycin–Tripeptid–Komplexes . . . . .	32
<b>3 Material und Methoden</b>	<b>35</b>
3.1 Materialien . . . . .	35
3.1.1 Chemikalien und Verbrauchsmaterial . . . . .	35
3.1.2 Glassubstrate . . . . .	35
3.1.3 Präparation der dünnen Metallschichten . . . . .	36
3.1.4 Präparation der Interferenzfilme . . . . .	37
3.2 Geräte . . . . .	39
3.2.1 Herstellung des Analytgases . . . . .	39
3.2.2 Weißlichtaufbau . . . . .	39
3.2.3 Messung mit Leuchtdioden . . . . .	40
3.2.4 Messung unter Totalreflexion . . . . .	42
3.2.5 Affinitätsmessungen . . . . .	43

---

3.3	Methoden . . . . .	44
3.3.1	Auswertung der Reflexionsspektren . . . . .	44
3.3.2	Simulation von Interferogrammen . . . . .	45
3.3.3	Messungen der Leuchtdioden . . . . .	45
3.3.4	Messungen unter Totalreflexion . . . . .	46
<b>4</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion</b>	<b>47</b>
4.1	Konzeption der Systeme . . . . .	47
4.1.1	4 $\lambda$ -System . . . . .	47
4.1.2	Interferenz unter Totalreflexion . . . . .	49
4.2	Simulationsrechnungen . . . . .	50
4.2.1	Anzahl der Stützpunkte . . . . .	51
4.2.2	Lage der Stützpunkte . . . . .	54
4.2.3	Auswertbarer Schichtdickenbereich . . . . .	56
4.2.4	Reflektivität unter Totalreflexion . . . . .	64
4.3	Auswertealgorithmen . . . . .	66
4.3.1	Modellbasierte Auswertung . . . . .	69
4.3.2	Modellfreie Auswertemethoden . . . . .	75
4.3.3	Parametrisierende Methoden . . . . .	77
4.4	Charakterisierung der Systeme . . . . .	80
4.4.1	4 $\lambda$ -System . . . . .	81
4.4.2	Charakterisierung der A/D-Wandlerkarte . . . . .	85
4.4.3	Charakterisierung der Photodioden . . . . .	87
4.4.4	Charakterisierung der LEDs . . . . .	88
4.4.5	Stabilität der Emissionsintensität . . . . .	90
4.4.6	Referenzierungsstrategien . . . . .	93
4.4.7	Wellenlängenstabilität . . . . .	101
4.4.8	Übersicht über die verschiedenen 4 $\lambda$ -Systeme . . . . .	107
4.5	Messungen mit 4 $\lambda$ -System . . . . .	108
4.5.1	Filmhomogenität . . . . .	108
4.5.2	Einfluß des Einfallswinkels . . . . .	110
4.5.3	Rauschen der Basislinie . . . . .	112
4.5.4	VOC-Messungen . . . . .	113
4.5.5	NH <sub>3</sub> -Messungen . . . . .	115
4.5.6	Messung einer Affinitätsreaktion . . . . .	117
4.6	Messungen unter Totalreflexion . . . . .	119
4.6.1	Bestimmung der Interferenzspektren . . . . .	119
4.6.2	VOC-Messungen . . . . .	123
4.6.3	Adsorption von Proteinen . . . . .	125
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>129</b>

---

<b>A</b>	<b>Lösung des Gleichungssystems</b>	<b>133</b>
<b>B</b>	<b>Statistische Verfahren</b>	<b>137</b>
B.1	Bestimmung der Nachweisgrenze . . . . .	137
B.2	Signifikanz der Kalibrierfunktion . . . . .	141
	<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>151</b>
	<b>Publikationen</b>	<b>152</b>
	<b>Akademische Lehrer</b>	<b>155</b>
	<b>Lebenslauf</b>	<b>157</b>



# Abkürzungen

$\alpha, \beta$	Statistisches Signifikanzniveau
$\delta$	Phasenverschiebung
$\Delta(nd)$	Änderung der optischen Schichtdicke
$\Delta(nd)/n_0d_0$	relative Änderung der optischen Schichtdicke
$\Delta_1$	Gangdifferenz
$\eta$	Wirkungsgrad
$\kappa$	Absorptionskoeffizient
$\lambda$	Wellenlänge
$\lambda_{max}$	Wellenlänge des Emissionsmaximums
$\nu$	Frequenz
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
$\phi_B$	Brewster Winkel
$\phi_g$	Grenzwinkel der Totalreflexion
$\tilde{\phi}$	komplexer Brechungswinkel
$\sigma$	Standardabweichung
$\tau$	Impulsdauer
$\varrho$	Reflexionsgrad
A/D	analog/digital
AMD	Aminodextran
B	Rekombinationswahrscheinlichkeit
CVD	chemical vapor deposition
$d$	physikalische Schichtdicke
DIC	Diisopropylcarbodiimid
DSP	Digitaler Signalprozessor
$E_g$	Bandabstand
$E_p$	Phononenenergie
EPCVD	enhanced plasma chemical vapor deposition
$f$	Anzahl der Freiheitsgrade
GOPTS	3-Glycidylxypropyl-trimethoxysilan
$h$	Abstand der Meßpunkte im Wellenzahlraum
$H$	relativer Interferenzhub
$I_{korr}$	korrigiertes Interferenzspektrum
$I_R(\lambda)$	Gesamtintensität des reflektierten Lichtes
$k$	Imaginärteil des komplexen Brechungsindex

---

$k$	Ordnungszahl des Extremums
LED	Leuchtdiode (light emitting diode)
MLR	multilineare Regression
MTBF	Mean Time Between Failure
$n$	Realteil des komplexen Brechungsindex
$\tilde{n}$	komplexer Brechungsindex
$N$	Anzahl der Stützpunkte
NN	neuronaes Netz
PDMS	Polydimethylsiloxan
PIB	Polyisobutylene
PLS	partial least square
PMMA	Polymethylmethacrylat
Posimba	Polymethy-n-butylsäuresiloxan
$r$	Reflexionskoeffizient
$R$	Reflexionsgrad
$R_0$	Rekombinationsrate der Ladungsträger
RIfS	Reflektometrische Interferenzspektroskopie
RVS	Reflexionsverstärkende Schicht
SNR	Signal/Rausch-Verhältnis (signal/noise ratio)
SPR	Oberflächenplasmonenresonanz
$t$	Transmissionskoeffizient
$T$	Transmissionsgrad
TRIS	total reflection interference spectroscopy
V	Verstärkung

# 1 Einleitung

## 1.1 Hintergrund

Die Geschwindigkeit, mit der die Entwicklung chemischer Sensoren und der Bioanalytik fortschreitet, ist aus der ständig steigenden Anzahl an Publikationen in diesen Gebieten ersichtlich [Jan98, Jan94, Tes99, Gua95]. Ihre Einsatzmöglichkeiten liegen derzeit noch mehr in der Ergänzung als im Ersatz der klassischen analytischen Chemie. Der Einsatz von Sensoren bietet im Gegensatz zu dieser die Möglichkeit der schnellen und kontinuierlichen Überwachung von Vorgängen. Dies geht auch direkt aus einer möglichen Definition des Begriffes „Chemosensor“ hervor. Ein chemischer Sensor ist demnach ein Transducer, der direkt Informationen über die chemische Zusammensetzung der Umgebung liefert [Jan88]. Er besteht aus einem physikalischen Transducer und einer chemisch sensitiven Oberfläche (Abb. 1.1). Idealerweise benötigt er keine Vorbehandlung der zu analysierenden Probe und er mißt kontinuierlich.

Als Transduktionsprinzipien unterscheidet man üblicherweise zwischen thermischen, massensensitiven, elektrochemischen und optischen Methoden. Diese Änderung wird durch den Transducer in ein physikalisches Signal (Spannung, Strom, Frequenz) umgewandelt. Als relevante Parameter kommen dabei einer möglichst hohen Empfindlichkeit bei geringem Rauschen (kleine Nachweisgrenze), eine hohe Selektivität (spezifischer Nachweis) und Stabilität (geringe Änderung von Sensitivität und Selektivität) die größte Bedeutung zu. Dieser Anspruch an einen Sensor ist nur durch das grundsätzliche Verständnis über den Wechselwirkungsprozeß zwischen Analyt und sensitiver Schicht zu erfüllen. Die Charakterisierung der Wechselwirkung zwischen Analyten und Polymeren bzw. makromolekularen Erkennungsstrukturen ist deshalb Gegenstand umfangreicher Untersuchungen mit den verschiedensten Methoden [Göp91].

An Wechselwirkungen zwischen Analyt und sensitiver Schicht ist in unspezifische, selektive und spezifische Wechselwirkung zu unterscheiden. Unspezifische Wechselwirkungen (Polarität, Polarisierbar-

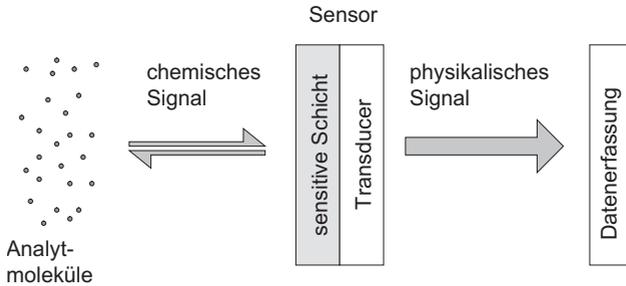


Abb. 1.1: *Prinzipieller Aufbau eines Sensors. Die Information des chemischen Signals wird in der sensitiven Schicht in ein physikalisches Signal konvertiert. Dieses kann mit unterschiedlichen Transducerprinzipien in ein elektrisches Signal umgeformt werden.*

keit, Londonkräfte) lassen sich näherungsweise über die Linear Solvation Energy Relationship (LSER) abschätzen [Kam85, Bal93]. Sie treten speziell zwischen Analyt und — auch modifizierten — Polymeren auf. Zu den weiteren gehören beispielsweise die intermolekularen Wechselwirkungen mit makromolekularen Strukturen [Sem96], Calixarenen [Tal99], Cyclodextrinen [Sae80], Cyclohexapeptiden [Lei99, Lei98], Phthalocyaninen und Porphyrinen [Zhu97]. Eine weitere Möglichkeit, die Selektivität der sensitiven Schicht zu variieren, besteht im Einsatz von Flüssigkristallen [Sai95, Dra99] sowie mikroporösen [Nag99, Rat99] und geprägten Polymeren [Wul95, Nop00b]. Spezifische Wechselwirkungen sind bisher ausschließlich für biologische Rezeptoren bekannt. Allerdings sind diese Systeme nur in biologischer Matrix stabil und aufgrund der starken Wechselwirkung zu den Analyten nicht reversibel. Der Begriff „Biosensor“ sollte deshalb nicht verwendet werden, statt dessen spricht man besser von Affinitätsanalytik.

Die zur Detektion der Wechselwirkung und Aufklärung deren Mechanismen eingesetzten Transducer und Methoden sind ebenfalls einer ständigen Weiterentwicklung unterworfen. Der Trend verläuft hierbei nach dem Motto „kleiner, besser, günstiger“. Optische Sensoren bieten dabei mehrere Vorteile [Rog96]:

- Die für die optische Kommunikationstechnik entwickelten Komponenten sind durch die Produktion in hohen Stückzahlen günstig verfügbar.

- Durch den Einsatz von Lichtleitern ist ein *remote-sensing* über große Strecken (bis mehrere km) möglich.
- Sie benötigen nur eine geringe Abschirmung und bieten eine hohe Sicherheit in der Anwendung.
- Durch spektrale Übertragung ist eine hohe Informationsdichte an relevanten Daten möglich.
- Durch die Messung in Reflexion kann die zu untersuchende Meßzelle sehr klein ausfallen.

Eine Methode, die viele Vorteile der optischen Sensoren vereinigt, ist die Reflektometrische Interferenzspektroskopie (RIFS). Sie eignet sich sowohl zur Bestimmung der Wechselwirkung von gasförmigen Analyten mit Polymerfilmen [Kra95, Bod97, Rat98], als auch zur Untersuchung von Affinitätsreaktionen in flüssiger Phase [Bre93, Pie96, Pie97]. Daneben hat sich die Methode hervorragend zur hochparallelen Detektion bewährt, wie sie für das *high-throughput screening* gefordert wird [Rot97], und kann durch den Einsatz kommerziell erhältlicher Module einfach und mit hoher Leistungsfähigkeit aufgebaut werden [Sch97].

Diese Systeme erfüllen allerdings bislang nicht die Anforderungen, die an ein portables Sensorsystem für die schnelle Vorort-Analyse gestellt werden. Die spektrale Detektion der Interferenzspektren ist durch den Einsatz einer Weißlichtquelle und eines Diodenarrayspektrometers kostenintensiv und benötigt eine hohe Leistungsaufnahme. Dieser Anspruch an ein portables System kann nicht einfach durch ein „downgrading“ eines bestehenden Aufbaus, sondern nur durch ein vollkommenes neues Konzept erfüllt werden. Die Abbildung des Interferenzspektrums über monochromatische Lichtquellen und damit eine Reduktion der Stützpunkte verspricht diese Vereinfachung des Sensorsystems und den Einsatz als tragbarer Sensor.

## 1.2 Inhalt der Arbeit

Vor diesem Hintergrund wird in der vorliegenden Arbeit ein auf der RIFS basierendes System vorgestellt, das durch den Einsatz weniger und voneinander unabhängiger Lichtquellen die zeitaufgelöste Bestimmung der optischen Schichtdicke dünner Schichten ermöglicht. Es werden die statistischen und physikalischen Möglichkeiten und die Grenzen für ein derartiges Meßsystem aufgezeigt sowie die für den Aufbau eingesetzten Komponenten charakterisiert. Die zur Auswertung verwendeten Algorithmen werden vorgestellt und auf ihre Eignung zur

zeitaufgelösten Bestimmung der Schichtdicke untersucht. Anhand verschiedener Kalibrierungen wird die Leistungsfähigkeit des Systems in der Gas- und flüssigen Phase im Vergleich zum konventionellen RfS-System [Sch97] dargestellt.

Weiterhin wird die Detektion von Interferenzspektren unter Totalreflexion beschrieben. Durch die Maximierung des reflektierten Lichts ist eine optimale Nutzung der eingestrahlten Lichtmenge möglich. Die physikalischen Voraussetzungen und die Möglichkeiten der Optimierung dieses Systems werden anhand von Modellrechnungen präsentiert. Mit einem realisierten Prototyp wurden Kalibrierungen in der Chemosensorik und der Bioanalytik durchgeführt. Die damit erzielten Ergebnisse werden diskutiert und mit den theoretisch Möglichen kritisch verglichen.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Reflexion und Transmission von Licht

Als Licht wird im allgemeinen der sichtbare Bereich des elektromagnetischen Spektrums bezeichnet. In einer erweiterten Definition schließt der Begriff „Licht“ das an das Sichtbare angrenzende Infrarot und Ultraviolett mit ein. Licht breitet sich im homogenen Medium geradlinig aus. Trifft es entlang seines Weges auf Inhomogenitäten, so wird das Licht aus seiner geradlinigen Bahn abgelenkt. Eine Grenzfläche zwischen zwei Medien, z.B. zwischen Luft und einem Festkörper oder einer Flüssigkeit, stellt eine Unstetigkeitsstelle bezüglich des Brechungsindex dar und ist damit der Extremfall einer Inhomogenität.

#### 2.1.1 Grenzfläche zweier isotroper Medien

Für diesen einfachsten Fall des Übergangs von Licht von einem Medium zum anderen gelten folgende Bedingungen:

- der Einfallswinkel ist gleich dem Ausfallswinkel
- einfallender Strahl und reflektierter Strahl liegen in einer Ebene
- das Brechungsgesetz von Snellius:  $n_0 \cdot \sin \phi_0 = n_1 \cdot \sin \phi_1 = \text{const.}$

Die Reflexion an einer Grenzfläche ist in Abb. 2.1 gezeigt. Der einfallende Lichtstrahl mit der Intensität  $I_e$  wird an der Grenzfläche zwischen beiden Medien mit den Brechungsindices  $n_0$  und  $n_1$  teilweise reflektiert ( $I_r$ ) und transmittiert ( $I_t$ ). Trifft der einfallende Lichtstrahl senkrecht auf die Grenzfläche entspricht dies einem Einfallswinkel  $\phi_0 = 0^\circ$ .

Zur Berechnung des Reflexions- und des Transmissionskoeffizienten ( $r$  bzw.  $t$ ) muß die Polarisationsrichtung des Lichtes berücksichtigt werden. Parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht (Index  $\parallel$ ,  $p$ ) ist auch nach der Reflexion oder Transmission parallel polarisiert. Ebenso bleibt für senkrecht (Index  $\perp$ ,  $s$ ) zur Einfallsebene polarisiertes Licht die

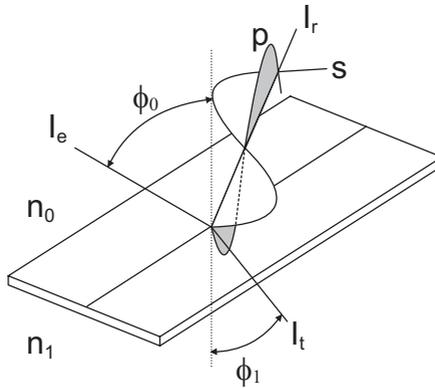


Abb. 2.1: Reflexion und Transmission eines Lichtstrahls an einer Grenzfläche zwischen zwei Medien mit den Brechungsindizes  $n_0$  und  $n_1$ . Der einfallende Strahl ( $I_e$ ) wird an der Grenzfläche teilweise gebrochen ( $I_t$ ) und teilweise reflektiert ( $I_r$ ). Für den reflektierten Teilstrahl sind die Lagen der senkrechten (s) und parallelen (p) Polarisierungsebene eingezeichnet.

Polarisationsrichtung nach der Reflexion erhalten. Die Polarisationsrichtung wird über die Schwingungsebene des elektrischen Feldvektors  $E$  definiert.

Die Reflexion und die Transmission von polarisiertem Licht wird mit Hilfe des Reflexionskoeffizienten  $r$  und Transmissionskoeffizienten  $t$  nach Fresnel beschrieben. Die Gleichungen für parallel polarisiertes Licht bei dielektrischen Medien lauten:

$$r_{\parallel} = \frac{E_{r\parallel}}{E_{e\parallel}} = \frac{n_1 \cdot \cos \phi_0 - n_0 \cdot \cos \phi_1}{n_1 \cdot \cos \phi_0 + n_0 \cdot \cos \phi_1} = |r_{\parallel}| \cdot e^{i \cdot \delta_{r\parallel}} \quad (2.1)$$

$$t_{\parallel} = \frac{E_{t\parallel}}{E_{e\parallel}} = \frac{2 \cdot n_0 \cdot \cos \phi_0}{n_1 \cdot \cos \phi_0 + n_0 \cdot \cos \phi_1} = |t_{\parallel}| \cdot e^{i \cdot \delta_{t\parallel}} \quad (2.2)$$

Für senkrecht polarisiertes Licht lauten die Fresnelschen Gleichungen:

$$r_{\perp} = \frac{E_{r\perp}}{E_{e\perp}} = \frac{n_0 \cdot \cos \phi_0 - n_1 \cdot \cos \phi_1}{n_1 \cdot \cos \phi_1 + n_0 \cdot \cos \phi_0} = |r_{\perp}| \cdot e^{i \cdot \delta_{r\perp}} \quad (2.3)$$

$$t_{\perp} = \frac{E_{t\perp}}{E_{e\perp}} = \frac{2 \cdot n_0 \cdot \cos \phi_0}{n_0 \cdot \cos \phi_0 + n_1 \cdot \cos \phi_1} = |t_{\perp}| \cdot e^{i \cdot \delta_{t\perp}} \quad (2.4)$$

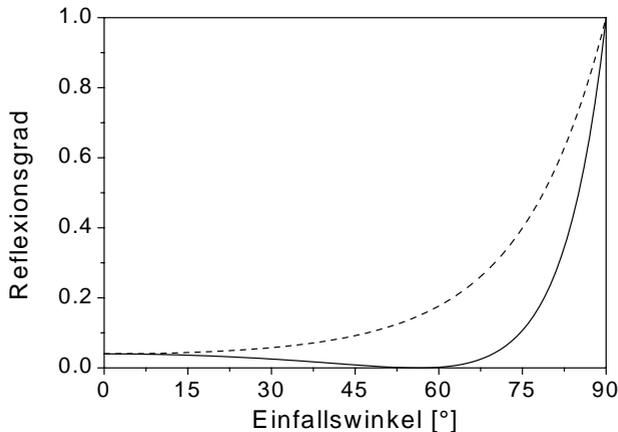


Abb. 2.2: Abhängigkeit des Reflexionsgrades für senkrecht ( $r_{\perp}$ , gestrichelt) und parallel ( $r_{\parallel}$ , Linie) zur Einfallsebene polarisiertes Licht für den Fall der Reflexion am optisch dichteren Medium.

Durch  $|r_{\parallel}|$ ,  $|r_{\perp}|$ ,  $|t_{\parallel}|$  und  $|t_{\perp}|$  werden die Beträge der Amplitude der Schwingungen des elektrischen Feldvektors der reflektierten und transmittierten Welle im Verhältnis zum einfallenden Strahl berechnet. Durch  $\delta_{r_{\parallel}}$ ,  $\delta_{r_{\perp}}$ ,  $\delta_{t_{\parallel}}$  und  $\delta_{t_{\perp}}$  sind die Phasenverschiebungen der elektrischen Wellen durch die Reflexion und die Transmission gegeben.

Der Reflexionsgrad  $R_{\parallel}$ ,  $R_{\perp}$  bzw. Transmissionsgrad  $T_{\parallel}$ ,  $T_{\perp}$  beschreibt den Anteil der Intensität, der reflektiert bzw. transmittiert wird. Er ist für die beiden Polarisationszustände durch folgenden Zusammenhang gegeben:

$$R_{\parallel} = |r_{\parallel}|^2 \quad \text{und} \quad R_{\perp} = |r_{\perp}|^2 \quad (2.5)$$

$$T_{\parallel} = \frac{n_1 \cdot \cos \phi_1}{n_0 \cdot \cos \phi_0} \cdot |t_{\parallel}|^2 \quad \text{und} \quad T_{\perp} = \frac{n_1 \cdot \cos \phi_1}{n_0 \cdot \cos \phi_0} \cdot |t_{\perp}|^2 \quad (2.6)$$

In Abb. 2.2 ist der Reflexionsgrad für s- und p-polarisiertes Licht für den Fall der Reflexion am optisch dichteren Medium ( $n_1 > n_0$ ) bei einer Luft / Kronglas-Grenzschicht in Abhängigkeit des Einfallswinkels aufgezeigt. Der Reflexionsgrad für s-polarisiertes Licht steigt monoton von kleineren zu größeren Winkeln hin an und erreicht bei einem Winkel von  $90^\circ$  seinen Maximalwert mit 1. Für p-polarisiertes Licht durchläuft der Reflexionsgrad ein Minimum mit  $R_{\parallel} = 0$ , dem sogenannten

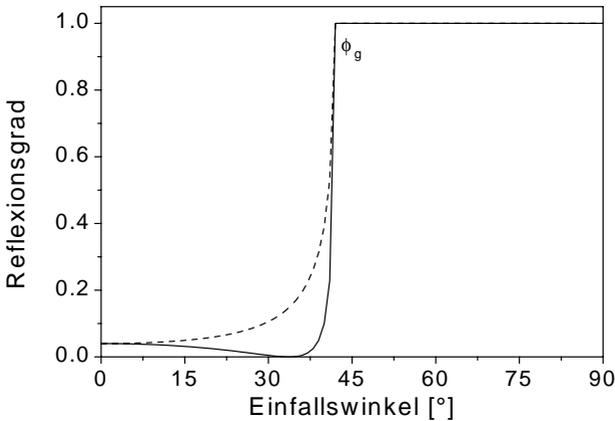


Abb. 2.3: Abhängigkeit des Reflexionsgrades für senkrecht ( $r_{\perp}$ , gestrichelt) und parallel ( $r_{\parallel}$ , Linie) zur Einfallsebene polarisiertes Licht für den Fall der Reflexion am optisch dünneren Medium.

Brewster-Winkel, um dann ebenfalls auf einen Wert von 1 bei  $90^\circ$  anzusteigen. Am Brewster-Winkel gilt:

$$\tan \phi_B = \frac{n_1}{n_0} \quad (2.7)$$

Des weiteren ist im Brewster-Winkel das reflektierte Licht vollständig s-polarisiert und der reflektierte und transmittierte Strahl schließen einen Winkel von  $90^\circ$  ein.

Für den Fall der Reflexion am optisch dünneren Medium ( $n_1 < n_0$ ) tritt ab einem definierten Grenzwinkel  $\phi_g$  mit

$$\sin \phi_g = n_1/n_0 \quad (2.8)$$

der Lichtstrahl nicht mehr aus dem Medium aus. Dieser Vorgang wird als Totalreflexion bezeichnet. Trägt man die Reflektivität für senkrecht und parallel zur Einfallsebene polarisiertes Licht in Abhängigkeit des Einfallswinkels auf, ist für senkrecht polarisiertes Licht ebenfalls ein monotoner Anstieg auf den Maximalwert 1 zu erkennen (Abb. 2.3). Dieser wird allerdings für die Grenzschicht Kronglas / Luft (Kronglas / Wasser) schon bei einem Winkel von  $\phi_g = 41.5^\circ$  ( $61.7^\circ$ ) erreicht. Für parallel polarisiertes Licht durchläuft der Reflexionsgrad am Brewster-

Winkel wiederum ein Minimum mit  $R_{\parallel} = 0$ , um dann schnell auf den Maximalwert von 1 anzusteigen.

### 2.1.2 Reflexion an absorbierenden Medien

Geht man von dielektrischen Medien zu stark absorbierenden Medien wie Metallen über, muß der Brechungsindex  $n$  komplex angesetzt werden, da die Absorption von Licht nicht mehr vernachlässigt werden kann:

$$\tilde{n} = n(1 - i\kappa) = n - ik \quad (2.9)$$

Dabei ist  $\kappa$  der Absorptionskoeffizient, bzw.  $k$  der imaginäre Teil des komplexen Brechungsindex  $\tilde{n}$ . Der Reflexionsgrad  $\varrho$  für die Reflexion bei senkrechtem Einfallswinkel an zwei isotropen Medien

$$\varrho = \left( \frac{n_1 - n_0}{n_1 + n_0} \right)^2 \quad (2.10)$$

geht über in die komplexe Form:

$$\varrho = \frac{(n_1 - n_0)^2 + n_1^2 \kappa^2}{(n_1 + n_0)^2 + n_1^2 \kappa^2} \quad (2.11)$$

Gleichung (2.11) erklärt auch den hohen Reflexionsgrad der Metalle, aus den entsprechenden Werten für Silber ( $n\kappa = 3.67$ ,  $n = 0.18$ ) folgt ein Reflexionsgrad  $\varrho = 95\%$ .

Auch das Snelliussche Brechungsgesetz geht in eine komplexe Form mit dem komplexen Brechungswinkel  $\tilde{\phi}_1$  über:

$$\frac{\sin \phi_0}{\sin \tilde{\phi}_1} = \frac{\tilde{n}}{n_0} = \frac{n(1 - i\kappa)}{n_0} \quad (2.12)$$

Um den tatsächlichen Brechungswinkel  $\phi_1$  und die tatsächliche Brechzahl  $n$  von Metallen zu bestimmen, ist der allgemeine Ansatz aus

der Wellenoptik zu lösen [Ber87]. Man erhält für  $n$  und  $\kappa$ :

$$n_\phi^2 = \left( n^2 - n^2 \kappa^2 + \sin^2 \phi_0 + \sqrt{4n^4 \kappa^2 + (n^2 - n^2 \kappa^2 - \sin^2 \phi_1)^2} \right) / 2 \quad (2.13)$$

$$\kappa_\phi^2 = \left( -n^2 - n^2 \kappa^2 + \sin^2 \phi_1 + \sqrt{4n^4 \kappa^2 + (n^2 - n^2 \kappa^2 - \sin^2 \phi_1)^2} \right) / 2n^2 \quad (2.14)$$

Damit ist die Brechzahl  $n$  und der Absorptionskoeffizient  $\kappa$  nicht konstant, sondern hängen vom Einfallswinkel  $\phi_0$  ab. In Tab. 2.1 sind die optischen Konstanten einiger Metalle für  $\lambda = 640$  nm tabelliert. Der Brechungsindex  $n_\phi$  wird in Abhängigkeit des Einfallswinkels  $\phi_0$  angegeben, zur Veranschaulichung sind die Werte in Abb. 2.4 graphisch wiedergegeben. Die Daten für Chrom wurden aus dem Hauptbrechungsindex  $n_0$  und dem Hauptabsorptionsindex  $\kappa_0$  nach Gleichung (2.13) berechnet, alle anderen wurden experimentell bestimmt [Ber87].

Tab. 2.1: *Brechungsindex  $n_\phi$  und Absorptionskoeffizient  $\kappa$  verschiedener Metalle. Der Brechungsindex ist in Abhängigkeit des Einfallswinkels angegeben.*

Metall	$n_0$	$\kappa$	$n_{10}$	$n_{20}$	$n_{30}$	$n_{40}$	$n_{50}$	$n_{60}$	$n_{70}$	$n_{80}$	$n_{90}$
Chrom	3.48	4.36	3.48	3,49	3,50	3,51	3,52	3,53	3,54	3,54	3,54
Eisen	3.03	1.78	3.04	3.04	3.04	3.05	3.06	3.06	3.07	3.07	3.07
Platin	1.99	2.03	2.00	2.01	2.02	2.04	2.07	2.09	2.11	2.12	2.12
Gold	0.35	1.79	0.39	0.49	0.61	0.72	0.83	0.92	0.99	1.03	1.05
Silber	0.26	2.16	0.31	0.43	0.56	0.69	0.80	0.90	0.97	1.01	1.03

Die Tabelle gliedert sich in zwei Teile, die Metalle Cr, Fe und Pt haben relativ große Brechzahlen ( $n > 1$ ) und die Änderung mit dem Winkel  $\phi$  ist unerheblich. Die Brechzahlen für die Metalle Au und Ag sind bei kleinen  $\phi$  kleiner als 1, steigen relativ stark an und gehen dann bei einem Winkel  $> 70^\circ$  durch den Wert 1 hindurch.

Werden die optischen Konstanten über Reflexionsmessungen der Metalloberfläche bestimmt, so ist zu beachten, daß in der Praxis die Oberfläche von Fe und Cr schnell oxidiert. Bei Cr erhält man bei Raumtemperatur auf massivem Metall eine feste Schicht von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  mit einer Dicke von  $\approx 3$  nm, die das darunterliegende Metall vor weiterer Oxidation schützt. Trotz der Arbeit im Ultrahochvakuum sind genaue Bestim-

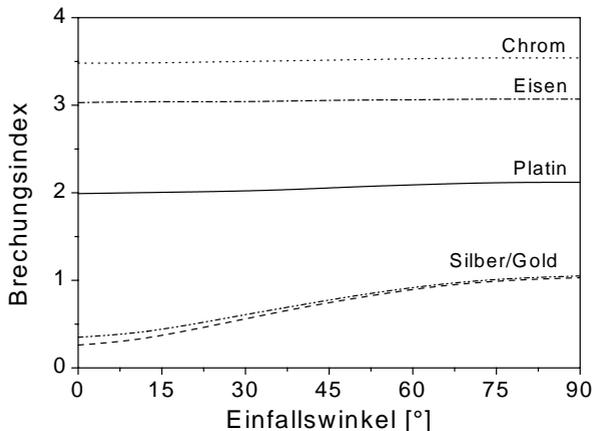


Abb. 2.4: Abhängigkeit der Brechzahlen verschiedener Metalle vom Einfallswinkel bei  $\lambda=640$  nm.

mungen über Reflexionsmessungen deshalb mit relativ großen Fehlern behaftet [Ber87].

Für die Fresnelschen Reflektivitätskoeffizienten erhält man in der komplexen Schreibweise [Vas60, Hea55]:

$$r_{\parallel} = \frac{\tilde{n}^2 \cos \phi_0 - n_0 \tilde{n} \cos \tilde{\phi}_1}{\tilde{n}^2 \cos \phi_0 + n_0 \tilde{n} \cos \tilde{\phi}_1} \quad (2.15)$$

$$r_{\perp} = \frac{n_0 \cos \phi_0 - \tilde{n} \cos \tilde{\phi}_1}{n_0 \cos \phi_0 + \tilde{n} \cos \tilde{\phi}_1} \quad (2.16)$$

mit:

$$\tilde{n} \cos \tilde{\phi}_1 = \sqrt{n^2(1 - k^2) - i2n^2k \cos \phi_1 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}$$

### 2.1.3 Interferenz an dünnen Schichten

Fällt Licht der Wellenlänge  $\lambda$  auf eine planparallele Platte der Dicke  $d_1$  und der Brechzahl  $n_1$ , tritt an jeder Grenzfläche sowohl Reflexion als auch Transmission auf (Abb. 2.5).

Der an der Oberfläche unter dem Winkel  $\phi_1$  an Punkt A in das Substrat hineingebrochene Strahl 1 wird an der Rückseite in Punkt B erneut

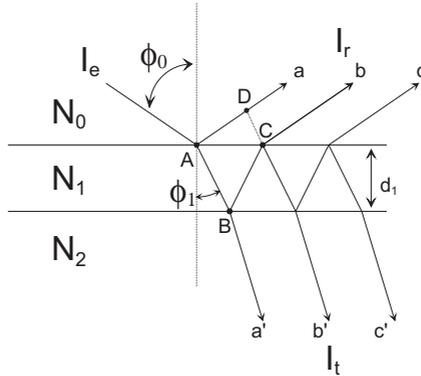


Abb. 2.5: Entstehung von Interferenzen durch Reflexion an einer planparallelen Platte.

reflektiert und in einen transmittierten und einen reflektierten Strahl aufgeteilt. Durch weitere Reflexionen wird der einfallende Strahl  $I_e$  in eine unendliche Zahl einander paralleler Strahlen  $a, b, c \dots$  und gebrochener Strahlen  $a', b', c' \dots$  gesplittet. Diese sind untereinander kohärent<sup>1</sup>, da sie aus demselben Strahl 1 stammen, und können deshalb über den gesamten Phasenunterschied  $\beta_{ges}$  miteinander interferieren. Dieser setzt sich aus der optischen Weglängendifferenz und einer Phase von  $\pi$  für die Reflexion an der ersten Grenzfläche zusammen. Die geometrische Weglängendifferenz der Strahlen  $a$  und  $b$  ist gleich  $AB + BC - AD$ , die optische Wegdifferenz ist  $n_1 \cdot (AB + BC) - n_0 \cdot AD$ , da die Strecken im Inneren der Platte mit dem Brechungsindex  $n_1$  verlaufen. Aus geometrischen Überlegungen folgt die winkelabhängige Gangdifferenz  $\Delta_1$  nach [Ber87]:

$$\begin{aligned}
 \Delta_1 &= n_1 \cdot (\overline{AB} + \overline{BC}) - n_0 \cdot \overline{AD} \\
 &= \frac{2n_1 d_1}{\cos \phi_1} - 2d \tan \phi_1 \sin \phi_0 \\
 &= 2d_1 n_1 \cos \phi_1 \\
 &= 2d_1 \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0} \quad (2.17)
 \end{aligned}$$

Für senkrechte Einstrahlung ( $\phi = 0^\circ$ ) vereinfacht sich Gleichung

<sup>1</sup>Dies gilt unter der Voraussetzung, daß die Weglängendifferenz kleiner als die Kohärenzlänge ist

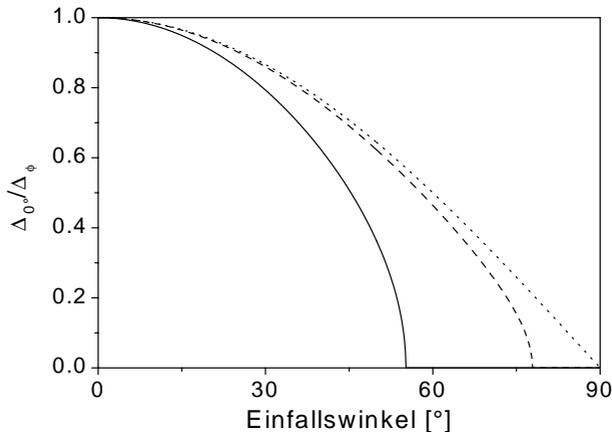


Abb. 2.6: Änderung der relativen Weglängendifferenz  $\Delta_{0^\circ}/\Delta_\phi$  in Abhängigkeit des Einfallswinkels für die Phasengrenzen SF6–Glas/SiO<sub>2</sub> (Linie), Kronglas/SiO<sub>2</sub> (Striche) und SiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> (Punkte).

(2.17) zu  $\Delta_1 = 2n_1d_1$ . Bei nicht senkrechter Einstrahlung ist eine Verringerung der Weglängendifferenz  $\Delta_1$  in Abhängigkeit vom Einfallswinkel zu beobachten (Abb. 2.6). Existiert keine Brechzahldifferenz zwischen der dünnen Schicht, die im folgenden Interferenzschicht genannt wird, und Substrat<sup>2</sup>, vereinfacht sich Gleichung (2.17) zu

$$\Delta_1 = \cos(\phi_0). \quad (2.18)$$

Die Weglängendifferenz ist damit bei einem Einfallswinkel von 90° auf Null abgefallen und es tritt keine Interferenz auf. Allgemein wird  $\Delta_1$  beim Übergang ins optisch dünnere Medium für  $\phi_0 = \arcsin(n_1/n_0)$  Null, d.h. die optische Weglänge in der Interferenzschicht ist gleich groß wie im Substrat. Bei Kronglas ( $n_0=1.525$ ) und SF6–Glas ( $n_0=1.81$ ) ist bei einem Winkel von 77.8° bzw. 55.2° keine Interferenz möglich.

<sup>2</sup>Zur theoretischen Betrachtung dieses Spezialfalls soll trotz fehlender Brechzahldifferenz zwischen beiden Schichten eine Reflexion auftreten und damit Interferenz möglich werden.

### 2.1.4 Reflektometrische Interferenzspektroskopie (RIFS)

Ist die Kohärenzwellenlänge der Lichtquelle größer als der Abstand der beiden Grenzflächen und weitere Effekte wie Absorption und Streuung sind vernachlässigbar, so tritt Interferenz der reflektierten Teilstrahlen auf. Für die Gesamtintensität  $I_R$  des reflektierten Lichts gilt dann:

$$I_R(\lambda) = I_a + I_b + 2 \cdot \sqrt{I_a I_b} \cdot \cos\left(\frac{2\pi}{\lambda} \Delta_1\right) \quad (2.19)$$

mit

$$\Delta_1 = 2d_1 \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_1}$$

Es entsteht eine periodische, wellenlängenabhängige Modulation des reflektierten Lichts (Abb. 2.7). Die Lage der Extremwerte ist durch die Schichtdicke bestimmt. Für die Lage ausgezeichneter Punkte im Spektrum gilt:

$$\frac{2\pi}{\lambda} \Delta_1 = k \cdot 2\pi \quad \iff \quad \Delta_1 = k \cdot \lambda \quad (2.20)$$

mit

$$k = \begin{cases} 0, 1, 2, \dots & \text{für ein Maximum,} \\ \frac{1}{2}, \frac{3}{2}, \frac{5}{2}, \dots & \text{für ein Minimum,} \\ \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{5}{4}, \dots & \text{für einen Wendepunkt.} \end{cases}$$

Die Lage eines Extremumpunktes auf der Wellenlängenskala  $\lambda_{Ex}$  läßt sich in Abhängigkeit der Weglängendifferenz  $\Delta_1$  und der Ordnungszahl  $k$  beschreiben nach:

$$\lambda_{Ex} = \frac{\Delta_1}{k} = \frac{2d_1 \sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}}{k} \quad (2.21)$$

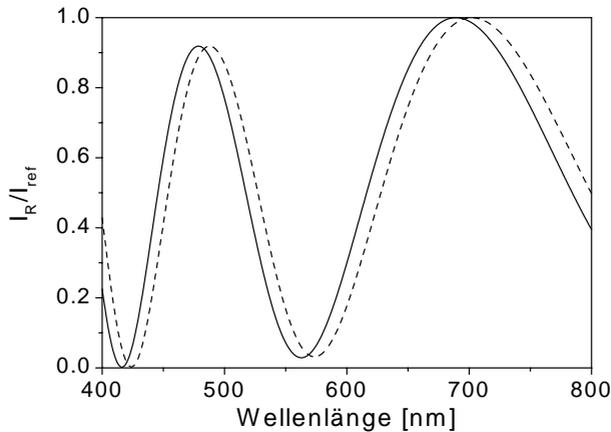


Abb. 2.7: Reflexionsspektrum an einer dünnen Schicht bei der Einstrahlung von Weißlicht. Durch die Erhöhung der optischen Schichtdicke von 490 auf 500 nm erfährt das Spektrum eine Rotverschiebung.

### Auswirkung der Schichtdickenänderung auf das Reflexionsspektrum

Aus Gleichung (2.21) läßt sich einfach die Abhängigkeit der Lage eines Extrempunktes  $\frac{\partial \lambda_{Ex}}{\partial (n_1 d_1)}$  durch die Änderung der optischen Schichtdicke  $n_1 d_1$  bestimmen. Man erhält Gleichung (2.22) unter der Bedingung, daß sich bei der Schichtdickenänderung die Brechzahl  $n_1$  nicht ändert.

$$\frac{\partial \lambda_{Ex}}{\partial d_1} = \frac{2\sqrt{n_1^2 - n_0^2 \sin^2 \phi_0}}{k} \quad (2.22)$$

Die absolute Verschiebung von  $\lambda_{Ex}$  ist sowohl vom Einfallswinkel als auch vom Brechzahlverhältnis  $n_1/n_0$  abhängig (vgl. Abb. 2.6). Die größte Verschiebung erhält man für senkrechten Einfallswinkel oder für kleine Brechzahlverhältnisse. Für  $\phi_0 = 0^\circ$  gilt für die Änderung der optischen Schichtdicke:

$$\frac{\partial \lambda_{Ex}}{\partial d_1} = \frac{2n_1}{k} \quad (2.23)$$

## Genauigkeit der Schichtdickenmessung

Die Bestimmung der optischen Schichtdicke mit RfS ist, wie alle Methoden, zufälligen Fehlern unterworfen. In der analytischen Anwendung der RfS – sowohl in der Chemosensorik als auch bei Affinitätsmessungen – sind ausschließlich Änderungen der Schichtdicke von Interesse. Der absoluten Schichtdicke wird für diese Art von Messungen kein Informationsgehalt zugewiesen. Daher kann von der Behandlung systematischer Fehler, die den Wert der absoluten Schichtdicke betreffen, abgesehen werden.

Die Genauigkeit der Schichtdickenmessung setzt sich aus der Varianz der Extremumlage

$$\text{var } \tilde{\nu}_{Ex} = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial \tilde{\nu}_{Ex}}{\partial \tilde{\nu}_i} \right) \text{var } \tilde{\nu}_i + \left( \frac{\partial \tilde{\nu}_{Ex}}{\partial I_i} \right) \text{var } I_i \quad (2.24)$$

mit  $\tilde{\nu}_i = 1/\lambda_i$  und  $\lambda=1 \text{ nm} \hat{=} \tilde{\nu}_i = 10^7 \text{ cm}^{-1}$  und der Umrechnung des Extrempunktes  $\lambda_{Ex}$  nach Gleichung (2.22) in die Schichtdicke zusammen.

Für die Annahme äquidistanter Meßpunkte im Wellenzahlraum mit dem Abstand  $h$ , der Kenntnis der optischen Schichtdicke  $n_1 d_1$  und der Anzahl der Stützpunkte  $N$  erhält man [Rot99]:

$$\text{var } \tilde{\nu}_{Ex} = \frac{3 \cdot \text{var } I}{64 (\pi n_1 d_1)^4 h^2 N (N-1) (N-2)} \quad (2.25)$$

Aus der Herleitung für die minimal detektierbare laterale Verschiebung als Folge einer Schichtdickenänderung sowie unter Benutzung des Interferenzhubs  $H = \sqrt{I_1 I_2}$  erhält man:

$$\text{var } \tilde{\nu}_{Ex} = \frac{\text{var } x \cdot 384 \cdot \Delta^2}{N \cdot H^2 \cdot u} \quad (2.26)$$

mit  $u = 768\pi^2 k^4 - 1536\pi^2 k^3 + (96 + 1120\pi^2)k^2 + (-96 - 352\pi^2)k + 39\pi^2 + 18$  [Rot99]. Weiterhin wurde vorausgesetzt, daß die Wendepunkte den Bereich der ausgewerteten Stützstellen einschließen.

Wird die Anzahl der Stützpunkte  $N$  zwischen den Wendepunkten des Interferenzspektrums erhöht, so nimmt  $\text{var } \tilde{\nu}_{Ex}$  mit dem Faktor  $\sqrt{N}$  ab. Dies entspricht der aus der Statistik bekannten Abnahme der

Schwankungsbreite des Erwartungswertes mit Zunahme der Anzahl der Messungen (statistische Redundanz). Aus einer Vergrößerung des Interferenzhubs resultiert eine Verkleinerung des Fehlers in der Messung des Extremums proportional zu  $1/H$ . Weiterhin ist eine starke Abhängigkeit von  $k$  gegeben. Dem Vorteil eines hohen  $k$  in Gleichung (2.26) steht die geringe Abhängigkeit von  $\frac{\partial \lambda}{\partial a_1}$  nach Gleichung (2.23) entgegen. Weiterhin nimmt bei der Wahl eines höheren  $k$  die Anzahl  $N$  der im Auswertebereich zwischen den Wendepunkten liegenden Stützpunkten ab.

Paßt man die Breite des Auswertebereichs an das Interferenzspektrum an, erhält man bei der reflektometrischen Affinitätsanalytik eine minimal detektierbare Schichtdickenänderung bei möglichst kleiner Ordnung des Extremums [Bre93]. Bei der Bestimmung der Polymerquellung ist dagegen die minimal bestimmbare relative Schichtdickenänderung relevant. Nach [Kra93] erhält man ein Optimum für eine Schichtdicke von  $\approx 2 \mu\text{m}$ .

## Begriffe und Definitionen

Das Interferenzspektrum wird nach [Kra93] als Quotient aus der Reflektivität des Schichtsystems mit Interferenzschicht und der Reflektivität ohne Interferenzschicht ermittelt:

$$IFS(\lambda) = \frac{R(\lambda)_{\text{mit Interferenzschicht}}}{R(\lambda)_{\text{Referenz}}} \quad (2.27)$$

Die Differenz zwischen den Reflektivitäten zweier benachbarter Extrema des Interferenzspektrums wird als relativer Interferenzhub  $H$ , die Differenz zwischen den Reflektivitäten an der Vorder- und Rückseite der Interferenzschicht als absoluter Interferenzhub  $\Delta R$  definiert:

$$H = IFS_{\max} - IFS_{\min} \quad \Delta R = R_{\max} - R_{\min} \quad (2.28)$$

Für eine Optimierung des Signal/Rausch-Verhältnisses des Schichtsystems ist ein maximales  $\Delta R$  anzustreben. Eine praktische Bestimmung von  $\Delta R$  ist aufgrund der spektralen Charakteristik des optischen Systems (Lichtquelle, Lichtleiter, Detektor) so nicht möglich, da bei nicht referenzierter Messung die Modulation nicht deutlich auftritt. Stattdessen wird  $H$  aus dem Interferenzspektrum bestimmt und durch

Multiplikation mit der Reflektivität  $R$  der absolute Interferenzhub  $\Delta R$  ermittelt.

### 2.1.5 Vielstrahlinterferenz

Bei senkrechter Einstrahlung kann der Fehler in der Reflektivität durch Nichtberücksichtigung der Mehrfachreflexion im allgemeinen vernachlässigt werden. Er beträgt maximal 0.3 % für eine Schicht aus Saphir ( $n_D = 1.8$ ) in Luft [Kra93]. Bei nicht senkrechter Einstrahlung und besonders bei Totalreflexion an der hinteren Phasengrenze müssen die reflektierten Strahlen höherer Ordnung berücksichtigt werden. Dazu wird in Abb. 2.5 die Interferenz zusätzlich zu  $a$  und  $a'$  durch die weiteren Strahlen  $b, c, \dots$  für das reflektierte Licht und  $b', c', \dots$  für die gebrochenen Strahlen beschrieben. Man erhält so Vielstrahlinterferenz. Die Amplituden der mitwirkenden Wellen nehmen durch die vielfache Reflexion kontinuierlich ab. Die Intensität  $I$  des  $n$ -ten Reflexionsgliedes berechnet sich nach:

$$I_n = \varrho^n e^{-ni\delta} \quad (2.29)$$

Für die Summe über unendlich viele Reflexionsglieder ergibt sich die relative Transmission  $T_\infty = I_t/I_0$  nach Airy [Hec92]:

$$T_\infty = \frac{1}{1 + \frac{2\varrho}{(1-\varrho^2)} \cdot \sin^2 \frac{\delta}{2}} \quad (2.30)$$

mit

$$\delta = 2\pi \frac{d}{\lambda}$$

Die relative Transmission  $T_\infty$  beschreibt dabei die Änderung der Transmission in Abhängigkeit der Wellenlänge gegenüber einer einfachen Grenzfläche mit dem Reflexionsgrad  $\varrho$ . Bei kleinem  $\varrho$  schwankt  $T_\infty$  sinusförmig zwischen 1 und  $1/(1+2\varrho)$  hin und her. Dies entspricht dem Bild für Zweistrahlinterferenz, da bei kleinem  $\varrho$  die höheren Reflexionsordnungen nach Gleichung (2.29) nicht mehr zur Geltung kommen. Wird der Wert von  $\varrho$  vergrößert, müssen zur Berechnung der Interferenz auch die höheren Reflexionsglieder berücksichtigt werden. Der Funktionsverlauf für die wellenlängenabhängige Reflexion ändert

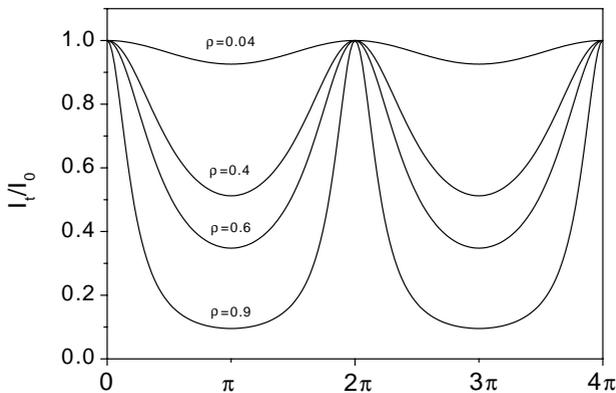


Abb. 2.8: Änderung der Interferenzmaxima mit dem Reflexionsgrad  $\rho$  und dem optischen Wellenlängenunterschied für die Transmission bei Vielstrahlinterferenz.

sich dabei stark.  $T_\infty$  besitzt bei großen  $\rho$  nahe 1 Minimalwerte von 0. Weiterhin besitzt die Funktion keinen sinusförmigen Verlauf mehr, sondern die Maxima werden scharf. In Abb. 2.8 ist die Änderung der Interferenz in Abhängigkeit des Reflexionsgrades gezeigt.

Durch die teilweise Verspiegelung einer dünnen Schicht lässt sich so eine wesentlich höhere Genauigkeit bei der visuellen Bestimmung der Interferenzerscheinungen erzielen (sog. Tolansky-Verfahren) [Ber87]. Ebenso ergeben sich Möglichkeiten für die Vielstrahlinterferenz bei der Herstellung von Interferenzfiltern oder in der Interferenzspektroskopie [Nic91, Vau89]. Werden die Interferenzerscheinungen spektral untersucht und deren Extrema über geeignete Methoden aus vielen Wellenlängen bestimmt, fällt die Ausbildung scharfer Extrema nicht ins Gewicht, der Vorteil der größeren Reflektivitätsdifferenz kann aber wohl genutzt werden.

## 2.2 Strahlungsemission aus Halbleitern

### 2.2.1 Allgemeines

Die Erzeugung optischer Strahlung aus Halbleitern läßt sich als strahlende Rekombination von Ladungsträgern verstehen. Dabei fallen Elektronen im Energieraum aus einem energetisch höheren Niveau in einen tieferen Zustand und geben die entsprechende Energiedifferenz in Form von Photonen ab. Bevor es also zur Strahlungsemission kommen kann, muß der Halbleiter angeregt werden, d.h. es muß eine Störung des thermischen Gleichgewichtes erfolgen. Dies ist durch Energiezufuhr durch Bestrahlung energiereicher Lichtquanten (Photolumineszenz), Beschuß mit Elektronen (Katolumineszenz) oder Ladungsträgerinjektion über eine Inhomogenität, beispielsweise einen pn-Übergang (Elektrolumineszenz), möglich. Alle diese Luminizererscheinungen erzeugen „kaltes“ Licht, da die Störung des thermischen Gleichgewichtes um viele Größenordnungen höher liegt als es der Materialtemperatur entspricht.

Für die Nutzung der strahlenden Rekombination sind grundsätzliche Gesichtspunkte wie Wirkungsgrad und Spektralbereich von Bedeutung. Aus diesem Grunde wurden für die industrielle Nutzung zu Beginn Halbleiter mit direktem Bandübergang bevorzugt. Damit sind allerdings nur Strahler im Infraroten realisierbar [Jon92]. Als strahlende Rekombinationsprozesse unterscheidet man:

1. Band–Band–Übergänge (Interband–Übergänge)
  - Direkte Rekombination von Elektronen aus dem Leitungsband mit Löchern des Valenzbandes.
  - Rekombination von Elektronen und Löchern unter Beteiligung von Phononen oder Excitonen.
2. Störstellen–Übergänge.
  - Rekombination eines Elektrons aus einem Donatoratom mit einem Valenzbandloch.
  - Rekombination eines Leitungsbandelektrons mit einem ionisierten Akzeptoratom.
  - Rekombination eines Elektrons aus einem Donatoratom mit einem ionisierten Akzeptoratom.
  - Excitonenübergänge.
  - Strahlungslose Phononenkaskaden– und Multiphononen–Übergänge.

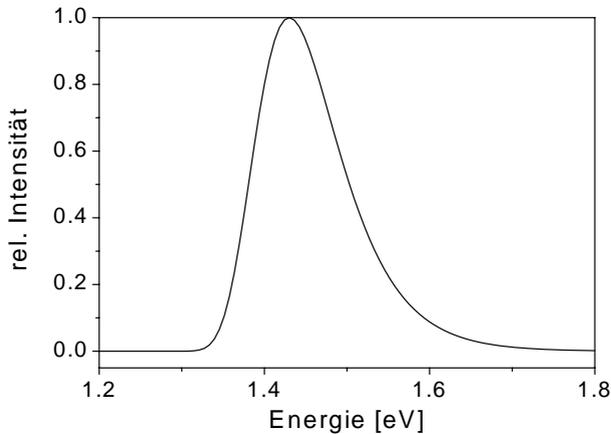


Abb. 2.9: Spektrum von GaAs in Abhängigkeit von der Emissionsenergie.

### 2.2.2 Emission bei Band-Band-Übergängen

Die Energie der entstehenden Photonen bei einem Band-Band-Übergang ist etwa gleich dem Bandabstand des Halbleiters. Aufgrund der diskreten Energiewerte handelt es sich bei der emittierten Strahlung um ein schmales Spektrum dessen mittlere Breite aufgrund der thermischen Energie der Ladungsträger etwa  $2kT$  beträgt. Daraus folgt auch, daß die höherenergetische Flanke des Spektrums flacher abfällt als die niederenergetische (Abb. 2.9).

Der Wirkungsgrad von Leuchtdioden  $\eta$  ist eng mit der Rekombinationsrate  $R_0$  der Ladungsträger verknüpft. Für den direkten Band-Band-Übergang erhält man eine Rekombinationsrate  $R_{0d}$  im thermischen Gleichgewicht von:

$$R_{0d} = A_d \frac{4(\pi kT)^{3/2} n^2 (h\nu)}{c^2 h^3} e^{-h\nu/kT} \quad (2.31)$$

Analog erhält man für die Rekombinationsrate eines indirekten Band-Übergangs im thermischen Gleichgewicht:

$$R_{0i} = A_i \frac{8\pi^2 (kT)^3}{c^2 h^3 (e^{E_p/kT} - 1)} \left[ 2(h\nu)^2 e^{-h\nu/kT} (1 + e^{E_p/kT}) \right] \quad (2.32)$$

Der indirekte Band-Übergang erfordert zusätzlich die Mitwirkung eines Phonons, das absorbiert oder emittiert werden kann. Die Energie der emittierten Strahlung unterscheidet sich um die Phononenergie  $\pm E_p$  von der des Bandabstandes. Die resultierende Rekombinationswahrscheinlichkeit für Halbleiter mit indirektem Band-Übergang ist um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als bei einem direkten, da es sich um einen Dreiteilchenprozeß handelt. Durch den Einbau isoelektronischer Zentren in Halbleitermaterialien mit indirektem Band-Übergang kann aber die nichtstrahlende Rekombination stark unterdrückt werden. Damit ist auch mit diesen Materialien eine effektive Lichtausbeute möglich. Dies ist vor allem deshalb von Interesse, da Halbleiter mit höherem Bandabstand und damit einer kürzeren Emissionswellenlänge, wie GaP, einen indirekten Bandübergang besitzen. In Tabelle 2.2 sind die Rekombinationswahrscheinlichkeiten  $B$  sowie die Bandübergänge  $E_g$  einiger Halbleiter aufgeführt. Bei einem indirekten Bandübergang ist  $B$  um mehrere Zehnerpotenzen kleiner als bei einem direkten.

Tab. 2.2: Bandabstände  $E_g$  und Rekombinationswahrscheinlichkeiten  $B$  einiger Halbleiter mit indirektem (I) und direktem (D) Bandübergang bei 300 K.

	Si	Ge	GaP	GaAs	InP	InSb
Übergang	I	I	I	D	D	D
$E_g$ [eV]	1.11	0.67	2.26	1.43	1.35	0.18
$B$ [ $\text{cm}^3\text{s}^{-1}$ ]	$1.8 \cdot 10^{-15}$	$5.3 \cdot 10^{-14}$	$5.4 \cdot 10^{-14}$	$7.2 \cdot 10^{-10}$	$1.3 \cdot 10^{-9}$	$5 \cdot 10^{-11}$

### 2.2.3 Strahlungslose Rekombinationsprozesse

Neben der strahlenden Rekombination von Ladungsträgern gibt es viele Möglichkeiten, die bei der Rekombination freiwerdende Energie als Schwingung an das Kristallgitter strahlungslos abzugeben. Diese Prozesse nehmen mit steigender Temperatur rasch zu und vermindern den Wirkungsgrad  $\eta$  der Bauelemente. Dieser ist direkt von der Lebensdauer für strahlende  $\tau_r$  und nichtstrahlende  $\tau_{nr}$  rekombinierte Ladungsträger abhängig [Jon92]:

$$\eta_r = \frac{1}{1 + \frac{\tau_r}{\tau_{nr}}} \quad (2.33)$$

Je nach verwendetem Halbleitermaterial kann sich  $\eta$  bei einer Erhöhung der Temperatur von 0 °C auf 70 °C um bis zu 70 % verringern.

## 2.3 Digitalisierung

Die von Sensoren gelieferten Meßwerte sind im allgemeinen analoge Größen. Eine direkte Verarbeitung des analogen Signals ist mit Mikroprozessoren oder digitalen Signalprozessoren (DSPs) aber nicht möglich. Die Umsetzung eines analogen Eingangssignals in eine dazu proportionale Zahl (digital) erfolgt mittels eines A/D-Wandlers. Bei der Umsetzung wird das analoge Signal zu bestimmten diskreten, zumeist äquidistanten Zeitpunkten abgetastet (Zeitquantisierung) und diese Abtastwerte in ein digitales (wertdiskretes) Signal umgesetzt. Zumeist erfolgt danach eine Kodierung des ermittelten Wertes. Durch die Zeit- und Wertediskretisierung entsteht ein Informationsverlust.

Der Fehler durch die Zeitquantisierung läßt sich durch eine genügend hohe Abtastrate klein halten. Allerdings verursachen hohe Abtastraten eine große Datenmenge und einen hohen apparativen Aufwand. Um für eine gegebene Aufgabe zu hohe Abtastraten zu vermeiden, muß die minimal notwendige Abtastfrequenz bestimmt werden. Aus dem Abtasttheorem nach Nyquist und Shannon folgt, daß die Abtastfrequenz mindestens doppelt so groß sein muß, wie die größte im Fourierpektrum des Eingangssignals vorkommende Frequenz [Har89]. Dazu wird vor dem A/D-Wandler ein sogenanntes Anti-Aliasing-Filter eingesetzt. Nur Frequenzanteile des Ursprungssignals unterhalb der maximal gewünschten Frequenz können das Filter passieren.

Der Fehler durch die Wertequantisierung (Quantisierungsrauschen) ist systembedingt, da Änderungen innerhalb einer Quantisierungsstufe nicht unterscheidbar sind. In Abb. 2.10 sind die Eingangsspannung, das wertdiskretisierte Signal sowie der daraus folgende Fehler aufgetragen. Durch eine Vergrößerung der nominalen Auflösung des A/D-Wandlers um 1 werden die Quantisierungsstufen halbiert. In der Praxis ist allerdings durch eine Erhöhung der Auflösung kein beliebig kleines Quantisierungsrauschen möglich. Der minimal erreichbare Fehler wird dann durch die Temperaturabhängigkeit der integrierten Referenzquelle limitiert.

Zur Charakterisierung von A/D-Wandlern wird neben der Umsetzzeit bzw. der Bandbreite als Maß für die Genauigkeit die Auflösung

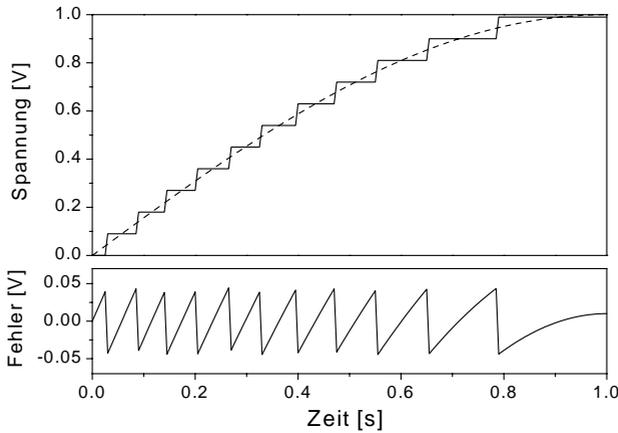


Abb. 2.10: Oberes Bild: Änderung des wertediskreten Signals (Linie) bei der Variation der Eingangsspannung (Striche) sowie der daraus folgende Quantisierungsfehler (unten).

bzw. das Signal/Rausch-Verhältnis in  $dB$  angegeben. Bei einer Auflösung von  $n$  Bit erreicht ein A/D-Wandler ein theoretisches SNR von [Sei90]:

$$S/N = 20 \cdot \log \left( 2^{n-1} \cdot \sqrt{6} \right) \quad (2.34)$$

## 2.4 Struktur des Vancomycin-Tripeptid-Komplexes

Das Glycopeptid-Antibiotikum Vancomycin besteht aus einem Peptidrückgrat aus sieben Aminosäuren, einem Triphenylether-Teil und einem aminierten Zucker (Abb. 2.11).

Die antibiotische Wirksamkeit des Vancomycins beruht auf der Anlagerung an die Endsequenz des Pentapeptids der Mucopeptidvorstufe L-Lys-D-Ala-D-Ala des Bakteriums. Damit ist eine Quervernetzung der bakteriellen Außenwand nicht mehr möglich und der osmotische Druck der Zelle bringt diese zum Platzen. Die Struktur des bimolekularen Komplexes von Vancomycin mit dem acetylierten Tripeptid L-Lys-D-Ala-D-Ala sowie die Wechselwirkungen sind in Abb. 2.11 gezeigt [Wil84, Sch96, Nie71]. Für die Erkennung des Peptides durch das Vancomycin sind dabei hauptsächlich verantwortlich:

- Die Bindung des Carboxylat-Anions des C-terminalen D-Alanins mit den drei Amidprotonen der Aminosäuren 2...4 des Vancomycins
- Zwei Amid-Amid-Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Peptid und Vancomycin
- Hydrophobe Wechselwirkungen zwischen den Alanin-Methylgruppen und den Kohlenwasserstoffabschnitten des Vancomycins

Die Größe der Affinitätskonstanten zwischen einem an der Transduceroberfläche immobilisierten Tripeptid L-Lys-D-Ala-D-Ala und freiem Vancomycin ergab Werte zwischen  $2.4 - 8.9 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1}$  [Meh99]. Die Unterschiede in den ermittelten Affinitätskonstanten konnten mit der Oberflächenbelegung des jeweiligen Transducers korreliert werden.

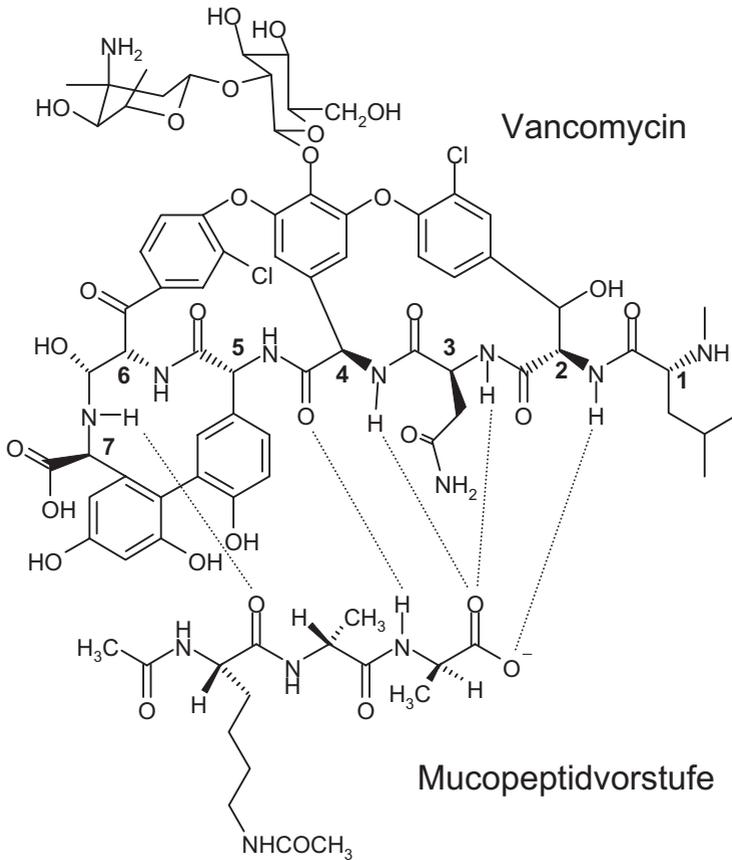


Abb. 2.11: Schema der Wechselwirkungen zwischen Vancomycin und der Mucopeptidvorstufe: Wechselwirkung zwischen Carboxylat-Anion und den drei Amidprotonen der Aminosäuren 2...4 und Amid-Amid-Wasserstoffbrückenbindung der Aminosäuren 5 und 7.

## 3 Material und Methoden

### 3.1 Materialien

#### 3.1.1 Chemikalien und Verbrauchsmaterial

PIB (Polyisobutylene), Sigma-Aldrich, Steinheim  
PDMS (Polydimethylsiloxan), ABCR, Karlsruhe  
Cr-Granalien >99.9 %, Sigma-Aldrich, Steinheim  
Immersionsöl  $n_D = 1.515$ , Carl-Zeiss, Oberkochen  
Lösungsmittel, Glycerin, Säuren und Wasserstoffperoxid, Merck KGaA, Darmstadt

#### 3.1.2 Glassubstrate

Als Substrate zur Messung wurden folgende Gläser eingesetzt:

- SF6-Glas: hochbrechendes Glas (Berliner Glas),  $n_D = 1.82$
- „Goetheglas“: speziell anfertigte Glasplatten mit einer reflexionsverstärkenden Zwischenschicht (Substrat D263, 45 nm Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 10 nm SiO<sub>2</sub>, Schott, Mainz)
- „Interferenzglas“: speziell anfertigte Glasplatten mit einer reflexionsverstärkenden Zwischenschicht und einer SiO<sub>2</sub>-Interferenzschicht (Substrat D263, 10 nm Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 330 nm SiO<sub>2</sub>, Schott, Mainz)
- Für die Messungen unter Totalreflexion wurde BK7-Glas mit einer 3 nm dicken Chrom-Schicht verwendet.

Die Abmessungen der Glassubstrate für den 4λ-Aufbau betragen 20 x 20 mm, für die Messungen am Weißlichtaufbau 10 x 10 mm und für die Messungen unter Totalreflexion 25 x 12 mm.

Um die Reflexion an den Phasengrenzen Lichtleiter / Glassubstrat bzw. Prisma / Glassubstrat zu minimieren, wurde zur optischen Kopplung Immersionsöl bzw. Glycerin verwendet.

## Reinigung der Substrate

Die Substrate wurden 15 min lang in einer Mischung aus  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3:2, Piranha-Lösung) im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden die Plättchen mit demineralisiertem Wasser gespült und im Vakuum getrocknet.

### 3.1.3 Präparation der dünnen Metallschichten

Dünne Metallfilme wurden auf die gereinigten und getrockneten Substrate durch Aufdampfen im Hochvakuum (PLS 570, Pfeiffer-Vakuum, Asslar) mit folgenden Parametern hergestellt:

- Verdampfungsart: Elektronenstrahlverdampfung
- Abstand zur Materialquelle: 20 cm
- Gasdruck:  $7 \times 10^{-8}$  torr
- Anodenspannung: 10 kV
- Anodenstrom: 20 mA

Die Schichtdickenzunahme wurde mit einem Quarzmonitor verfolgt und die Bedampfung bei Erreichen der gewünschten Dicke mit einem Shutter beendet.

### 3.1.4 Präparation der Interferenzfilme

#### gummiartige Polymere

Der Einsatz von Interferenzfilmen als sensitive Schicht bedingt eine gute Homogenität der Polymerfilme im Bereich des Meßflecks. Es dürfen keine Streuzentren durch Partikel, Lufteinschlüsse oder Schichtdickenunterschiede in diesem Bereich auftreten. Als geeignetes Präparationsverfahren hat sich dabei das Beschichten der Substrate durch *spin-coating* mit den entsprechenden Polymerlösungen unter Reinraumbedingungen erwiesen. Für die Messungen mit dem  $4\lambda$ -Aufbau (Weißlichtaufbau) wurden dazu  $40 \mu\text{l}$  ( $20 \mu\text{l}$ ) der entsprechenden Polymerlösung mit  $4000 \dots 7000 \text{ U/min}$  (Spincoater Convac 2001, Convac, Weinheim) auf die gereinigten Glassubstrate aufgeschleudert. Lösungsmittelreste im Polymerfilm wurden durch Trocknung im Vakuum (30 min) entfernt.

### pH-responsive Polymere

Das pH-sensitive Polymer (Polymethyl-*n*-butylsäuresiloxan, Posimba) wurde durch basische Hydrolyse der Nitrilfunktion eines seitenketten-substituierten Polysiloxans dargestellt<sup>3</sup>. Eine Erhöhung der Dichte der Carbonylfunktionen im Polymer wurde durch direkte Polymerisation der Monomeren erzielt.

Posimba wurde durch die 3-stündige Polykondensationsreaktion aus  $\text{SiCl}_2(\text{CH}_3)(\text{CH}_2)\text{CN}$  in Toluol und nachfolgender alkalischer Verseifung des Nitrils synthetisiert. Das Polymer wurde in die wässrige Phase überführt und aus dieser mit HCl ausgefällt. Zur Reinigung wurde das Produkt mehrmals mit saurem Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Zur Herstellung der Filme wurden eine 1 %-ige Polymerlösung in Isopropanol mit 5000 U/min 40 s lang auf „Interferenzglas“ aufgeschleudert. Vor der eigentlichen Messung wurde die sensitive Schicht ausreichend im Luftstrom (synthetische Luft, 20.5%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ) äquilibriert.

### Affinitätsmessungen

Für die Untersuchungen der Affinitätsreaktion von Vancomycin mit L-Lys-D-Ala-D-Ala wurde das Peptid auf der Glasoberfläche immobilisiert<sup>4</sup> und die Wechselwirkung mit Vancomycin beobachtet.

Die Transducer (Interferenzglas) wurden nach der üblichen Reinigung und sauren Aktivierung mit 3-Glycidylpropyltrimethoxysilan (GOPTS) silanisiert. Das silanisierte Glassubstrat wurde nach der Trocknung sofort mit Aminodextran (AMD) umgesetzt. Die aminofunktionalisierte Oberfläche wurde mit Glutarsäureanhydrid umgepoliert und mit Diisopropylcarbodiimid (DIC) aktiviert. Die aktivierten Transducer wurden 1 h mit dem Tripeptid L-Lys-D-Ala-D-Ala inkubiert, gewaschen, getrocknet und nachfolgend die Schutzgruppe mit Trifluoressigsäure abgespalten. Danach wurde mit bidestilliertem Wasser gewaschen und an der Luft getrocknet.

<sup>3</sup>Das pH-sensitive Polymer wurde freundlicherweise von Herrn Dr. rer. nat. F. Rathgeb zur Verfügung gestellt

<sup>4</sup>Die Beschichtung des Transducers wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Chem. M. Mehlmann durchgeführt.

## Interferenzschicht für Totalreflexion

Als Interferenzschichten für die Messungen unter Totalreflexion wurde ein gummiartiges Polymer (PIB) zur Messung organischer Lösungsmittel in Gasphase und eine SiO<sub>2</sub>-Schicht für die Adsorptionsmessung in der flüssigen Phase eingesetzt. Die PIB-Schichten wurden durch *spin-coating* auf die Cr-Schicht aufgeschleudert, so daß sich eine optische Schichtdicke von 600...2000 nm ergab. Die SiO<sub>2</sub>-Schicht wurde über einen EPCVD-Prozeß (enhanced plasma chemical vapor deposition) mit einer Plasmalab 80 Plus (Oxford Plasma Technology, Bristol, UK) auf die Cr-Schicht aufgebracht<sup>5</sup>. Es resultiert eine homogene, harte Interferenzschicht mit einer Schichtdicke von 2250 nm.

## 3.2 Geräte

### 3.2.1 Herstellung des Analytgases

Die Erzeugung des Analytgases und der Aufbau der Gasmischanlage sind im Detail in [Kas97] und [See97] beschrieben. Durch das Eintauchen der Verdampferföhrchen in das Kryostatenbad konnte der Bereich der Verdampfungstemperatur auf  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  und dessen Genauigkeit auf  $0.05\text{ }^{\circ}\text{C}$  erhöht werden. Damit sind auch Konzentrationen leichtflüchtiger Analyte im unteren ppm-Bereich einstellbar. Der Sättigungsdampfdruck wird nach der Formel von Antoine aus der Verdampfungstemperatur und den in [Rid79] tabellierten Parametern errechnet.

### 3.2.2 Weißlichtaufbau

Der Einsatz von Lichtleitern und eines Faserschalters ermöglicht die quasi-parallele Messung der Signale von 13 Sensorplättchen. Der prinzipielle Meßaufbau ist in Abb. 3.1 abgebildet und wird im Detail in [Kas97] beschrieben. Die Anlage setzt sich aus folgenden Einzelkomponenten zusammen:

- 100 W Halogen-Kaltlichtquelle, Spindler & Hoyer, Göttingen

<sup>5</sup>Die CVD-Beschichtung wurde freundlicherweise von Herrn Dipl.-Phys.G.Fritz, AK Kern, Institut für Angewandte Physik, hergestellt.

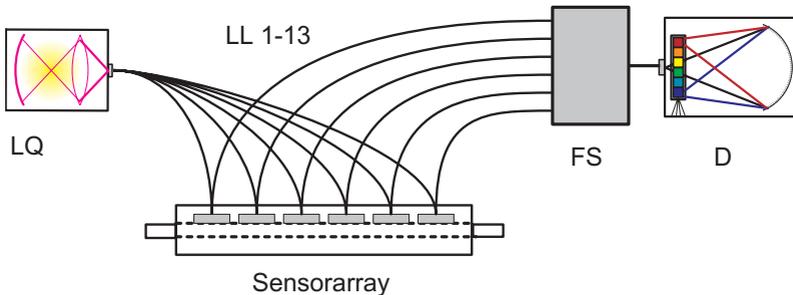


Abb. 3.1: Schematischer Aufbau des RIFS-Systems, bestehend aus stabilisierter Halogenlichtquelle LQ, polymerbasierten Lichtleitern LL 1-13, Sensorarray, optischem Faserschalter FS und monolithischem Diodenarrayspektrometer D.

- Stromversorgung Lichtquelle, stabilisierte Spannungsquelle, Eigenbau
- Diodenarrayspektrometer MCS 551, Carl Zeiss Jena, Jena
- optischer Faserschalter, DiCon, Laser Components GmbH, Olching
- Polymerlichtleiter, Microparts, Dortmund

Die Steuerung des Aufbaus erfolgte mit dem im AK Gauglitz entwickelten Programm „Measure 8.0“.

### 3.2.3 Messung mit Leuchtdioden

Es wurden LEDs mit unterschiedlichen Wellenlängen eingesetzt. Alle LEDs besitzen eine Bauform mit 5 mm Durchmesser und ein transparentes Gehäuse (PMMA) mit Kugellinse. Um eine möglichst hohe Lichtintensität zu erzielen, wurden ausschließlich LEDs vom Typ „super-bright“ und möglichst geringem Strahlungswinkel (Divergenz) ausgewählt. Die technischen Daten bei einem Strom von 20 mA sind in Tabelle 3.1 zusammengefasst.

Weiterhin wurden zur Charakterisierung bzw. als Detektoren folgende Geräte verwendet:

- MCS 210, Diodenarrayspektrometer, Carl Zeiss Jena, Jena
- OSI 5-10M/10k, Centronic Ltd, Croydon, England

Tab. 3.1: Technische Daten der verwendeten super-bright Leuchtdioden bei einem Strom von 20 mA.

Typ	Hersteller	$\lambda_{max}$ [nm] <sup>a</sup>	$\Delta\lambda$ [nm] <sup>b</sup>	$V_F$ [V] <sup>c</sup>	$P_0$ [cd] <sup>d</sup>	$\psi$ [°] <sup>e</sup>
TLRH 180P	Toshiba	644	18	1.9	6	5
TLSH 180P	Toshiba	623	15	2.1	8	5
TLOH 180P	Toshiba	612	15	2.1	7	5
TLYH 180P	Toshiba	590	13	2.1	8	5
NSPG 500	Nichia	540	40	3.5	2	15
NSPE 500	Nichia	490	35	3.5	2	15
NSPB 500	Nichia	470	30	3.6	1.5	15

<sup>a</sup> Wellenlänge des Emissionsmaximums

<sup>b</sup> Halbwertsbreite des Spektrums

<sup>c</sup> nominale Betriebsspannung

<sup>d</sup> Leuchtstärke

<sup>e</sup> Divergenz

- BPW 34B, Siemens, München
- Ansteuer-Elektronikeinheit für 4 $\lambda$ -System, GfG, Dortmund
- AD-Wandler Karte DAS-1601, 12 Bit Auflösung, Keithley, Germering
- Digitalmultimeter Modell 2000, Keithley, Germering
- Auswertesystem PC, Pentium 120, 32 MB RAM

Die spektrale Empfindlichkeit der Photodiode ist in Abb. 3.2 gezeigt. Sie erreicht eine maximale Empfindlichkeit bei  $\approx 830$  nm, für größere und kleinere Wellenlängen nimmt die Empfindlichkeit konstant auf 12 % bei 400 nm und 8 % bei 1100 nm ab. Im Bereich der Lichtemission der LEDs zwischen 470 und 650 nm steigt die Empfindlichkeit nahezu linear von 30 % auf 70 % an.

### 3.2.4 Messung unter Totalreflexion

Für die Charakterisierung der Interferenzspektren unter Totalreflexion wurde eine Meßanordnung nach Abb. 3.3 verwendet. Dazu wurde ein SPR-Aufbau<sup>6</sup> in Kretschmann-Konfiguration modifiziert. Folgende Einzelkomponenten wurden verwendet:

- Diodenarrayspektrometer MMS, Jenoptik, Jena
- Lichtquelle 10 W, Welch-Allyn, New York, USA

<sup>6</sup>Der SPR-Aufbau für diese Messungen wurde freundlicherweise von Frau Dipl.-Chem. B. Kieser zur Verfügung gestellt.

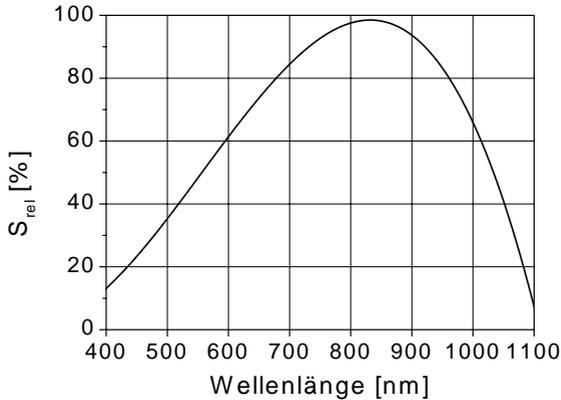


Abb. 3.2: Spektrale Empfindlichkeit  $S_{rel}$  der verwendeten Photodiode.

- Stromversorgung Lichtquelle 100 W max, Conrad, Hirschau
- optischer Aufbau aus Standardkomponenten, Spindler & Hoyer, Göttingen

Der Einstrahlwinkel auf die Interferenzschicht kann in einem Bereich von  $10^\circ \dots 90^\circ$  variiert werden. Die Glühwendel der Lichtquelle wird von  $L1$  auf die sensitive Schicht und mit  $L2$  auf den Eingangslichtleiter des Detektorsystems  $D$  abgebildet. Die Blenden  $B1-2$  dienen der Ausblendung der Randstrahlen. Mit dem Polarisator  $P$  kann die Polarisationsebene des Lichtes senkrecht oder parallel zur Einfallsebene eingestellt werden. Der Probenträger  $PT$  mit der sensitiven Schicht wird über Immersionsöl optisch mit dem Halbrundprisma  $Pr$  verbunden.

### 3.2.5 Affinitätsmessungen

Die Messung der bimolekularen Wechselwirkung erfolgte in einer konvektionsfreien Meßzelle im *stopped-flow*-Verfahren. Dabei wurden die flüssigen Medien von oben einpipettiert. Als Lösungen wurden verwendet:

- PBS-Puffer: phosphatgepufferte Kochsalzlösung
- Probenlösung: 1 bzw. 10  $\mu\text{g/ml}$  Vancomycin in PBS-Puffer
- Regenerationslösung: Salzsäure pH 1.5

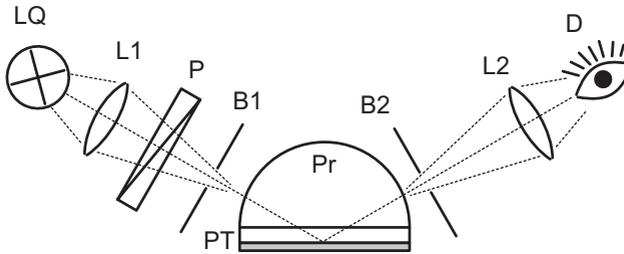


Abb. 3.3: Schematischer Aufbau zur Interferenzmessung unter Totalreflexion bestehend aus Lichtquelle LQ; Linsen,  $f=30\text{ mm}$ , L1-2; Blenden B1-2; Diodenarrayspektrometer D; Polarisator P; BK7-Halbrundprisma, Pr; Probenträger PT.

Der prinzipielle Ablauf einer Messung erfolgte in 5 Teilschritten:

1. Spülen mit Puffer
2. Injektion der Probenlösung
3. Spülen mit Puffer
4. Injektion der Regenerationslösung
5. Spülen mit Puffer

Um der Ausbildung von Resistenzen in der Umwelt vorzubeugen, wurde streng darauf geachtet, daß keine Vancomycin-Lösung unbehandelt in den Abfluß gelangt. Die Abfalllösungen wurden eingedampft, die Glucopeptide durch Zusatz von Piranha-Lösung zerstört und danach mit viel Wasser in den Abfluß gegeben.

### 3.3 Methoden

#### 3.3.1 Auswertung der Reflexionsspektren

Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gemessenen Weißlichtreflexionsspektren wurden mit dem im AK Gauglitz entwickelten Programm „IFZ 3.0“ ausgewertet. Dazu wird das Interferenzspektrum über

$$I_{\text{korr}} = \frac{M - D}{R - D} \quad (3.1)$$

(M: Meßwert, R: Referenzwert, D: Dunkelwert)

aus den Meßwerten und dem ohne Interferenzschicht bestimmten Referenzwert berechnet. Durch multilineare Regression wird in ein Extremum ein Polynom 2. Ordnung angepaßt. Für dieses wird aus der Nullstelle der Ableitung das Extremum bestimmt und daraus die optische Dicke errechnet. Eine ausführliche Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in [Kra93] und [Bre93].

### 3.3.2 Simulation von Interferogrammen

Zur Simulation der Interferenzspektren wurde das im AK Gauglitz entwickelte Programm „Nummod 2.0“ eingesetzt. Es erlaubt die Berechnung der Reflektivität beliebiger Schichtsysteme in Abhängigkeit von der Wellenlänge und des Einstrahlwinkels. Zur Berechnung der Schichtdicke wurden die generierten Interferenzspektren mit „IFZ 3.0“ ausgewertet.

### 3.3.3 Messungen der Leuchtdioden

Die Messungen an den Leuchtdioden wurden, sofern nicht anders angegeben, mit einem Konstantstrom von 20 mA durchgeführt. Für die spektralen Strahlungsmessungen wurde ein Diodenarrayspektrometer, für alle anderen Messungen Photodioden verwendet. Deren Ausgangssignal wird mit einem Transimpedanzverstärker an die Eingangsspannung der verwendeten A/D-Wandler-Karte angepaßt.

Zur Ansteuerung des LED-Systems diente eine Applikation unter der grafischen Entwicklungsumgebung „Testpoint<sup>®</sup> 3.2“, CEC. Mit dieser erfolgte neben der (zeitaufgelösten) Ansteuerung der LEDs auch das Auslesen der Photodioden und eines Thermoelements (AD 590L, Burr-Brown, München) zur Protokollierung der Temperatur sowie die Ansteuerung des Digitalmultimeters. Weiterhin sind in die Applikation die Schichtdickenauswertung aus den ermittelten Reflektivitäten und verschiedene Möglichkeiten der Datensicherung implementiert.

### 3.3.4 Messungen unter Totalreflexion

Alle Messungen unter Totalreflexion erfolgten mit senkrecht zur Einfallsebene polarisiertem Licht und einem Einstrahlwinkel von  $60^\circ \dots 70^\circ$ . Als Referenz wurde ein unbeschichtetes Glasplättchen verwendet. Die

Schichtdicke wurde mit „IFZ 3.0“ aus den Interferenzspektren berechnet.

## 4 Ergebnisse und Diskussion

### 4.1 Konzeption der Systeme

#### 4.1.1 $4\lambda$ -System

Ein Aufbau zur RfS mit den in Kapitel 1.2 beschriebenen Eigenschaften bedingt ein vollkommen neues Konzept [Gau98]. Zu einer Gegenüberstellung sollen die einzelnen Komponenten des bisherigen Weißlichtaufbaus mit denen des neuen Systems verglichen werden. Beide Aufbauten gliedern sich in Lichtquelle, Transducer und Detektor (Abb. 4.1). Die Lichtquelle des konventionellen Systems emittiert Weißlicht, dieses wird über Lichtleiter zum Transducer geführt und erfährt dort eine wellenlängenabhängige Modulation. Am Detektor steht die Lichtinformation spektral an und muß wellenlängenabhängig durch ein Diodenarrayspektrometer quantifiziert werden.

Die Konzeption des  $4\lambda$ -Systems sieht die Wellenlängenseparation in der Lichtquelle vor. Die einzelnen Wellenlängen werden von unterschiedlichen Lichtquellen zeitlich sequentiell emittiert. Dadurch kann der Detektor stark vereinfacht werden: Es ist keine spektrale Auftrennung notwendig und die Detektion vereinfacht sich auf die Messung der reflektierten Lichtintensität. Dazu ist lediglich eine Photodiode notwendig.

Für eine praktische Realisierung eines derartigen Aufbaus sind verschiedene Bedingungen theoretischer und praktischer Natur zu erfüllen:

- Der Einsatz diskreter Lichtquellen macht eine starke Reduktion der Wellenlängenstützpunkte zur Abbildung des Interferenzspektrums notwendig. Um die dabei mögliche Schichtdickenauflösung abzuschätzen, wurden Simulationsrechnungen zur Anzahl und Lage der Stützpunkte durchgeführt.
- Anhand theoretischer Überlegungen wird der maximale, eindeutig beschreibbare Schichtdickenbereich in Abhängigkeit der Stützpunkanzahl hergeleitet.

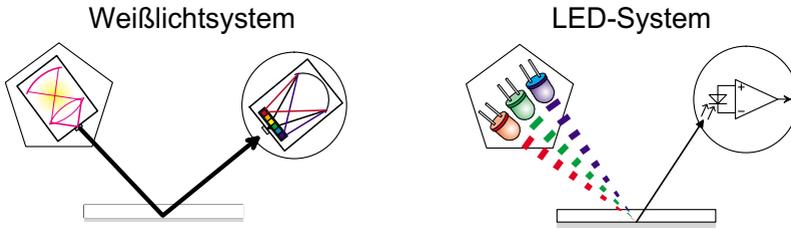


Abb. 4.1: Vergleich zwischen konventionellen RfS und dem neuen Konzept der sequentiellen Wellenlängeneinstrahlung. Konventionell (links): Gleichzeitige Einstrahlung aller Wellenlängen der Lichtquelle L auf den Transducer T und Auftrennung der einzelnen Wellenlängen im Detektorsystem D (hier als Diodenarrayspektrometer). Neues Konzept (rechts): Sequentielle Einstrahlung der einzelnen Wellenlängen auf Transducer T durch Ansteuerung diskreter Lichtquellen L und Detektion der reflektierten Intensität durch Photodiode D.

- Aufgrund der Periodizität der Reflektivitäten bei einer Wellenlänge müssen die Algorithmen zur Berechnung der Schichtdicke genau charakterisiert werden. Dabei muß der maximal auswertbare Schichtdickenbereich des Algorithmus' nicht mit dem theoretisch möglichen (s.o.) übereinstimmen. Es werden verschiedene Algorithmen beschrieben und auf ihre praktische Eignung hin untersucht.
- Es sind verschiedene Anordnungen für den praktischen Aufbau eines  $4\lambda$ -System möglich. Mehrere Aufbauten werden vorgestellt und deren Vor- und Nachteile in Bezug auf die damit erreichbare Leistungsfähigkeit gezeigt.
- Die zur Realisierung verfügbaren Komponenten für die Lichtquelle und den Detektor besitzen — wie alle realen Systeme — ein nichtideales Verhalten. Ihre optischen und elektrischen Eigenschaften werden charakterisiert und deren Einfluß auf den Fehler der Schichtdickenbestimmung bestimmt. Weiterhin werden Wege zur Reduktion des Fehlers quantitativ miteinander verglichen.
- Mit dem aufgebauten  $4\lambda$ -System erfolgten sowohl Messungen zur Charakterisierung des gesamten Aufbaus als auch ein praktischer Vergleich zum konventionellen System.

### 4.1.2 Interferenz unter Totalreflexion

Ein wesentlicher Vorteil der RIfS ist die kontaktfreie Untersuchung in Reflexion. Im Gegensatz dazu muß bei der Messung in Transmission die Meßzelle immer beidseitig zugänglich sein. Allerdings ist die Effektivität bei der Messung in Reflexion klein, da nur ein sehr geringer Teil des Lichts an den Phasengrenzen der Interferenzschicht reflektiert wird. Für die Phasengrenze Kronglas/Medium ermittelt man so eine Reflektivität von 4 % an Luft und 0.35 % in Wasser. Durch Einfügen einer reflexionsverstärkenden Schicht (RVS) ist eine Erhöhung der Reflektivität möglich. Dazu wird zwischen das Glassubstrat und die Interferenzschicht eine 10 . . . 45 nm dünne Schicht einer hochbrechenden dielektrischen Verbindungen wie  $\text{Ta}_2\text{O}_5$  oder  $\text{TiO}_2$  aufgebracht. Mit optimierten Schichtsystemen wurde eine Steigerung der Reflektivität  $R$  auf 29 % in Luft [Rat99] und 3.5 % [Bre94] in Wasser erreicht. Für eine Optimierung des SNR muß nach Gleichung (2.28) die Reflexionsdifferenz  $\Delta R$ , d.h. das Produkt aus Reflektivität  $R$  und relativem Interferenzhub  $H$ , maximiert werden. Dieser erreicht nach [Kra93] für eine Interferenzschicht mit  $n_1 = 1.48$  ein Maximum von 100 % für  $n_0 = 1.9$  an Luft und  $n_0 = 1.9$  in Wasser. Durch das Einfügen einer RVS sinkt der relative Interferenzhub im Allgemeinen ab. Die Berechnung des maximalen  $\Delta R$  durch Variation der Dicke der RVS hat in Abhängigkeit der Brechzahl des Superstrats numerisch zu erfolgen [Rat99].

Eine andere Möglichkeit, die Reflektivität zu maximieren, besteht in der Änderung des Einfallswinkel. So tritt nach Abb. 2.3 ab einem Einfallswinkel von  $\phi_g = \arcsin(n_1/n_0)$  an der Phasengrenze zwischen den Medien 0 und 1 Totalreflexion auf. Wird als Medium 0 die Interferenzschicht und als Medium 1 das Superstrat gewählt, so kann eine Reflektivität  $R$  von 100 % für die Interferenzspektroskopie erzielt werden. Durch Simulationsrechnungen ist eine geeignete Schicht zwischen Substrat und Interferenzschicht zu finden, mit der der relative und somit auch der absolute Interferenzhub maximiert werden kann. Das optimierte Schichtsystem wird in Kapitel 4.6 charakterisiert. Die Leistungsfähigkeit des Aufbaus zur Bestimmung von Interferenzspektren unter Totalreflexion wird mit der von RIfS kritisch verglichen.

## 4.2 Simulationsrechnungen

Bei der Reduktion der Stützpunkte ist eine Variation deren Anzahl und Lage möglich. Durch Simulationsrechnungen wurden die sich daraus ergebenden Möglichkeiten untersucht. Dazu wurden Interferenzspektren für das Schichtsystem Goetheglas/PIB/Luft im Schichtdickenbereich von 165 . . . 330 nm berechnet. Anhand der daraus erhaltenen Datenwerte ist sowohl ein Vergleich mit den praktisch bestimmten Werten, als auch die Möglichkeit der Optimierung des Schichtsystemes und der Auswertalgorithmen gegeben.

### 4.2.1 Anzahl der Stützpunkte

Eine Verringerung der Stützpunkteanzahl  $N$  bedeutet neben einer Reduktion der vom Spektrometer zu übertragenden Datenmenge auch eine Verkürzung der Berechnungszeiten für die Schichtdicke. Um den Einfluß der Stützpunkteanzahl auf den Fehler der Schichtdicke zu untersuchen, wurden 100 Weißlichtspektren einer 225 nm dicken Interferenzschicht in einem Wellenlängenbereich zwischen 430 und 686 nm bestimmt und die entsprechende Schichtdicke ausgewertet. Ausgehend von einem Abstand der Stützpunkte von 2 nm (entspricht 128 Stützpunkten) erfolgte mehrfach eine Verdoppelung des Abstandes auf 4/8/16/32/64 und 80 nm. Dies entspricht einer Reduktion auf 64/32/16/8/4 und 3 Stützpunkte. Die Verringerung der Stützpunkteanzahl erfolgte auf drei Arten (vgl. Abb. 4.2):

- A. Durch systematisches Weglassen aller dazwischen liegenden Wellenlängenstützpunkte (Streichung).
- B. Durch Verbreitern der einzelnen Wellenlängenstützpunkte, dabei wird die Reflektivität der zu entfernenden Wellenlänge zur nächstliegenden addiert (Akkumulation).
- C. Durch Abbildung des Interferenzspektrums über Lichtquellen geringer spektraler Breite (Leuchtdioden)

Bei der „Streichung“ wird immer nur ein definierter Bruchteil der spektralen Daten ausgelesen. Damit geht systematisch die Information der entfernten Wellenlängen verloren. Bei der „Akkumulation“ wird stufenweise die spektrale Auflösung verringert. Der Informationsgehalt wird auf eine geringere Anzahl an Stützpunkten komprimiert. Bei der dritten Methode wird das Interferenzspektrum über Lichtquellen

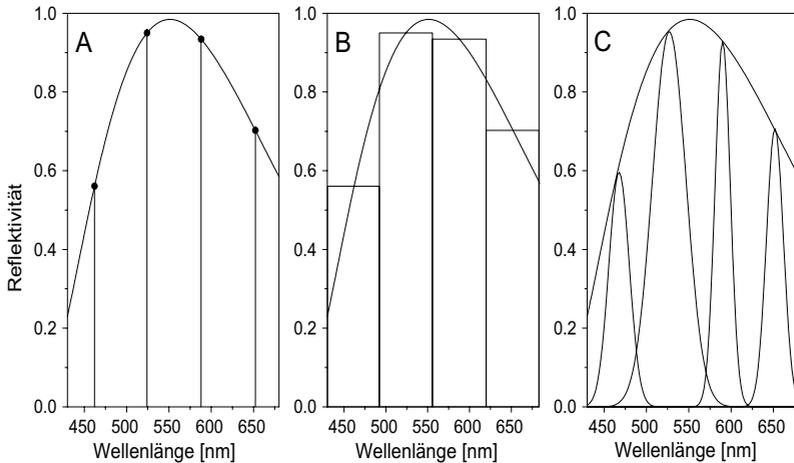


Abb. 4.2: Abbildung der Wellenlängenbereiche zur Stützpunktreduktion: 4 Wellenlängen (Streichung, A), 4 Bereiche (Akkumulation, B), 4 Leuchtdioden (C).

unterschiedlicher spektraler Emission (Emissionscharakteristik entsprechend der in Kapitel 4.4.4 beschriebenen LEDs) abgebildet. Die Werte der Berechnung für die absolute Schichtdicke  $d$  und deren Standardabweichung  $\sigma$  über 100 Messungen sind in Tab. 4.1 zusammengefaßt.

Nach Tab. 4.1 zeigt die Auswertung der absoluten Schichtdicke  $d$  einen geringen Fehler (maximal 3.6 nm, Mittelwert 0.85 nm) für den Fall der „Streichung“ und bei den LEDs. Für den Fall der „Akkumulation“ tritt eine deutlich höhere Abweichung (maximal 7.4 nm, Mittelwert 5.1 nm) auf. In der Anwendung werden ausschließlich Schichtdickenänderungen und nicht die absolute Schichtdicke bestimmt. Deshalb muß das Augenmerk auf den zufälligen Fehler bzw. die Standardabweichung der Schichtdicke gelegt werden.

In Abb. 4.3 ist für den Fall der „Streichung“ eine Zunahme der Standardabweichung proportional zu  $N^{-1/2}$ , entsprechend der Theorie der statistischen Redundanz [Sac93], zu erkennen. Erfolgt dagegen die Verringerung der Anzahl der Stützpunkte durch „Akkumulation“, ist auch bei vier bzw. drei Stützpunkten keine signifikante Zunahme von  $\sigma$  zu erkennen. Wird die Schichtdicke über 4 Leuchtdioden bestimmt, ist die Zunahme der Standardabweichung gegenüber der „Akkumulation“ zu vernachlässigen. Dadurch, daß bei der starken Reduktion der

Tab. 4.1: Einfluß der Stützpunktzahl  $N$  auf berechnete Schichtdicke  $d$  und Standardabweichung  $\sigma$  der Schichtdicke über 100 Einzelmessungen.

N	Abstand [nm]	Streichung		Akkumulation	
		$d$ [nm]	$\sigma$	$d$ [nm]	$\sigma$
128	2	567.3	0.0041	567.3	0.0041
64	4	567.2	0.0064	561.7	0.0048
32	8	567.4	0.0087	561.7	0.0049
16	16	566.8	0.0133	561.7	0.0049
8	32	567.5	0.0186	561.5	0.0050
4	64	563.7	0.0258	566.6	0.0043
3	80	567.9	0.0282	559.9	0.0042
4 LEDs				563.4	0.0045
3 LEDs				564.3	0.0046

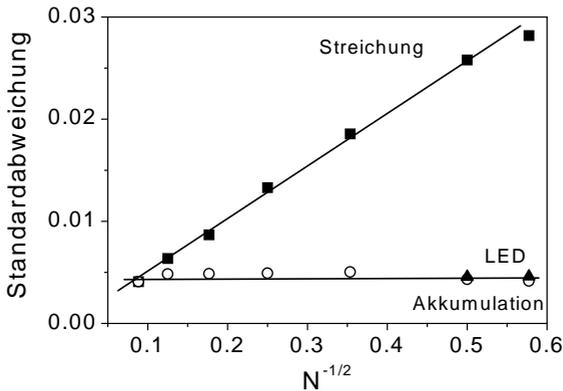


Abb. 4.3: Abhängigkeit der Standardabweichung der Schichtdicke von der Anzahl der ausgewerteten Stützpunkte  $N^{-1/2}$  bei den verschiedenen Arten der Stützpunktereduktion.

Stützpunkteanzahl der zufällige Fehler nur geringfügig zunimmt, wird der Einsatz von 4 diskreten Lichtquellen zur Abbildung des Interferenzspektrums möglich.

### 4.2.2 Lage der Stützpunkte

Soll eine Halbwelle des Interferenzspektrums über wenige Stützpunkte abgebildet und aus diesen die Schichtdicke berechnet werden, so hängt die minimal detektierbare Schichtdickenänderung neben der Anzahl an Stützpunkten auch von deren Lage ab. Zur Auswahl der geeigneten Lage soll eine halbquantitative Beschreibung des Zusammenhangs genügen.

Der Einfluß der Schichtdickenänderung  $\partial d$  auf die Reflektivität  $I_R$  aus Gleichung (2.19) ist für  $\phi_1 = 0^\circ$  gegeben durch:

$$\frac{\partial I_R}{\partial d} = -\frac{4\pi n_1}{\lambda} \cdot \sqrt{I_a I_b} \cdot \sin\left(\frac{4\pi n_1 d}{\lambda}\right) \quad (4.1)$$

Für Stützpunkte am Extremum des Interferenzspektrums ändert sich die Reflektivität bei einer Schichtdickenänderung nur minimal. Eine maximale Änderung der Reflektivität bei gegebenem Brechungsindex  $n_1$  ist an den Extrema von Gleichung (4.1) und damit an den Wendepunkten des Interferenzspektrums gegeben (Abb. 4.4). Nach [Kra93] ist aber der Modellfehler des zur Bestimmung der Schichtdicke verwendeten Algorithmus' (Polynom 2. Ordnung) gerade an den Wendepunkten des Interferenzspektrums maximal. Der absolute Modellfehler kann wiederum unberücksichtigt bleiben, da ausschließlich die Schichtdickenänderung ausgewertet wird. Idealerweise erfolgt deshalb die Abbildung einer Halbwelle des Interferenzspektrums über drei oder vier Stützpunkte. Dabei werden zwei Stützpunkte auf die Wendepunkte und einer oder zwei Stützpunkte auf oder um das Extremum gelegt. So wird sowohl eine hohe Sensitivität als auch die systemimmanente Kontrolle der Interferenzschicht gewährleistet.

### Zusammenfassung

Durch die Simulationsrechnungen konnte gezeigt werden, daß eine starke Reduktion von 128 auf lediglich 4 Stützpunkte nur eine geringfügige

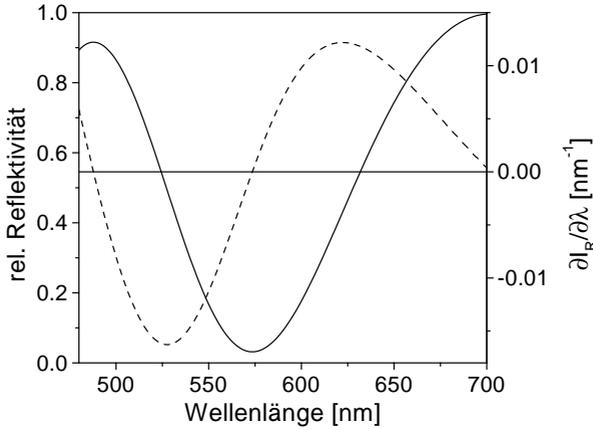


Abb. 4.4: Reflektivität  $I_R$  (Linie) und deren Steigung  $\delta I_R / \delta d$  (gestrichelt) in Abhängigkeit von der Lage des Stützpunktes, hier am Beispiel einer 295 nm dicken Interferenzschicht.

Zunahme des Schichtdickenrauschens zur Folge hat. Dies gilt unter der Voraussetzung, daß die detektierte Lichtintensität konstant („Akkumulation“) oder nahezu konstant (LEDs) bleibt. Erfolgt die Reduktion der Stützpunkte durch „Streichung“ von Wellenlängenbereichen nimmt die Standardabweichung entsprechend der Theorie der statistischen Redundanz zu.

Zur Beschreibung der Lage der Stützpunkte zur Abbildung des Interferenzspektrums ist eine Trennung in zwei Gruppen notwendig. Bei einer Gesamtzahl von 3 oder 4 wird durch zwei Stützstellen an den Wendepunkten der Halbwelle eine hohe Sensitivität erreicht. Die verbleibenden Stützpunkte ermöglichen eine Kontrolle der Interferenzschicht wenn sie auf oder um ein Extremum gelegt werden. Somit bleibt auch bei einer sehr geringen Anzahl an Stützpunkten der Vorteil der RIFS — die systemimmanente Kontrolle der sensitiven Schicht — erhalten. Stehen die Wellenlängen der Stützpunkte fest, z.B. durch die Wahl bestimmter Lichtquellen, muß die Dicke der Interferenzschicht entsprechend der Lage der Stützpunkte angepaßt werden.

### 4.2.3 Auswertbarer Schichtdickenbereich

Wird das Interferenzspektrum einer dünnen Schicht im Wellenlängenbereich von 400...800 nm mit einem Stützpunkteabstand von 0.8...2 nm — wie ihn moderne Diodenarrayspektrometer bieten — bestimmt, ist eine eindeutige Bestimmung der optischen Schichtdicke  $nd$  im Bereich von 100 nm ... 20  $\mu\text{m}$  möglich [Kra93]. Ist weiterhin der Brechungsindex  $n$  der untersuchten Schicht bekannt, läßt sich auch die physikalische Schichtdicke  $d$  berechnen. Stehen dagegen deutlich weniger Stützpunkte zur Verfügung, wird der eindeutig bestimmbarer Schichtdickenbereich unterschiedlich stark eingeschränkt. Um den maximal möglichen Schichtdickenbereich zu ermitteln, erfolgt eine Abschätzung nach dem aus der Digitalisierungstechnik bekanntem Sampling-Theorem von *Shannon/Nyquist*. Eine mathematisch exakte Lösung für den maximal möglichen Auswertebereich wird für den Fall von 1 bis 3 Wellenlängen explizit hergeleitet.

#### 4.2.3.1 Abschätzung über das Theorem nach Shannon/Nyquist

Aus dem Sampling-Theorem nach *Shannon/Nyquist* [Har89] folgt, daß die Abtastfrequenz bei der Zeitquantisierung mindestens doppelt so groß wie die Meßfrequenz gewählt werden muß. Entsprechend gilt für die Wellenzahlquantisierung eines Interferenzspektrums, daß die Abstände zwischen den Stützpunkten kleiner als die der Interferenzextrema sein müssen.

In Abb. 4.5 sind das Interferenzspektrum einer 800 nm dicken Interferenzschicht sowie die Spektren der verwendeten LEDs in der Wellenzahl-domäne aufgetragen. Die Stützpunkte stimmen recht gut mit den Extrema des Interferenzspektrums überein und entsprechen demnach der größtmöglichen Schichtdicke nach dem Theorem nach Shannon/Nyquist. Schichten mit einer Dicke größer als 800 nm können somit nicht mehr eindeutig bestimmt werden.

#### 4.2.3.2 Auswertung von einer Wellenlänge

Eine exakte Möglichkeit, den auswertbaren Schichtdickenbereich zu bestimmen besteht darin, die Eindeutigkeit der Reflektivität bei der entsprechenden Anzahl an Stützpunkten zu untersuchen. Durch den Einsatz einer einzelnen Wellenlänge  $\lambda$  ist keine absolute Schichtdicken-

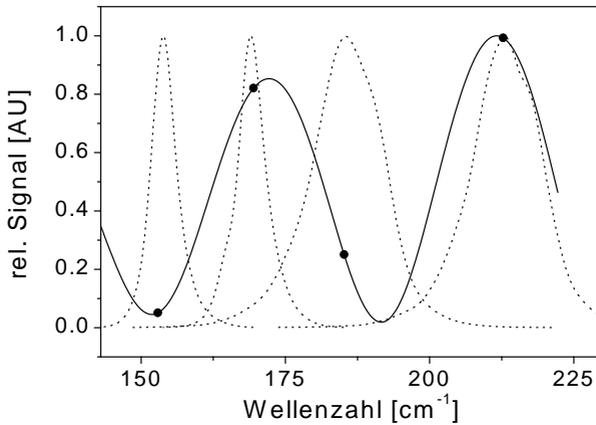


Abb. 4.5: Interferenzspektrum einer 800 nm dicken Interferenzschicht (Linie) und Stützpunkte (Punkte) der 4 Leuchtdioden (gepunktet) in der Wellenzahl domäne.

bestimmung möglich [Kar91]. Die Reflektivität durchläuft nach Gleichung (2.19) bei einer sich ändernden optischen Schichtdicke Maxima und Minima mit einer Periode von  $\lambda/2$ . Eine eindeutige Auswertung ist somit maximal im Bereich der halben Periode, also  $\lambda/4$  möglich. Gezeigt ist dies am Beispiel einer Lichtquelle mit  $\lambda = 500$  nm in Abb. 4.6. Eine eindeutige Zuordnung der Reflektivität zur entsprechenden optischen Schichtdicke  $nd$  ist in diesem Fall zwischen 250 und 375 nm möglich.

Durch Gleichsetzen der vereinfachten Reflektivitätsbedingung aus Gleichung (2.19)  $I_i = \cos(4\pi d_i/\lambda)$  für unterschiedliche Schichtdicken  $d_{1,2}$  erhält man die allgemeine Lösung der Mehrdeutigkeit bei einer Wellenlänge  $\lambda$  und konstantem Brechungsindex  $n$  (Gleichung (4.2)):

$$d_2 = d_1 - 2d_1 B + 1/2k\lambda \quad (4.2)$$

mit B: Boole<sup>7</sup>, k: 0,1,2 ... n

Für  $B = 0$  erhält man eine Periodizität der Reflektivität mit  $1/2k\lambda$ . Für  $B = 1$  erhält man zusätzlich die gleiche Reflektivitätswerte an den

<sup>7</sup>eine Boolesche Variable kann die Werte 0 oder 1 annehmen

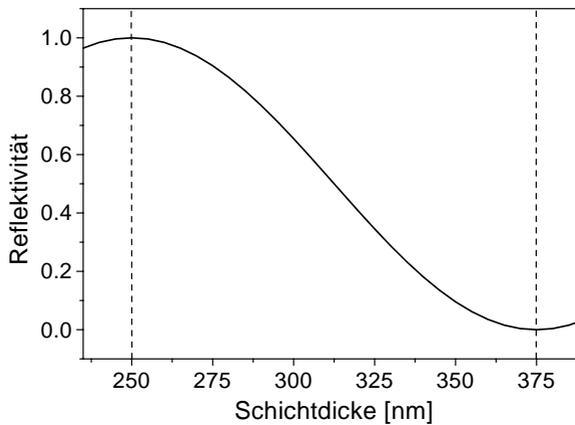


Abb. 4.6: Änderung der Reflektivität bei variierender physikalischer Schichtdicke bei einer Wellenlänge von 500 nm.

Stellen mit inverser Steigung, ebenfalls mit der Periodizität  $1/2k\lambda$ . Den maximalen absoluten Abstand zwischen  $d_1$  und  $d_2$  erhält man bei gegebenem  $\lambda$  somit für  $1/2k$ , also zwischen zwei aufeinander folgenden Punkten mit der Steigung 0 (Maximum und Minimum).

#### 4.2.3.3 Auswertung von zwei Wellenlängen

Bestimmt man dagegen die Reflektivität unabhängig (d.h. zeitdiskret) bei zwei verschiedenen Wellenlängen, kann der Bereich der eindeutig bestimmten Schichtdicke ausgedehnt werden. Für die Auswertung jeder Schichtdicke  $d$  stehen zwei Reflektivitäten  $R_{\lambda_1,d}$  und  $R_{\lambda_2,d}$  zur Verfügung. Eine allgemeine Lösung für die Auswertung bei den zwei Wellenlängen  $\lambda_{1/2}$  liefert eine Übereinstimmung der Reflektivitäten für die Schichtdickenpaare  $d_1, d_2$  bzw.  $d_1, d'_2$  mit:

$$d_1 = \frac{1}{4}(k_1\lambda_1 + k_2\lambda_2) \quad (4.3)$$

$$d_2 = \frac{1}{4}(k_1\lambda_1 - k_2\lambda_2) \quad (4.4)$$

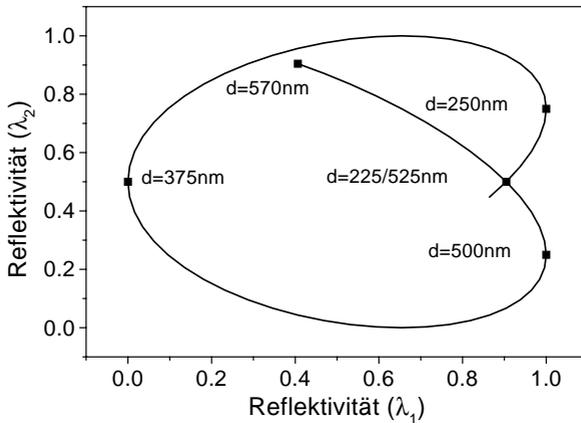


Abb. 4.7: Reflektivität bei zwei Wellenlängen ( $\lambda_1=500$  nm,  $\lambda_2=600$  nm) bei variierender optischer Schichtdicke von 220... 570 nm.

$$d'_2 = \frac{1}{4}(k_2\lambda_2 - k_1\lambda_1) \quad (4.5)$$

( $k_1, k_2: 0,1,2 \dots n$ )

Durch die Auswahl der physikalisch Sinnvollen aus den — für ein bestimmtes Parameterpaar  $k_{1,2}$  — mathematisch möglichen Lösungen erhält man Periodizitäten der Reflektivitäten mit  $\lambda_1/2$  und  $\lambda_2/2$ . Der Bereich für eine eindeutige Auswertung vergrößert sich also um das Doppelte gegenüber dem Bereich, der bei der alleinigen Auswertung der größeren Wellenlänge möglich ist.<sup>8</sup>

Eine Visualisierung des Bereichs, für den eine eindeutige Berechnung möglich ist, gelingt durch das Auftragen der Reflektivitäten der beiden Wellenlängen in Abhängigkeit von der Schichtdicke. Dies ist in Abb. 4.7 für  $\lambda_1 = 500$  nm und  $\lambda_2 = 600$  nm in einem Schichtdickenbereich von 220... 570 nm gezeigt. Die Zuordnung zweier Reflektivitäten zur Schichtdicke verliert an einem Schnittpunkt der Trajektorie (hier: 225 nm bzw. 525 nm) ihre Eindeutigkeit. Durch die Wahl einer geeigneten Anfangsschichtdicke kann aber der Bereich ohne Schnittpunkt er-

<sup>8</sup>Zur Auswertung sind zwei unterschiedlich große Wellenlängen notwendig, deshalb vergrößert sich natürlich auch der Bereich für die kleinere Wellenlänge auf das doppelte. Der maximale auswertbare Bereich wird allerdings von der Größeren der beiden bestimmt.

weitert werden. Damit ist im obigen Fall für Schichtdicken  $>225$  nm und  $<575$  nm ein um  $\approx 50$  nm größerer Dickenbereich, gegenüber dem errechneten Bereich zwischen 250 und 500 nm, eindeutig definiert. Je nach Anfangsschichtdicke ist eine Vergrößerung des auswertbaren Bereichs um bis zu 75 nm, d.h. auf maximal 375 nm möglich.

Eine Ausnahme bilden Wellenlängen, die ein ganzzahliges Vielfaches zueinander bilden. In diesem Fall erhält man keinen Informationsgewinn durch die zusätzliche Wellenlänge, der maximal auswertbare Bereich beträgt weiterhin  $\lambda_{max}/4$ . Dies folgt aus der Periodizität des Reflektivitätspaares der durch die beiden Wellenlängen aufgespannten Funktion, entsprechend Gleichung (2.20) für eine Wellenlänge. Sie beträgt die Hälfte des kleinsten gemeinsamen Vielfachen beider Wellenlängen.

#### 4.2.3.4 Auswertung von drei Wellenlängen

Eine weitere Vergrößerung des Auswertebereichs ist durch das Hinzufügen weiterer diskreter Wellenlängen möglich. Dies wird im folgenden für den Fall von drei Wellenlängen durchgeführt. Eine Berechnung des eindeutigen Auswertebereichs ist für diesen Fall nicht mehr möglich. Allerdings ist eine grafische Lösung durch Auftragen der Reflektivitäten möglich (Abb. 4.8). Dazu wurden die Reflektivitäten für  $\lambda_{1,2}$  als x-y-Diagramm und zusätzlich die Reflektivität für  $\lambda_3$  als Grauskalierung aufgetragen. Durch die dritte Dimension ist somit eine Unterscheidung an den Schnittpunkten der ins 2-dimensionale abgebildeten Trajektorie möglich. So kann gezeigt werden, daß die eindeutige Bestimmung der Schichtdicke für einen Bereich von 20 . . . 750 nm möglich ist.

Über die unabhängige Bestimmung der Reflektivitäten bei mindestens drei Wellenlängen ist somit eine eindeutige Bestimmung der Schichtdicke in einem Bereich von mindestens 750 nm möglich. Dies stimmt auch gut mit dem nach Shannon/Nyquist abgeschätzten Auswertebereich von 800 nm überein. Zusätzliche Wellenlängen erhöhen die Sicherheit der Schichtdickenbestimmung und erlauben eine höhere Genauigkeit durch statistische Redundanz. Des weiteren ist bei einer hohen Stützpunktzahl auch die Schichtdickenbestimmung bei nicht idealen Schichten möglich.

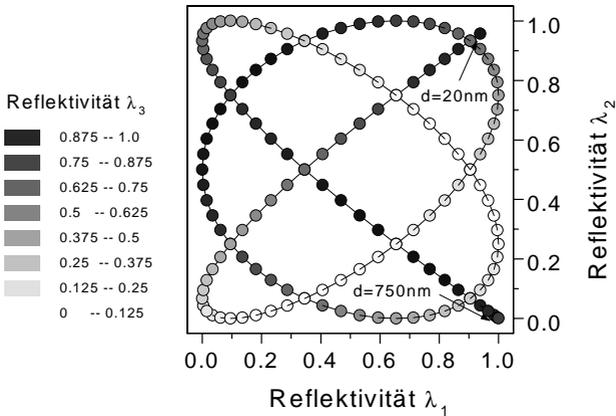


Abb. 4.8: Reflektivitäten bei drei Wellenlängen ( $\lambda_1=500$  nm,  $\lambda_2=600$  nm und  $\lambda_3=700$  nm) bei Änderung der optischen Schichtdicke von 20...750 nm.

## Zusammenfassung

Ausgehend von der theoretischen Beschreibung der Reflektivitätsbedingung wurde für eine und zwei Wellenlängen eine allgemeine Lösung für die Periodizität der Reflektivität erhalten. Es wurde gezeigt, daß sich der maximale auswertbare Schichtdickenbereich von  $\lambda/4$  bei der Messung mit der Wellenlänge  $\lambda$  auf  $\lambda/2$  durch das Hinzufügen einer weiteren Wellenlänge verdoppelt. Bei drei oder mehr Wellenlängen ist keine exakte Lösung möglich. Durch eine grafische Abbildung wurde gezeigt, daß bei 3 Wellenlängen mindestens ein Bereich von 750 nm eindeutig abgebildet werden kann. Unter der Voraussetzung, daß mit dem praktisch realisierten System Schichtdickenänderungen verfolgt werden sollen, ist der so beschreibbare eindeutige Schichtdickenbereich mehr als ausreichend.

### 4.2.4 Reflektivität unter Totalreflexion

Ab einem Einfallswinkel von  $\phi_g = \arcsin(n_1/n_0)$  wird die Intensität des reflektierten Lichtes an der Grenzfläche Polymer/Superstrat durch Totalreflexion maximal. Die Detektion von Interferenzerscheinungen bedingt aber zusätzlich eine Reflexion an der Grenzfläche Sub-

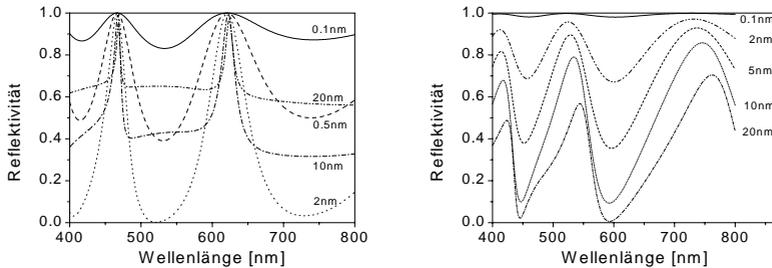


Abb. 4.9: Reflektivitäten für senkrechte (links) und parallele (rechts) Polarisation bei einem Einfallswinkel von  $70^\circ$ , einer 2000 nm dicken Interferenzschicht und unterschiedlicher Cr-Schichtdicke.

strat/Polymer. Für einen maximalen Interferenzhub  $\Delta R$  sollte diese Reflexion  $\approx 50\%$  betragen. Berechnungen mit dielektrischen Zwischenschichten unterschiedlicher Brechzahlen führten entweder zu einer ungenügenden ( $<10\%$ ) Reflektivität oder Totalreflexion an der Phasengrenze Zwischenschicht/Polymer.

Dagegen kann durch Aufbringen von metallischen Zwischenschichten die Reflektivität im Bereich von  $0 \dots 100\%$  verändert werden. In Abb. 4.9 sind die absoluten Reflektivitäten einer 2000 nm dicken Interferenzschicht (PIB) auf unterschiedlich dicken Chrom-Zwischenschichten bei senkrechter (links) und paralleler (rechts) Polarisation des Lichts zur Einfallsebene abgebildet. Bei senkrechter Polarisation erhält man eine deutliche Zunahme des Interferenzhubs sowie die aus der Vielstrahlinterferenz berechneten schmalen Interferenzmaxima.

Bei paralleler Polarisation ist keine eindeutige Verbreiterung der Interferenzminima zu erkennen, die Extrema verformen sich sägezahnartig. Weiterhin kommen die Maxima bei senkrechter Polarisation auf den Minima der parallelen Polarisation zu liegen und umgekehrt.

Der Interferenzhub ist direkt mit der Dicke der Metallschicht korreliert (Abb. 4.10); er steigt von  $\approx 0.15$  (0.02) bei einer Cr-Dicke von 0.1 nm auf ein Maximum von 1 (0.7) bei 2.5 nm (12 nm) Schichtdicke unter senkrechter (paralleler) Polarisation an. Wird die Dicke der Zwischenschicht weiter erhöht, fällt der Interferenzhub aufgrund der hohen Absorption des Metalls wieder ab.

Da bei senkrechter Polarisation ein um 30 % höherer Interferenzhub erhalten wird, wurden für die praktischen Messungen eine Cr-

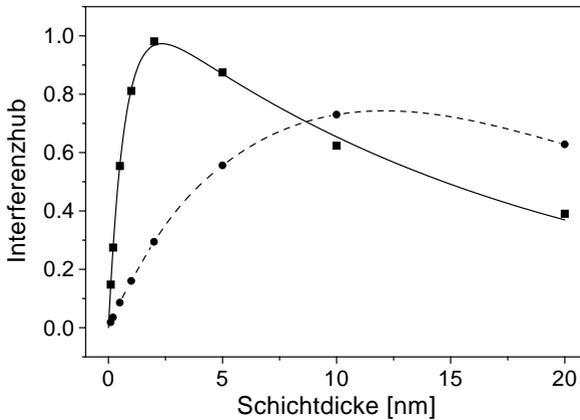


Abb. 4.10: Interferenzhub einer 2000 nm dicken Interferenzschicht für unterschiedliche Cr-Schichtdicken für senkrecht (Linie) und parallel (gestrichelt) polarisiertes Licht.

Schichtdicke von  $\approx 2.5$  nm verwendet. Aufgrund des notwendigen flachen Einfallswinkels sind die Interferenzspektren nach Gleichung (2.17) stark ins Kurzwellige verschoben. Um ein auswertbares Spektrum im sichtbaren Licht zu erhalten, muß die Dicke der Interferenzschicht deshalb mindestens 600 nm betragen.

### 4.3 Auswertalgorithmen

Aufgrund der starken Reduktion der spektralen Bandbreite und der geringen Anzahl an Stützpunkten zur Abbildung des Interferenzspektrums können die in [Kra92, Kra94] vorgestellten Methoden zur Auswertung der Interferenzspektren nicht oder nur sehr begrenzt eingesetzt werden. Deshalb sollen Evaluierungsstrategien zur Auswertung von Interferenzspektren bei einer geringen Anzahl an Stützpunkten vorgestellt werden.

In Kapitel 4.2.3 wurde gezeigt, daß den Reflektivitäten bei mehreren diskreten Stützpunkten eindeutig eine definierte Schichtdicke zugeordnet werden kann. Das Ziel des Auswertalgorithmus ist die Berechnung der entsprechenden Schichtdicke bei Vorgabe der Reflektivitäten

der Wellenlängen. Ein optimaler Algorithmus soll dabei folgende Bedingungen erfüllen:

- möglichst großer, eindeutig bestimmter Auswertebereich
- Robustheit gegenüber Signalrauschen, numerische Stabilität des Algorithmus
- geringer Rechenbedarf zur on-line Auswertung

Im folgenden wird dabei in modellbasierte und modellfreie Systeme unterschieden. Bei modellbasierten Auswertemethoden ist das Vorhandensein eines Extremums im Auswertebereich notwendig und der mögliche auswertbare Bereich deshalb auf Schichtdicken mit genau einem Extremum im Wellenlängenbereich zwischen 470 und 650 nm eingeschränkt. Diese Einschränkung gilt für modellfreie Auswertemethoden nicht.

Um für den Test der einzelnen Auswerteverfahren ein ausreichendes Datenmaterial zur Verfügung zu haben, wurde zuerst ein Testdatensatz von Interferenzspektren im Wellenlängenbereich zwischen 400 und 800 nm für das Schichtsystem Goetheglas/PIB/Luft mit einer Dicke der Interferenzschicht von 165 bis 500 nm erzeugt. Die Übereinstimmung der berechneten Daten mit gemessenem Interferenzspektren wurde in [Kra93] und [Rat99] für unterschiedliche Schichtsysteme gezeigt.

Aufgrund der spektralen Breite des Emissionsspektrums der LEDs unterscheidet sich die tatsächliche Reflektivität des Spektrums  $R_{LED}$  von der Reflektivität bei der Wellenlänge des Emissionsmaximums  $R_{\lambda_{max}}$ .  $R_{LED}$  wird für jede Schichtdicke nach Gleichung (4.6) als Summe über alle Wellenlängen  $\lambda$  der Produkte von Reflektivität der Interferenzschicht  $R_\lambda$  und normierter Emission  $E_\lambda$  der LED berechnet:

$$R_{LED}(d) = \sum_{\lambda=400}^{800nm} R_\lambda(d) \cdot E_\lambda \quad (4.6)$$

Die Differenz  $\Delta R = R_\lambda - R_{LED}$  ist in Abb. 4.11 für die einzelnen LEDs in Abhängigkeit der Schichtdicke  $d$  aufgetragen. Man erkennt eine periodische Änderung von  $\Delta R$  für jede einzelne LED. Durch die Addition der Beträge von  $\Delta R$  nach Gleichung (4.7) über alle Schichtdicken erhält man ein Maß für die gesamte Abweichung der Reflektivität der jeweiligen LED:

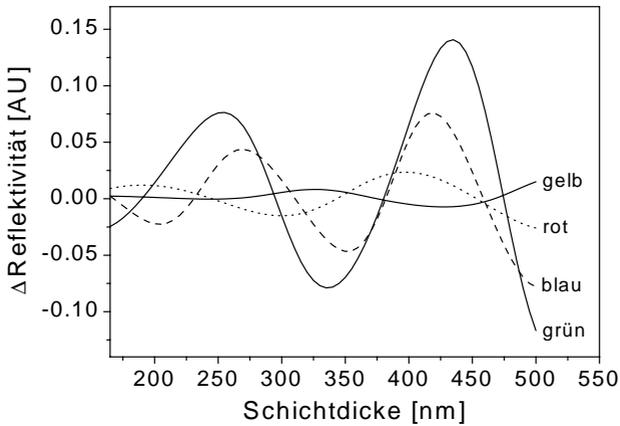


Abb. 4.11: Differenz  $\Delta R$  zwischen Reflektivität am Emissionsmaximums  $R_{\lambda_{max}}$  und Reflektivität über emittierten Wellenlängenbereich  $R_{LED}$  der verwendeten LEDs.

$$\Sigma|\Delta R| = \sum_{d=165}^{500nm} |R_{\lambda}(d) - R_{LED}(d)| \quad (4.7)$$

Trägt man die Spektralbreite der entsprechenden LED gegen  $\Sigma|\Delta R|$  auf (Abb. 4.12), so wird die Korrelation der Abweichung mit der spektralen Breite für die einzelnen LEDs ersichtlich. Die Abweichung und die Halbwertsbreite steigen in der Reihenfolge „gelb“, „rot“, „blau“, „grün“ an.

Es hat sich gezeigt, daß relativ große Differenzen  $\Delta R$  zwischen  $R_{\lambda_{max}}$  und  $R_{LED}$  für alle LEDs auftreten. Die Abweichungen hängen direkt von der spektralen Breite der LEDs und der Schichtdicke der Interferenzschicht ab. Um die systembedingten Fehler für die folgenden Modellrechnungen zur Auswertung möglichst gering zu halten, wurde als Datenbasis für alle Auswertelgorithmen ausschließlich  $R_{LED}$  verwendet. Damit ist eine gute Translation auf die realen Reflektivitäten möglich.

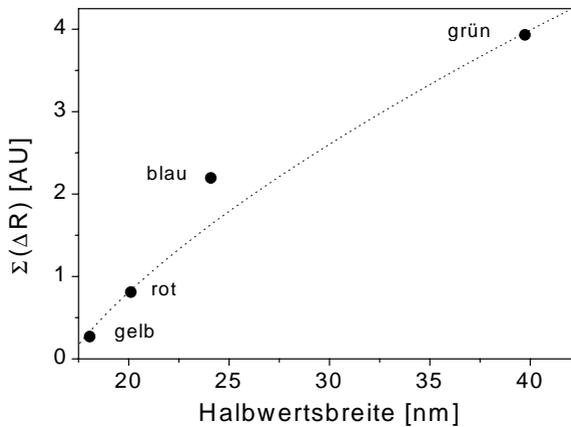


Abb. 4.12: Summe von  $|\Delta R|$  über gesamten Schichtdickenbereich in Abhängigkeit der halben Spektralbreite  $R_{LED}$  der verwendeten LEDs.

### 4.3.1 Modellbasierte Auswertung

Die Einschränkung modellbasierter Algorithmen auf die Auswertung von Interferenzspektren mit genau einem Extremum im relevanten Schichtdickenbereich grenzt die möglichen auswertbaren Schichtdicken ein. Praktisch kommen nur optische Schichtdicken um 200 nm (Maximum bei 550 nm) und 295 nm (Minimum bei 550 nm) in Betracht (Linien in Abb. 4.13). Für diese kann das Extremum durch die vier Stützpunkte bei 470, 520, 590 und 650 nm abgebildet werden. Für eine Schichtdicke von 110 nm (gestrichelt, links) wird das Extremum ebenso abgebildet, allerdings betragen die Reflektivitätsunterschiede zwischen den einzelnen Wellenlängen nur 0.15 (gegenüber 0.6 bei einer Schichtdicke von 295 nm und 0.3 bei 200 nm). Dies führt zu einem höherem Rauschen bei den dünnen Schichten. Bei einer Schichtdicke von 395 nm (gestrichelt, rechts) tritt ein Maximum bei einer Wellenlänge von 550 nm auf. Der Interferenzhub ist mit 0.75 am höchsten. Allerdings liegen die Stützpunkte bei 470 bzw. 650 nm deutlich außerhalb der Wendepunkte der Interferenzhalbwellenlänge und sind somit nicht mehr auswertbar.

Zur Auswertung werden die Parameter des entsprechenden Modells an die Reflektivitäten angepasst und aus der Ableitung der Modellfunktion die Wellenlänge des Extremums berechnet. Durch Korrektur

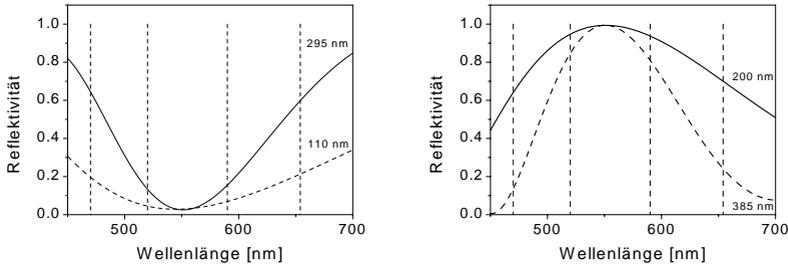


Abb. 4.13: Interferenzspektren möglicher Schichtdicken für Auswertung über modellbasierte Algorithmen durch Abbildung eines Minimums (links) oder Maximums (rechts).

mit der Ordnung des Extremums ist die optische Schichtdicke zugänglich.

#### 4.3.1.1 Anpassen eines Polynoms 2. Ordnung

Die Anpassung eines Polynoms 2. Ordnung an ein Extremum des Interferenzspektrums ist durch multilineare Regression möglich. Die Parameter  $a$ ,  $b$  und  $c$  des Gleichungssystems  $a\tilde{\nu}_1^2 + b\tilde{\nu}_1 + c = R_i$ ,  $i = 1 \dots 4$  werden über die vier Stützpunkte im Wellenzahlraum  $(\tilde{\nu}_i, R_i)$  bestimmt. Damit erhält man die angepasste Wellenzahl des Extremums, diese wird zur besseren Anschaulichkeit in die entsprechende Wellenlänge umgerechnet.

In [Kra93] sind Algorithmen zur Optimierung des Auswertebereichs beschrieben. Dazu werden die zur Auswertung der Interferenzspektren benötigten Stützpunkte in Anzahl und Lage variiert. Im vorliegenden Fall liegen allerdings keine variablen Stützpunkte vor, da diese durch die Auswahl der LEDs festgelegt sind. Diese liegen nur im Ausnahmefall symmetrisch um die Wellenzahl des Extrempunktes. Damit kann aber die ausgewertete Schichtdicke deutlich von der wahren Dicke abweichen. In Abb. 4.14 ist eine Schichtdickenänderung von  $\pm 30$  nm um eine mittlere Schichtdicke von 210 bzw. 300 nm aufgetragen. Die über eine Polynom 2. Ordnung ausgewertete Schichtdicke  $\Delta d_{\text{predicted}}$  weicht gegenüber der Tatsächlichen  $\Delta d_{\text{true}}$  um bis zu 10 nm ab (Abb. 4.15, links). Die Auftragung der Steigung  $\delta \Delta d_{\text{predicted}} / \delta \Delta d_{\text{true}}$  gegen  $\Delta d_{\text{true}}$  ergibt im Idealfall eine Gerade mit  $y = 1$  (Abb. 4.15, rechts). Besitzt die Steigung einen Nulldurchgang, ist die

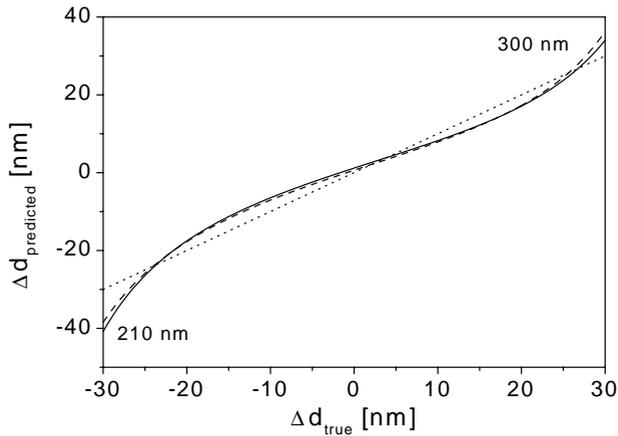


Abb. 4.14: True-Predicted-Plot für die Auswertung von Interferenzspektren um 210 (Linie) und 300 nm (gestrichelt) Schichtdicke durch die Anpassung eines Polynoms 2. Ordnung.

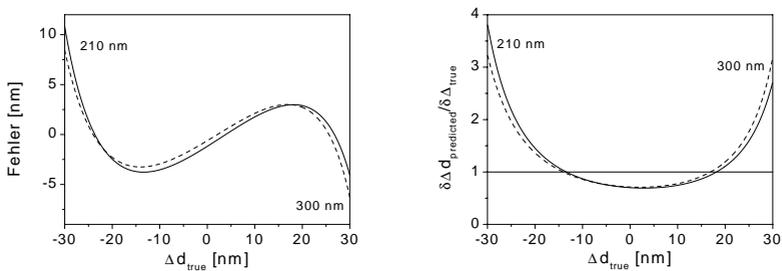


Abb. 4.15: Residuen für die Auswertung von Interferenzspektren um 210 und 300 nm Schichtdicke durch die Anpassung eines Polynoms 2. Ordnung (links). Auftragung der Steigung  $\delta\Delta d_{\text{predicted}} / \delta\Delta d_{\text{true}}$  gegen  $\Delta d_{\text{true}}$  (rechts).

Berechnung der Schichtdicke nicht mehr eindeutig.  $\delta\Delta d_{\text{predicted}}/\delta\Delta d_{\text{true}}$  geht für die Auswertung über ein Polynom 2. Ordnung von 3.5 auf 0.8 zurück um dann wieder auf 2.9 anzusteigen.

Die eindeutige Auswertung von Interferenzspektren über ein Polynom 2. Ordnung ist möglich, allerdings treten schon bei Schichtdickenänderungen um 20 nm aufgrund der asymmetrischen Stützpunkteverteilung um das Extremum nichtlineare Abweichungen von bis zu 3.5 nm auf. Für den praktischen Einsatz ist deshalb eine auf diesem Algorithmus aufbauende Auswertung zur Berechnung der Schichtdicke nur bedingt geeignet.

#### 4.3.1.2 Berechnung über ein Polynom 3. Ordnung

Aus den vier Reflektivitäten  $R_i$  bei den entsprechenden Wellenlängen ist eine exakte Berechnung eines Polynoms 3. Ordnung  $a\tilde{\nu}^3 + b\tilde{\nu}^2 + c\tilde{\nu} + d$  möglich. Dazu wurde das Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{\nu}_1^3 & \tilde{\nu}_1^2 & \tilde{\nu}_1 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \tilde{\nu}_4^3 & \tilde{\nu}_4^2 & \tilde{\nu}_4 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 \\ \vdots \\ R_4 \end{pmatrix} \quad (4.8)$$

nach den Parametern  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  aufgelöst (s. Anhang A). Ersetzt man  $\tilde{\nu}_i$  durch die Wellenzahl der Emissionsmaxima der LEDs erhält man aus den Nullstellen der Ableitung  $3a\tilde{\nu}^2 + 2b\tilde{\nu} + c$  die Extrema des Polynoms 3. Ordnung. Die Auswahl der physikalisch Sinnvollen aus den zwei Lösungen ergibt für das Minimum des Interferenzspektrums bei einer Schichtdicke die Gleichung (A.9), für das Maximum Gleichung (A.10).

Der Vergleich zwischen den nach Gleichung (A.9) und (A.10) aus den Reflektivitäten  $R_{1-4}$  berechnete Schichtdicke und der Tatsächlichen zeigt eine gute Übereinstimmung für beide Schichtdickenbereiche (Abb. 4.16). Die Residuen (Abb. 4.17, links) sind um den Faktor 10 kleiner als für den Fall einer Berechnung über ein Polynom 2. Ordnung. Bei der Auftragung von  $\delta\Delta d_{\text{predicted}}/\delta\Delta d_{\text{true}}$  gegen  $\Delta d_{\text{true}}$  erhält man eine Steigung im Bereich von 0.7 ... 1.15.

Um die Signifikanz der besseren Schichtdickenbestimmung über ein Polynom 3. Ordnung zu zeigen, wurde ein F-Test zum Vergleich unterschiedlicher Kalibrierfunktionen nach [Doe90] (s. Anhang B.2) durchgeführt. Aus den Standardabweichungen der beiden Auswertemethoden wurde die Testgröße  $F$  bestimmt und mit der entsprechenden Prüf-

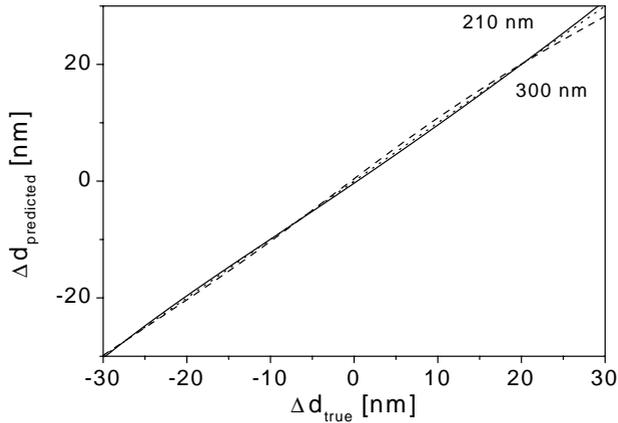


Abb. 4.16: True-Predicted-Plot für die Auswertung der Reflektivitäten eines Interferenzspektrums um 210 (Linie) und 300 nm (gestrichelt) Schichtdicke durch die Berechnung über ein Polynom 3. Ordnung.

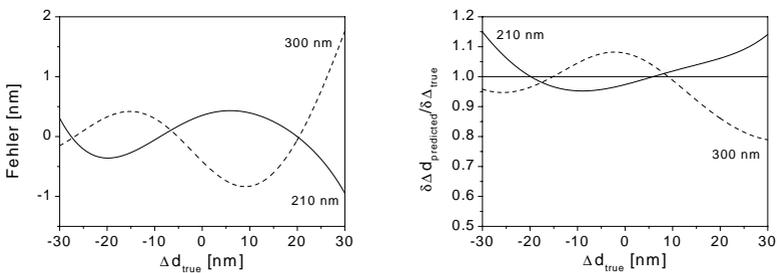


Abb. 4.17: Residuen für die Auswertung von Interferenzspektrums um 210 und 300 nm Schichtdicke durch die Berechnung über ein Polynom 3. Ordnung (links). Auftragung der Steigung  $\delta\Delta d_{\text{predicted}}/\delta\Delta d_{\text{true}}$  gegen  $\Delta d_{\text{true}}$  (rechts).

größe  $PG$  für einen 95 %-igen Signifikanzlevel verglichen (Tab. 4.2). Für beide untersuchte Schichtdicken ist damit über ein Polynom 3. Ordnung eine signifikant bessere Anpassung möglich. Die nachfolgend vorgestellten Messungen wurden mit diesem Algorithmus ausgewertet.

Tab. 4.2: Standardabweichung und  $F$ -Test für die Anpassung der Reflektivitäten an ein Polynom 2. und 3. Ordnung

	$s_y^2$ (2.Ordnung)	$s_y^2$ (3.Ordnung)	F	PG(0.05;597;596)
210 nm	2.926	0.3315	77.9	1.21
300 nm	2.622	0.5802	20.4	1.21

### 4.3.2 Modellfreie Auswertemethoden

Im Gegensatz zu den modellbasierten Auswerteverfahren, bei denen durch einen Algorithmus ein Extremum des Interferenzspektrums berechnet wird, ist bei modellfreien Verfahren eine Bestimmung der Schichtdicke direkt aus den Reflektivitäten bei den einzelnen Wellenlängen möglich. Angestrebt wurde hierbei ein kontinuierliches Auswerteverfahren im Schichtdickenbereich von 165...330 nm. Um Unterschiede im Interferenzhub, bedingt durch den Brechungsindex der Interferenzschicht und präparative Unterschiede bei der Schichtherstellung, auszuschließen, müssen die Reflektivitäten  $R_i$  nach Gleichung (4.9) normiert und zentriert werden [Rap96]:

$$R_{norm} = \frac{R_i - \bar{R}_i}{\sigma_{R_i}} \quad (4.9)$$

mit dem arithmetischen Mittel  $\bar{R}_i$  aller  $R_i$ .

In Abb. 4.18 ist die Reflektivität in Abhängigkeit der Schichtdicke für die einzelnen Wellenlängen ohne (links) und mit Normierung (rechts) aufgetragen. Die Normierung bewirkt eine asymmetrische Verformung der Reflektivitätsänderung in Abhängigkeit der Schichtdicke. Zudem treten Verschiebungen der Extrema und zusätzliche Wendepunkte auf. Werden die nach Gleichung (4.9) normierten Reflektivitäten über modellbasierte Verfahren ausgewertet, erhält man konsistente Ergebnisse zu Kapitel 4.3.1.

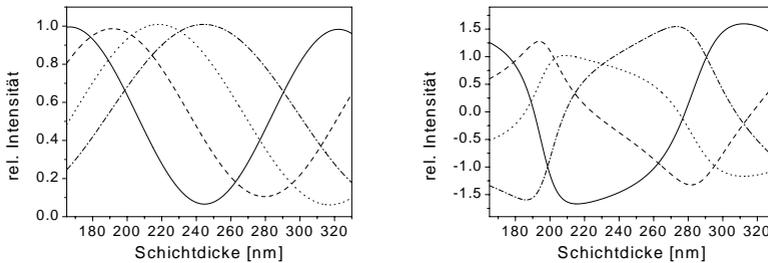


Abb. 4.18: Reflektivität bei den 4 eingesetzten Wellenlängen für eine Änderung der Schichtdicke von 165...330 nm (links). Nach Gleichung (4.9) normierte Reflektivität (rechts).

### 4.3.3 Parametrisierende Methoden

Die Auswertung über multilineare Regression (MLR) erfolgte in drei unterschiedlichen Schichtdickenbereichen:

- 180...240 nm
- 270...330 nm
- 165...330 nm

Für die ersten beiden Schichtdickenbereiche ist ein direkter Vergleich der Ergebnisse zu den modellbasierten Verfahren in Kapitel 4.3.1 möglich. Es sollte aber auch eine Bestimmung über den gesamten Bereich von 165 bis 330 nm möglich sein. Zur Auswertung wurden eine MLR mit den Reflektivitäten bei den verschiedenen Wellenlängen als Eingabevariable und der Schichtdicke als Ausgabevariable für den jeweiligen Schichtdickenbereich durchgeführt (Abb. 4.19).

Die Residuen bei einer Schichtdicke von 210 bzw. 300 nm sind ungefähr so groß wie bei einer Auswertung über ein Polynom 3. Ordnung. Allerdings sind für die Residuen, und noch stärker für  $\delta\Delta d_{\text{predicted}}/\delta\Delta d_{\text{true}}$ , bei einer Schichtdicke von 300 nm statistische Schwankungen um den eigentlichen Modellfehler erkennbar (Abb. 4.19, links). Diese sind auf Fehler bei der Berechnung der vorhergesagten Schichtdicke durch die numerische Ungenauigkeit bei der Rundung der Regressionskoeffizienten auf 4 Nachkommastellen zurückzuführen. Durch eine Erhöhung der Genauigkeit auf 8 Stellen treten die Schwankungen nicht mehr auf. Allerdings sind dadurch die Möglichkeiten für den praktischen Einsatz stark eingeschränkt.

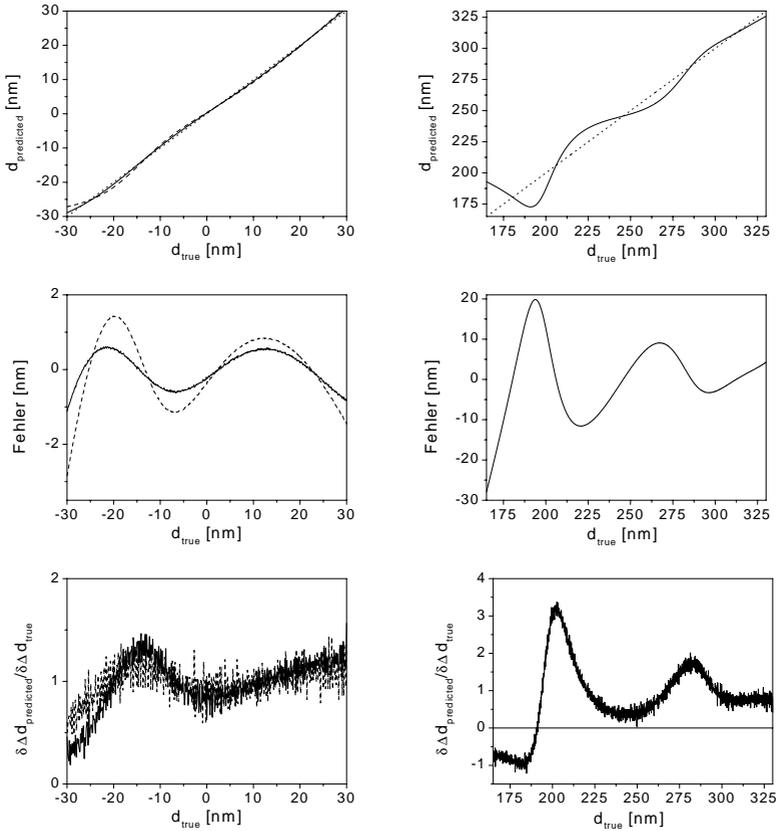


Abb. 4.19: True-Predicted-Plot (oben), Residuen (Mitte) und Steigung  $\delta \Delta d_{\text{predicted}} / \delta \Delta d_{\text{true}}$  gegen  $\Delta d_{\text{true}}$  (unten) für die Auswertung der Reflektivitäten eines Interferenzspektrums einer Schichtdicke von 210 (Linie, links) und 300 nm (gestrichelt, links) und 165 bis 330 nm Schichtdicke (rechts) durch die Berechnung über MLR.

Bei der Kalibrierung über den gesamten Schichtdickenbereich (Abb. 4.19, rechts) ist für kleine Schichtdicken bei 200 nm eine hohe Abweichung von bis zu 20 nm zu erkennen. Für die Steigung  $\delta\Delta d_{\text{predicted}}/\delta\Delta d_{\text{true}}$  tritt bei einer Schichtdicke von 190 nm ein Nulldurchgang auf, damit wird für eine Zunahme der realen Schichtdicke eine Abnahme vorhergesagt. Der Einsatz der MLR für die Auswertung des erweiterten Schichtdickenbereiches von 165 bis 330 nm ist somit nicht möglich. Die MLR bietet gegenüber der modellbasierten Auswertung für den eingeschränkten Auswertebereich keinen Vorteil und eine Erweiterung des Bereichs ist aufgrund des stark zunehmenden Fehlers nicht sinnvoll.

### Zusammenfassung

Die in Kapitel 4.3 geforderten Kriterien an die Algorithmen werden unterschiedlich gut erfüllt:

- Die Geschwindigkeit aller Algorithmen ist genügend groß um eine on-line Auswertung zu ermöglichen.
- Ein großer auswertbarer Schichtdickenbereich wird von modellfreien Verfahren erreicht. Diese sind allerdings numerisch instabil und eignen sich somit nicht für die praktische Auswertung.
- Der Vorteil der modellbasierten Algorithmen liegt in ihrer hohen Robustheit gegenüber Signalrauschen. Diese Algorithmen setzen aber die Abbildung eines Extremums durch die Stützpunkte voraus und schränken somit den auswertbaren Schichtdickenbereich auf wenige Bereiche ein.

Somit konnte bisher noch kein Algorithmus gefunden werden, der alle Bedingungen zur Auswertung der Schichtdicke bei wenigen Stützpunkten optimal erfüllt.

Durch die Präparation der Interferenzschichten ist eine Anpassung der Interferenzhalbwelle an die Wellenlängenstützpunkte über die Variation der Schichtdicke möglich. Für die Messungen wurden Schichtdicken von 200 und 300 nm Dicke gewählt. Außerdem beträgt die absolute Schichtdickenänderung für die gewählten Schichtdicken bei praktischen Messungen unter 20 nm [Kra93, Bre94]. Deshalb wurde die Messungen in Kapitel 4.5 über modellbasierte Verfahren ausgewertet.

Aufgrund der geringeren Residuen wurde zur Berechnung der Schichtdicke das Modell des Polynoms 3. Ordnung verwendet.

## 4.4 Charakterisierung der Systeme

Die Entwicklung eines optischen Systems aus Lichtquelle, Transducer und Detektor bedingt eine Charakterisierung sämtlicher Komponenten. Zuerst werden mögliche Anordnungen für den praktischen Aufbau vorgestellt und ihre Vor- und Nachteile dargestellt. Die zur praktischen Realisierung notwendigen Einzelkomponenten werden charakterisiert und deren Auswirkungen auf die Schichtdickenänderung erläutert.

### 4.4.1 $4\lambda$ -System

Zur Verwirklichung des in Kapitel 4.1 vorgestellten Konzeptes sind schnell an- und abschaltbare Lichtquellen mit geringer spektraler Breite notwendig. Damit kann die Wellenlängenselektion vom Detektor auf die Lichtquelle übertragen werden. Kommerziell steht bisher noch keine kompakte Lichtquelle mit mehreren diskreten, voneinander unabhängig ansteuerbaren Wellenlängen und ausreichender Intensität zur Verfügung. Durch die Fortschritte in der Halbleitertechnik sind aber emissionsstarke Leuchtdioden im gesamten sichtbaren Spektrum mit einer Leuchtstärke von bis zu 12 cd erhältlich [Tos99]. Die bisher beschriebenen „full-color“ bzw. RGB-LEDs enthalten zwar drei diskrete Chips unterschiedlicher Wellenlänge und ermöglichen damit die Emission von Licht im kompletten RGB-Farbraum [Ber87], da die Emission jedoch ungerichtet erfolgt, werden diese lediglich zu Anzeige- oder Beleuchtungszwecken eingesetzt [Nic99]. Wird, wie für ein Spektrometersystem, ein gerichteter Lichtstrahl benötigt, ist man deshalb auf mehrere diskrete Leuchtdioden unterschiedlicher Wellenlänge angewiesen. Die Realisierung eines RIFS-Systems ist dabei durch Aufbauvarianten mit oder ohne Lichtleiter denkbar:

1. Einkoppelung des Lichts in Lichtleiter (Abb. 4.20)
2. Freistrahlaufbau (Abb. 4.21)
  - Anordnung der LEDs im Block (links)
  - Stapelförmige Anordnung übereinander (mitte)
  - Ringförmige Anordnung um zentralen Detektor (rechts)

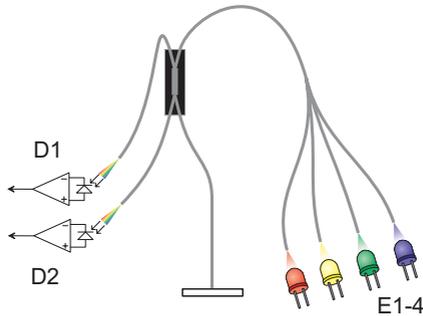


Abb. 4.20: RIFS-System mit LEDs durch Einkoppelung in Lichtleiter (D1: Detektor Reflexion, D2: Detektor Referenz, E1-4: Lichtquelle 1-4).

Alle 4 Varianten weisen dabei prinzipielle Vor- und Nachteile auf:

**ad 1):** Die Variante über Einkoppelung des Lichts der Leuchtdioden in Lichtleiter ist sehr stark am konventionellen Weißlichtaufbau orientiert (Abb. 4.20). Von Vorteil ist dabei, daß der Transducers vollständig vom Emittor bzw. Detektor getrennt ist, das Licht über Lichtleiter geführt werden kann und ein kleiner Meßpunkt mit  $1 \text{ mm}^2$  erhalten wird. Ebenso ist die Auswertung aufgrund der senkrechten Einstrahlung einfach. Allerdings führt die ungerichtete Lichtabstrahlung des aktiven Zentrums der LED und der Abstand zum Lichtleiter zu hohen Koppelverlusten und zu einer sehr geringen Lichtstärke. Diese können durch spezielle Bauformen wie *Burrus-LED* oder Kantenemittor und die direkte Kopplung an den Lichtleiter verringert werden [Ble86]. Damit sind Lichtleistungen von 0.85 bis 1.8 mW in  $90 \text{ }\mu\text{m}$  Fasern einkoppelbar. Diese Bauformen stehen aber nur für spezielle Wellenlängen im nahen IR, wie sie für die Datenübertragung genutzt werden, zur Verfügung.

Um eine möglichst hohe Einkoppelstärke zu erzielen, wurden deshalb für einen ersten Testaufbau ( $4\lambda$ -System<sup>(0)</sup>) die Polymerkörper von 4 Leuchtdioden bis knapp oberhalb des Chips entfernt und die LED-Stümpfe an je einem Polymerlichtleiter (1 mm Durchmesser) fixiert (vgl. auch [Hew97]). Das Licht der einzelnen LEDs wird über einen Vierfach-Koppler zusammengeführt und über einen weiteren Koppler zum Transducer bzw. weiter zum Detektor geführt. Durch Einsatz eines X-Koppelements ist zudem die Referenzierung der Lichtemission der Leuchtdioden über eine weitere Photodiode möglich.

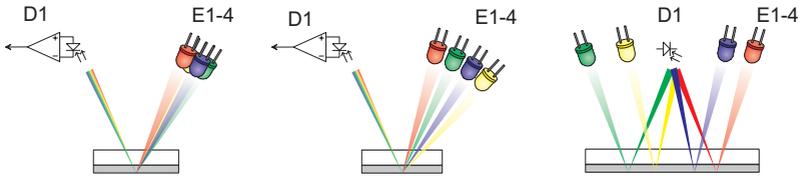


Abb. 4.21: Möglichkeiten des Freistrahlaufbaus beim Einsatz von 4 LEDs: Blockförmige Anordnung (links), stapelförmige Anordnung (mitte), ringförmige Anordnung (rechts).

Die resultierende Lichtintensität ist trotzdem noch sehr gering, dementsprechend wurde mit diesem Aufbau ein großes Rauschen der Basislinie erhalten (s. Kapitel 4.5.3).

**ad 2):** Eine Erhöhung der Lichtintensität kann durch einen Freistrahlaufbau erzielt werden. Das Licht der Leuchtdiode wird dabei direkt über den Transducer auf den Detektor reflektiert (Abb. 4.21). Voraussetzung dafür ist jedoch die räumliche Nähe zwischen Lichtquelle, Transducer und Detektor, außerdem muß die Einstrahlung auf den Transducer mit einem Einfallswinkel  $\neq 90^\circ$  erfolgen. Die Winkelabhängigkeit der Weglängendifferenz nach Gleichung (2.17) erschwert aber einen direkten Vergleich der Reflektivitäten aufgrund des von den Weißlichtspektrern abweichenden Winkels. Die Eigenschaften der einzelnen Systeme im Hinblick auf Lichtstärke, Einfallswinkel, Größe des Meßpunkts und Reproduzierbarkeit unterscheiden sich durch die unterschiedliche Anordnung der Leuchtdioden:

1. Bei der blockförmigen Anordnung kann näherungsweise vom Idealfall einer einzigen Lichtquelle ausgegangen werden. D.h. man erhält eine vergleichsweise hohe Lichtintensität bei einem definierten Einfallswinkel auf den Transducer. Der beleuchtete Meßpunkt kann mit einer Größe von  $2 \text{ mm}^2$  klein ausfallen, die Auswertung ist aufgrund des definierten Einfallswinkel möglich. Von Nachteil ist hierbei allerdings die nicht reproduzierbare Herstellung der kompakten Lichtquelle. Diese wurde, um sie kompakt zu halten, durch Entfernen und Fixieren der Polymerkörper von vier LEDs hergestellt ( $4\lambda$ -System<sup>(2)</sup>).
2. Ein kompakter und dennoch reproduzierbarer Aufbau wird durch den Einsatz kommerziell erhältlicher Einzelkomponenten erreicht. Durch eine stapelförmige Anordnung wird eine hohe

Lichtintensität und ein kleiner Meßpunkt erreicht. Da aber jede Lichtquelle unter einem anderen Winkel auf den Transducer einstrahlt wird die Auswertung äußerst kompliziert.

3. Durch eine ringförmige Anordnung der LEDs um eine zentrale Photodiode werden die bisherigen Nachteile vermieden ( $4\lambda$ -System<sup>(1)</sup>). Alle Lichtquellen strahlen mit einem definierten Winkel ein und die Reproduzierbarkeit ist durch den Einsatz kommerzieller Einzelteile gegeben. Da jede Lichtquelle auf dem Transducer eine andere Stelle ausleuchtet, muß die sensitive Schicht über einen Bereich von mindestens  $2\text{ cm}^2$  homogen sein. Dies ist aber für die in Kapitel 4.5 vorgestellten Interferenzschichten immer der Fall.

Zusammenfassend sind die Vor- und Nachteile der möglichen Anordnungen in Tab. 4.3 dargestellt, die Ergebnisse der Messungen mit den einzelnen Systemen folgen in Kapitel 4.5. Als Aufbau für die praktischen Messungen wurde die ringförmige Anordnung gewählt, da durch den *spin-coating* Prozeß eine Homogenität der sensitiven Schicht über einen Bereich von  $2\text{ cm}^2$  erreicht werden kann. Weiterhin stellt das hohe Volumen der Meßkammer in diesem Fall keinen Nachteil dar.

Tab. 4.3: Zusammenfassung der Vor- und Nachteile möglicher  $4\lambda$ -Systeme.

	Lichtleiter	Block	Stapel	Ring
Lichtstärke	-	0	+	+
Winkel	+	0	-	0
Meßpunkt	+	0	0	-
Auswertung	+	0	-	0
Reproduzierbarkeit	0	-	+	+

#### 4.4.2 Charakterisierung der A/D-Wandlerkarte

Die eingesetzte A/D-Wandlerkarte besitzt 8 differentielle oder 16 single-ended Spannungseingänge, eine nominelle Wandlerauflösung von 12 Bit und die Möglichkeit der internen, über Software einstellbaren Spannungsverstärkung von 1/10/100/500. Um Störungen des Signals durch äußere Einstreuung zu unterdrücken, wird die A/D-Wandlerkarte im differentiellen Modus betrieben. Daraus resultiert ein Eingangsspannungsbereich von  $\pm 10\text{ V}$  (Verstärkung=1), entsprechend

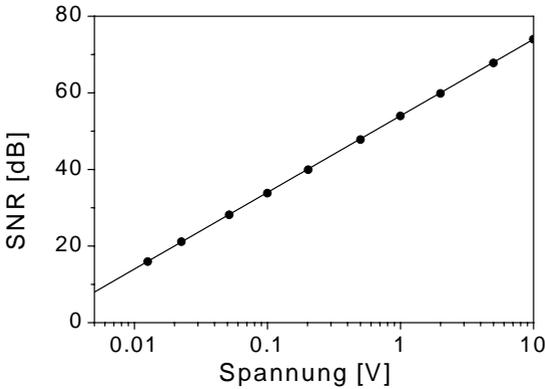


Abb. 4.22: *Signal/Rausch-Verhältnis der verwendeten A/D-Wandlerkarte (Punkte) im Vergleich zur theoretisch möglichen SNR (Linie) bei 12 Bit.*

einer Spannungsauflösung von 4.88 mV bzw. einer effektiven Auflösung von 11 Bit. Um die Auflösung der Karte bei verschiedenen Verstärkungen zu bestimmen, wurden Kalibriermessungen mit verschiedenen Spannungen zwischen 10 mV und 10 V an einem DC-Kalibrator (S252, Knick, Germany) durchgeführt. Das theoretisch mögliche SNR wurde nach Gleichung (2.34) für eine Auflösung von 12 Bit bei einer Variation der Eingangsspannung berechnet.

Trägt man das praktisch bestimmte SNR gegen das theoretisch mögliche SNR auf (Abb. 4.22), erhält man eine sehr gute Übereinstimmung. Damit ist das Rauschen über den gesamten Eingangsspannungsbereich bei einer Verstärkung von 1 ausschließlich durch das Quantisierungsrauschen der Wandlerkarte limitiert.

Um den Einfluß der internen Spannungsverstärkung zu charakterisieren, ist in Abb. 4.23 das SNR bei zwei verschiedenen Eingangsspannungen unter verschiedenen Verstärkungen aufgetragen. Dabei ist ersichtlich, daß die theoretisch mögliche Verbesserung des SNR von 20 dB je 10-facher Verstärkung annähernd nur bis zu einer Verstärkung von 10 erreicht wird. Eine weitere Erhöhung der Verstärkung auf 100 bzw. 500 verbessert das SNR nur unwesentlich. Dies ist auf das Grundrauschen der Signalquelle und das zusätzliche Verstärkerrauschen der A/D-Wandlerkarte zurückzuführen.

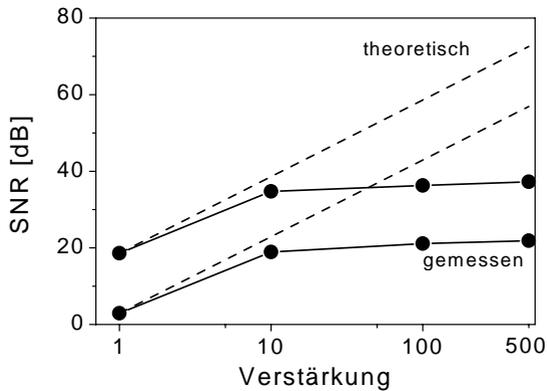


Abb. 4.23: Vergleich der theoretisch möglichen mit der praktisch erhaltenen SNR bei 2 bzw. 20 mV unter verschiedenen Verstärkungen.

#### 4.4.3 Charakterisierung der Photodioden

Das Signalrauschen der Photodiode wurde durch die Messung des Dunkelsignals über 1000 Meßpunkte bei verschiedenen Verstärkungen bestimmt (Abb. 4.24, oben links). Man erhält ein mittleres Dunkelsignal von 2.52 mV, der Mittelwert weicht lediglich bei einer Verstärkung von 1 mit 1.74 mV deutlich ab. Bis zu einer Verstärkung von 10 sind deutliche Quantisierungsstufen zu erkennen. Ab einer Verstärkung von 100 überwiegt das Signalrauschen. Vergleicht man das Signal der Photodiode mit dem des DC-Generators, zeigt sich ein geringfügig besseres SNR für den DC-Generator, das allerdings nicht statistisch signifikant ist (Abb. 4.24, oben rechts). Somit kann davon ausgegangen werden, daß das Rauschen der Photodiode gegenüber dem Rauschen des internen Verstärkers der A/D-Wandlertkarte vernachlässigt werden kann.

Um die Frequenzabhängigkeit des SNR zu bestimmen, wurde das Dunkelsignal bei einer Verstärkung von 500 in einem Bereich von 1 Hz bis 10 kHz aufgenommen und das SNR bei unterschiedlichen Frequenzen bestimmt (Abb. 4.24, unten). Sowohl für den direkten Vergleich des Dunkelsignals als auch des SNR ist keine signifikante Änderung bei den verschiedenen Frequenzen zu erkennen. Damit ist es also möglich, durch Mittelwertbildung über viele Punkte bei einer möglichst hohen Frequenz das SNR zu verbessern.

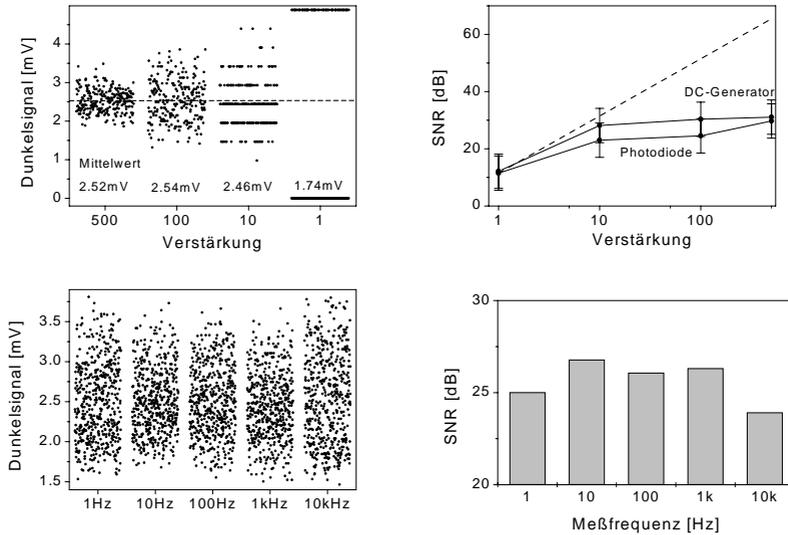


Abb. 4.24: Vergleich des Dunkelsignals der Photodiode (oben, links) und des SNR von Photodiode und DC-Generator (oben, rechts) bei verschiedenen Verstärkungen sowie des Dunkelsignals der Photodiode (unten, links) und des SNR (unten, rechts) in einem Frequenzbereich von 1 Hz bis 10 kHz.

Bei der Messung des Dunkelsignals über einen Zeitraum von 24 h ist keine signifikante Änderung (Drift) zu beobachten (Abb. 4.25), der Detektor kann also für den Einsatz in einem Meßsystem als ausreichend stabil angesehen werden.

#### 4.4.4 Charakterisierung der LEDs

Als Hauptkriterien für den Einsatz von Leuchtdioden als Lichtquelle in der RlFS sind neben einer möglichst hohen Emissionsstärke die Stabilität der Emissionswellenlänge und die der Emissionsstärke anzusehen. Eine Übersicht über die Wellenlängenverteilung der Lichtemission der in Frage kommenden LEDs von 400 . . . 750 nm ist in Abb. 4.26 gezeigt. Eine Abdeckung des gesamten Wellenlängenbereichs bei minimaler Überschneidung der einzelnen Wellenlängen ist durch die Auswahl von 4 Leuchtdioden möglich. Diese besitzen Emissionsmaxima

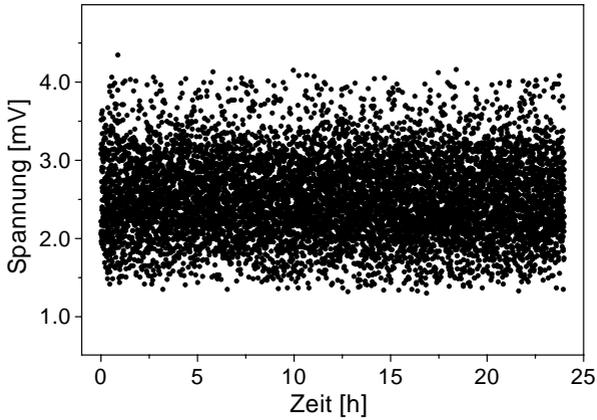


Abb. 4.25: Dunkelsignal der Photodiode über einen Zeitraum von 24 h.

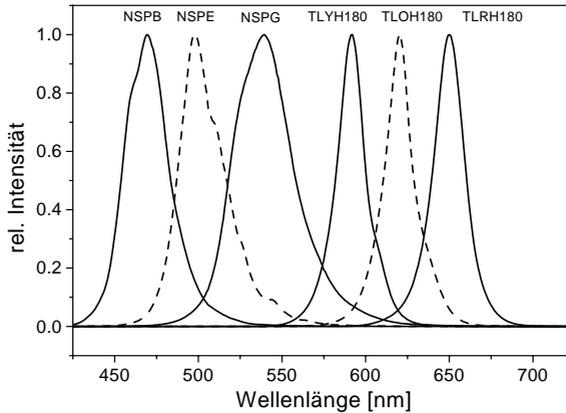


Abb. 4.26: Emissionsspektren der im VIS zur Verfügung stehenden LEDs. Durch die Auswahl von 4 LEDs ist eine Abdeckung größtmögliche Abdeckung des Wellenlängenbereichs bei geringer spektraler Überschneidung möglich, auf die gestrichelt gezeichneten LEDs wurde im praktischen Aufbau verzichtet.

bei 470, 520, 590 bzw. 654 nm und wurden im Hinblick auf die Stabilität der Emissionsintensität und Wellenlänge charakterisiert.

#### 4.4.5 Stabilität der Emissionsintensität

Die Temperaturabhängigkeit des Wirkungsgrads (Gleichung (2.33)) bewirkt bei einer Erhöhung der Umgebungstemperatur von 25 °C auf 40 °C eine Verringerung der Emissionsleistung um rund 10 % bei konstantem Strom [Tos99]. Insofern ist auch eine Verringerung der Emission nach dem Einschalten durch die Eigenerwärmung der LED zu erwarten. Je nach Betriebsstrom und LED verringert sich die Emissionsstärke bei den eingesetzten Typen innerhalb von 10 min um bis 3.5 % (s. Abb. 4.27, rechts).

Trägt man die Lichtemission der LEDs gegen die Zeit auf (Abb. 4.27 links), erkennt man einen sehr schnellen Anstieg (unter 10 ms) auf den Maximalwert. Dieser unterscheidet sich für die 4 LEDs aufgrund der unterschiedlichen Leuchtstärke  $P_0$  und der spektralen Empfindlichkeit der Photodiode um ca. den Faktor 2 (vgl. „rote“ und „gelbe“ LED). Um die Emissionsänderung über 10 min nach dem Anschaltvorgang besser zu charakterisieren, wurde die Emission auf den Maximalwert normiert (Abb. 4.27 rechts). Unschwer ist bei der „blauen“ und „gelben“ LED eine deutliche Abnahme der Emission um 1.5 % bzw. 3.5 % zu erkennen, während für die „grüne“ und „rote“ LED nahezu keine Emissionsänderung zu erkennen ist.

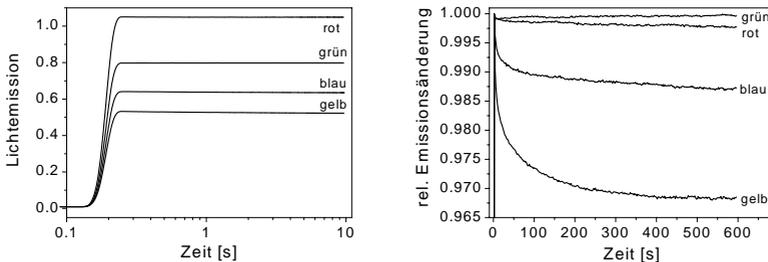


Abb. 4.27: Links: Messung der Lichtemission der 4 eingesetzten LEDs über 10 s. Die LEDs wurden zum Zeitpunkt  $t = 0.2$  s eingeschaltet. Rechts: Änderung der Lichtemission über 600 s. Zur Verdeutlichung der Änderung wurden die Meßwerte auf ein maximale Intensität von 1 normiert.

### Auswirkung der Emissionsänderung auf berechnete Schichtdicke

Die relative Emissionsänderung jeder einzelnen Leuchtdioden hat direkt eine Änderung der berechneten relativen Schichtdicke zur Folge. Für zwei unterschiedliche Schichtdicken (205 nm, 295 nm) wurde mit den beschriebenen Auswertelgorithmen (Kapitel 4.3) der Einfluß der Emissionsänderung bei den Wellenlängen 470 nm und 590 nm auf die resultierende Schichtdicke untersucht. Ohne auf die direkten Unterschiede der Ergebnisse der beiden Algorithmen einzugehen ist festzustellen, daß aus der Emissionänderung der LEDs eine scheinbare Schichtdickenänderung von 8 bis über 100 pm resultiert (Tab. 4.4).

Tab. 4.4: *Relative Schichtdickenänderung  $\Delta d$  durch relative Änderung der Emission  $\Delta E$  bei unreferenzierter Messung der Reflektivitäten*

	$\Delta E$ [%]	$\Delta d_{2.Ord}$ [pm]	$\Delta d_{3.Ord}$ [pm]
$d_{205, \lambda_{470}}$	1.5	117.5	36.6
$d_{205, \lambda_{590}}$	3.5	7.8	2400
$d_{295, \lambda_{470}}$	1.5	120.8	14.4
$d_{295, \lambda_{590}}$	3.5	17.9	269

#### 4.4.6 Referenzierungsstrategien

Die durch die Emissionsänderung der Leuchtdioden hervorgerufene scheinbare Schichtdickenänderung kann für den praktischen Einsatz in dieser Größe nicht toleriert werden. Deshalb wurden verschiedene Möglichkeiten zur Reduzierung der Emissionsänderung untersucht:

- Pulsen der LEDs
- Messung des Referenzstrahls
- Regelung der Lichtemission

##### 4.4.6.1 Pulsen der LEDs

Das kurze Anschalten der LEDs mit einer geeigneten Wartezeit (Pulsen) wird üblicherweise zur Senkung des Betriebsstromes und damit zu einer Erhöhung der Lebensdauer batteriebetriebener Geräte oder zur Erzeugung extrem hellen Lichtpulsen verwendet [Pil95]. Die erreichbare Lichtemission  $I_V$  ist bei konstanter Temperatur näherungsweise proportional zum Betriebsstrom  $I_F$ . Eine Überhitzung des Chips kann bei

Betrieb unterhalb des maximal zulässigen Betriebsstroms  $I_{F,max}$  ausgeschlossen werden. Bei gleicher Helligkeit der Lichtpulse kann durch die Wahl eines geeigneten Impulsverhältnisses der gemittelte Betriebsstrom deutlich verringert werden. Andererseits sind bei konstantem mittleren Betriebsstrom Strompulse, und damit eine Lichtemission, deutlich größer als mit  $I_{F,max}$  möglich.

Die Verringerung des mittleren Betriebsstrom verringert die Eigen erwärmung der Leuchtdiode und somit auch deren Intensitätsänderung. Dies wird im folgenden für die Leuchtdiode mit der größten Emissionsänderung demonstriert. In Abb. 4.28 ist die Änderung der relativen Intensität für die „gelbe“ LED bei einer Pulsdauer  $\tau$  von 10 ms aufgetragen. Dabei wurde die Wartezeit zwischen zwei Pulsen von 0.1 s bis 2 s, entsprechend einem Pulsverhältnis von 1/10 bis 1/200, variiert. Wie erwartet, bewirkt eine Erhöhung des Pulsverhältnisses eine Verringerung der relativen Emissionsänderung. In Abb. 4.29 ist dazu die maximale relative Emissionsänderung nach dem Einschalten gegen die Wartezeit aufgetragen. Ab einer Wartezeit von 2 s ist die Emissionsänderung aufgrund der Eigenerwärmung nahezu auf 0 abgefallen und kann vernachlässigt werden.

Nachteilig an diesem Aufbau, der als  $4\lambda$ -System<sup>GfG<sub>1</sub></sup> realisiert wurde, ist allerdings, daß nur alle 2 s eine Messung erfolgen kann und bei einer Pulsdauer von 10 ms lediglich während 0.5 % der Zeit gemessen wird. Bei kontinuierlicher Messung könnte das SNR durch statistische Redundanz um den Faktor 14 (entsprechend einer Erhöhung der Meßpunktanzahl von 0.5 % um den Faktor 200 auf 100 %) verbessert werden. Weiterhin sind Emissionsänderungen durch Temperaturschwankungen nicht korrigierbar.

#### 4.4.6.2 Referenzierung

Die Nachteile der gepulsten Messung können durch die Referenzierung der Lichtemission über eine zweite Photodiode vermieden werden. Dazu wird die Emission der LEDs in einen Meß- und Referenzstrahl aufgeteilt und beide unabhängig über Photodioden detektiert (Abb. 4.30). Von den beiden Strahlen erfährt nur der Meßstrahl durch den Transducer eine Modulation der Intensität, durch den zweiten Lichtstrahl ist eine kontinuierliche Referenzierung der Emission möglich.

Die einfachste Möglichkeit der Referenzierung besteht darin, mit der zweiten Photodiode die Lichtemission zu messen und nach der A/D-

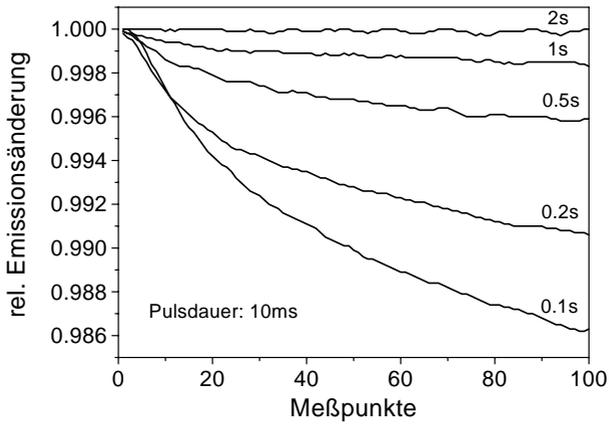


Abb. 4.28: Änderung der relativen Intensität der gelben LED bei konstanter Pulsdauer und unterschiedlichen Wartezeiten.

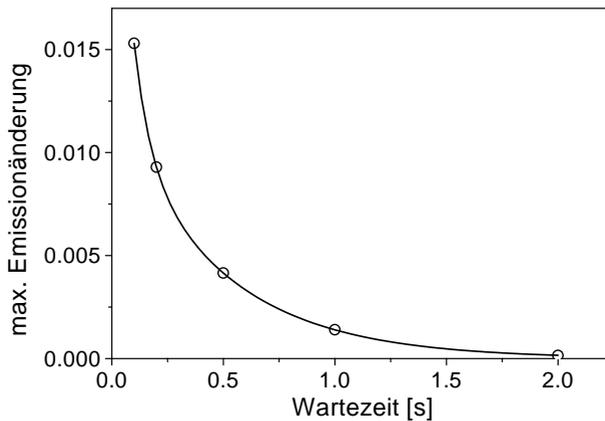


Abb. 4.29: Maximale Intensitätsänderung in Abhängigkeit der Wartezeit zwischen einzelnen Pulsen mit  $\tau = 10$  ms.

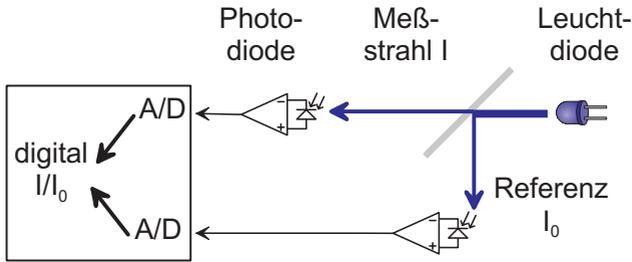


Abb. 4.30: Referenzierung der Lichtemission über 2 A/D-Kanäle.

Wandlung digital durch Division zu korrigieren. Auch eine Korrektur durch analoge Division ist denkbar, diese ist allerdings elektronisch aufwendiger und wird deshalb im allgemeinen nicht mehr eingesetzt. Die Auftrennung in einen vom Meßstrahl unabhängigen Referenzstrahl kann über mehrere Möglichkeiten erfolgen:

1. Messung des durch das Glassubstrat transmittierten Lichts
2. Positionierung der Photodiode hinter der LED
3. Aufteilung des Lichtstrahls durch Strahlteiler

**ad 1)** da  $\approx 90\%$  des Lichts durch das Schichtsystem transmittiert und somit nur wenig verstärkt werden muß, wurde diese Anordnung als

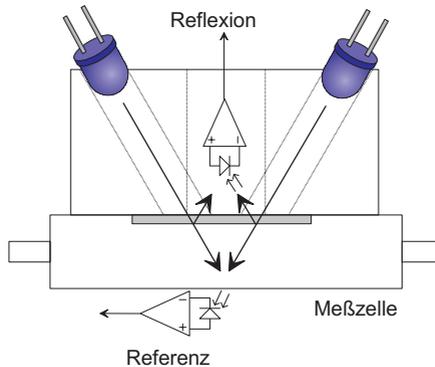


Abb. 4.31: Schematischer Aufbau zur Referenzierung der Lichtemission durch Messung der Transmission (exemplarisch für zwei Wellenlängen).

Laboraufbau ( $4\lambda$ -System<sup>(1)</sup>, vgl. Abb. 4.31) realisiert. Der größte Nachteil an dieser Anordnung ist, daß die Meßzelle ein Fenster für die Referenzphotodiode enthalten muß und damit zweigeteilt ist. Der Analyt muß somit immer seitlich zu- und abgeführt werden.

In Abb. 4.32 (links) sind zeitaufgelöst das Signal für die Reflexion und Referenzphotodiode abgebildet. Beide zeigen eine Intensitätsabnahme über 60 s, das absolute Signal der Referenzmessung ist um ca. das 7-fache größer als das Signal der Reflexion. Durch die Korrektur der Reflexionsmessung mit der Referenz, verringert sich die relative Intensitätsänderung von 6.6 % auf 0.4 % (rechts). Zum besseren Vergleich wurde auf eine maximale relative Emission von 1 normiert. Allerdings sind der relativen Änderung die Quantisierungsstufen der A/D-Wandlung beider Kanäle überlagert. Dies resultiert in dem sägezahnartigen Verlauf der relativen Intensität. Die starken Änderungen der relativen Intensität zu Beginn der Messung erschweren eine direkte Auswertung des Signals. Innerhalb der ersten Sekunde ändert sich die relative Intensität um bis zu 0.6 %. Für den gleitenden Mittelwert über 1 s zeigt sich noch eine Intensitätsänderung von 0.2 % innerhalb der ersten 10 s. Über den gesamten Zeitraum von 60 s ergibt sich eine Änderung der relativen Intensität um 0.4 %. Die Schwankungen der relativen Intensität können durch zwei Strategien verringert werden, eine Kombination beider Verfahren ermöglicht die Minimierung des Quantisierungsrauschens:

- Durch eine elektronische Anpassung der Ausgangsspannung beider Kanäle an die maximale Eingangsspannung der A/D-

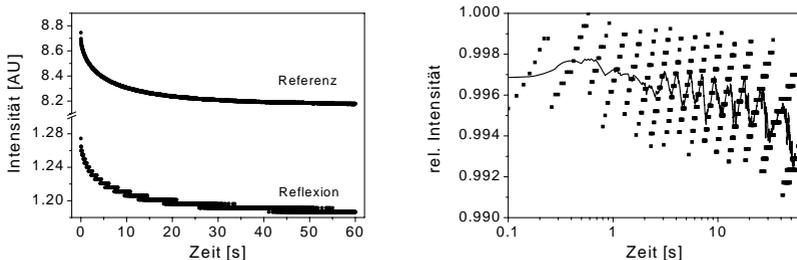


Abb. 4.32: Zeitaufgelöste Intensitätsänderung für Reflexions- und Referenzphotodiode (Links) und normierte, relative Intensität für jede Einzelmessung sowie gleitender Mittelwert über 1 s (Rechts).

Wandlerkarte ist eine Minimierung des Quantisierungsrauschens möglich.

- Durch eine Erhöhung der Auflösung der A/D-Wandlerkarte auf 14 oder 16 Bit kann ebenfalls das Quantisierungsrauschen verringert werden.

**ad 2/3)** Die Positionierung der Referenzphotodiode hinter der LED bzw. die Aufteilung des Lichtstrahls durch einen Strahlteiler ermöglicht eine ungeteilte Meßzelle und ein kompaktes Meßsystem. Die Referenzierung über eine hinter der LED angebrachte Photodiode wurde in einem weiteren Systemen realisiert. Dazu wurden alle LEDs blockförmig zusammengefaßt und das rückseitig abgestrahlte Licht wird von einer Photodiode detektiert ( $4\lambda$ -System<sup>(2)</sup>).

#### 4.4.6.3 Regelung

Eine Temperaturkompensation der Lichtemission über eine aktive Stromregelung ermöglicht den Verzicht auf den zweiten A/D-Wandlerkanal und vermeidet die Quantisierungsprobleme. Stattdessen wird das Signal der Referenzphotodiode an den Eingang eines Transimpedanzverstärkers gegeben. Dessen Ausgang treibt über eine Stromquelle die LED an (Abb. 4.33). Auf diese Weise wurde der Aufbau ( $4\lambda$ -System<sup>GfG<sub>2</sub></sup>) realisiert. Ein ähnlicher Vorschlag wird in der Literatur zur Temperaturkompensation der Lichtemission von LEDs für den Einsatz bei stark unterschiedlichen Umgebungstemperaturen beschrieben [Hew95].

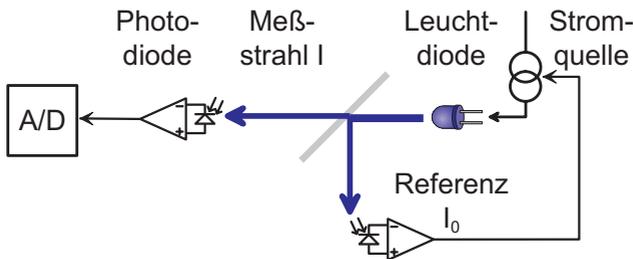


Abb. 4.33: Referenzierung der Lichtemission über Regelung des Betriebsstromes.

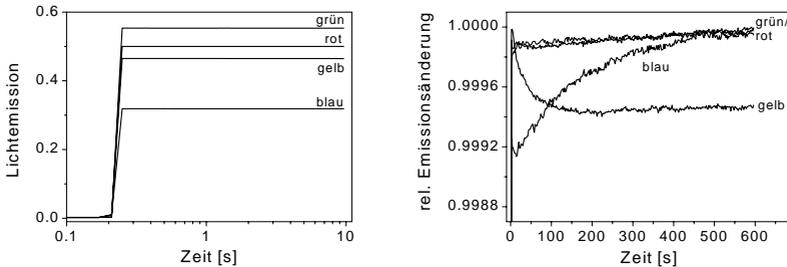


Abb. 4.34: Links: Messung der Lichtemission der 4 eingesetzten LEDs über 10 s bei Einsatz der aktiven Regelung. Die LEDs wurden zum Zeitpunkt  $t = 0.2$  s eingeschaltet. Rechts: Änderung der Lichtemission über 600 s. Zur Verdeutlichung der Änderung wurden die Meßwerte auf eine maximale Intensität von 1 normiert.

Durch die aktive Regelung ist eine hervorragende Konstanz der Lichtemission gewährleistet. Die Zeit für den Anstieg der Lichtemission beträgt auch in diesem Fall für alle Wellenlängen unter 10 ms (Abb. 4.34, links). Die absolute Emission für die einzelnen Wellenlängen unterscheidet sich in diesem Fall um den Faktor 2 („grüne“ und „blaue“ LED). Die relative Emissionsänderung über einen Zeitraum von 10 min liegt bei allen Wellenlängen unter 0.08 %. Offensichtlich ist, daß die Wellenlängen mit der geringsten absoluten Emission („gelb“ und „blau“) die größte relative Änderung aufweisen. Dies ist möglicherweise auf die höhere Anforderung bei der Regelung des Stroms dieser LEDs zurückzuführen. Daraus folgt eine maximale Stromänderung von  $\approx 1.3$  mA bei einer maximalen auszuregelnden Emissionsänderung von 6.6 % bei der „gelben“ LED und dem proportionalen Zusammenhang zwischen Emissionsstärke und Betriebsstrom [Tos99].

### Auswirkung der Emissionsänderung bei Referenzierung

In Kapitel 4.4.5 wurde die Auswirkung der Emissionsänderung von zwei Leuchtdioden auf die berechnete Schichtdicke ohne Referenzierung beschrieben. Die Ergebnisse für dieselben Leuchtdioden nach der Referenzierung oder durch Regelung sind in Tab. 4.5 zusammengefaßt. Die Emissionsänderung  $\Delta E$  konnte gegenüber der unreferenzierten Messung um den Faktor 16 bei Referenzierung bzw. den Faktor 350 bei Regelung reduziert werden. Die daraus resultierenden Schicht-

dickenänderungen  $\Delta d$  liegen im Bereich einiger pm und somit in der Größenordnung der angestrebten Schichtdickenauflösung.

Tab. 4.5: *Relative Schichtdickenänderung  $\Delta d$  durch Emissionsänderung  $\Delta E$  bei referenzierter (ref.) und geregelter (ger.) Messung der Reflektivitäten*

	$\Delta E$ [%]		$\Delta d_{2.Ord}$ [pm]		$\Delta d_{3.Ord}$ [pm]	
	ref.	ger.	ref.	ger.	ref.	ger.
$d_{205}, \lambda_{470}$	6.4	0.8	49.2	6.2	15.4	1.9
$d_{205}, \lambda_{590}$	20	0.6	0.46	0.14	148.6	44.5
$d_{295}, \lambda_{470}$	6.4	0.8	52.3	6.5	6.2	0.78
$d_{295}, \lambda_{590}$	20	0.6	1.0	0.31	15.3	4.59

#### 4.4.7 Wellenlängenstabilität

Die Stabilität der Emissionswellenlänge ist das zweite wichtige Kriterium für den praktischen Einsatz von LEDs. Neben der Änderung der Emissionswellenlänge in Abhängigkeit der Stromstärke wurde die Drift der Emission über einen längeren Zeitraum untersucht.

Zur Bestimmung der Emissionsmaxima der Leuchtdioden wurde das emittierte Licht in das Diodenarrayspektrometer (MCS 210) eingekoppelt und der Betriebsstrom der LED mit einem Konstantstromgenerator eingestellt. In Abb. 4.35 ist exemplarisch für die „grüne“ LED das Emissionsspektrum in Abhängigkeit von der Stromstärke aufgetragen.

Neben einer nahezu proportionalen Emissionszunahme in Abhängigkeit von der Stromstärke ist eine Verschiebung des Emissionsmaximums hin zu kleineren Wellenlängen zu erkennen. Bei kleinen Stromstärken (1... 5 mA) liegt die Hauptemission bei 545 nm. Ab einem Betriebsstrom von  $\approx 8$  mA tritt eine zusätzliche Emission bei 522 nm auf, die ab einem Strom von 10 mA überwiegt. Bei allen anderen Leuchtdioden wird die Änderung des Emissionsmaximums ausschließlich durch eine Verschiebung des Maximums hervorgerufen. Zur Bestimmung des Emissionsmaximums bieten sich drei Möglichkeiten an:

1. direkte Bestimmung der Wellenlänge des Emissionsmaximums aus dem Emissionsspektrum. Die Genauigkeit der Bestimmung ist dabei direkt von der Auflösung des Spektrometers abhängig (in diesem Fall 0.85 nm).

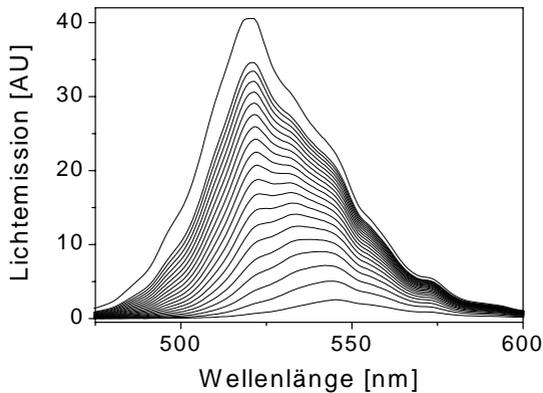


Abb. 4.35: Emissionsspektrum der grünen LED in Abhängigkeit des Betriebsstromes (1–20, 25 mA).

2. Anpassung eines Polynoms 2. Ordnung an eine Punktmenge um das Emissionsmaximum und Bestimmung des Maximums des Polynoms, analog der Bestimmung eines Extremums bei Interferenzspektren (s. Kapitel 4.3.1.1).
3. Anpassung einer Gaussfunktion an das Emissionsspektrum und Bestimmung des Scheitelpunktes.

Die Berechnung der Änderung der Emissionswellenlänge erfolgte nach Methode 2 aus je 10 Stützpunkten links und rechts des Emissionsmaximums. Trägt man die so berechneten Emissionsmaxima gegen die entsprechende Stromstärke auf, erhält man die in Abb. 4.36 abgebildeten Kennlinien. Bei steigender Stromstärke zeigen die „blaue“ und „grüne“ LED (Halbleitermaterial GaN) eine Abnahme der Wellenlänge des Emissionsmaximums. Bei der „grünen“ LED ist weiterhin noch das Auftreten der beiden Emissionsmaxima und die daraus folgende Unstetigkeit bei 8 mA zu erkennen. Dagegen zeigen die „gelbe“ und „rote“ LED (Halbleitermaterial InGaAlP) eine Zunahme der Wellenlänge des Emissionsmaximums. Alle LEDs bis auf die „grüne“ zeigen eine stetige Änderung des Emissionsmaximums. Für den Bereich um die Sollstromstärke mit 20 mA wurde für jede Wellenlänge die relative Änderung des Emissionsmaximums in Abhängigkeit vom Betriebsstrom  $\delta\lambda/\delta I$  bestimmt. Dazu wurde eine lineare Anpassung der Emissionsmaxima bei den Stromstärken zwischen 15 und 25 mA durchgeführt.

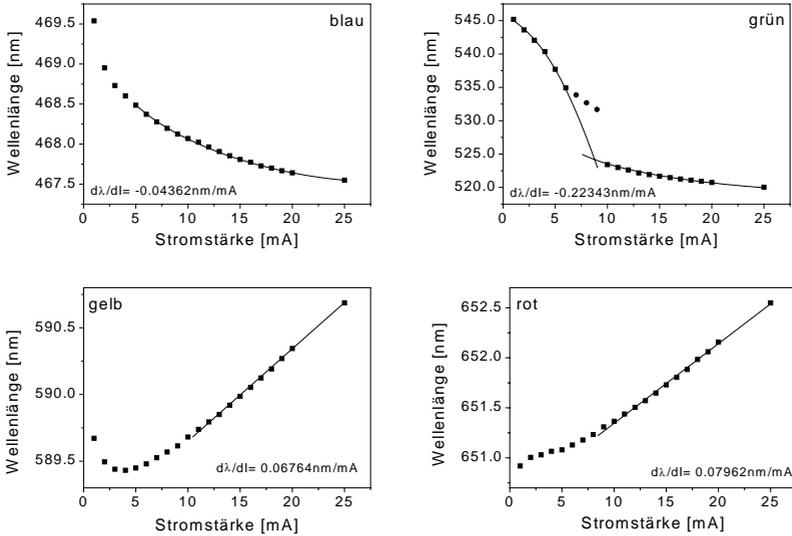


Abb. 4.36: Änderung des Emissionsmaximums  $\lambda_{max}$  bei einem Betriebsstrom von 1–25 mA für die einzelnen Wellenlängen.

Die Werte der Emissionsmaxima und deren Änderung sind in Tab. 4.6 zusammengefasst. Es zeigen alle LEDs eine Änderung des Emissionsmaximums unter 80 pm/mA mit Ausnahme der „grünen“ LED mit über 200 pm/mA.

Tab. 4.6: Emissionsmaxima  $\lambda_{max}$  und Änderung des Emissionsmaximums  $\delta\lambda/\delta I$  der eingesetzten Wellenlängen bei einer Stromstärke von 20 mA

	blau	grün	gelb	rot
$\lambda_{max}$ [nm]	467.7	521.8	590.3	652.2
$\delta\lambda/\delta I$ [pm/mA]	-43.6	-223.4	67.6	79.6

### Langzeitstabilität der Leuchtdioden

Die Lebensdauer von Leuchtdioden (MTBF) wird mit mindestens  $10^5$  h und bis zu  $10^7$  h angenommen [Jon92]. Sie besitzt damit eine gegenüber der Laserdiode um den Faktor 10 höhere Lebenserwartung. Allerdings wird in der Literatur ausschließlich die Emissionsabnahme um

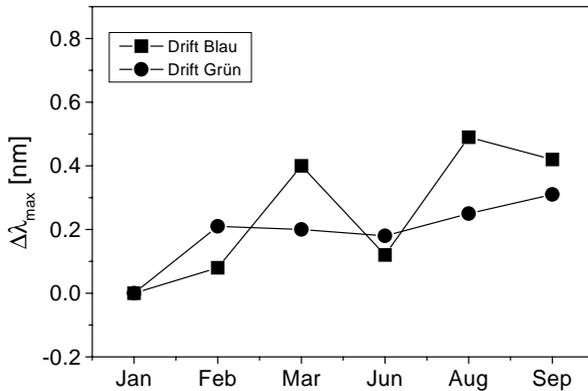


Abb. 4.37: Änderung des Emissionsmaximums  $\Delta\lambda$  von zwei Leuchtdioden bei Dauerbetrieb über einen Zeitraum von 9 Monaten.

20 % als Kriterium für die Lebensdauer angegeben [Hew96]. Weiterhin ist die erwartete Lebensdauer sehr stark temperaturabhängig, bei einer Erhöhung der Betriebstemperatur von 0 °C auf 74 °C verringert sich die MTBF um 90 % von  $10^7$  h auf  $10^6$  h. Allerdings werden in den Datenblättern der Hersteller keine Angaben zur Stabilität der Emissionswellenlänge gemacht, wie sie für spektroskopische Untersuchungen notwendig sind. In Abb. 4.37 ist die Langzeitstabilität der Wellenlängenemission für die „blaue“ und „grüne“ LED für einen Zeitraum von 9 Monaten im Dauerbetrieb bei einer Stromstärke von 20 mA gezeigt.

Über einen Zeitraum von 270 Tagen ist eine geringe Zunahme des Emissionsmaximums von 0.3 bei der „grünen“ bzw. 0.4 nm bei der „blauen“ LED zu erkennen. Dies entspricht einer Drift des Emissionsmaximums von 40 bzw. 50 pm pro Monat. Daraus resultiert eine — vernachlässigbare — Schichtdickenänderung von unter 3 pm pro Monat. Durch die sequentielle Messung bei den vier Wellenlängen verlängert sich die MTBF jeder einzelnen LED um den Faktor vier, deshalb kann von einer stabilen Betriebszeit ohne nennenswerte Wellenlängenverschiebung von mindestens 36 Monaten ausgegangen werden.

### Auswirkung der Änderung des Emissionsmaximums

Bei der Regelung der Emissionsintensität durch Stromnachführung verschiebt sich nach Abb. 4.36 das Emissionsmaximum der einzelnen LEDs. Die daraus resultierende scheinbare Schichtdickenänderung ist zu bestimmen. Die durch die Regelung verursachte Änderung des Betriebsstromes  $\Delta I$  ist proportional der Emissionsänderung der jeweiligen LED. Aus der für die Korrektur der Emission notwendigen Stromänderung  $\Delta I$  wird über  $\delta\lambda/\delta I$  die Änderung des Emissionsmaximums  $\Delta\lambda$  bestimmt und daraus die scheinbare Schichtdickenänderung  $\Delta d$  berechnet. Für die LEDs mit der stärksten Emissionsänderung („gelb“ und „blau“) entspricht die resultierende Änderung der Emissionsmaxima 13 bzw. 47 pm (Tab. 4.7). Die daraus resultierende Änderung der Schichtdicke liegt immer unter 3 pm und kann somit gegenüber den Änderungen durch die Intensitätsschwankung vernachlässigt werden.

Tab. 4.7: Relative Schichtdickenänderung  $\Delta d$  durch die Änderung des Emissionsmaximums  $\Delta\lambda$  bei der Stromänderung durch die Regelung

	$\Delta I$ [mA]	$\Delta\lambda$ [pm]	$\Delta d_{2.Ord}$ [pm]	$\Delta d_{3.Ord}$ [pm]
$d_{205}, \lambda_{470}$	0.3	-13	1.6	0.77
$d_{205}, \lambda_{590}$	0.7	47	0.63	2.25
$d_{295}, \lambda_{470}$	0.3	-13	1.9	0.34
$d_{295}, \lambda_{590}$	0.7	47	0.07	2.7

#### 4.4.8 Übersicht über die verschiedenen 4 $\lambda$ -Systeme

In Tab. 4.8 ist eine Übersicht über die realisierten 4 $\lambda$ -Systeme sowie zum Vergleich des konventionelle RfS-Aufbaus gegeben. Neben den im Text verwendeten Namen wird für jeden Aufbau die Art der eingesetzten Referenzierung, die Anzahl der Stützpunkte sowie die Art der LED-Anordnung angegeben.

Die Charakterisierung der einzelnen Komponenten hat gezeigt, daß durch geeignete Referenzierungsmaßnahmen eine Verringerung der Emissionsänderung erreicht werden kann. Der mit einer aktiven Regelung der Lichtemission erzielbare systematische Fehler in der Schichtdickenänderung von unter 10 pm liegt in der Größenordnung der angestrebten Schichtdickenauflösung, deshalb wurde für die Messungen in Kapitel 4.5 auch dieser Aufbau verwendet. Die Wellenlängen- und

Tab. 4.8: Übersicht über den Aufbau der eingesetzten Systeme

Name	Referenzierung	$n_\lambda$	Art
$4\lambda^{(0)}$	X-Koppler	4	Lichtleiter
$4\lambda^{(1)}$	Transmission	4	Ring
$4\lambda^{(2)}$	Rückstrahlung	4	Block
$4\lambda^{GfG_1}$	nein	4	Ring
$4\lambda^{GfG_2}$	Regelung	4	Ring
RlfS	nein	74	Lichtleiter

Langzeitstabilität der Leuchtdioden ist groß genug, daß ihr Einfluß auf die resultierende Schichtdicke vernachlässigt werden kann.

## 4.5 Messungen mit $4\lambda$ -System

Die Praxistauglichkeit des  $4\lambda$ -Systems wird im Vergleich zum konventionellen System anhand verschiedener Applikationsmessungen in der Gasphase und im flüssigen Medium demonstriert. Zuvor wird das komplette System charakterisiert. Dazu wird der Einfluß der Filmhomogenität und der des Einfallswinkels gezeigt. Anhand des Rauschens der Baseline der unterschiedlichen Systeme kann deren Leistungsfähigkeit mit dem konventionellen Weißlichtaufbau verglichen werden.

### 4.5.1 Filmhomogenität

Die gewählte Anordnung der LEDs in Ringform um eine zentrale Photodiode bedingt ein von den einzelnen Wellenlängen bestrahlter Meßpunkt von  $2\text{ cm}^2$ . Die Interferenzschicht muß also in diesem Bereich eine hohe Homogenität der Schichtdicke aufweisen. In Abb. 4.38 sind dazu die Schichtdicke einer Polymerschicht auf einem  $4\text{ cm}^2$  großen Glasplättchen sowie die Meßpunkte der einzelnen Wellenlängen kartiert. Die Polymerschicht weist eine nahezu symmetrische Schichtdickenzunahme um das dünnere Zentrum auf.

Aus den diagonalen Querschnitten (Abb. 4.39) ergibt sich eine maximale Schichtdickenänderung von  $12\text{ nm}$  vom Mittelpunkt zu den Rändern. Für die vier Meßpunkte ( $P_1$  (0.5;0.5),  $P_2$  (0.5;1.5),  $P_3$  (1.5;0.5),  $P_4$  (1.5;1.5)) ergibt sich eine mittlere Schichtdicke von  $(298 \pm 2.8)\text{ nm}$ . Diese Schichtdickenunterschiede an den einzelnen Meßpunkten sind für

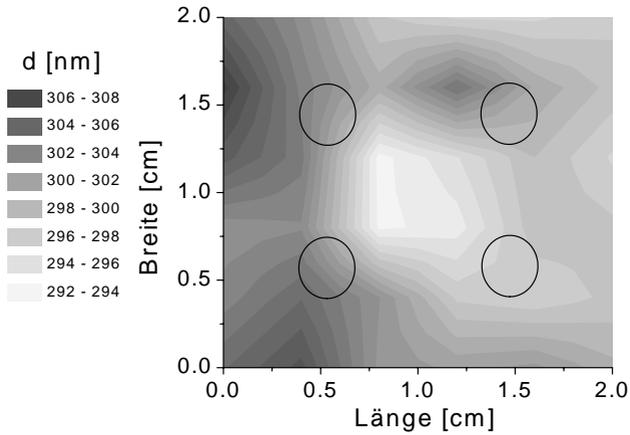


Abb. 4.38: Laterale Homogenität einer durch spin-coating präparierten Polymerschicht auf Goethe-Glas sowie die Meßpunkte der einzelnen Wellenlängen.

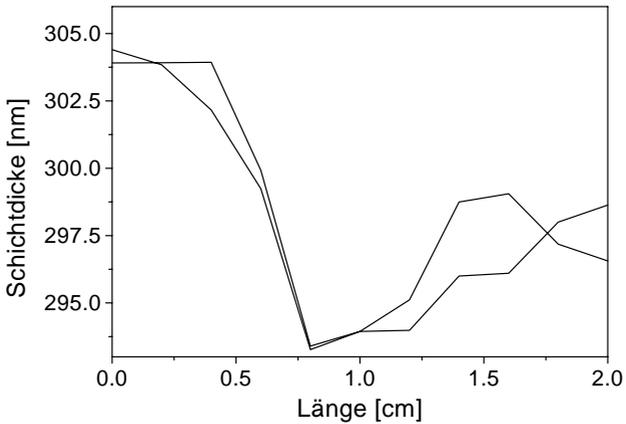


Abb. 4.39: Schichtdickenänderung entlang der diagonalen Querschnitte.

den praktischen Einsatz noch zu tolerieren, wenn die Polymerschichten klar und ohne Einschlüsse präpariert worden sind<sup>9</sup>. Eine wesentlich bessere laterale Homogenität von  $< 0.1\%$  über einen Bereich von 10 cm [Wid96] zeigen im UHV aufgedampfte dünne Schichten. Diese wurden in der vorliegenden Arbeit als starre Interferenzschicht zur Aufbringung dünner pH-sensitiver Polymere oder zur Anbindung von tri-Peptiden zur spezifischen Erkennung von Vancomycin eingesetzt.

#### 4.5.2 Einfluß des Einfallswinkels

Durch den in Freistrahltechnik ausgeführten Aufbau muß der Einfall des Lichtstrahls auf den Transducer unter einem Winkel  $\neq 0^\circ$  erfolgen. Für die Anordnung der Leuchtdioden wurde ein Einfallswinkel von  $30^\circ$  gewählt. So ist einerseits ein ausreichender Abstand zwischen den einzelnen Lichtquellen und dem Detektor gewährleistet und andererseits bleibt der Einfallswinkel unterhalb der Bedingungen für Totalreflexion an der Phasengrenze Polymer/Superstrat. Um die praktisch erhaltenen Reflektivitäten mit den theoretisch Erwarteten zu vergleichen, müssen die aus den mit Weißlicht (bei  $0^\circ$ ) bestimmten Interferenzspektren folgendermaßen korrigiert werden:

1. Bestimmung des Interferenzspektrums mit Weißlicht bei  $0^\circ$  Einfallswinkel
2. Berechnung der Schichtdicke aus dem Interferenzspektrum
3. Berechnung des Interferenzspektrums bei  $30^\circ$  Einfallswinkel
4. Bestimmung und Vergleich der Reflektivitäten bei den Wellenlängen der LEDs

Die Interferenzspektren bei  $30^\circ$  Einfallswinkel zeigen die nach Gleichung (2.17) zu erwartende Verschiebung um den Faktor  $\sin 60^\circ = 0.87$  ins Blaue. Im Vergleich zwischen dem bei  $30^\circ$  berechneten Interferenzspektrum einer 211 nm dicken Polymerschicht und den bei den einzelnen Wellenlängen ermittelten Reflektivitäten erhält man eine hervorragende Übereinstimmung (Abb. 4.40).

<sup>9</sup>Nach [Wid96] ist durch eine Optimierung des Lösungsmittels und der Oberflächenvorbehandlung eine Homogenität von  $1\%$  über eine Fläche von  $300\text{ cm}^2$  erreichbar.

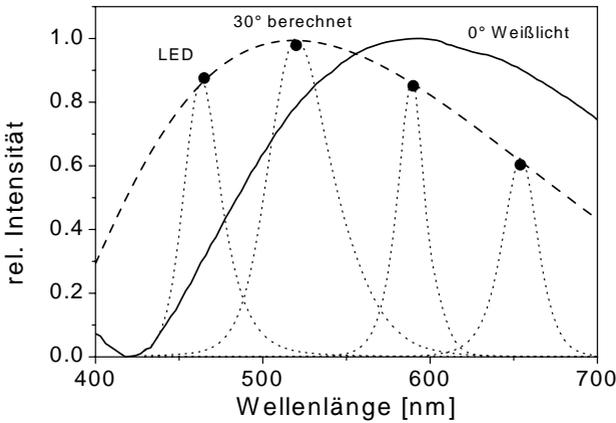


Abb. 4.40: Vergleich zwischen dem mit Weißlicht bestimmtem Interferenzspektrum (Linie), dem bei  $30^\circ$  berechneten Spektrum (gestrichelt) und den Reflektivitäten bei den einzelnen Wellenlängen (Punkte).

### 4.5.3 Rauschen der Basislinie

Zur Charakterisierung der einzelnen Systeme wurde das Signalrauschen als die Standardabweichung  $\sigma$  über 10 Meßwerte der Basislinie und die zur Messung benötigte Zeit bestimmt. Zusätzlich zu den verschiedenen  $4\lambda$ -Systemen sind in Tab. 4.9 die mit Weißlicht-RIFS ermittelten Werte aufgeführt.

Tab. 4.9: Standardabweichung  $\sigma$  und Meßzeit der verschiedenen Systeme.

	Referenzierung	$\sigma(10)$	Meßzeit [s]
$4\lambda^{(0)}$	ja	0.315	10
$4\lambda^{(1)}$	ja	0.011	10
$4\lambda^{(2)}$	ja	0.022	10
$4\lambda^{GfG_1}$	nein	0.0085	100
$4\lambda^{GfG_2}$	ja	0.0034	10
RIFS	nein	0.00327	5

Bei den  $4\lambda$ -Systemen ist in der chronologischen Reihenfolge eine kontinuierliche Verringerung des Rauschens festzustellen. Dazu haben neben einer Optimierung des optischen Aufbaus auch die Verbesserung

der elektronischen Komponenten sowie die kurzen Signalwege beizubehalten. Letzteres ist vor allem für den Übergang vom referenzierten System 4 $\lambda^{(2)}$  zum unreferenzierten System 4 $\lambda^{GfG_1}$  hervorzuheben. Für das System 4 $\lambda^{GfG_1}$  ergibt sich bei gleicher Meßzeit von 10 s ein rechnerisch ermitteltes Rauschen von  $\sigma = 0.027$ . Trotz der fehlenden Referenzierung der Lichtemission ist bei gleichbleibender Meßzeit eine Vergrößerung des Rauschens um lediglich 20 % zu beobachten. Die Standardabweichung des geregelten Systems 4 $\lambda^{GfG_2}$  liegt nur geringfügig über dem des konventionellen RfS-Systems, so daß damit der Einsatz zur Messung unterschiedlicher Applikationen möglich ist.

#### 4.5.4 VOC-Messungen

Als Standardsystem für einen applikationsorientierten Einsatz kam die Bestimmung von halogenierten und nichthalogenierten Kohlenwasserstoffen mit polymerbasierten sensitiven Schichten zum Einsatz. Aus der Schichtdickenzunahme durch die Quellung der Polymerschicht resultiert eine Verschiebung des beobachteten Extremums im Interferenzspektrum. Als Beispiel sei die zeitaufgelöste Messung von Toluol mit dem 4 $\lambda^{GfG_2}$ -System und einer 295 nm dicken PIB-Schicht gezeigt (Abb. 4.41). Dazu wurde das 4 $\lambda$ -System auf 30 °C thermostatisiert und mit Konzentrationen von 120 bis 1200 mg/m<sup>3</sup> Toluol kalibriert. Die Quellung der Polymerschicht erfolgt mit einer  $t_{90}$ -Zeit unter 1 s schnell und reversibel. Es zeigte sich ein linearer Zusammenhang zwischen Konzentration des Analyten und relativer Schichtdickenänderung  $\Delta(nd)/n_0d_0$  (Abb. 4.42). Das Konfidenzintervall des Vorhersagebereichs wurde für 5 %-ige Irrtumswahrscheinlichkeit berechnet [DIN94] (s. Anhang B.1). Daraus wurde die Nachweisgrenze zu 62 mg/m<sup>3</sup> bestimmt. Eine Analytkonzentration am MAK-Wert mit 380 mg/m<sup>3</sup> kann mit einem Fehler von  $\pm 15$  % quantifiziert werden.

Die Bestimmung der Konzentration von VOCs in wässrigen Medien verspricht praxisnahe Einsatzmöglichkeiten [Nop98, Nop00a] für das 4 $\lambda$ -System. Im Gegensatz zur klassischen Analytik ist mit RfS dabei eine direkte, schnelle Bestimmung des Kohlenwasserstoffgehaltes von Abwässern möglich. Durch die kovalente Anbindung der sensitiven Schicht an das Glassubstrat konnte die Standzeit der Sensoren von 30 Tagen auf über 90 Tage erhöht werden [Nop00a]. Ein Transfer auf das 4 $\lambda$ -System scheiterte allerdings an der ungenügenden Homogenität der sensitiven Schicht. Bisher ist es nicht gelungen, eine homogene Schicht über den erforderlichen Bereich von 2 cm<sup>2</sup> zu präparieren. Durch eine

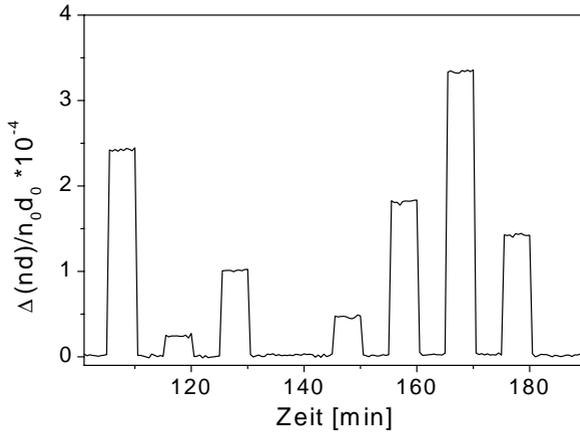


Abb. 4.41: Zeitaufgelöste Änderung der relativen Schichtdicke bei der Kalibrierung einer 295 nm dicken PIB-Schicht mit Toluol.

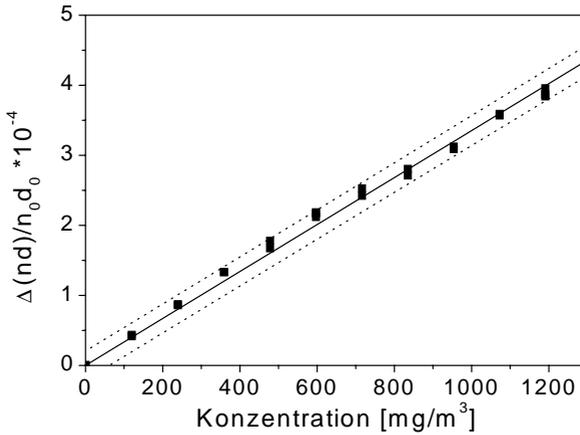


Abb. 4.42: Lineare Änderung der relativen optischen Schichtdicke einer PIB-Schicht bei der Wechselwirkung mit Toluol.

Variation und Optimierung der Präparationsbedingungen ist aber wohl auch bei kovalent fixierten Polymerschichten eine ausreichende Homogenität und damit die Detektion von Kohlenwasserstoffen in flüssiger Phase mit dem 4λ-System erreichbar.

#### 4.5.5 NH<sub>3</sub>-Messungen

Die Detektion von Ammoniak mittels pH-sensitiver Polymere zeichnet sich neben einer hohen Sensitivität durch eine hohe photochemische Stabilität der verwendeten Polymere aus. In [Rat99] findet sich auch eine ausführliche Beschreibung des für die Quellung verantwortlichen osmotischen Druckeffektes sowie Strategien zur Optimierung der Sensitivität und Ansprechgeschwindigkeit.

In Abbildung 4.43 ist die zeitaufgelöste Messung der Quellung einer 10 nm dicken pH-sensitiven Polymerschicht (Posimba) auf einer SiO<sub>2</sub>-Interferenzschicht bei der Wechselwirkung mit Ammoniak gezeigt. Die Kalibrierung wurde bei 318 K und einer relativen Luftfeuchte von 50 % durchgeführt. Die Änderung der Schichtdicke erfolgt schnell ( $t_{90}$ -Zeit unter 5 min) und reversibel.

Aus der Auftragung der relativen optischen Schichtdicke  $\Delta(nd)/n_0d_0$  gegen die Analytkonzentration erhält man eine nichtlineare Kalibrierkurve nach Abb. 4.44. Eine Beschreibung des Zusammenhangs zwischen Analytkonzentration und  $\Delta(nd)/n_0d_0$  ist durch die Gleichung

$$y(c) = \frac{C \cdot B \cdot c}{1 + B \cdot c} \quad (4.10)$$

mit den Parametern C, B und c (Sättigungssignal, Assoziationskonstante, Analytkonzentration) nach dem Langmuir-Sorptionsmodell möglich. Als Parameter wurden folgende Werte erhalten:

$$C = (55.0 \pm 0.047) \cdot 10^{-3}, B = (7.50 \pm 0.19) \cdot 10^{-2}.$$

Die Nachweisgrenze wurde nach Anhang B.1 aus dem Konfidenzintervall für 5 %-ige Irrtumswahrscheinlichkeit zu 250 µg/m<sup>3</sup> NH<sub>3</sub> bestimmt. Mit dieser Anordnung ist also die Detektion und Quantifizierung einer NH<sub>3</sub>-Konzentration deutlich unterhalb des MAK-Wertes von 35 mg/m<sup>3</sup> möglich.

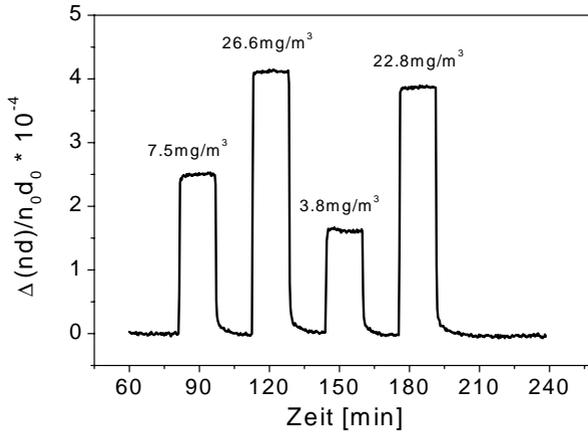


Abb. 4.43: Zeitaufgelöste Messung der Quellung einer pH-sensitiven Polymer-schicht mit Ammoniak bei 50% relativer Feuchte.

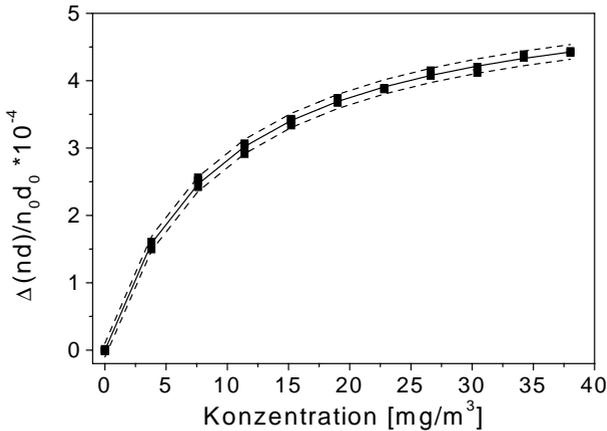


Abb. 4.44: Änderung der relativen optischen Schichtdicke in Abhängigkeit der Ammoniak-Konzentration.

### 4.5.6 Messung einer Affinitätsreaktion

Als Beispiel für die Detektion einer Ligand–Rezeptor Wechselwirkung diente die Affinitätsreaktion von Vancomycin mit dem Tripeptid L-Lys–D-Ala–D-Ala. Dabei wird das Tripeptid kovalent in einer Dextranmatrix an die Oberfläche gebunden. Damit wird neben einer Unterdrückung von nicht spezifischen Wechselwirkungen an die Glasoberfläche auch die Konzentration an Tripeptid erhöht. Der Analyt (Vancomycin) bindet über eine Affinitätsreaktion aus der wässrigen Phase an das Tripeptid. Aufgrund der für eine Affinitätsreaktion relativ geringen Wechselwirkung stellt sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen an Tripeptid gebundenem und freiem Analyten in der Lösung ein.

Bei den Kalibriermessungen mit Vancomycin (Abb. 4.45) entfiel die Zwischenspülung mit PBS–Puffer (Teil 3) des in Kapitel 3.2.5 beschriebenen 5–teiligen Meßablaufs. Die Schichtdickenänderung und deren Kinetik ist dabei direkt von der Konzentration des Analyten abhängig. Bei geringen Analytkonzentrationen erhält man eine deutlich geringere Zunahme der Schichtdicke sowie eine wesentlich langsamere Einstellung des Gleichgewichtszustandes.

Aufgrund der Größe der sensitiven Oberfläche von 2 cm<sup>2</sup> ist das 4 $\lambda$ -System nur begrenzt für die Detektion von Affinitätsreaktionen geeignet. So sind aufgrund des großen Probenraumvolumens große Mengen an Analyt notwendig. Durch die in Kapitel 4.4.1 vorgestellten Systeme mit kleinem Meßpunkt kann das Volumen der Meßkammer drastisch reduziert werden; dies macht eine Erweiterung des Einsatzbereiches auf die Untersuchung von Affinitätsreaktionen möglich.

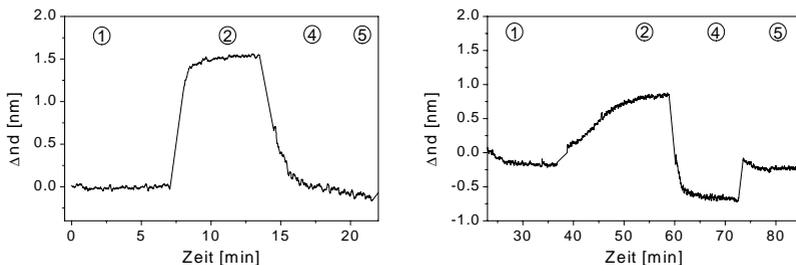


Abb. 4.45: Schichtdickenänderung durch die Affinitätsreaktion von Vancomycin mit 10  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (links) und 1  $\mu\text{g}/\text{ml}$  (rechts) an L-Lys–D-Ala–D-Ala.

## Zusammenfassung der Messungen

- Die durch *spin-coating* und CVD präparierten Interferenzschichten weisen eine ausreichende Homogenität über einen Bereich von  $2 \text{ cm}^2$  auf. Die zur modellbasierten Auswertung notwendigen Schichtdicken lassen sich mit diesen Methoden genau herstellen.
- Es konnte gezeigt werden, daß die Reflektivitäten der Leuchtdioden bei einem Einfallswinkel von  $30^\circ$  sehr gut mit dem für die entsprechende Schichtdicke berechneten Interferenzspektrum übereinstimmen.
- Die Messung halogenerter und nichthalogenerter Kohlenwasserstoffe ist mit polymerbasierten sensitiven Schichten möglich. Die Nachweisgrenze für die Bestimmung von Toluol liegt mit  $59 \text{ mg/m}^3$  deutlich unterhalb des MAK-Wertes. Durch die Optimierung der Schichtpräparation kovalent fixierter Polymerschichten ergeben sich Möglichkeiten der Detektion von VOCs in flüssiger Phase.
- Mit pH-sensitiven Polymerschichten kann  $\text{NH}_3$  sehr sensitiv detektiert werden. Der Zusammenhang zwischen Analytkonzentration und Sensorsignal ist über das Langmuir-Sorptionsmodell beschreibbar. Es konnte eine Nachweisgrenze von  $250 \text{ }\mu\text{g/m}^3$  bei einer Luftfeuchte von 50 % erzielt werden.
- Der Einsatz des  $4\lambda$ -Systems zur Messung einer Affinitätsreaktion erfolgte am Beispiel der Ligand-Rezeptor Wechselwirkung von Vancomycin mit dem Tripeptid L-Lys-D-Ala-D-Ala. Es konnte zeitaufgelöst die Schichtdickenänderung bei einer Konzentration von 10 und  $1 \text{ }\mu\text{g/ml}$  Vancomycin verfolgt werden.

## 4.6 Messungen unter Totalreflexion

### 4.6.1 Bestimmung der Interferenzspektren

Die Berechnung der Interferenzspektren unter Totalreflexion erfolgte analog zu RfS durch Korrektur nach Gleichung (3.1). Der Vergleich zwischen den mit senkrechter und paralleler Polarisation gemessenen Interferenzspektren und den für das Schichtsystem BK7/Cr/PIB/Luft berechneten Spektren zeigt eine sehr gute Übereinstimmung

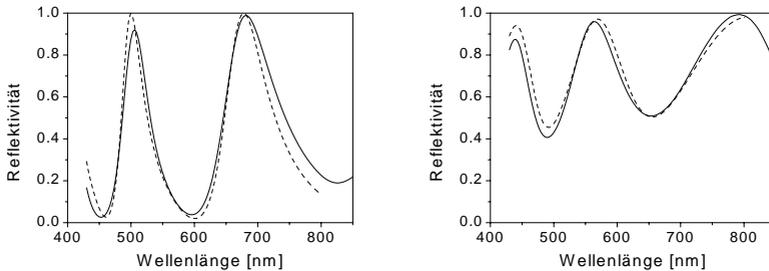


Abb. 4.46: Vergleich der theoretischen (gestrichelt) und praktischen (Linie) Reflektivitäten für senkrechte (links) und parallele (rechts) Polarisation.

(Abb. 4.46). Bei senkrechter Polarisation wird der theoretisch mögliche absolute Interferenzhub von 100 % nahezu erreicht, während bei paralleler Polarisation der Interferenzhub analog zur Rechnung nur annähernd 50 % beträgt. Aus den gemessenen Spektren wurden für das Schichtsystem bei einem Einstrahlwinkel von  $60^\circ$  folgende Werte ermittelt: 2.49 nm Cr, 1516 nm PIB.

Die Abweichungen der gemessenen Spektren vom theoretischen Modell sind auf Unzulänglichkeiten der verwendeten Materialkonstanten zurückzuführen. Nach [Ber87] können die Brechungsindize dünner Metallschichten von denen des massiven Metall abweichen. Des Weiteren wurde bei der theoretischen Betrachtung eine Oxidschicht auf der Oberfläche nicht berücksichtigt.

Tab. 4.10: Theoretisch möglicher Reflexionsgrad  $R$  und relativer  $H$  und absoluter Interferenzhub  $\Delta R$  für RIFS und Totalreflexion (TRIS) bei Messung an Luft und in wässriger Phase

	$R_{Luft}$	$R_{H_2O}$	$H_{H_2O}$	$H_{Luft}$	$\Delta R(\text{Luft})$	$\Delta R(H_2O)$
RIFS	29 %	3.5 %	86 %	77 %	25 %	2.7 %
TRIS	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %	100 %

In Tab. 4.10 sind die theoretisch möglichen Werte für den Reflexionsgrad, den relativen und absoluten Interferenzhub für die Interferenzspektren der in [Rat99] und [Bre94] optimierten Systeme in der Gas- und flüssigen Phase sowie für die Totalreflexion zusammengefasst. Der absolute Interferenzhub  $\Delta R$  als Produkt aus Reflektivität  $R$  und relativem Interferenzhub  $H$  repräsentiert dabei die Modulation der gesamten

eingestrahlt Lichtintensität. Im direkten Vergleich zwischen den Methoden zeigt sich eine Vergrößerung des absoluten Interferenzhubes um das 4 bzw. 37-fache. Vor allem für Messungen in der flüssigen Phase ist mit einer deutlichen Verringerung des Schichtdickenrauschens um den Faktor 6 aufgrund der wesentlich höheren Reflektivität zu rechnen.

Zum Vergleich sind in Abb. 4.47 die praktischen Reflexions- und Interferenzspektren für die Messungen mit RfS und unter Totalreflexion gezeigt. Unter Totalreflexion ist bei der Messung in Luft und  $\text{H}_2\text{O}$  die Intensität auch ohne Referenzierung stark moduliert. Das Interferenzspektrum erreicht in beiden Phasen beinahe den theoretisch möglichen Interferenzhub von 100 %. Vor allem bei kürzeren Wellenlängen ist bei der Messung in flüssiger Phase eine Abnahme des Interferenzhubs zu erkennen. Aufgrund der Dicke der verwendeten Schicht von  $> 2000$  nm und einer Kohärenzwellenlänge der eingesetzten Weißlichtquelle von  $\approx 500$  nm [Ber87] ist nur noch eine partielle Kohärenz zwischen den an beiden Grenzflächen reflektierten Teilstrahlen möglich. Damit wird die Kohärenzbedingung bei kürzeren Wellenlängen immer schlechter erfüllt und der Interferenzhub nimmt ab. Dagegen erreichen die Minima des Interferenzspektrums bei RfS nie kleinere Werte als 0.2.

Für den relativen Interferenzhub  $H$  zeigt sich bei der Messung unter Totalreflexion eine Vergrößerung des Interferenzhubs in der Gasphase um den Faktor 1.2 und in der wässrigen Phase um den Faktor 1.6 (Abb. 4.47, unten) gegenüber RfS. Für ein ideales System (vgl. Tab. 4.10) erhält man eine Vergrößerung des Interferenzhubs in wässriger Phase um den Faktor 1.3 und 1.16 in der Gasphase, d.h. die praktischen Ergebnisse übertreffen scheinbar die theoretisch möglichen Werte. Erklärbar ist dies durch die, bei der RfS in der Praxis neben den Reflexionen an den Phasengrenzen, auftretende Lichtstreuung an der gegenüberliegenden Seite der Meßzelle. Diese verringert den maximal möglichen Interferenzhub bei RfS in der Praxis, aufgrund der Totalreflexion an der Grenzfläche Interferenzschicht/Superstrat tritt bei TRIS keine Hintergrundreflexion auf. Unberücksichtigt bei dieser Betrachtung blieb ein Vergleich der Vergrößerung der absoluten Reflektivität  $\Delta R$ , da zwischen den beiden unterschiedlichen Systemen (Freistrah- vs. Lichtleiteraufbau) ein objektiver Vergleich nicht sinnvoll ist.

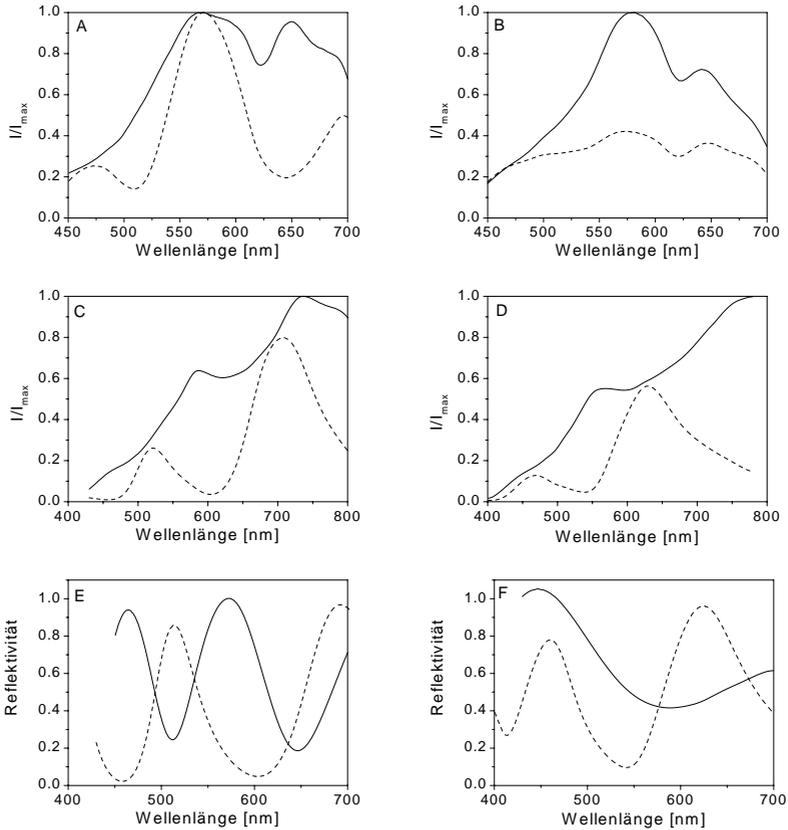


Abb. 4.47: Vergleich zwischen Reflexionsspektren ohne (Linie) und mit (gestrichelt) Interferenzschicht (A-D) und den Interferenzspektren (E,F). Die Spektren wurden bei optimierter Integrationszeit des Spektrometers mit RIfS (oben) und unter Totalreflexion (Mitte) an Luft (links) und Wasser (rechts) gemessen. Der Vergleich der Interferenzspektren für RIfS (Linie) und Totalreflexion (Striche) erfolgte an Luft (E) und in Wasser (F).

### 4.6.2 VOC-Messungen

Die Vergrößerung des absoluten Interferenzhubs auf nahezu 100 % und die hohe Lichtintensität durch Totalreflexion sollten zu einer Verringerung des Rauschen gegenüber der RIFS-Messung führen. Dazu wurde das Rauschen über die Standardabweichung  $\sigma$  aus 10 Meßwerten der Basislinie bestimmt. Der Vergleich zeigt bei gleicher Meßzeit für die Messung unter Totalreflexion mit  $\sigma_{TRIS} = 0.00074$  gegenüber der RIFS-Messung mit  $\sigma_{RIFS} = 0.0033$  ein um den Faktor 4.5 kleineres Rauschen. Dies stimmt recht gut mit dem theoretisch erwarteten Wert aus dem um den Faktor 4 größeren Interferenzhub überein.

Die Änderung der relativen optischen Schichtdicke  $\Delta(nd)/n_0d_0$  bei der Quellung einer 1500 nm dicken PIB-Schicht unter der Einwirkung von Toluol entspricht dem der RIFS-Messung. Es resultiert eine linearer Zusammenhang zwischen  $\Delta(nd)/n_0d_0$  und der Toluol-Konzentration. Dies impliziert eine Verbesserung der Nachweisgrenze um die Verringerung des Rauschen, d.h. den Faktor 4.5. Die praktische Bestimmung der Nachweisgrenze für 95 %-ige Signifikanz nach Anhang B.1 ergibt eine Konzentration von  $2.5 \text{ mg/m}^3$  Toluol. Die Nachweisgrenze unterscheidet sich damit nicht signifikant von der der RIFS-Messung ( $2.3 \text{ mg/m}^3$ , [Rat99]). Dies ist hauptsächlich auf die Unzulänglichkeit der für die Messungen verwendeten Gasmischanlage zurückzuführen.

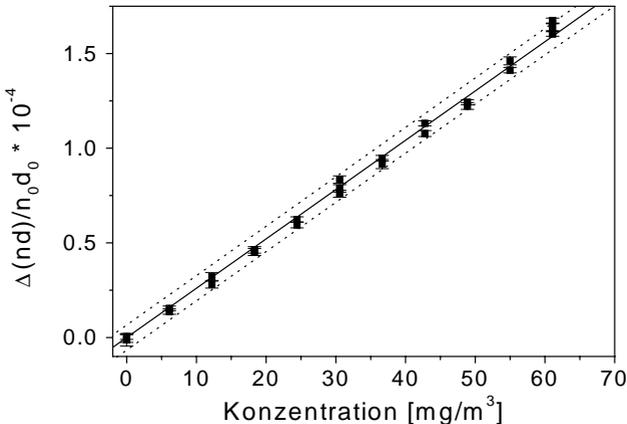


Abb. 4.48: Änderung der relativen optischen Schichtdicke einer 1500 nm dicken PIB-Schicht bei Begasung mit Toluol.

Diese arbeitet nach dem Prinzip der Zumischung mit Analyt gesättigter Luft zu einem Trägergasstrom. Die Gasströme werden durch Massenflußregler eingestellt und sind damit deren Schwankungen unterworfen. Damit unterliegt die Analytkonzentration und deshalb auch die gemessene Schichtdickenänderung einer systembedingten Ungenauigkeit. Diese kann nur durch eine Optimierung der Referenzgasanlage, beispielsweise durch ein kaskadenartiges Verdünnungsprinzip, verringert werden.

### 4.6.3 Adsorption von Proteinen

Die hohe reflektierte Lichtintensität bei Totalreflexion bietet gegenüber der senkrechten Einstrahlung vor allem bei Messungen in der wäßrigen Phase Vorteile, da hierbei an der Phasengrenze  $\text{SiO}_2$ -Interferenzschicht/Wasser nur 0.28 % des Lichts reflektiert wird. Ab einem Einfallswinkel von  $\phi_g = 61.7^\circ$  erhält man Totalreflexion an dieser Grenzschicht.

Die beiden Meßmethoden wurden am Beispiel der Adsorption von Kälberserum an einer  $\text{SiO}_2$ -Interferenzschicht praktisch miteinander verglichen. Für die Messung mit RfS wurde das in der Bioanalytik standardmäßig eingesetzte Interferenzglas verwendet [Bre94], für die Messung unter Totalreflexion die in Kapitel 3.1.4 beschriebene  $\text{SiO}_2$ -Schicht mit einer Dicke von 2280 nm. In beiden Fällen wurde mit einer Integrationszeit von 20 ms und 5 Replikas gemessen.

In Abb. 4.49 ist die zeitaufgelöste Beobachtung der Änderung des Extremums  $\Delta\lambda_{max}$  über 10 min gezeigt. Es wurde dazu je 2 min lang PBS-Puffer, eine 10 %-ige Lösung von Kälberserum in PBS, PBS-Puffer, Regenerationslösung und PBS-Puffer über die Interferenzschicht geleitet. Bei der Messung mit RfS erhält man durch die Adsorption eine Schichtdickenzunahme von 2.55 nm, die bei der Spülung mit Puffer wieder auf 2.2 nm abfällt. Nach Regeneration mit HCl und spülen mit Puffer verbleibt eine Schichtdickenänderung von 0.5 nm durch nicht abgelöstes Serum auf der Oberfläche.

Aus dem Einfallswinkels von  $70^\circ$  und der Dicke der Interferenzschicht von 2280 nm errechnet sich eine Änderung des Extremums von 0.52 nm für die Totalreflexion. Diese stimmt sehr gut mit der praktisch ermittelten Änderung von 0.51 nm überein. Eine Gegenüberstellung der theoretisch erreichbaren Werte mit den praktisch ermittelten findet sich in Tab. 4.11.

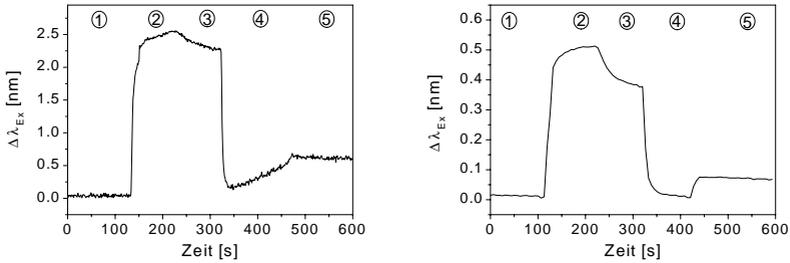


Abb. 4.49: Änderung des Extremums durch die Adsorption von Kälberserum auf  $\text{SiO}_2$  bei der Messung mit RIFs (links) und Totalreflexion (rechts).

Das aus der Signalhöhe und dem Rauschen der Basislinie errechnete SNR von 450 unter Totalreflexion beträgt genau das Doppelte des SNR von 225 bei RIFs. Eine Verbesserung des SNR um den Faktor 2 liegt etwas unter dem theoretisch möglichen Wert von 2.78; es konnte aber gezeigt werden, daß durch die Messung der Interferenz unter Totalreflexion eine Verringerung der nachweisbaren Schichtdickenänderungen möglich ist. Eine weitere Verringerung des Rauschens durch statistische Redundanz wurde bisher nicht berücksichtigt. Durch eine Verkürzung der Integrationszeit kann aber in der gleichen Zeit eine größere Anzahl an Messungen durchgeführt und durch Mittelwertbildung das SNR verbessert werden.

Anzumerken bleibt, daß die Kombination der Einstrahlung mit Leuchtdioden unter Totalreflexion interessante Perspektiven verspricht. Durch die notwendige Präzision des Einfallswinkels erscheint dieser Ansatz ohne aufwendige Optik allerdings erfolglos. Gleichwohl würde die Reflexion unter Totalreflexion den Nachteil der geringen

Tab. 4.11: Vergleich zwischen theoretisch möglichen und praktisch erhaltenen Werte für Basislinienrauschen, Signalhöhe und SNR bei RIFs und Totalreflexion (TRIS)

	TRIS	RIFs	Verhältnis TRIS/RIFs	
			praktisch	Theorie
Rauschen	$1.13 \cdot 10^{-3}$	$1.13 \cdot 10^{-2}$	0.099	0.072
$\Delta\lambda_{max}$	0.51	2.55	0.2	0.2
SNR	450	225	2	2.78

Lichtintensität der LEDs aufwiegen. Alternativ dazu bieten sich in der Zukunft Halbleiterlaser als Lichtquelle mit extrem geringer Divergenz an. Diese sind bereits im gesamten sichtbaren Spektralbereich und in bestimmten Wellenlängenbereichen auch durchstimmbare erhältlich [Nak97, Weh98]. Dies erlaubt eine weitere Verbesserung der Schichtdickenauflösung und eröffnet der RfS zusätzliche Möglichkeiten in der Untersuchung zwischenmolekularer Wechselwirkungen.



## 5 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde durch die Reduktion der Stützpunktzahl und den Einsatz voneinander unabhängiger Lichtquellen ein kompaktes System zur zeitaufgelösten Bestimmung der optischen Schichtdicke mittels RfS erfolgreich entwickelt, optimiert und eingesetzt. Daneben konnte durch die Detektion der Reflexionsspektren unter Totalreflexion die reflektierte Lichtintensität optimiert werden. Die Messung der Interferenzspektren erfolgte dabei in einem Freistrahlaufbau mit Weißlichtquelle und Diodenarrayspektrometer.

Es wurden die physikalischen Möglichkeiten vorgestellt, denen ein Meßsystem für die RfS bei der starken Reduktion der Stützpunktzahl unterworfen ist. Dabei konnte durch Rechnung gezeigt werden, daß ein ausreichend großer Schichtdickenbereich über die Bestimmung der Reflektivitäten bei 3 oder 4 Stützpunkte eindeutig möglich ist. In der Praxis ist der auswertbare Schichtdickenbereich bisher allerdings durch die zur Verfügung stehenden Auswertalgorithmen begrenzt. Modellbasierte Algorithmen setzen für die erfolgreiche Schichtdickenbestimmung genau ein Extremum innerhalb der Stützpunkte voraus. Durch die Auswertung der Schichtdicke über modellfreie Verfahren konnte in der Simulation ein größerer Schichtdickenbereich korrekt vorhergesagt werden, allerdings macht die erforderliche hohe numerische Genauigkeit den praktischen Einsatz unmöglich.

Durch verschiedene Möglichkeiten der Reduktion der Stützpunktzahl konnte gezeigt werden, daß nur bei der Streichung von Wellenlängenstützpunkten eine signifikante Zunahme des Schichtdickenrauschens zu verzeichnen ist. Werden die einzelnen Wellenlängenstützpunkte entsprechend verbreitert, kann die Anzahl der Stützpunkte auf 3 oder 4 reduziert werden; bei keiner oder einer sehr geringen Zunahme des Rauschens.

Die Charakterisierung der einzelnen Elemente umfaßte sowohl das Verhalten der Detektoren als auch das der Lichtquellen. Die als Lichtquelle eingesetzten Leuchtdioden zeigen typabhängig eine relativ starke Änderung der Emissionsintensität von bis zu 3.5 %. Aus der Emissionsänderung resultiert eine scheinbare Schichtdickenänderung von

über 100 pm. Die drei beschriebenen Strategien der Referenzierung zeigen Möglichkeiten auf, eine von der Eigenerwärmung unabhängige Lichtemission zu erzielen. Die besten Resultate wurden durch die aktive Stromregelung erzielt. Die resultierende scheinbare Schichtdickenänderung beträgt nur noch 6 pm. Die Stabilität der Emissionswellenlänge wurde in Abhängigkeit der Stromstärke und über eine längere Zeit untersucht. Es hat sich gezeigt, daß die Auswirkung der Änderung der Emissionswellenlänge gegenüber der Änderung der Emissionsstärke zu vernachlässigen ist.

Anhand der Erkenntnisse der theoretischen Beschreibung und der Charakterisierung der einzelnen Elemente wurden vier verschiedene Systeme praktisch realisiert. Aufbauend auf den Erfahrungen mit zwei Labormustern der Universität Tübingen erfolgte durch die *Gesellschaft für Gerätebau, Dortmund* der Aufbau zweier weiterer Systeme mit optimierter Optik und kurzen elektronischen Signalwegen. Die Leistungsfähigkeit dieser Systeme reicht beinahe an die des konventionellen RfS-Aufbaus heran, wenn das gegenüber dem herkömmlichen System wesentlich größere Volumen der Meßzelle zu tolerieren ist. Dies wurde an der Kalibrierung von VOCs und  $\text{NH}_3$  in der Gasphase und für Vancomycin in der flüssigen Phase gezeigt.

Es steht damit ein RfS-System zur Verfügung, das die für den praktischen Einsatz geforderten Eigenschaften nach einfachem und portablem Aufbau erfüllt. Durch den Einsatz von Leuchtdioden ist es zudem weit weniger kostenintensiv, als der konventionelle Aufbau. Bei einer Optimierung der Schichtpräparation zur kovalenten Anbindung polymerer sensitiver Schichten und der Verringerung des Meßvolumens stehen weitere Einsatzmöglichkeiten in der Untersuchung in flüssiger Phase offen.

Die Untersuchung von Interferenzspektren unter Totalreflexion bietet gegenüber der senkrechten Einstrahlung zwei wesentliche Vorteile: die Reflektivität des Systems beträgt 100 %, d.h. es wird kein Licht transmittiert, und es kann ein optimaler Interferenzhub erzielt werden. Weiterhin tritt kein Streulicht durch Reflexe an der gegenüberliegenden Seite der Meßzelle auf. Es konnte gezeigt werden, daß durch das Aufbringen eines dünnen Metallfilms zwischen Glas und Interferenzschicht ein Interferenzspektrum mit nahezu 100 % absolutem Interferenzhub erhalten wird. Für die theoretische Beschreibung der wellenlängenabhängigen Reflektivität kann dabei die Vielfachreflexion nicht mehr vernachlässigt werden. Die Übereinstimmung zwischen dem errechneten und dem praktisch bestimmten Interferenzspektrum ist sehr gut.

---

Ein auf diese Weise realisiertes System zeigte ein sehr geringes Rauschen der Basislinie. Aufgrund der hohen Gesamtreflektivität konnte die Integrationszeit des Spektrometers minimiert werden, obwohl durch Blenden ein großer Teil der von der Lampe emittierten Lichtintensität ausgeblendet wird. Anhand der Kalibrierung von Toluol in der Gasphase und der Adsorption von Kälberserum in der wässrigen Phase wurde die Leistungsfähigkeit des Systems ermittelt.

Bei der Kalibrierung von Toluol mit einer PIB-Interferenzschicht konnte gegenüber dem konventionellen System ein um den Faktor 4.5 kleineres Rauschen erzielt werden. Die Nachweisgrenzen beider Messungen unterscheiden sich allerdings voneinander nicht signifikant. Dies ist wohl auf die Fehler der Gasmischanlage zurückzuführen. Bei der Adsorption von Kälberserum auf einer 2280 nm dicken  $\text{SiO}_2$ -Interferenzschicht konnte ein um den Faktor 2 höheres SNR erzielt werden. Durch eine Optimierung der  $\text{SiO}_2$ -Interferenzschicht und des Strahlenganges wird sich der Vorteil des wesentlich höheren absoluten Interferenzhubes in einer deutlich kleineren Schichtdickenauflösung widerspiegeln. Dies öffnet der RIFS neue Möglichkeiten in der Untersuchung zwischenmolekularer Wechselwirkungen.

Auch für die Bestimmung von Interferenzspektren unter Totalreflexion ist eine Reduktion auf 3 oder 4 Stützpunkte denkbar. Dies wird mit Leuchtdioden nur dann zu realisieren sein, wenn deren Divergenz stark verringert werden kann. Als Alternative bieten sich auch Halbleiterlaser an, die in Zukunft im kompletten Spektralbereich oder auch durchstimmbare zur Verfügung stehen werden.



## A Lösung des Gleichungssystems

Soll die Schichtdicke  $\tilde{\nu}$  aus den Reflektivitäten  $R_i$  der 4 Stützpunkte über ein Polynom 3. Ordnung berechnet werden, ist dazu das zugehörige inhomogene lineare Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} a \\ b \\ c \\ d \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} \tilde{\nu}_1^3 & \tilde{\nu}_1^2 & \tilde{\nu}_1 & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \tilde{\nu}_4^3 & \tilde{\nu}_4^2 & \tilde{\nu}_4 & 1 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} R_1 \\ \vdots \\ R_4 \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

mit vier Gleichungen und den vier Unbekannten  $a, b, c, d$  zu lösen. Über das Gaußsche Eliminationsverfahren [Zac94] oder andere Lösungsverfahren erhält man für die Faktoren der kubischen Gleichung die umfangreichen Terme:

$$\begin{aligned} a = & -(\tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_2 R_1 - \tilde{\nu}_3 \tilde{\nu}_4^2 R_2 - \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_2^2 R_4 + \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_2^2 R_3 + \tilde{\nu}_3 \tilde{\nu}_4^2 R_1 - \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_4 R_2 + \\ & \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_3 R_2 - \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_3 R_4 - \tilde{\nu}_2^2 \tilde{\nu}_4 R_3 + \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_4 R_3 + \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_4^2 R_3 + \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_4^2 R_2 - \\ & \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_2 R_4 - \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_1 R_2 + \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_2 R_4 - \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_2 R_3 - \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_4 R_1 - \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_4^2 R_1 + \\ & \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_1 R_4 + \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_4 R_2 - \tilde{\nu}_3 \tilde{\nu}_2^2 R_1 - \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_4^2 R_3 + \tilde{\nu}_3 \tilde{\nu}_2^2 R_4 + \tilde{\nu}_2^2 \tilde{\nu}_4 R_1) / \\ & ((-\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_1)(\tilde{\nu}_4 - \tilde{\nu}_2)(-\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_4)(\nu_3 - \tilde{\nu}_2)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_1)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_4)) \quad (\text{A.2}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b = & (\tilde{\nu}_4^3 R_2 \tilde{\nu}_1 - \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_1 R_3 + \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_2 R_3 - \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_3 R_2 + \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_3 R_1 - \tilde{\nu}_4^3 R_1 \tilde{\nu}_2 - \\ & \tilde{\nu}_1^3 R_2 \tilde{\nu}_4 + \tilde{\nu}_4 \tilde{\nu}_1^3 R_3 - \tilde{\nu}_4 \tilde{\nu}_2^3 R_3 + \tilde{\nu}_4 R_2 \tilde{\nu}_3^3 - \tilde{\nu}_4 R_1 \tilde{\nu}_3^3 + \tilde{\nu}_2^3 R_1 \tilde{\nu}_4 - \\ & \tilde{\nu}_1^3 \tilde{\nu}_2 R_3 + \tilde{\nu}_1^3 R_4 \tilde{\nu}_2 - \tilde{\nu}_1^3 R_4 \tilde{\nu}_3 + \tilde{\nu}_1^3 \tilde{\nu}_3 R_2 - \tilde{\nu}_2^3 R_4 \tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_2^3 \tilde{\nu}_1 R_3 + \\ & \tilde{\nu}_1 R_4 \tilde{\nu}_3^3 - R_2 \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_3^3 + R_4 \tilde{\nu}_3 \tilde{\nu}_2^3 - \tilde{\nu}_2 R_4 \tilde{\nu}_3^3 + R_1 \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_3^3 - \tilde{\nu}_2^3 \tilde{\nu}_3 R_1) / \\ & ((-\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_1)(\tilde{\nu}_4 - \tilde{\nu}_2)(-\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_4)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_2)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_1)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_4)) \quad (\text{A.3}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
c = & -(-\tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_2^2 R_1 - \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_1^2 R_3 + \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_1^2 R_2 + \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_3^2 R_1 - \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_3^2 R_2 + \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_2^2 R_3 - \\
& \tilde{\nu}_4^2 \tilde{\nu}_1^3 R_2 + \tilde{\nu}_4^2 \tilde{\nu}_1^3 R_3 - \tilde{\nu}_4^2 \tilde{\nu}_2^3 R_3 + \tilde{\nu}_4^2 R_2 \tilde{\nu}_3^3 - \tilde{\nu}_4^2 R_1 \tilde{\nu}_3^3 + \tilde{\nu}_4^2 \tilde{\nu}_2^3 R_1 - \\
& \tilde{\nu}_1^2 R_4 \tilde{\nu}_2^3 + R_4 \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_2^3 - R_2 \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_3^3 + \tilde{\nu}_1^2 R_4 \tilde{\nu}_3^3 + \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_2^3 R_3 - \tilde{\nu}_2^3 \tilde{\nu}_3^2 R_1 - \\
& R_4 \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_1^3 + \tilde{\nu}_2^2 R_4 \tilde{\nu}_1^3 - \tilde{\nu}_1^3 \tilde{\nu}_2^2 R_3 + R_1 \tilde{\nu}_2^2 \tilde{\nu}_3^3 + R_2 \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_1^3 - \tilde{\nu}_2^2 R_4 \tilde{\nu}_3^3) / \\
& ((-\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_1)(\tilde{\nu}_4 - \tilde{\nu}_2)(-\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_4)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_2)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_1)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_4)) \quad (\text{A.4})
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
d = & (-\tilde{\nu}_2^3 \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_3 R_4 + \tilde{\nu}_1^3 \tilde{\nu}_3 \tilde{\nu}_2^2 R_4 + \tilde{\nu}_2 R_4 \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_3^3 - \tilde{\nu}_1 R_4 \tilde{\nu}_2^2 \tilde{\nu}_3^3 + \tilde{\nu}_4^2 \tilde{\nu}_1^3 \tilde{\nu}_2 R_3 + \\
& \tilde{\nu}_2^2 \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_1 R_3 - \tilde{\nu}_2^2 \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_3 R_1 - \tilde{\nu}_2^2 \tilde{\nu}_4 \tilde{\nu}_1^3 R_3 + \tilde{\nu}_2^2 \tilde{\nu}_4 R_1 \tilde{\nu}_3^3 - \tilde{\nu}_4^2 \tilde{\nu}_1^3 \tilde{\nu}_3 R_2 - \\
& \tilde{\nu}_4^2 \tilde{\nu}_2^3 \tilde{\nu}_1 R_3 + \tilde{\nu}_4^2 R_2 \tilde{\nu}_1 \tilde{\nu}_3^3 - \tilde{\nu}_4^2 R_1 \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_3^3 + \tilde{\nu}_4^2 \tilde{\nu}_2^3 \tilde{\nu}_3 R_1 + \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_2 R_1 + \\
& \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_3 R_2 - \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_1 R_2 - \tilde{\nu}_4^3 \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_2 R_3 + \tilde{\nu}_2^3 \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_4 R_3 - \tilde{\nu}_2^3 \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_4 R_1 + \\
& \tilde{\nu}_2^3 \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_1 R_4 + R_2 \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_4 \tilde{\nu}_1^3 - R_4 \tilde{\nu}_3^2 \tilde{\nu}_2 \tilde{\nu}_1^3 - R_2 \tilde{\nu}_1^2 \tilde{\nu}_4 \tilde{\nu}_3^3) / \\
& ((-\tilde{\nu}_2 + \tilde{\nu}_1)(\tilde{\nu}_4 - \tilde{\nu}_2)(-\tilde{\nu}_1 + \tilde{\nu}_4)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_2)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_1)(\tilde{\nu}_3 - \tilde{\nu}_4)) \quad (\text{A.5})
\end{aligned}$$

in Abhängigkeit der vier Reflektivitäten  $R_1, R_2, R_3, R_4$  und der Wellenzahlen der Emissionsmaxima  $\tilde{\nu}_1, \tilde{\nu}_2, \tilde{\nu}_3, \tilde{\nu}_4$ .

Aus den Nullstellen der 1. Ableitung der allgemeinen Form eines Polynoms 3. Ordnung (A.6) nach

$$f(\tilde{\nu}) = a\tilde{\nu}^3 + b\tilde{\nu}^2 + c\tilde{\nu} + d \quad (\text{A.6})$$

und

$$f'(\tilde{\nu}) = 3 \cdot a\tilde{\nu}^2 + 2 \cdot b\tilde{\nu} + c \quad (\text{A.7})$$

erhält man die Extrema des Polynoms mit

$$\tilde{\nu}_1 = \frac{-2b + 2\sqrt{b^2 - 3ac}}{6a} \quad \text{und} \quad \tilde{\nu}_2 = \frac{-2b - 2\sqrt{b^2 - 3ac}}{6a} \quad (\text{A.8})$$

Werden die Parameter  $a, b, c, d$  durch (A.2) bis (A.5) und  $\tilde{\nu}_i$  durch die entsprechenden Wellenzahlen der Lichtquellen substituiert, erhält man nach einer Faktorenerlegung die numerischen Lösungen

$$\lambda_1 = \frac{A + \sqrt{B}}{C} \quad (\text{A.9})$$

$$\lambda_2 = \frac{A - \sqrt{B}}{C} \quad (\text{A.10})$$

mit

$$A = 2^{13}3 \cdot 13^3 23 \cdot 48527 R_2 - 2^3 7 \cdot 47^3 67 \cdot 51637 R_1 + 3^4 5^2 7 \cdot 109^3 \cdot 1657 R_4 - 5 \cdot 19 \cdot 23 \cdot 59^3 67 \cdot 2347 R_3 \quad (\text{A.11})$$

$$B = 2^6 7^2 47^6 67^2 73 \cdot 161881 R_1^2 + 5^2 23^2 59^6 67^2 631 \cdot 28111 R_3^2 + 2^{30} 3^2 13^6 23^2 31 \cdot 67 \cdot 709 R_2^2 + 3^8 5^2 7^2 67 \cdot 109^6 4363 R_4^2 + 2^4 3^4 5^2 7^2 47^3 67 \cdot 109^3 145139 \cdot R_4 R_1 + 2^{15} 3^5 5^2 7^2 13^3 23 \cdot 67 \cdot 109^3 \cdot 379 R_4 R_2 + 2^4 5 \cdot 7 \cdot 23 \cdot 37 \cdot 47^3 59^3 \cdot 67^2 225217 R_1 R_3 - 2^{19} 3 \cdot 7 \cdot 13^3 23 \cdot 47^3 67 \cdot 4117697 R_1 R_2 - 2^{15} 3 \cdot 5 \cdot 13^3 19 \cdot 23^2 59^3 67 \cdot 503 \cdot 971 R_2 R_3 - 2 \cdot 3^4 5^2 7^2 23 \cdot 43 \cdot 59^3 67 \cdot 109^3 7481 R_4 R_3 \quad (\text{A.12})$$

$$C = 2^{11} 3 \cdot 13^2 23 R_2 + 3^3 5 \cdot 7 \cdot 109^2 R_4 - 2^3 7 \cdot 47^2 67 R_1 - 5 \cdot 23 \cdot 59^2 67 R_3 \quad (\text{A.13})$$



# B Statistische Verfahren

## B.1 Bestimmung der Nachweisgrenze

Die Bestimmung der Nachweisgrenze erfolgte in der vorliegenden Arbeit nach den Methoden in [DIN94]. Danach gelten für die im weiteren beschriebenen Rechenverfahren folgende Bedingungen:

- Die Meßwerte sind voneinander unabhängig und normalverteilt
- Es besteht eine Homogenität der Varianzen zwischen Leerwert und höchstem Kalibrierwert
- Die Meßwerte gelten als fehlerbehaftet, die Abszissenwerte (hier Konzentrationen) als fehlerfrei.

Weiterhin muß zwischen der Meßgröße und dem Gehalt ein funktionaler Zusammenhang gegeben sein, der durch eine Gerade dargestellt werden kann. Eine Verallgemeinerung für andere, nichtlineare Zusammenhänge wird im Anschluß daran beschrieben.

Aus den Kalibrierdaten  $x_i, y_i$  für  $n$  Werte erhält man die Reststandardabweichung  $\sigma_{y,x}$  mit

$$\sigma_{y,x} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n - 2}} \quad (\text{B.1})$$

und die Breite des einseitigen Prognoseintervalls  $\Delta\bar{y}_L$  für eine einzelne Messung mit

$$\Delta\bar{y}_L = \sigma_{y,x} \cdot t_{f;\alpha} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (\text{B.2})$$

mit  $Q_x = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$ ,  $f = n - 2$  Freiheitsgrade und dem Signifikanzniveau  $\alpha$ .

Der kritische Wert der Meßgröße  $y_k$  entspricht der Summe des Ordinatenabschnitts der Kalibrierfunktion  $a$  und  $\Delta\bar{y}_L$ :

$$\Delta y_k = a + \sigma_{y,x} \cdot t_{f;\alpha} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (\text{B.3})$$

Die Nachweisgrenze  $x_{NG}$  definiert sich als die dem kritischen Wert entsprechende Analytmenge. Bei einer linearen Kalibrierfunktion  $\hat{y} = a + b \cdot x$  erhält man  $x_{NG}$  durch Einsetzen von  $y_k$  und Auflösen nach  $x$  zu

$$x_{NG} = \frac{\sigma_{y,x}}{b} \cdot t_{f;\alpha} \sqrt{1 + \frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{Q_x}} \quad (\text{B.4})$$

In der Praxis bedeutet dies, daß eine Analytkonzentration  $c = x_{NG}$  mit einer 50 %-igen Wahrscheinlichkeit erkannt wird. In den anderen 50 % der Fälle wird ein Analyt mit der Konzentration  $c$  nicht nachgewiesen.

Für den positiven Nachweis mit einem Signifikanzniveau  $\beta$  gilt die Erfassungsgrenze  $x_{EG}$ . Wählt man die gleiche Wahrscheinlichkeit wie für  $\alpha$  ( $\alpha = \beta$ ) berechnet sich  $x_{EG}$  durch Multiplikation von  $x_{NG}$  mit dem Faktor 2.

Die graphische Bestimmung der Nachweisgrenze aus der  $x_{NG}$  Kalibrierfunktion ist auf zwei äquivalente Arten möglich: durch Ermittlung des Schnittpunktes der Funktion  $y = y_k$  mit der Kalibrierfunktion oder aus dem Schnittpunkt des Prognoseintervalls mit der Funktion  $y = a$ . Für Kalibrierfunktionen mit  $a = 0$  (Ursprungsgerade) vereinfacht sich die Bestimmung auf den Schnittpunkt des unteren Astes des Prognoseintervalls mit der Abszisse. In Abb. B.1 sind die entsprechenden Größen zur Veranschaulichung grafisch aufgetragen.

Analog zur grafischen Methode ist die Bestimmung von  $x_{NG}$  auch für nichtlineare Kalibrierfunktionen möglich. Kann die Kalibrierfunktion in der Nähe der Nachweisgrenze linear angenähert werden, ist die Abweichung von der exakten Methode zu vernachlässigen. Für konvexe Funktionen (z.B. Polynom 2. Ordnung) erhält man eine geringfügig zu hohe Nachweisgrenze, entsprechend wird man so bei konkaven Funktionen (z.B. Langmuirsorption) zu geringe Nachweisgrenzen erhalten.

Für die meisten Kalibrierungen treten Fehler nicht nur in der Meßgröße, sondern auch in den Kalibrierwerten auf. So sind bei Messungen an der Gasmischanlage Konzentrationsschwankungen des Analy-

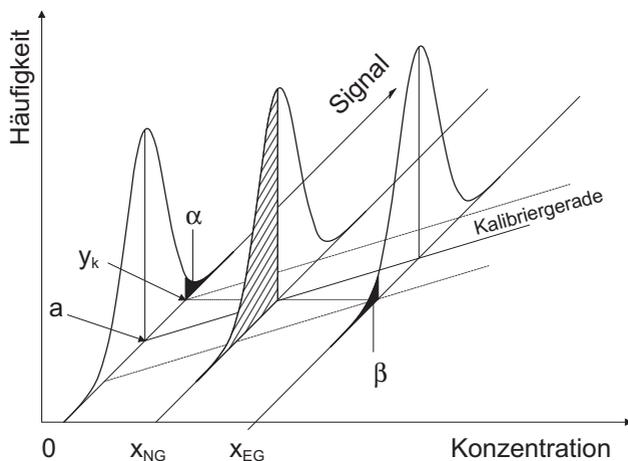


Abb. B.1: Nachweis- und Erfassungsgrenze für den Fall einer linearen Kalibrierfunktion.

ten durch einen einen ungleichmäßigen Gasstrom festzustellen. Bei obiger Auswertung der Kalibrierexperimente werden jedoch alle Fehler auf das Meßsystem zurückgeführt. Die so gewonnenen Ergebnisse des Meßsystems beinhalten also auch die Fehler der Kalibrierwerte. In den meisten Fällen kann dieser additive Fehler gegenüber dem Fehler der Messung vernachlässigt werden; ist dies nicht der Fall, müssen andere Regressionsverfahren wie die BLS (bivariate least-square) [Riu95, Lis90] oder OR (orthogonal regression) [Man84, Har97] eingesetzt werden.

## B.2 Signifikanz der Kalibrierfunktion

Die Anpassung zwischen Meßwert und Gehalt ist bei einem komplizierten Zusammenhang nicht mehr durch eine lineare Kalibrierfunktion möglich. Stattdessen muß die Anpassung durch eine nichtlineare Kalibrierfunktion erfolgen. Die Qualität der Anpassung kann allerdings nicht über die Standardabweichung  $\sigma_y$  beschrieben werden.  $n + 1$ -Wertepaare lassen sich bekanntermaßen über eine Polynom  $n$ -ter Ordnung eindeutig beschreiben und damit wird  $\sigma_y$  Null. Eine statistisch sichere Methode zur Untersuchung der Verschiedenheit zweier Standardabweichungen ist der F-Test .

Eine gute Anpassung durch ein bestimmtes Modell ist dann erreicht, wenn eine Erhöhung der Parameterzahl oder eine Änderung der Modellfunktion eine signifikante Verringerung der Reststreuung erbringt. Dazu muß gelten:

$$F = \left( \frac{\sigma_{y_1}}{\sigma_{y_2}} \right)^2 > PG(\bar{P}; f_1; f_2) \quad (\text{B.5})$$

mit  $\sigma_{y_i}$ : Standardabweichung

$PG$ : Prüfgröße

$\bar{P}$ : statistische Sicherheit

$f$ : Anzahl der Freiheitsgrade.

## Literaturverzeichnis

- [Bal93] D. BALLANTINE. QSPR approach to prediction of LSER coefficients I. H-bond acceptor capability of GC stationary phases in McReynold's data set. *J. Chromatogr.*, 628, (1993), 247–259.
- [Ber87] L. BERGMANN, C. SCHAEFER. *Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 3. Optik*. Walter de Gruyter & Co., Berlin; New York, 8. Aufl., 1987.
- [Ble86] M. BLEICHER. *Halbleiter-Optoelektronik*. Dr. Alfred Hüthig Verlag GmbH, Heidelberg, 1986.
- [Bod97] K. BODENHÖFER, A. HIERLEMANN, J. SEEMANN, G. GAUGLITZ, B. KOPPENHOEFER, W. GÖPEL. Chiral discrimination using piezoelectric and optical gas sensors. *Nature*, 577, (1997), 577–580.
- [Bre93] A. BRECHT. *Interferenzspektroskopische Untersuchung von Affinitätsreaktionen*. Dissertation, Universität Tübingen, 1993.
- [Bre94] A. BRECHT, G. GAUGLITZ. Optimised layer systems for immunosensors based on the RI/S transducer. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 349, (1994), 360–366.
- [DIN94] DIN DEUTSCHES INSTITUT FÜR NORMUNG E.V. *DIN 32645*. Arbeitsausschuß Chemische Terminologie, 1994.
- [Doe90] K. DOERFFEL, K. ECKSCHLAGER, G. HENRION. *Chemometrische Strategien in der Analytik*. VEB Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1990.
- [Dra99] B. DRAPP, D. PAULUTH, J. KRAUSE, G. GAUGLITZ. The application of the phase transition in nematic liquid crystals for the optical detection of volatile organic compounds. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 364(1-2), (1999), 121–127.
- [Gau98] G. GAUGLITZ, D. REICHL, J. SEEMANN, A. BRECHT. Patentanmeldung Mikroreflektometrie: Ein Verfahren zum

- Nachweis physikalischer oder chemischer Wechselwirkungen. Antrags-Nr. 198 30 727.6, Deutsches Patentamt, München, 1998.
- [Göp91] W. GÖPEL, J. HESSE, J. ZEMEL. *Sensors: a comprehensive survey, Vol.2 chemical and biochemical sensors*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [Gua95] M. GUARDIA. Biochemical sensors: The state of the art. *Mikrochim. Acta*, 120(1-4), (1995), 243–255.
- [Har89] H. HART. *Einführung in die Meßtechnik*. Verlag Technik, Berlin, 1989.
- [Har97] C. HARTMANN, J. SMEYERS-VERBEKE, W. PENNINKX, D. MASSART. Detection of bias in method comparison by regression analysis. *Anal.Chim. Acta*, 338, (1997), 19–40.
- [Hea55] O. S. HEAVENS. *Optical Properties of Thin Solid Films*. Butterworth Scientific Publications, London, 1955.
- [Hec92] E. HECHT. *Optik*. Addison–Wesley GmbH, Bonn, München, 2. Aufl., 1992.
- [Hew95] Hewlett Packard Co. *Temperature Compensation Circuit for Constant LED Intensity*, 1995.
- [Hew96] Hewlett Packard Co. *Projected Long Term HTOL Light Output Degradation of Precision Optical Performance AlInGaP LEDs*, 1996.
- [Hew97] Hewlett Packard Co. *Light Guide Techniques Using LED Lamps*, 1997.
- [Jan88] J. JANATA, A. BEZEGH. Chemical Sensors. *Anal. Chem.*, 60, (1988), 62–74.
- [Jan94] J. JANATA, M. JOSOWICZ, D. DE VANEY. Chemical Sensors. *Anal. Chem.*, 66, (1994), 207–228.
- [Jan98] J. JANATA, M. JOSOWICZ. Chemical Sensors. *Anal. Chem.*, 70, (1998), 179–208.
- [Jon92] K. A. JONES. *Optoelektronik*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1992.

- [Kam85] M. KAMLET, R. TAFT. Linear energy relationships. Local empirical rules – or fundamental laws of chemistry? A reply to the chemometricians. *Acta Chem. Scan.*, B39, (1985), 611–628.
- [Kar91] W. KARTHE, R. MÜLLER. *Integrierte Optik*. Akademische Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig, 1. Aufl., 1991.
- [Kas97] S. KASPAR. *Thermodynamik und Kinetik der Quellung von Polymeren - Untersuchungen mit RfS*. Dissertation, Universität Tübingen, 1997.
- [Kra92] G. KRAUS, G. GAUGLITZ. Application and comparison of algorithms for the evaluation of interferograms. *Fres. J. Anal. Chem.*, 344, (1992), 153–157.
- [Kra93] G. KRAUS. *Reflektometrisch-interferometrische Bestimmung organischer Verbindungen*. Dissertation, Universität Tübingen, 1993.
- [Kra94] G. KRAUS, G. GAUGLITZ. Application and comparison of algorithms for the evaluation of interferograms II, Enhancement of RfS detection by full spectrum evaluation (FSE). *Fres. J. Anal. Chem.*, 349, (1994), 399–402.
- [Kra95] G. KRAUS, G. GAUGLITZ. Optical reflectometric gas sensing: Pattern recognition techniques applied to RfS sensor signals. *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, 30, (1995), 211–221.
- [Lei98] D. LEIPERT, D. NOPPER, M. BAUSER, G. GAUGLITZ, G. JUNG. Investigation of the molecular recognition of amino acids by cyclopeptides with Reflectometric Interference Spectroscopy. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37, (1998), 3308–3311.
- [Lei99] D. LEIPERT, F. RATHGEB, M. HEROLD, J. MACK, G. GAUGLITZ, G. JUNG. Interaction between volatile organic compounds and cyclopeptides detected with Reflectometric Interference Spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 392, (1999), 213–221.
- [Lis90] J. LISÝ, A. CHOLVADOVÁ, J. KUTEJ. Multiple straight-line least-squares analysis with uncertainties in all variables. *Comput. Chem.*, 14, (1990), 189–192.
- [Man84] J. MANDEL. Fitting straight lines when both variables are subject to error. *J. Qual. Tech.*, 16, (1984), 1–14.

- [Meh99] M. MEHLMANN. *Vorbereitende Untersuchungen zur on-line Überwachung eines Fermentationsprozesses*. Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1999.
- [Nag99] T. NAGAOKA, Z. CHEN, H. NAKAO. Application of conducting polymers to analytical chemistry. *Bunseki Kagaku*, 48(3), (1999), 329–337.
- [Nak97] S. NAKAMURA, G. FASOL. *The Blue Laser Diode - Gallium-Nitride based Light Emitters and Lasers*. Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, 1997.
- [Nic91] R. NICOLAUS. Evaluation of Fizeau interferences by phase-shifting interferometry. *Optik*, 87, (1991), 23–26.
- [Nic99] Nichia Chemical Industries. *High Power Full Color LED, NSTM515AS*, 1999.
- [Nie71] M. NIETO, H. R. PERKINS. Physicochemical Properties of Vancomycin and Iodovanyomycin and their Complexes with Diacetyl-L-lysyl-D-alanyl-D-alanine. *Biochem. J.*, 123, (1971), 773–787.
- [Nop98] D. NOPPER, G. GAUGLITZ. Enhanced stability of RfS-sensors for the determination of hydrocarbons in water by covalent immobilisation. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 362, (1998), 114–119.
- [Nop00a] D. NOPPER. *Charakterisierung neuartiger sensitiver Materialien für optische Sensoren in flüssiger Phase*. Dissertation, Universität Tübingen, 2000.
- [Nop00b] D. NOPPER, O. LAMMERSHOP, G. WULFF, G. GAUGLITZ. *TRAC, submitted*.
- [Pie96] J. PIEHLER, A. BRECHT, G. GAUGLITZ. Affinity Detection of Low Molecular Weight Analytes. *Anal. Chem.*, 68, (1996), 139–143.
- [Pie97] J. PIEHLER, A. BRECHT, G. GAUGLITZ, C. MAUL, S. GRABLEY, M. ZERLIN. Specific binding of low molecular weight ligands with direct optical detection. *Biosens. & Bioelectron.*, 12, (1997), 531–538.
- [Pil95] U. PILZ. LED-Stroboskop. *Elektronik*, 295(7-8), (1995), 57–58.

- [Rap96] F. RAPP. *Kalibrierung und Validierung von Sensorarrays unter Einsatz Neuronaler Netze und genetischer Algorithmen*. Diplomarbeit, Universität Tübingen, 1996.
- [Rat98] F. RATHGEB, G. GAUGLITZ. Dyeless optical detection of ammonia in the gas phase using pH-responsive po-lymers with reflectometric interference spectroscopy. *Anal. Chim. Acta*, 372, (1998), 333–340.
- [Rat99] F. RATHGEB. *Charakterisierung von Wechselwirkungsprozessen in sensitiven Schichten*. Dissertation, Universität Tübingen, 1999.
- [Rid79] A. RIDDICH, R. BUNGER. *Physical properties and methods of purification*. Wiley Interscience, New York, 3. Aufl., 1979.
- [Riu95] J. RIU, F. RIUS. Univariate regression models with errors in both axes. *J. Chemom.*, 9, (1995), 343–362.
- [Rog96] K. ROGER, E. POZIOMEK. Fiber optic sensors for environmental monitoring. *Chemosphere*, 33(6), (1996), 1151–1174.
- [Rot97] M. ROTHMUND, A. BRECHT, G. BERTHEL, D. GRÄFE, A. SCHÜTZ, G. GAUGLITZ. Label free binding assay with spectroscopic detection for pharmaceutical screening. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 359, (1997), 15–22.
- [Rot99] M. ROTHMUND. *Aufbau und Charakterisierung eines hochparallelen Screeningsystems zur pharmakologischen Wirkstoffsuche*. Dissertation, Universität Tübingen, 1999.
- [Sac93] L. SACHS. *Statistische Methoden*. Springer Verlag, Berlin, 7. Aufl., 1993.
- [Sae80] W. SAENGER. Cyclodextrin inclusion compounds in research and industry. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 19, (1980), 344–362.
- [Sai95] A. SAITOU, T. NOMURA, T. MORIIZUMI. Multi-channel SAW chemical sensor using 90MHz SAW resonator and molecular films deposited by droplet-surface casting method. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, 267, (1995), 387–392.
- [Sch96] M. SCHÄFER, T. R. SCHNEIDER, G. M. SHELDRIK. Crystal Structure of Vancomycin. *Structure*, 4, (1996), 1509–1515.

- [Sch97] H.-M. SCHMITT, A. BRECHT, J. PIEHLER, G. GAUGLITZ. An integrated system for optical biomolecular interaction analysis. *Biosen. & Bioelectron.*, 12, (1997), 219–233.
- [See97] J. SEEMANN. *Charakterisierung der Wechselwirkung von Polymeren mit organischen Lösungsmitteln über die Reflektometrische Interferenzspektroskopie*. Dissertation, Universität Tübingen, 1997.
- [Sei90] M. SEIFERT. *Analoge Schaltungen*. Hüthig Buch Verlag GmbH, Heidelberg, 3. Aufl., 1990.
- [Sem96] J. SEMLYEN. *Large ring molecules*. Wiley & Sons, New York, 1996.
- [Tal99] G. TALANOVA, N. ELKARIM, V. TALANOV, R. BARTSCH. A calixarene-based fluorogenic reagent for mercury(II) recognition. *Anal. Chem.*, 71, (1999), 3106–3109.
- [Tes99] M. TESS, J. COX. Chemical and biochemical sensors based on advances in materials chemistry. *J. Pharm. Biomed. Anal.*, 19(1-2), (1999), 55–68.
- [Tos99] Toshiba Corporation. *Datasheet TLRH180P*, 1999.
- [Vas60] A. VASICEK. *Optics of Thin Films*. North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 1960.
- [Vau89] J. M. VAUGHAN. *The Fabry-Perot Interferometer: History, Theory, Practice, and Applications*. A. Hilger, Bristol, 1989.
- [Weh98] P. WEHRLE. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors. *Spectrochimica Acta Part A. Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 54(2), (1998), 197–236.
- [Wid96] D. WIDMANN, H. MADER, H. FRIEDRICH. *Technologie Hochintegrierter Schaltungen*. Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 2. Aufl., 1996.
- [Wil84] D. H. WILLIAMS. Structural Studies on some Antibiotics of the Vancomycin Group, and on the Antibiotic–Receptor Complexes, by  $^1\text{H}$  NMR. *Acc. Chem. Res.*, 17, (1984), 364–369.
- [Wul95] G. WULFF. Molekulares Prägen (Imprinting) in vernetzten Materialien mit Hilfe von Matrizenmolekülen – auf dem Weg zu neuen Antikörpern. *Angew. Chem*, 107, (1995), 1958–1979.

- 
- [Zac94] H. G. ZACHMANN. *Mathematik für Chemiker*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, 5. Aufl., 1994.
- [Zhu97] D. ZHU, Y. LIU, Y. XU. Recent progress of study on the molecular thin films for electronics. *Mol. Cryst. Liq. Cryst. A*, 294, (1997), 1–6.

## Publikationen

D. REICHL, H.M. SCHMITT, G. GAUGLITZ, Development of Measurement Software using Testpoint – advantages and limitations, *TrAC* 17(7), 1998, 397-401.

D. REICHL, R. KRAGE, C. KRUMMEL, G. GAUGLITZ, Sensing of Volatile Organic Compounds Using a Simplified Reflectometric Interference Spectroscopy Setup, *Appl. Spectr.* 54(4), 2000, 583-586.

F. RATHGEB, D. REICHL, M. HEROLD, O. MADER, T. MUTSCHLER, G. GAUGLITZ, Dyeless optical detection of ammonia in the gaseous phase using a pH-responsive polymer-characterisation of the sorption process, *Fres. J. Anal. Chem.*, im Druck.

## Poster

D. REICHL, J. SEEMANN, G. GAUGLITZ, *Möglichkeiten der spektralen Detektion mit low-cost Systemen*, Rechnereinsatz in der Spektroskopie 1996, Gemen

D. REICHL, J. SEEMANN, G. GAUGLITZ, *Bestimmung von Kohlenwasserstoffen mit kompaktem RfS-Aufbau*, Anakon 1997, Konstanz

D. REICHL, G. GAUGLITZ, *Möglichkeiten des Einsatzes von Leuchtdioden in der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie*, Analytica 1998, München

D. REICHL, G. GAUGLITZ, *Einsatz eines miniaturisierten Sensors nach dem Prinzip der reflektometrischen Interferenzspektroskopie in der Emissionskontrolle und Grenzwertüberwachung*, GDCh-Umweltagung 1998, Karlsruhe

D. REICHL, R. KRAGE, C. KRUMMEL, G. GAUGLITZ, *VOC Detection by means of a new polymer-based optical transducer*, Sensors 1999, Nürnberg

D. REICHL, G. GAUGLITZ, *Detektion von Lösungsmitteln mit vereinfachter Reflektometrischer Interferenzspektroskopie*, Sensorsymposium 1999, Dresden

## Vorträge

D. REICHL, G. GAUGLITZ, *Möglichkeiten des Einsatzes von Leuchtdioden in der Reflektometrischen Interferenzspektroskopie*, Incom 1998, Düsseldorf

## Meine akademischen Lehrer waren:

K. Albert, E. Bayer, D. Christen, H. Eckstein, G. Gauglitz, J. Gelinek<sup>†</sup>,  
W. Göpel<sup>†</sup>, G. Häfeling, H. Hagenmaier, M. Hanack, V. Hoffmann,  
G. Jung, S. Kemmler-Sack<sup>†</sup>, D. Krug, E. Lindner, U. Nagel, W. Nakel,  
H. Oberhammer, D. Oelkrug, H. Pauschmann, G. Pausewang, H. Pom-  
mer, B. Rieger, A. Rieker, V. Schurig, F.F. Seelig, H. Stegmann, J. Strähle,  
W. Voelter, K.P. Zeller



## Lebenslauf

Name	Dieter Reichl
Geburtsdatum	01. Dezember 1967
Geburtsort	Weil im Schönbuch
Familienstand	ledig
Mai 1989	Abitur am Schönbuch-Gymnasium Holzgerlingen
Oktober 1989	Beginn des Studiums der Chemie an der Eberhard-Karls-Universität in Tübingen
Mai 1992	Vordiplomprüfung in Chemie
März 1996 – September 1996	Anfertigung der Diplomarbeit am Institut für Chemie und Pharmazie der Universität Tübingen mit dem Titel: <i>Auswertung photometrischer Titrations beim Einsatz mehrfarbiger Leuchtdioden</i>
September 1996	Diplom in Chemie
seit Oktober 1996	Promotion am Institut für Physikalische Chemie unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Gauglitz mit dem Titel: <i>Aufbau, Charakterisierung und Optimierung eines optischen Sensorsystems zur reflektometrischen Interferenzspektroskopie mit mehrfarbigen Leuchtdioden</i>

